



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO

FACULTAD DE CIENCIAS

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

EXTRACCIÓN DE CELULOSA DE CÁSCARA DE NARANJA, ESTUDIO DEL MÉTODO Y APLICACIONES

TIPO DE TRABAJO DE TITULACIÓN

TIPO: PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

Presentado para optar al grado académico de:

INGENIERO QUÍMICO

AUTOR: GEOVANNY PATRICIO CRIOLLO LLUMIUGSI

TUTORA: DRA. JENNY MORENO MORA

RIOBAMBA-ECUADOR

2018

© 2018 Criollo Llumiugsi Geovanny Patricio

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento, siempre y cuando se reconozca el Derecho de Autor.

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

El Tribunal de trabajo de titulación certifica que:” EXTRACCIÓN DE CELULOSA DE CÁSCARA DE NARANJA, ESTUDIO DEL MÉTODO Y APLICACIONES”, de responsabilidad del señor Geovanny Patricio Criollo Llumiugsi, ha sido minuciosamente revisado por los Miembros del Tribunal de Titulación, quedando autorizada su presentación.

FIRMA

FECHA

Dra. Jenny Moreno M.

**DIRECTORA DEL TRABAJO
DE TITULACIÓN**

Ing. Mayra Zambrano

MIEMBRO DEL TRIBUNAL

DECLARACIÓN DE AUTENTICIDAD

Yo, Geovanny Patricio Criollo Llumiugsi, declaro que el Trabajo de Titulación: Tipo Proyecto de Investigación denominado: “EXTRACCIÓN DE CELULOSA DE CÁSCARA DE NARANJA, ESTUDIO DEL MÉTODO Y APLICACIONES” es original y de mi autoría personal y que los resultados del mismo son auténticos y originales. Los textos constantes en el documento que provienen de otra fuente están debidamente citados y referenciados.

En tal virtud, declaro que el contenido es de mi responsabilidad legal y académica de los contenidos de este trabajo de titulación.

Riobamba, 25 de Junio del 2018

Geovanny Patricio Criollo Llumiugsi
Cédula de Identidad: 171889989-9

Yo, Criollo Llumiugsi Geovanny Patricio, Soy responsable de las ideas, doctrinas y resultados expuestos en este trabajo de titulación y el patrimonio intelectual del trabajo de titulación pertenece a la Escuela Superior Politécnica del Chimborazo

Criollo Llumiugsi Geovanny Patricio

CI: 171889989-9

DEDICATORIA.

A Dios por prestarme la salud y vida, a mi familia por velar por mí en todo momento, guiándome con sus consejos, enseñanzas y sobre todo ayudándome a cultivar valores, A Quienes empezaron siendo mis compañeros y fueron convirtiéndose en grandes amigos. Así también a los profesionales que cargan en sus hombros la noble tarea de preparar a las futuras generaciones, que su mística no decaiga para que sigan cultivando las mentes de los nuevos ingenieros.

AGRADECIMIENTO

A Dios, por permitirme seguir adelante con salud, por una vida llena de bendiciones día a día para así poder seguir cumpliendo las metas trazadas.

A mi familia quienes han sido el pilar fundamental en cada etapa de mi vida, gracias por su cariño, apoyo y comprensión en todo momento.

A la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, de manera especial a la Escuela de Ingeniería Química, por formarme académicamente durante estos años.

A los docentes quienes con mística y dedicación transmiten sus conocimientos a los estudiantes que serán los futuros profesionales, y pedirles que no desmayen en su noble misión porque en sus manos se encuentra el transmitir el legado hacía las nuevas generaciones. De manera especial a las Doctoras: Jenny Moreno M., Patricia Layedra y a la Ingeniera. Mónica Andrade. Por su apoyo y buena predisposición al momento de compartir sus conocimientos para la realización del presente trabajo de investigación.

A mis compañeros que al transcurrir de esos años se convirtieron en buenos amigos tantos momentos y tanto de alegría como de dificultad en los que su apoyo moral e intelectual ayudado a seguir adelante, gracias a todos aquellos que hicieron cada día único.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

	Pp
RESUMEN.....	XVI
ABSTRACT.....	XVII
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN.	
1.1 Identificación del Problema	16
1.2 Justificación del proyecto	17
1.3 Objetivos	18
<i>1.3.1 General</i>	<i>18</i>
<i>1.3.2 Específicos.</i>	<i>18</i>
CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO.	
2.1 Antecedentes de investigación.....	19
2.2 Marco conceptual.....	21
<i>2.2.1 Fibras Naturales.....</i>	<i>21</i>
<i>2.2.1.1 Componentes de las fibras</i>	<i>22</i>
<i>2.2.1.1.1. Hemicelulosa.....</i>	<i>23</i>
<i>2.2.1.1.2. Lignina.</i>	<i>23</i>
<i>2.2.1.1.4. Proteínas.....</i>	<i>24</i>
<i>2.2.1.1.5. Extractivos.</i>	<i>25</i>
<i>2.2.1.1.4. Celulosa.....</i>	<i>25</i>
<i>2.2.2 Celulosa.</i>	<i>26</i>
<i>2.2.2.1. Historia y aplicaciones.</i>	<i>26</i>
<i>2.2.2.2. Función de la celulosa</i>	<i>26</i>
<i>2.2.2.3. Celulosa Tipo Química.</i>	<i>27</i>
<i>2.2.2.4. Celulosa Tipo Mecánica.</i>	<i>27</i>
<i>2.2.2.3. Aplicaciones de la Celulosa</i>	<i>28</i>
<i>2.2.2.4. Propiedades físicas y químicas de la Celulosa.</i>	<i>31</i>
<i>2.2.3. Naranja.....</i>	<i>32</i>
<i>2.2.3.1. Árbol.....</i>	<i>32</i>
<i>2.2.3.2. Fruto.....</i>	<i>32</i>

2.2.3.3. <i>Corteza</i>	18
2.2.4. Proceso de Extracción de celulosa	19
2.2.4.1. <i>Proceso Kraft</i>	19
2.2.4.2. <i>Procesa Sulfito</i>	19

CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA.

3.1. Hipótesis General	22
3.1.1. <i>Hipótesis Específicas</i>	22
3.1.2 <i>Identificación de Variables</i>	22
3.1.2.1 <i>Variables Dependientes e Independientes</i>	22
3.1.3 <i>Operación de Variables</i>	23
3.1.4 <i>Matriz de Consistencia</i>	24
3.2 Tipo y diseño de investigación	25
3.3 Unidad de análisis	26
3.4 Población de estudio	27
3.5 Tamaño de muestra	27
3.6 Selección de muestra	29
3.7 Técnicas de Recolección de Datos	29

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1. Análisis de resultados	32
4.1.1. <i>Muestras pre tratamiento</i>	32
4.1.1.1 <i>Análisis de resultados</i>	32
4.1.1.2. <i>Observaciones</i>	33
4.1.2. <i>Pretratamiento desengrasado de las muestras</i>	34
4.1.3. <i>Extracción de celulosa basada en el estudio previo de “Moran J. Extracción de celulosa y obtención de nanocelulosa a partir de fibras de Sisal” (Método Alternativo)</i>	36
4.1.3.1 <i>Muestras 1 y 2</i>	36
4.1.3.1.1 <i>Post tratamiento</i>	37
4.1.3.1.2 <i>Aplicación</i>	37
4.1.3.1.3 <i>Análisis de resultados</i>	38
4.1.4. <i>Método de KRAFT de extracción de celulosa</i>	40
4.1.4.1. <i>Muestras 3</i>	40
4.1.4.1.1. <i>Ensayo Método KRAFT</i>	40

4.1.4.2. Muestras 4.....	43
4.1.4.2.1. Tratamiento KRAFT	43
4.1.4.3. Muestras 5.....	44
4.1.3.3.1. Tratamiento KRAFT	44
4.1.4.4 Muestras 6.....	45
4.1.4.4.1. Tratamiento KRAFT	45
4.1.4.5. Análisis de Resultados finales.....	47
4.1.4.6. Aplicación.	49
4.1.4.6.1. Nitración de la celulosa.....	49
4.1.3.6.2 Desarrollo del Ensayo de Nitración.	50
4.2 Prueba de Hipótesis	52
4.2.1 Hipótesis específicas.....	52
4.2.1.1 Hipótesis 1.....	52
4.2.1.2 Hipótesis 2.....	56
4.2.1.3 Hipótesis 3.....	56
4.2.1.4 Hipótesis 4.....	56
4.3. Discusión de resultados.....	57

CAPÍTULO 5: IMPLEMENTACIÓN DEL PROYECTO.

5.1 Propuesta para la solución del problema.....	61
5.2 Costo de la implementación de la propuesta	61

CONCLUSIONES.

RECOMENDACIONES.

BIBLIOGRAFÍA.

ANEXOS

ÍNDICE DE TABLAS

	Pp.
Tabla 1-2: Datos de biomasa aprovechada como combustible en 2009	19
Tabla 2-2: Investigaciones relacionadas con la utilización de nuevas materias primas para extraer celulosa	20
Tabla 3.-2: Clasificación de las fibras naturales por su origen	21
Tabla 4-2: Análisis Proximal de la Cáscara de naranja fresca	18
Tabla 5-2: Tabla de comparación entre pulpa extraída por el método kraft y el método sulfito	21
Tabla 1-3: Identificación de variables dependientes e independientes	22
Tabla 2-3: Caracterización de cáscara de naranja de la variedad VALENCIA	26
Tabla 3-3: Resultados de la recolección de cáscara de naranja.....	27
Tabla 4-3: Cuadro final del peso de lodos residuales para la sección del número de muestra que será analizada en laboratorio	28
Tabla 1-4: Resultados obtenidos de la muestra problema para el desarrollo del método de extracción de celulosa de cáscara de naranja.....	32
Tabla 2-4: Tamaño de partícula de la muestra a tratar.....	33
Tabla 3-4: Pesos de las muestras desengrasadas.....	35
Tabla 4-4: Resultados del ensayo alternativo de extracción de celulosa de las muestras 1 y 2	37
Tabla 5-4: Análisis de grupos funcionales presentes en las muestras recuperadas del ensayo del método alternativo	39
Tabla. 6-4: Parámetros del pretratamiento realizado a la muestra numero 3	41
Tabla. 7-4: Parámetros utilizados para el ensayo del método KRAFT en la muestra número 3	41
Tabla. 8-4: Parámetros del pretratamiento realizado a la muestra número 4	43
Tabla. 9-4: Parámetros utilizados para ensayo del método KRAFT en la muestra numero 4	43
Tabla. 10-4: Parámetros del pretratamiento realizado a la muestra número 5.....	44
Tabla. 11-4: Parámetros utilizados para ensayo del método KRAFT en la muestra número 5.	44
Tabla. 12-4: Parámetros del pretratamiento realizado a la muestra número 6.....	45
Tabla. 13-4: Parámetros utilizados para ensayo del método KRAFT en la muestra número 6.	45
Tabla 14-4: Análisis de grupos funcionales presentes en las muestras recuperadas del ensayo del método Kraft.....	47
Tabla 15-4: Resultados de las muestras tratadas con el método Kraft y variación de concentración de NaOH.....	47
Tabla 16-4: Proceso de nitración de celulosa.....	50
Tabla 17-4: Análisis de los grupos funcionales presentes el IR de la nitrocelulosa según su longitud de onda.....	51

Tabla 18-4: Resultados de la extracción de celulosa de cascara de naranja	53
Tabla 19-4: Resultados obtenidos para las cantidades de celulosa obtenida, tras el desarrollo del método de recuperación opcional y su factibilidad aplicando chi cuadrado.....	54
Tabla 20-4: Resultados obtenidos para las cantidades de celulosa obtenida, tras el desarrollo del método de recuperación opcional y su factibilidad aplicando chi cuadrado.....	55
Tabla 21-4: Resumen de resultados obtenidos con la aplicación del método alternativo para la obtención de celulosa de cascara de naranja.....	57
Tabla 22-4: Resumen de resultados obtenidos con la aplicación del método alternativo para la obtención de celulosa de cascara de naranja.....	58
Tabla 1-5: Cantidades, pureza y precio de los reactivos utilizados en la extracción de celulosa. ...	61

ÍNDICE DE GRÁFICOS

	Pp.
Grafica 1-4: Secado de Cáscaras de Naranja	34
Grafica 2-4: Pesado de Cáscaras de Naranja	34
Grafica 3-4: Equipo de extracción de aceites esenciales	34
Grafica 4-4: Equipo de extracción de aceites esenciales.	35
Grafica 5-4: Resultados de la extracción. Aceites esenciales y Muestra desengrasada.....	35
Gráfico 6-4: Espectro infrarrojo de la muestra extraída del ensayo del método alternativo.....	38
Gráfico 7-4: Espectro infrarrojo realizado a la muestra recuperada del ensayo de KRAFT.....	46
Grafica 8-4: Relación % de celulosa recuperada vs concentración de NaOH.....	48
Gráfico 9-4: Espectro infrarrojo de la nitrocelulosa	51

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pp.
Figura 1-2: Pared celular vegetal	22
Figura 2-2: Fibrillas de Celulosa	22
Figura 3-2: Estructura de la Hemicelulosa	23
Figura 4-2: Estructura de la celulosa.	25
Figura 5-2: Proceso molecular de transformar Celulosa en Rayón.	29
Figura 6-2: Proceso de obtención molecular de Acetato de celulosa.	30
Figura 7-2: Estructura de molecular de: Metil, Carboximetil y Dietilaminoetil Celulosa.....	31
Figura 1-4: Diagrama de Flujo del método alternativo.....	36
Figura 2-4: Diagrama de Flujo del método KRAFT.....	40
Figura 3-4: Diagrama de Flujo De la Nitración.....	49

LISTADO DE ANEXOS

Anexo A: Diagrama de procesos, extracción de celulosa por el método de KRAFT sin blanquear.

Anexo B: Rangos de números de onda en los que algunos grupos funcionales y clases de compuestos absorben en el infrarrojo medio y lejano. (Spectra – Structure Correlations in the Mid- and Far-infrared).

Anexo C: Tabla 3. Región de espectro IR para análisis preliminar (Spectra – Structure Correlations in the Mid- and Far-infrared).

Anexo D: Características de bandas de adsorción amplias (Spectra – Structure Correlations in the Mid- and Far-infrared).

Anexo E: Frecuencias de extensión del grupo carbonilo, para compuestos que tienen el grupo carbonilo (Spectra – Structure Correlations in the Mid- and Far-infrared).

Anexo F: Extensión de frecuencias para compuestos que contienen 2 interacciones del grupo carbonilo (Spectra – Structure Correlations in the Mid- and Far-infrared).

Anexo G: Vibración de grupos C-O-C y C-O-H (Spectra – Structure Correlations in the Mid- and Far-infrared).

Anexo H: Detalles de frecuencias IR de algunos grupos que contienen nitrógeno (Spectra – Structure Correlations in the Mid- and Far-infrared).

Anexo I: Investigación, extracción de celulosa y obtención de nanocelulosa a partir de fibras de sisal – caracterización.

Anexo J: Extracción de celulosa proceso KRAFT.

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo de titulación fue extraer celulosa contenida en la cáscara de naranja *Citrus Sinensis* de la variedad *valencia*, cuyos residuos no han sido eliminados como desechos, por lo que ha surgido interés por el aprovechamiento de estos desechos dándoles un valor agregado por medio de la implementación de tratamientos físico – químicos apropiados. Tomando como punto de partida la caracterización realizada por (Virreira J. y Gongora O. 2014), que en su experimentación establecieron que el porcentaje de fibra bruta en la cáscara fresca es de 10.86% y en seco es de 30.10%. Se experimentó con el tradicional método KRAFT en el cual se modificaron variables como: concentración de reactivos (NaOH, S_2Na), temperaturas y tiempos de cocción. Y se comparó con un método opcional distinto y referenciado en los antecedentes. Al finalizar los ensayos respectivos se pudo extraer un 24,9% con el proceso Kraft al cual se le modificaron las concentraciones del licor de cocción estableciendo los valores de NaOH en 25% y Na_2S en 20%, con una temperatura entre 45°C y 50°C, durante un tiempo de cocción de 60 min, lavados múltiples con H_2O y un proceso de blanqueo de 3 etapas. Para el segundo método se pudo extraer 14%. Una vez obtenido el producto deseado (la celulosa) se procede a elegir una aplicación, la cual es analizada y seleccionada según, la disponibilidad de reactivos necesarios y la complejidad del proceso de preparación de la misma. Así se llevó a cabo la preparación de nitrocelulosa. De esta manera se puede extraer celulosa con el método Kraft y la misma puede ser utilizada para elaborar productos derivados como Nitrocelulosa. Es recomendable el proseguir con ensayos de nuevos métodos los cuales permitan recuperar mayor cantidad de celulosa o a su vez disminuir el grado de impacto ambiental por la utilización de ciertos reactivos.

Palabras clave: <CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES>, <INGENIERÍA QUÍMICA>, <FIBRA BRUTA>, <MÉTODO KRAFT>, <CELULOSA>, <CASCARA DE NARANJA>, <NITROCELULOSA>

SUMMARY

The objective of the following investigation was to extract the cellulose of the orange's peel, *Citrus Sinensis*, of the Valencia variety. Taking into account that the waste generated from this fruit had not been eliminated as a useless left-over, a great interest has arisen to give it an added value through an accurate physicochemical treatment. The characterization made by (Virreira J. and Gongora O. 2014), during the series of experiments carried out by them, in which they established that the gross fiber percentage of the fresh peel is 10,68% and the dry peel is 30,10%, was taken as a point of departure. The experiments were carried out using the KRAFT process. During these experiment factors like, the concentration of the reagents (NaOH, S2Na), temperature and cooking time, were modified. The results were compared with another optional method mentioned before. After finishing the respective trials, we were able to extract a 24,9 % using the KRAFT process. The concentration of the cooking liquor was modified, establishing values of 25% of NaOH and 20% of S2Na with 45 °C and 50 °C of temperature during 60 min of cooking time. Also, it was washed with water (H2O) several times and a three- stages bleaching process was applied. Using the second method we were able to extract a 14%. Once the wanted product was obtained (cellulose), a practical application has to be chosen taking into account the availability of the reagents needed and the complexity of the preparation processes of it. So, nitrocellulose was prepared. This way, cellulose can be extracted using the Kraft process and it can be used to prepare nitrocellulose. The author recommends to continue with the trials in order to find more efficient methods for extracting the cellulose, as well as, diminishing the environmental impact due to the use of certain chemical reagents.

Key words: <Exact and Natural Sciences>, <chemical engineering>, <gross fiber>, <KRAFT process>, <cellulose>, <orange's peel>, <nitrocellulose>.

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1 Identificación del Problema

El 74% de bosques se encuentran en la región amazónica, mientras que un 15% se concentra en los territorios de Guayas, Manabí y Esmeraldas. En el país se perdieron 47.000 hectáreas de bosque y manglares entre los años 2008 a 2014, estas áreas fueron destinadas para actividades agrícolas e industriales. “Hemos logrado reducir la deforestación en 49%, si tomamos como referencia las últimas dos décadas en las que se perdieron 92.742 hectáreas por año”, precisó el Ministerio del Ambiente (MAE 2017). A este ritmo de deforestación los árboles se extinguirán en 300 años, esto dado a que se acaban con 15.000 millones de especies anualmente y solo se reforesta 10.000 millones de nuevos árboles, “el número de árboles del planeta se ha reducido en un 46%, casi la mitad de lo que hubo” (Crowther et al. 2015)

La mayor parte de la producción de esas plantaciones es destinada a la extracción de celulosa para elaboración de papel, en tanto que lo restante se orienta a la industrialización de la madera. Se ha demostrado en otros países, que la madera no es el único material que puede proveer de este biopolímero a la industria, ya que muchos vegetales y frutos contienen celulosa y hemicelulosa en diferente concentración dentro de su estructura, que puede ser extraída apropiadamente para su aprovechamiento, reemplazando a las fuentes tradicionales como algodón y madera. (Borrero 2011)

En Ecuador la realidad es muy similar, en la actualidad existe devastación de los bosques nativos de diferentes zonas debido a la tala y cultivo de nuevas especies foráneas que sirven de materia prima para la obtención de celulosa principalmente para la elaboración de papel, así como de otros productos usados en el campo industrial. El drama ambiental generado hace necesaria la búsqueda de nuevos métodos y materiales alternativos de los que se pueda obtenerla sin causar afectación al entorno.

1.2 Justificación del proyecto

A partir del año 2016, el Distrito Metropolitano de Quito fue poblado por cientos de vendedores informales de jugo de naranja, este panorama se ha replicado en varias ciudades del país, esta actividad constituye un foco de contaminación ya que tras culminar su labor de extracción y venta, los comerciantes aglomeran los restos de cáscaras de naranja generando un nuevo foco de contaminación, ya que estos desechos son tratados como material de desecho al desconocer un método para su aprovechamiento.

En la presente investigación, aplicando la metodología apropiada se espera aprovechar estos residuos para la extracción de celulosa, que tiene una amplia gama de aplicaciones; de esta forma los residuos adquieren un valor agregado, lo que constituye un aporte económico, a la vez que se ayuda a disminuir los focos de contaminación en las ciudades donde se han instalado estos negocios informales. Pudiéndose incluso implementar en industrias extractoras de pulpas o jugos, pues, representarían para éstas un ahorro en materiales.

Adicionalmente, constituye una importante alternativa de solución al problema de contaminación así como también a la tala indiscriminada y a la propagación de monocultivos de la industria de la celulosa, abaratando los costos de producción de la misma que se podrá destinar a varios usos industriales de importancia. Contribuyendo así finalmente, a la reducción del mal uso de la tierra, los bosques y el impacto ambiental que produce la cantidad de desechos orgánicos generados.

1.3 Objetivos

1.3.1 General

Extraer celulosa a partir de cáscaras de naranja

1.3.2 Específicos.

- Caracterizar la cáscara de naranja.
- Extraer la celulosa de la cáscara de naranja empleando un método apropiado.
- Comparar el rendimiento de la celulosa obtenida, con el de otras materias primas (algodón y/o madera).
- Demostrar la aplicabilidad del material obtenido.
- Demostrar la viabilidad económica para la obtención de celulosa.

CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO

2.1 Antecedentes de investigación

Los residuos de muchas industrias extractoras de productos como azúcar, aceite, entre otros no han tenido un catálogo el cual invite a disponer de ellos de una manera óptima, o con un fin específico sino hasta años recientes donde el paradigma de que el bagazo obtenido, después del proceso de extracción de azúcar, por ejemplo, pueda ser dispuesto como una fuente de energía, al secar el bagazo y quemarlo para así generar energía aprovechada por las propias empresas en sus procesos, esto ha llevado a las industrias antes mencionadas a revalorizar los desechos de sus procesos y disponerlos de una manera más adecuada, la cual se ha visto como una opción viable ya que esto abarató costos en varios procesos al sustituir combustibles derivados del petróleo por estos residuos.

En la tabla adjunta consta la cantidad de residuos de varias industrias que son usados actualmente para generación de energía

Tabla 1-2: Datos de biomasa aprovechada como combustible en 2009

Biomasa usada como combustible en 2009				
Bagazo de caña	Cascarilla de palma	Tamo de arroz	Rastrojos de caña	Chip de madera
Ton	Ton	Ton	Ton	Ton
189,131.67	7,737.22	4,330.95	165.22	765.60

Fuente: Congreso internacional de Biocombustibles Guayaquil 30/09/09

Realizado por: Criollo Geovanny; 2016

En base a los resultados mostrados, se puede considerar desechos como éstos para fines diferentes, los cuales convergen en el aprovechamiento de los residuos vegetales de plantas extractoras; se han planteado soluciones innovadoras para la disposición final de estos residuos, así como de su transformación para aprovecharlos como nuevos productos, disminuyendo así el impacto ambiental que se genera en la obtención de materias primas, como en la industria de la celulosa y en particular del papel.

Se han llevado a cabo variedad de ensayos y proyectos, donde se muestra que la celulosa puede ser obtenida de múltiples formas y materias, lo cual ha transformado la industria amortiguando el impacto en zonas donde se han establecido cultivos de árboles específicos para esta actividad, así se detallan varios artículos en los cuales se fundamentará la presente investigación.

Tabla 2-2: Investigaciones relacionadas con la utilización de nuevas materias primas para extraer celulosa

Nombre de la investigación	Tipo	Autor (es)	Año	Lugar
Obtención de celulosa a partir de los residuos agroindustriales de caña de azúcar (<i>Saccharum officinarum</i> L.)	Artículo Científico	María A. López M., Gloria I. Bolio L., Lucien Veleva, Anabella López M, Sergio Salgado G., Samuel Córdova S. (López et al. 2016)	2016	México
Obtención de celulosa microcristalina a partir de desechos agrícolas del cambur (<i>musa sapientum</i>).	Artículo Científico	(Viloria, P., Marfisi, S., Rondón, P., & Rojas, B. 2014)	2014	Venezuela
Obtención de celulosa a partir de desechos agrícolas del banano	Artículo Científico	G. Canché E., J.M. De los Santos H., S. Andrade C., R. Gómez C. (Canché et al. 2005)	2005	México
Extracción de celulosa y obtención de nanocelulosa a partir de fibra sisal	Artículo Científico	(Moran 2008)	2008	Argentina
El futuro de la producción de celulosa y las técnicas de producción más favorables para el ambiente	Artículo Científico	(GreenPeace 2006)	2006	A nivel Mundial

Realizado por: Criollo Geovanny, 2017

2.2 Marco conceptual

2.2.1 Fibras Naturales

Se denomina así a los fragmentos, hebras o pelo que provienen de la naturaleza y que pueden recogerse o hilarse para trabajar con los mismos en varios tipos de aplicaciones, las fibras que no provienen de la naturaleza se las considera como sintéticas o químicas y han sido creadas tratando de semejarlas a las naturales

Las fibras de la naturaleza han formado parte del desarrollo de la humanidad, es así que se han encontrado fibras de lino de unos 30000 a.c. en el Georgia en cuevas que datan del paleolítico superior.

Las fibras de la naturaleza pueden presentar 3 tipos de orígenes que son: Animal, Vegetal o Mineral.

Tabla 3-2: Clasificación de las fibras naturales por su origen.

Fibras de origen Animal		Fibras de origen Vegetal	
Lana	Extraídas de los Frutos y Semillas	- Fibras de algodón	
Cachemir y Mohair		- Fibras de coco	
		- Fibras de Ceiba	
Crin	Extraídas de los Tallos	- Lino	
		- Cábano	
Angora		- Ramio	
		- Yute	
Seda	Extraídas de las Hojas	- Esparto	
		- Abacá	
Cuero y Piel		- Formio	
		- Henequén	
Pelo de Camélidos y Bovinos		- Sisal	
		- Miraguano	

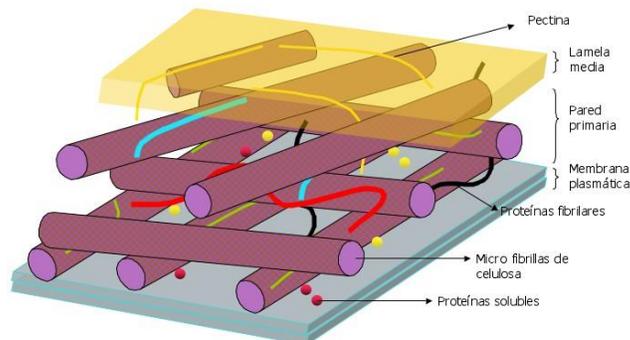
Realizado por: Criollo Geovanny, 2017

2.2.1.1 Componentes de las fibras

La biomasa está compuesta principalmente por 3 tipos de compuestos: celulosa, hemicelulosa y lignina. Ésta última, la podemos encontrar desde la pared primaria, capa intercelular (capa que se forma entre las paredes primarias vecinas de la celulosa) y cierta parte en la pared secundaria.

La capa intercelular está constituida en su gran mayoría por lignina y hemicelulosa. La pared secundaria de la celulosa con algo de hemicelulosa y pequeñas cantidades de lignina (Billmeyer 2007) (Figura1).

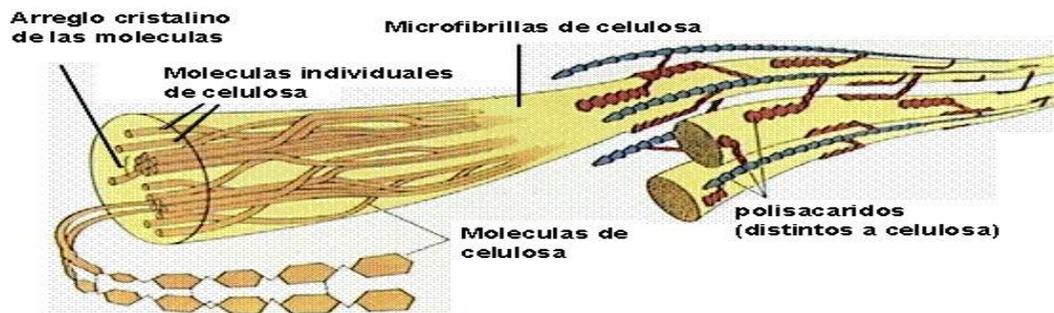
Figura 1-2: Pared celular vegetal



Fuente. (Buchanan, Wilhelm, Jones 2015)

Las cadenas de celulosa y hemicelulosa se encuentran ligadas entre sí y contenidas en el centro de los filamentos celulósicos constituyentes de las fibras elementales, atraídas mediante fuerzas internas de las grandes moléculas de celulosa y hemicelulosa por los grupos funcionales hidroxilo y carbonilo (figura 2)

Figura 2-2: Fibrillas de Celulosa

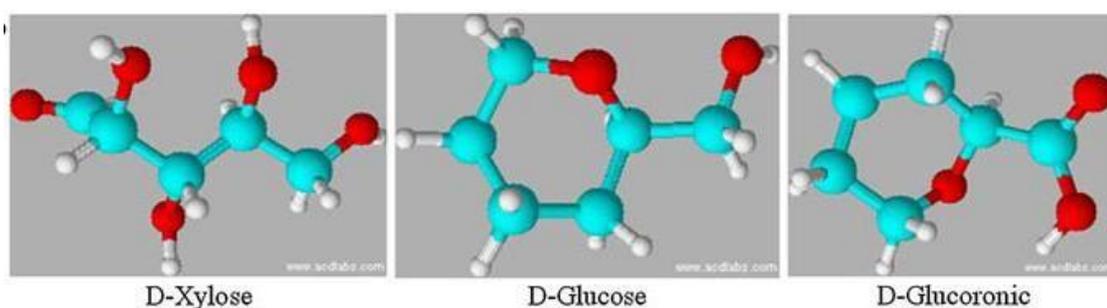


Fuente. (Buchanan, Wilhelm, Jones 2015)

2.2.1.1.1. Hemicelulosa.

Las hemicelulosa son polímeros heterogéneos de cadenas cortas, que contienen azúcares como hexosas, pentosas y dependiendo de la planta de las que provenga se pueden encontrar estructuras poliméricas diversas formadas por ácidos urónicos, que se relacionan de manera cercana tanto con la lignina como con la celulosa. Los 3 polímeros principales son: los xilanos, los mananos y los arabinogalactanos. (Olvera 2003)

Figura 3-2: Estructura de la Hemicelulosa



Fuente: (Moran 2008)

2.2.1.1.2. Lignina.

La lignina es un polímero constituido por varias estructuras básicas que difieren entre los diferentes tipos de maderas, pero en general se contienen estructuras fenilpropánicas se pueden encontrar también estructuras monómeras como Alcoholes coníferos y sinapílico, así como aldehídos y cetonas. Las unidades básicas se encuentran unidas entre sí a través de enlaces éter, alquil - arílicos, y en una menor cantidad por enlaces Carbón - Carbón, Alquil - Arilo, pueden presentar en menor proporción los enlaces combinados Alquil - Alquílicos y Aril - Arílicas.

Con respecto a la ordenación de las unidades estructurales en la macromolécula de lignina, la mayoría de los investigadores sostienen la idea de una distribución al azar; tal es el caso de la estructura propuesta por Adler, en 1977, para la lignina tipo de maderas de coníferas. Sin embargo, Forss, en sus investigaciones sobre la lignina del abeto rojo, concluyen que se trata de un polímero ordenado, constituido por unidades estructurales idénticas, que se repiten.

El grado de polimerización de la lignina ha resultado difícil de establecer y difieren los resultados hallados por varios investigadores siendo así que:

Bjorkman estableció un peso molecular promedio de 11.000. Por lo que se considera determina que por unidad básica tiene 180 y esto le concede un grado de polimerización de 60.

Brauns de Pinabete encontró pesos moleculares que comprenden entre los 1.000 y 12.000, para lignosulfatos de leñas negras al bisulfito, pese que los intervalos pueden variar todavía más desde 300 hasta 14000.(Phillips 1934)

2.2.1.1.3. Pectinas.

La pectina es un polisacárido no fibrilar rico en ácido D-galacturónico, componente importante de las paredes celulares que se encuentra heterogéneamente ramificado y muy hidratado. Los componentes mayoritarios de la pectina son:

- Los homogalacturanos (HGA)
- Los ramnogalacturanos (RG I)
-

La matriz de pectina determina la porosidad de la pared y proporciona cargas que modulan el pH de la pared. (Olvera 2003)

2.2.1.1.4. Proteínas.

La pared celular vegetal se encuentra compuesta además por estructuras proteicas. Dentro de dichas estructuras son abundantes ciertos aminoácidos, tienen dominios de secuencias repetidas de glicosiladas en mayores o menores grados. Se ha propuesto que todas las proteínas de la pared celular son fibrilares y que se encuentran inmovilizadas entre sí por medio de enlaces de tipo covalente. Dichas fibras se van acumulando en varios periodos del crecimiento de la planta, y depende mucho de la producción nutricional que ésta tenga, como por ejemplo la glucosidasa, que se encuentra relacionada con el metabolismo de la pared celular así como: las xiloglucano-transferasas, peroxidasas y lacasas, proteínas relacionadas con la defensa, proteínas de transporte, entre otras.(Olvera 2003)

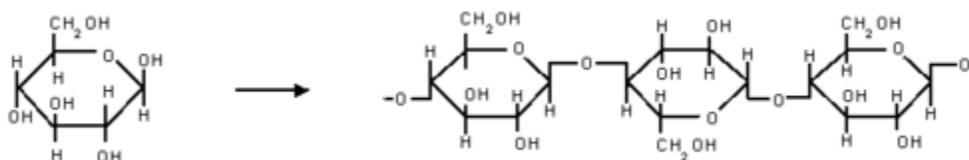
2.2.1.1.5. Extractivos.

Los extractivos son aquellas sustancias que se encuentran presentes en las diferentes fibras vegetales, pero que no son carbohidratos, tales como ácidos grasos, terpenos, fenoles y resinas. Muchos de estos compuestos son solubles en agua o disolventes orgánicos polares como metanol, etanol o acetona, por lo que se eliminan rápidamente en el proceso de extracción de celulosa. (Olvera 2003).

2.2.1.1.6. Celulosa.

La celulosa es un monopolisacárido compuesto (constituido por un solo monosacárido) que se encuentra formado exclusivamente por la unión de 3 moléculas de glucosa tipo D consecutivas con enlaces 1-4 piranósido, pudiendo establecerse puentes de hidrógeno en las posiciones 1 y 6 y aumentar así la resistencia (Figura 3) (TAKAHASHI, MATSUNAGA 1991). Es la biomolécula orgánica más abundante ya que constituye la mayor parte de la biomasa terrestre, se encuentra en las paredes de las células de las plantas, se lo considera como un polímero natural y cuyo peso oscila entre los varios cientos de miles (Enciclopedia Cubana 2015).

Figura 4-2: Estructura de la celulosa.



Fuente: Manual de Química Orgánica (Beyer, Walter 1987)

La celulosa al ser un monosacárido formado por glucosa presenta propiedades o características similares a los de la amilasa del algodón (parte no ramificada), sin embargo presenta diferencias marcadas en varias propiedades como:

- Solubilidad: Retiene en mínima cantidad el agua.
- Forma de las fibrillas: son rectas a diferencia de las espirales que forma la amilasa.
- No se hidroliza con la maltasa.
- Digestión: no la pueden digerir los mamíferos.

Estas diferencias se deben a un cambio químico que se produce en el anómero de la glucosa que forma la celulosa ya que se encuentra en posición beta, al contrario de la amilosa. Este cambio da

como resultado que la celulosa posea una estructura mucho más rígida y compacta, por lo que se pueden formar fibrillas estabilizadas por puentes de hidrógeno.

2.2.2 Celulosa.

2.2.2.1. Historia y aplicaciones.

La celulosa es la sustancia que se encuentra con más habitualidad en la estructura de las paredes de la célula vegetales, y fue descubierta en 1838 por el químico francés Anselme Payen. Presenta varios usos según su tratamiento, entre ellos destacan la fabricación de explosivos (el más conocido es la nitrocelulosa o "pólvora para armas"), celuloide, seda artificial, barnices y se utiliza como aislamiento térmico y acústico, como producto derivado del papel reciclado triturado. (Young, Rowell 1986).

2.2.2.2. Función de la celulosa

La celulosa presenta una función estructural dentro de las plantas, ya que constituye parte de los tejidos de sostén. La pared de una célula vegetal joven contiene aproximadamente un 40% de celulosa; la madera un 50 %, mientras que el ejemplo más puro de celulosa es el algodón con un porcentaje mayor al 90%. (Geissman 1973)

Pese a estar constituidas por glucosas, los animales no la pueden sintetizar como fuente de energía (Rodríguez Cavallini 2005), pues no poseen una enzima necesaria para romper los enlaces β -1,4-glucosídicos, es decir, no es digerible por los animales; sin embargo, es importante incluirla en la dieta humana (fibra dietética) porque facilita la digestión.

Los rumiantes por su parte presentan en sus aparatos digestivos (pre-estómagos), al igual que otros herbívoros y de termitas, poseen microorganismos, metanógenos, que se caracterizan por poseer la enzima denominada celulasa que rompe el enlace β -1,4-glucosídico (Geissman 1973) y al hidrolizarse la molécula de celulosa quedan disponibles las de glucosa como fuente de energía.

Se han descubierto microorganismos (bacterias y hongos) que se desarrollan en el ambiente, y presentan la capacidad de hidrolizar la celulosa. Gracias a esta cualidad han ganado una gran importancia en el área ecológica, pues reciclan materiales celulósicos como papel, cartón y madera. El microorganismo que más destaca de este grupo es el hongo *Trichoderma reesei*, el cual presenta la

capacidad de producir cuatro tipos de celulasas: las 1,4- β -D-glucancelobiohrolasas CBH I y CBH II y las endo-1,4- β -D-glucanasa EG I y EG II. Se han logrado producir estas enzimas mediante técnicas biotecnológicas, para posteriormente, poder utilizarlas en el reciclado de papel, reduciendo costos económicos, además de aportar en la disminución de la contaminación. (Enciclopedia Cubana 2015)

2.2.2.3. Celulosa Tipo Química.

Se obtiene a partir de la cocción de la madera con químicos, a temperaturas y presiones elevadas, con la finalidad de separar la lignina que se encuentra adherida a las fibras mediante la acción de una solución alcalina, cuyo resultado son fibras de celulosa libres. Dependiendo de los químicos que se utilicen para este tratamiento, se puede obtener dos tipos de procesos o celulasas: Tipo Sulfito y Tipo Kraft de los cuales el último presenta mejores características y se ha convertido en la más aplicada en industrias extractoras de pulpa de celulosa, pese a que el proceso químico de extracción no representa grandes niveles de recuperación en relación a la materia prima se considera que va desde un 40% a un 60% del material. (Ascensión Sanz Tejedor 2015)

Como productos de estos métodos se obtiene la celulosa y la lignina, la cual es aprovechada luego como generador de energía térmica y eléctrica tras su quema, para esto es tratada bajo un tratamiento alcalino lo cual ayuda a los propios procesos productivos de la empresa.

2.2.2.4. Celulosa Tipo Mecánica.

El proceso inicia con la trituración de la materia prima y un posterior tratamiento de temperatura y presión, después de los cuales se procede a lavar las fibras y se complementa con un ligero blanqueo de la pasta obtenida, este proceso se destaca por su alto consumo energético y su alto rendimiento que llega por lo general a valores entre los 85% y 95%. Uno de los mayores inconvenientes es que al no extraerse la lignina por completo ésta tiende a oxidarse con el tiempo, lo cual torna el papel de un color amarillento similar al de los periódicos viejos.

La mayor aplicación de esta celulosa está destinada a la elaboración de papel para periódicos e impresiones de calidad baja, dado que su resistencia es menor en comparación a la celulosa obtenida de tratamientos químicos, no sólo por la presencia de la lignina residual en su estructura sino también por el corte y desgaste de las fibras que se da durante el proceso de extracción. (Ascensión Sanz Tejedor 2015)

Datos recolectados indican que a nivel mundial se tiene un consumo aproximado de 175 millones de toneladas de celulosa de los cuales el 76% fueron extraídos por métodos químicos y solo 24% se extrajeron de manera mecánica.

2.2.2.3. Aplicaciones de la Celulosa

A más de los usos de la pulpa de madera, algodón, entre otras materias primas en la industria textil y papelera principalmente. Del proceso de transformación química de la celulosa se obtienen muchos, variados e interesantes productos de gran utilidad.

A) Nitración.

Se puede obtener un poliéster nítrico al exponer a la celulosa a un tratamiento ácido utilizando Ácido Nítrico y Ácido Sulfúrico. El producto resultante de este proceso se lo conoce como Algodón Pólvora y tiene una amplia aplicación en la industria de explosivos. (Geissman 1973)

La nitrocelulosa como se conoce a este producto, es un nitrato de celulosa en donde la cantidad de grupos hidroxilo esterificados varían según las condiciones del proceso empleado.

Cuando el grado de nitración de la celulosa es menor toma el nombre de piroxilina, la cual al ser mezclada con alcanfor (para ayudar a reducir la fragilidad de la piroxilina), se transforma en el plástico moldeable conocido como CELULOIDE. (Geissman 1973)

B) Fibras sintéticas.

La elaboración de fibras semisintéticas está basada principalmente en la celulosa. De donde se debe distinguir el tipo de celulosa del cual provienen pudiendo ser Celulosa hidratada o Celulosa Esterificada.

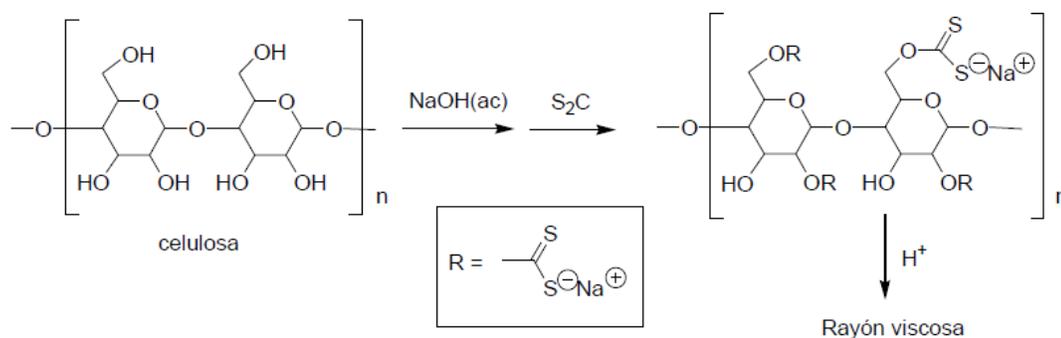
La celulosa Hidratada no es un hidrato de celulosa sino más bien celulosa que fue degradada y despolimerizada por lo cual ha cambiado su estructura.

Las fibras de celulosa que se utilizan sin cortar en la industria textil se conocen como Rayón aunque en el pasado tenían el nombre de seda artificial. Se produce al disolver las sustancias celulósicas (ésteres de celulosa) con disolventes adecuados, volviéndolos a precipitar por paso a través de finas hileras en baños en cascada (Hilado Húmedo), o por evaporación del correspondiente solvente (Hilado en Seco). (Beyer, Walter 1987)

C) Rayón (celulosa regenerada)

Para la preparación de la fibra viscosa o rayón, las fibras se tratan con una disolución de sosa, la cual produce la rotura de las cadenas largas de celulosa y deja unas cortas cadenas de celulosa pero de bajo peso molecular. La masa que se obtiene es viscosa y se la denomina XATATO de celulosa, esta masa se hila haciéndola pasar a través de orificios de platino en un proceso denominado proceso húmedo. El resultado de este hilado son fibras las cuales se coagulan en un baño que contiene H_2SO_4 , Na_2SO_4 y $ZnSO_4$; de esta manera se consigue celulosa regenerada con una superficie brillante y sedosa. Las fibras resultantes presentan propiedades que les permite ser extendidas hasta 30 veces su longitud original, las mismas que se recogen en bobinas para su posterior secado, así se elimina el agua que se utiliza como disolvente. Por último las fibras se tuerces y extienden un poco más formando haces con los que se forman hilos.

Figura 5-2: Proceso molecular de transformar Celulosa en Rayón.



Fuente: Ascensión Sanz Tejedor, 2010

Si uno de los hidroxilos no reacciona con es S₂C. Produce que la disolución al extenderse se coagule y se obtiene películas de celofán.

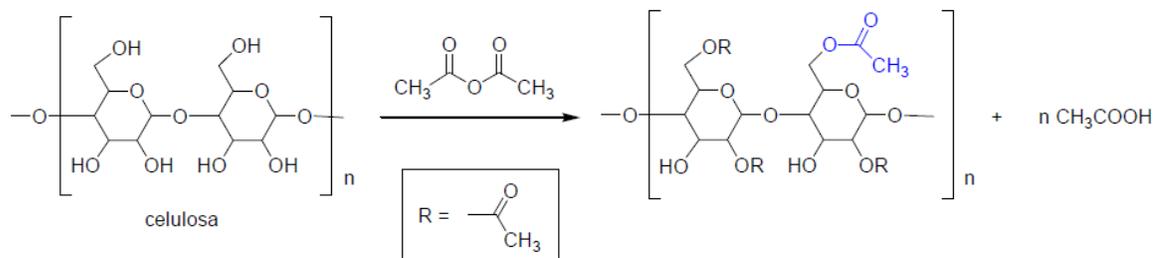
Para obtener el papel celofán se enfría la película de manera rápida de modo que los cristales que se forman tengan una menor longitud de onda que la luz, es por este motivo que se presenta transparente a la luz visible, así como a la luz ultra violeta. Además presenta una permeabilidad baja a los gases, de aquí su uso como envase de bombones, cigarrillos, etc., ya que así se evita su enranciamiento y se ayuda a que su aroma se conserve.

D) *El acetato de celulosa.*

La celulosa al ser tratada con Anhídrido Acético en un medio ácido (ácido acético) o con Diclorometano. Se da la hidrólisis parcial donde se consigue 2.5 grupos acetilo por cada unidad de glucosa, gracias a los enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilo residuales que refuerzan los hilos. El acetato de celulosa presenta gran solubilidad en mezclas de acetona con metanol o acetona sola, por lo que se usan éstos para hilarlo o laminarlo. El disolvente se elimina posteriormente en corrientes de aire.

El acetato de celulosa es de gran consumo para placas de películas fotográficas, cinematográficas, RX y Fibras.

Figura 6-2: Proceso de obtención molecular de Acetato de celulosa.



Fuente: (Ascensión Sanz Tejedor 2015)

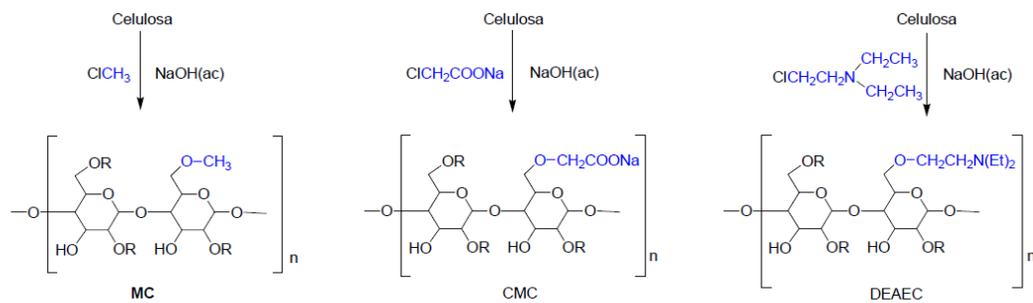
E) *Metilcelulosa (MC), carboximetilcelulosa (CMC) y dietilaminoetilcelulosa (DEAEC).*

Los ésteres de celulosa se han popularizado dentro de la industria de alimentos y farmacéutica por poseer la propiedad de espesantes. Estos derivados se consiguen tratando la celulosa con NaOH en concentraciones y temperaturas altas, para ayudar a la ruptura de cadenas. El producto de éstas se trata con sus correspondientes cloruros de alquilo.

La Metil Celulosa de bajo grado se dispersa e hincha en el agua. Produciendo coloides muy viscosos los cuales contienen pequeñas porciones del producto. Gracias a esto su popularidad como espesantes de fármacos, alimentos, textiles y detergentes.

La Carboximetil Celulosa. De uso más común en detergentes así como cambiador de cationes. La Dietilaminoetilcelulosa presenta propiedades de intercambio de aniones es decir puede ser usado como estabilizante de dispersiones

Figura 7-2: Estructura de molecular de: Metil, Carboximetil y Dietilaminoetil Celulosa



Fuente: Ascensión Sanz Tejedor, 2010

2.2.2.4. Propiedades físicas y químicas de la Celulosa.

La celulosa presenta propiedades físicas y químicas relevantes en el momento en que sea utilizada como papel. Por lo cual se miden las siguientes características:

Volumen específico o Bulk: Es recíproca a la densidad, es decir, el volumen en cm^3 de un gramo de celulosa, es equivalente a la densidad aparente cuando se trata de papeles voluminosos donde se utiliza el término BULK, están estrechamente relacionadas entre sí. En general se escogen fibras con alto volumen específico ya que así se puede obtener una hoja de igual espesor con menor peso.

Índice de Tensión. Se realiza en el papel elaborado con el tipo de celulosa estudiada, para medir la resistencia a la tracción o la oposición al corte que presenta el papel.

Contenido de finos: Se refiere a la cantidad de elementos que no son fibra en la celulosa.

Viscosidad: Es la fricción interna que presenta una mezcla de agua con fibras de celulosa. Indica el grado de polimerización o largo de las cadenas de fibra de celulosa. (Conocimientos Web 2013)

Entre otras propiedades podemos encontrar:

- *Índice de Rasgado*
- *Drenabilidad*
- *Cenizas*
- *Penetración o absorción*
- *Refinado y Escuadrado*
- *Largo de fibras*
- *Contenido de Distribución*
- *Porosidad*
- *Flexibilidad y Dureza*

2.2.3. Naranja

2.2.3.1. Árbol.

La naranja es el fruto del árbol de naranjo, tanto dulce como amargo perteneciente a la familia de las Rutáceas, género *Citrus*, especie *Citrus Sinensis*. Un árbol de tamaño pequeño sensible a las bajas temperaturas y con un alto requerimiento de agua y luz, para poder florecer y madurar sus frutos. En las grandes plantaciones se recorta los tallos y se deja ramificar en tres alturas desde los 50 cm y 80 cm.

Posee hojas perennes de limbo grande, alas pequeñas y espinas no muy acusadas por lo general en los meses de marzo empieza la brotación y floración en concordancia con los periodos de mayor incremento de temperatura. Las flores también llamadas “Azahar” son muy conocidas por su agradable aroma y se pueden encontrar tanto solas como en grupos, rodeadas o no por hojas y en particular las que presentan forma acampanada son las que mejores frutos producen.

2.2.3.2. Fruto.

La naranja es un fruto redondo, de color amarillo anaranjado excepto en las especies de pulpa roja, se lo consume de forma mayoritaria en invierno aunque se la puede encontrar durante todo el año. El fruto está constituido por sacos llenos de zumo. El cual se extrae para ser consumido en fresco, además se utiliza para consumirla cruda y para realizar compotas o mermeladas en incluso para consumirla deshidratada, etc. En la industria se extrae principalmente el zumo de naranja, plátano y manzana como los productos más consumidos a nivel mundial. En los últimos tiempos se ha dado

impulso a la extracción de sus aceite naturales para varias aplicaciones en industrias como: cosmética y de perfumería.

2.2.3.3. *Corteza.*

La corteza o piel de la naranja se conforma principalmente de componentes con naturaleza terpénica (monóterpenos y aldehídos), el componente más abundante es el Limoneno que varía entre 76% y 94.5%. El linanol y mirceno también se encuentran en concentraciones elevadas, seguido de éstos se encuentra otro monoterpeno carbonilo carbona que es producto de la oxidación ácida del limoneno, α -terpineol y valanceno, contenidos en la cera cuticular. Entre los aldehídos podemos encontrar: octanal, decanal y nonanal. Cuyas concentraciones aumentan con el estado de madurez. (Durán Barón, Vlla 2013)

En la naranja, los sólidos solubles se componen principalmente de azúcares. A medida que la naranja madura, el contenido de azúcares en la fruta se incrementa y el contenido ácido disminuye. En consecuencia, la relación (SST/AT) tiende a incrementarse durante la madurez del fruto. De acuerdo a Sinclair (Sinclair, Resources 1984), el contenido de azúcares en la maduración de la naranja puede variar entre 7 y 12 %. (Buslig 1991), maneja una variación de contenido de azúcares de 7.17 a 10.72 g por cada 100 ml de jugo. El contenido de ácido también varía gradualmente a medida que transcurre la maduración del fruto, en este caso disminuyendo de un 1.2 a un 0.7 %.

En la maduración se presentan cambios debido a constantes reestructuraciones tanto químicas como metabólicas de los ácidos orgánicos y azúcares que intervienen con características como: olor, color, sabor y textura. La caracterización proximal de la corteza del fruto fresco arrojó los siguientes datos. (Durán Barón, Vlla 2013)

Tabla 4-2: Análisis Proximal de la Cáscara de naranja fresca

Parámetro	%
Humedad	65
Proteína	1,65
Cenizas Totales	1,60
Grasa Cruda	4,0
Fibra Cruda	10,86

Realizado por: Criollo Geovanny, 2017

2.2.4. Proceso de Extracción de celulosa

2.2.4.1. Proceso Kraft.

Es una modificación al conocido proceso de la Sosa el cual se puede aplicar a todos los tipos de maderas, en la actualidad es utilizado en el 85% de la producción de pasta de papel.

El llamado licor blanco es un agente constituido por una mezcla de NaOH y Na₂S, del cual se obtiene una materia de contextura pastosa llamada “Pasta Kraft”, que presenta una gran resistencia de donde toma su nombre (Kraft en Alemán, significa Resistencia).

En la industria para abaratar costos se utiliza Na₂SO₄, más barato que el CO₃Na, que ayuda a remediar el reactivo gastado, tomando el Carbono residual en los productos del horno. Debido a esto el Na₂SO₄ se reduce a Na₂S y éste al ser caustificado con NaOH ayuda a solubilizar y extraer la lignina contenida. (Vian Ortuño 1994).

Las legías de esta composición actúan mejor que la sosa, pues constituyen una disolución tampón en lo que a contenido de OH.

2.2.4.1.1. Cinética del proceso kraft

La velocidad de cocción de la lignina aumenta con la concentración del NaOH y pasa por un máximo entre 20% y un 30% de sulfidez. La velocidad de disolución de carbohidratos aumenta, de acuerdo a la concentración de NaOH, independiente de la sulfidez que parece no afectar al proceso.

En conclusión la concentración de licor más idónea para la extracción del contenido celulósico es de 30% de NaOH y 25% de Sulfidez (S₂O) para maderas secas según el estudio de la universidad de Granada España. (Castillo, Camacho Rubio, Martinez Nieto 1982)

2.2.4.2. Procesa Sulfito

Es un método semiquímico que proviene de la mejora del tradicional método mecánico ya que éstos presentan bajos rendimientos es también conocido como Neutral Sulfito Semi Chemical. Se estableció en 1874, aunque recién en 1922 se construyó una fábrica que lo pueda utilizar. Al paso del tiempo se

fueron adecuando y construyendo más empresas como estas alrededor del orbe ya que presentaba una pulpa aceptable.

Las características principales de este método se evidencian ya que necesita mayor cantidad de reactivos y de tiempo de digestión además que para mantener el pH neutro en el proceso se adiciona un tampón de solución de Bicarbonato de sodio en la misma medida que se producen los ácidos orgánicos que provienen de sulfonar la lignina en ácidos sulfúricos solubles. La ventaja de éste es que al terminar el proceso se obtienen fibras de celulosa muchos más blancas y de mayor resistencia.

El proceso inicia con una cocción de las astillas a 120°C junto con la solución o licor de cocción donde el mismo se impregna en las astillas, para sulfonar la lignina y poder hidrolizar los ácidos orgánicos generados, las astillas se convierten en pulpa y son desfibradas en un refinador donde se cuida de no dañarlas y donde se consigue una eliminación de entre 25% a 50% de lignina y de alrededor de 30% a 40% de hemicelulosa, que en comparación a los métodos químicos resulta ser muy bajo. Lo cual no es un inconveniente mayor ya que se puede eliminar la lignina en el proceso de blanqueo si se trata de pulpa destinada a la producción de papel.

En comparación a los procesos químicos se evidencia que se puede obtener rendimientos de alrededor de 60% en comparación a los 45% que estos presentan, para el tipo de maderas duras además que las fibras obtenidas son de mayor resistencia y blancura.

Entre otras características está el bajo costo de equipos ya que se opera con pH neutro, bajo costo de energía, fácil recuperación de reactivos y si se desea obtener mayores porcentajes de obtención los productos se destinan a papeles de envolturas o actividades similares donde no se necesita que el papel presente como característica principal una extrema blancura.

A continuación presentamos una tabla de comparaciones entre los principales procesos de obtención de celulosa

Tabla 5-2: Tabla de comparación entre pulpa extraída por el método kraft y el método sulfito

	Índice de Rotura (Kpa*m²/g)	Índice de gastado (mN*m²/g)	Separación de Rotura (% Relativo)	
Semiquimico neutro Blanqueo	1,32	10,7	100	100
Semiquimico neutro sin blanquear	0,96	8,7	73	81
Sulfato sin blanquear	1,08	7,6	82	71
Sulfato Blanqueo	0,96	9,2	73	86
Sosa, sin blanquear	0,78	7,6	59	71
Sosa, blanqueada	0,60	6,1	45	57
Sulfito sin blanquear	0,60	6,1	45	57

Fuente: Textos Científicos, 2005

Realizado por: Criollo Geovanny

CAPÍTULO 3: METODOLOGÍA

3.1. Hipótesis General.

- Es posible extraer celulosa a partir de cáscaras de naranja.

3.1.1. Hipótesis Específicas.

- Se puede diseñar un método específico para obtener la celulosa contenida en la cáscara de naranja.
- El rendimiento de la celulosa extraída de la cáscara de naranja es porcentualmente comparable con el rendimiento a partir de otras materias primas.
- La celulosa obtenida es aplicable en varios productos como: plásticos, alimentos, cosméticos, fármacos, pinturas, papel, explosivos, entre otros.
- La sustitución de materias primas como algodón y madera, por cáscara de naranja para extraer celulosa es económicamente viable.

3.1.2 Identificación de Variables.

3.1.2.1 Variables Dependientes e Independientes

Tabla 1-3: Identificación de variables dependientes e independientes

Variables Independientes	Unidad	Variables Dependientes	Unidad
Materia Prima	Kg	Cantidad de la Celulosa	Kg
Composición de la cáscara	%		
Reactivos	ml	Potencial de Hidrógeno (pH)	Moles H+/L
		Costos	\$

Realizado por: Criollo Geovanny; 2017

3.1.3 Operación de Variables.

CATEGORÍA	CONCEPTO	DIMENSIONES	VARIABLES	INDICADORES
Extracción de celulosa de cascara de naranja, estudio del método y aplicaciones	<p>La industria de extracción de celulosa utiliza principalmente árboles como: el pino, eucalipto, abeto o abedul, lo que ha ocasionado una extensa área de impacto ambiental no por la deforestación si no por la adopción de monocultivos, impacto que se puede equiparar con el causado por la deforestación, ya que esto obliga a que las especies nativas de flora y fauna se vean afectados así como el propio suelo.</p> <p>En la actualidad se han estudiado nuevas materias primas que puedan sustituir a las tradicionales en la industria del papel principalmente.</p>	<p>Estudiar un método adecuado y específico el cual pueda extraer la celulosa contenida en la cascara de naranja.</p>	❖ Materia Prima	<ul style="list-style-type: none"> • Porcentaje de Fibra • Humedad • Peso • Buena • Aceptable • Mala
		<p>Se puede comprar el porcentaje de celulosa extraído de la cascara de naranja con el de otras materias primas.</p>	❖ Método	<ul style="list-style-type: none"> • Proceso Kraft o al Sulfato • Proceso Alternativo
		<p>La celulosa obtenida es aplicable en varios productos como: plásticos, alimentos, cosméticos, fármacos, pinturas, papel, explosivos, entre otros.</p>	❖ pH de los residuos	<ul style="list-style-type: none"> • Básico • Neutro • Alcalino • Tratamiento Previo • Almacenaje • Liberación inmediata al ambiente
		<p>Se puede sustituir las materias primas tradicionales reduciendo los costos del proceso.</p>	❖ Costos	<ul style="list-style-type: none"> • Beneficios

Realizado por: Criollo Geovanny

3.1.4 Matriz de Consistencia.

Problema	Objetivos	Hipótesis	Variables	Metodología	Población
<p>Problema General</p> <p>La devastación de los bosques por parte de las empresas procesadoras de pulpa de celulosa, la contaminación que se genera por parte de la inadecuada disposición final de las cascaras de naranja por parte de los vendedores de jugo de naranja informales, ha visto la necesidad de buscar una forma de aprovechar los residuos de varios procesos, de una forma que pueda representar un redito económico a la vez ayudar al medio ambiente.</p> <p>Problemas Específicos.</p> <p>Destrucción de bosques nativos e introducción de especies foráneas a manera de monocultivos.</p> <p>Falta de investigación de materiales que puedan sustituir a la corteza de árboles como el pino en la extracción de celulosa.</p> <p>Acumulación de materia orgánica en las calles como restos de naranjas que son desechados después de la extracción del zumo</p>	<p>Objetivo General</p> <p>Extraer celulosa a partir de cáscaras de naranja.</p> <p>Objetivos Específicos</p> <p>Caracterización de las cáscaras de naranja.</p> <p>Encontrar un método de extracción específico apropiado para obtener celulosa de las cáscaras de naranja.</p> <p>Comparar el rendimiento de la celulosa obtenida, con el de otras materias primas (algodón y/o madera).</p> <p>Demostrar la aplicabilidad del material obtenido.</p> <p>Demostrar la viabilidad económica para la obtención de celulosa</p>	<p>Hipótesis General</p> <p>Es posible extraer celulosa de cáscaras de naranja.</p> <p>Hipótesis Específicas</p> <p>Se puede diseñar un método específico para obtener la celulosa contenida en la cáscara de naranja.</p> <p>El rendimiento de la celulosa extraída de la cáscara de naranja es porcentualmente comparable con el rendimiento a partir de otras materias primas.</p> <p>La celulosa obtenida es aplicable en varios productos como: plásticos, alimentos, cosméticos, fármacos, pinturas, papel, explosivos, entre otros.</p> <p>La sustitución de materias primas como algodón y madera, por cáscara de naranja para extraer celulosa es económicamente viable.</p>	<p>Materia prima.</p> <p>De esta dependerá el método, la cantidad y calidad de producto obtenido.</p> <p>Método.</p> <p>Se presentará el que mayor cantidad de producto final se obtenga así como el que menor impacto ambiental produzca durante todo el proceso.</p> <p>pH.</p> <p>Facilitará la categorización de los subproductos del proceso para disponer de los mismos de una manera adecuada.</p> <p>Producto.</p> <p>Es el resultado final de convertir la materia prima, a través de una serie de procesos, en un material aprovechable</p> <p>Costo.</p> <p>Los rubros económicos que involucre la obtención de la materia prima así como los reactivos necesarios para obtener el producto final.</p>	<p>Las cascaras de naranja se recogerán de varios sitios, llevándolos para su acondicionamiento previo la experimentación.</p> <p>Dando que se experimentaran varios métodos para la extracción de la celulosa, estos procesos se llevaran en varios días, donde se modificaran estado de la materia prima, reactivos, cantidad de reactivos, métodos ya experimentados y tiempo de tratamiento.</p> <p>Todos los datos que se encuentren se llevaran bajo un registro donde se comparen los métodos efectuados así como los resultados.</p> <p>Los productos finales se aplicaran en varios productos para compararlos de manera organoléptica.</p>	<p>Población.</p> <p>Puestos informales de venta de zumo de naranja.</p> <p>Muestra.</p> <p>La muestra se conforma de 30 unidades al día, la cuales al final de la semana dan un producto final de 9.48 kg de materia prima con la cual poder llevar acabo los procesos.</p>

Realizado por: Criollo Geovanny

3.2 Tipo y diseño de investigación.

Para la presente investigación se llevara a cabo un modelo exploratorio, para lograr establecer un método para la extracción de celulosa a partir de cascara de naranja, además de estudiar las posibles aplicaciones de las misma, con este propósito se analizaron con anterioridad los distintos métodos existentes e investigaciones relacionadas al tema con la finalidad de encontrar el mejor camino para llevar a cabo este proyecto.

Se tomaran en cuenta características de la materia prima (cascara de naranja) ya que estas influyen directamente sobre el resultado que se aspira llegar a tener, además que se tendrá en cuenta también el desecho interior de la cáscara ya que este se constituye propiamente de fibra y que puede ser una variante importante en la obtención del producto final.

El diseño de la investigación será netamente experimental en base al problema específico que se presenta. Las unidades de análisis serán las que se consideren las más sobresalientes dentro de la parte experimental así como en lo que corresponde con el producto final obtenido, siendo así de mayor interés en la investigación el poder recuperar la mayor cantidad de celulosa la cual se podrá considerar para aplicarla o comercializarla como materia prima o producto terminado, complementario a esto la presente investigación indagara sobre su uso en varios tipos de industrias.

Por tal motivo es que se considera una caracterización de la cáscara de naranja con la que se cuenta, así también de varios aspectos de la celulosa obtenida como indispensables para llegar a cumplir con los objetivos planteados previamente.

Con este propósito es que se parte de la caracterización previa detallada en el trabajo realizado por J. Virreira y A. Gongora, *CARACTERIZACIÓN FÍSICO QUÍMICA DE LA CASCARA DE NARANJA (CITRUS SINENSIS L.) Y POMELO (CITRUS GRANDIS), PARA OBTENER BIOETANOL*. Del cual se recoge los valores obtenidos en base a la cascara de naranja de la variedad VALENCIA los cuales son útiles para la presente investigación y que se presentan a continuación.

Tabla 2-3: Caracterización de cáscara de naranja de la variedad VALENCIA.

Determinaciones	Cascara de Naranja		
	Fresca (%)	Seca (%)	DS (%)
Humedad	64,44	≤ 2	± 3,89
Ceniza	1,29	3,64	± 0,18
Grasa	0,89	2,5	± 0,25
Fibra Bruta	10,89	30,60	± 0,50
Proteína	7,01	19,70	± 1,27
Carbohidratos	15,49	43,53	± 5,17
Valor Calórico	94,15	-	± 14,37

Realizado por: J. Virreira y A. Gongora,

Finalmente, en la presente investigación gracias los métodos, análisis y la unidad de muestra, además debido a la inexistencia de una investigación similar dentro del Ecuador, se ha definido que es de tipo exploratorio y experimental ya que no se profundizó en de temas más específicos, dejando así la posibilidad abierta para investigaciones futuras.

3.3 Unidad de análisis

El presente estudio se desarrolló en los residuos de naranjas que quedan después de la extracción de su pulpa, los cuales son adecuados para posteriormente procesarlos para extraer la celulosa contenida en los mismos y su caracterización, comparándola con la extraída de otras materias primas más tradicionales. La materia prima usada es común en nuestro país, la cual ha sido previamente caracterizada para la búsqueda de un método adecuado para aprovechar la celulosa contenida en su cáscara.

Así se muestra la cantidad de desechos recolectados en un periodo de 5 días no consecutivos de un sitio de extracción de zumo de naranja y varios frutos.

Tabla 3-3: Resultados de la recolección de cáscara de naranja.

Día	Peso Cascara y bagazo fresco (kg)	Peso solo Cascara (kg)	Peso cascara seca (kg)
1	4,4	3,1	1,3
2	5,1	4,0	0,9
3	4,6	3,9	0,7
4	5,1	4,4	0,7
5	4,9	4,0	0,9
PESO TOTAL	24,1	19,4	4,5
PROMEDIO	4,82	3,88	0,9

Realizado por: Criollo Geovanny

Complementamos la información aclarando que la recolección del bagazo de las naranjas se lleva a cabo en dos lugares de expendio de jugos, de donde se recoge las muestras, para la limpieza y separación de la cáscara del resto del bagazo, después de lo cual se procede a trocear, pesar y disponer de manera adecuada para el proceso de secado, que se llevó a cabo colocando las muestras en lugares soleados durante 5 días en un promedio de 26°C de temperatura, durante 9 horas al día, a partir de las 08:h00 a 17:h00 tiempo en el cual se presenta las temperaturas más altas.

3.4 Población de estudio

Dado que la recolección de la materia prima se realiza de dos lugares de la ciudad de Quito, donde se ofertan jugos de este fruto y que la cantidad de frutos varia de un día a otro, se establece un muestreo de 5 días aleatorios no continuos en un periodo de 3 semanas, recogiendo de los dos lugares en el mismo día y pesándolos como una sola muestra, de la cual se obtiene una cantidad total de 24,1 kg de cascara recolectada de la cual al ser separada la cascara del bagazo residuo de la extracción de zumo se tiene 19,4 kg de cascara limpia la cual es dispuesta para secarla, proceso que deja como resultado 6,90 kg de cascara seca lista para disponer de ella. .

3.5 Tamaño de muestra

Dado que el tamaño de la población es amplio, pese a esto se puede manejar en una compilación de datos, pero no resulta práctico debido a factores como: disposición de espacio en el laboratorio,

cantidad y disponibilidad de reactivos, entre otras. Dificultan el proceso de desarrollo de un método específico para la extracción de la celulosa contenida en los restos de naranjas.

Gracias a la utilización de herramientas estadísticas se pudo determinar el tamaño de la muestra con la cual se desarrollaría el método práctico en el laboratorio, tal como se muestra a continuación:

$$n = \frac{N\sigma^2Z^2}{(N-1)e^2 + \sigma^2Z^2}$$

$$n = \frac{32 * 2,33^2 * 1,96^2}{(1396,4 - 1)(0,05^2) + 2,33^2 * 1,96^2}$$

$$n = 2.400,00 \text{ gramos}$$

Donde:

n = el tamaño de la muestra.

N = tamaño de la población

Z= Nivel de confianza

e= Limite de error

σ = desviación estándar

El resultado obtenido es de 2.400,00 g. Peso que sigue siendo intratable a nivel de laboratorio y disposición de reactivos, es así que para el estudio y desarrollo de un método que permita la extracción de la celulosa contenida en la cascara de naranja, se ajusta la cantidad con una relación de 1 a 10, muestra que ya es manejable a nivel de laboratorio, de esta manera la muestra representativa pasa a ser de 240.00 g contenidos en 6 lotes. De esto desglosamos la siguiente tabla de análisis.

Tabla 4-3: Cuadro final del peso de lodos residuales para la sección del número de muestra que será analizada en laboratorio

Peso muestra	2.400,0	Peso muestra de cada lote	400,00 g
	0 g		
Peso muestra para ensayos	240,00 g	Peso muestra de cada lote	40,00 g

Realizado por: Criollo Geovanny. 2018

3.6 Selección de muestra

La cascara de naranja seca se trata como una muestra sólida orgánica la cual se dispone en recipientes comunes para ser trasladado posteriormente por carros recolectores de basura a botaderos donde no reciben ningún tratamiento específico y se descomponen formando lixiviados, por lo cual para trabajar con ellos hay que acondicionarlos previamente, por lo que son secados hasta un mínimo porcentaje de humedad para tratarlos por entero como residuos sólidos. Al tratarse de una investigación la cual no tiene un antecedente el cual sustente una norma o método específico para el proceso que se desarrolla es que se tomó como referencia, el trabajo realizado por J. Virreira y A. Gongora, CARACTERIZACIÓN FÍSICO QUÍMICA DE LA CASCARA DE NARANJA (CITRUS SINENSIS L.) Y POMELO (CITRUS GRANDIS), PARA OBTENER BIOETANOL. Teniendo en cuenta esta información, se dio como punto de partida las indicaciones básicas de la química analítica tomando una muestra representativa del total de materia prima recolectada.

3.7 Técnicas de Recolección de Datos

El presente trabajo de investigación se basa en observación directa, por tal motivo se tomaron las muestras de dos lugares donde se expenden jugos de frutas ubicados el primero en las calles Mena Caamaño e Isabela Católica en la ciudad de Quito siendo este un puesto informal que se asienta sobre una de las veredas de las calles nombradas y el segundo se ubica en las calles Amazonas y Luis Cordero en la parroquia de Machachi, Cantón Mejía, provincia de Pichincha. Siendo este un lugar legalmente establecido y con permisos de funcionamiento como lugar de expendio de alimentos.

Recalcando que dentro de los procesos que se llevaron a cabo de esta investigación se cuenta con transformaciones tanto físicas como químicas. Por lo que se utilizaron diversas bibliografías y acondicionamientos de métodos ensayados en estudios previos para fines similares en los cuales varia la materia prima o el fin para la cual se utiliza. Los mismos que fueron de gran ayuda.

Las pruebas que se ensayaron en el análisis experimental se realizaron primero en el laboratorio de operaciones unitarias y procesos industriales y posteriormente en el laboratorio de Química Orgánica. Ambos propiedad de la facultad de ciencias de la ESPOCH ubicados en la panamericana sur Km 1 ½ en la ciudad de Riobamba en la provincia de Chimborazo.

La muestra tomada del total de materia prima recolectada se etiquetó de la siguiente manera:

Para el acondicionamiento y reducción de tamaño:

- Muestra Global (de esta se derivaran el resto de muestras para los distintos ensayos)

Desengrasado de muestras (se divide la muestra global en 6 muestras pequeñas):

- Muestra 1 (Ensayo método alternativo 1)
- Muestra 2 (Ensayo método alternativo 1)
- Muestra 3 (Ensayo método kraft)
- Muestra 4 (Ensayo método kraft)
- Muestra 5 (Ensayo método kraft)
- Muestra 6 (Ensayo método kraft)

Tras el desarrollo de la experimentación de los distintos métodos de extracción de celulosa y de aplicación de la misma, se elabora un registro el cual incluye los siguientes datos:

- Peso Inicial en (g)
- Concentración de reactivos (% NaOH, % Na₂S, Bórax, Ac. Acético)
- Volumen de reactivos (ml)
- Tiempo de cocción (h)
- Temperatura Max (°C)
- Peso recuperado (g)
- Porcentaje de celulosa recuperada (%)

Con dichos parámetros se recolectara la información necesaria para que las hipótesis puedan ser dadas como válidas o descartadas. Mediante el método estadístico de la Chi Cuadrado, la comprobación de las variables mínimas para la utilización de la celulosa extraída de las cascaras de naranjas. Según las siguientes normas para diferentes fines.

ASTM D7357-07(2012), STANDARD SPECIFICATION FOR CELLULOSE FIBERS FOR FIBER-REINFORCED CONCRETE

NTE INEN 3114: FIBRA DE CELULOSA PARA HORMIGÓN REFORZADO CON FIBRA.REQUISITOS.

NTE INEN-ISO 1061 PRIMERA EDICIÓN 2014-01 PLÁSTICOS: ACETATO DE CELULOSA NO PLASTIFICADO. DETERMINACIÓN DE LA ACIDEZ LIBRE (ISO 1061:1990, IDT)

NTE INEN 2544-10:2010 TEXTILES. ANÁLISIS CUANTITATIVO DE MEZCLAS DE FIBRAS. PARTE 10. MEZCLAS DE FIBRAS DE CELULOSA Y POLIÉSTER

ASTM D 301-89. STANDARD TEST METHODS FOR SOLUBLE CELLULOSE NITRATE. PHILADELPHIA

ISO 11108:1996 INFORMATION AND DOCUMENTATION -- ARCHIVAL PAPER -- REQUIREMENTS FOR PERMANENCE AND DURABILITY

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Análisis de resultados

4.1.1. Muestras pre tratamiento

Tabla 1-4: Resultados obtenidos de la muestra problema para el desarrollo del método de extracción de celulosa de cáscara de naranja.

Tipo de muestra	Peso(g)	% de Humedad	% de Fibra Bruta
MUESTRA Global	240	5,3	30,60

Realizado por: Criollo Geovanny

4.1.1.1 Análisis de resultados

En la tabla 1-4 se identifican las propiedades físico - químicas que presenta la muestra que va a ser tratada por dos métodos que permitirán extraer la celulosa que se encuentra contenida en la cáscara de naranja. Se trabaja con muestra seca (5,3 % de humedad) y 30,60% de fibra bruta (contiene celulosa hemicelulosa y lignina). En la cual se espera obtener la mayor cantidad de celulosa, que permita el comparar los porcentajes obtenidos con los porcentajes tabulados de otras materias primas como: algodón, madera, caña de azúcar.

Al no disponer de una norma que describa el tratamiento previo al que debe someterse la materia prima, ésta es acondicionada para tajar en el laboratorio y los reactores en los cuales se llevan a cabo los ensayos de extracción, es así que se reduce el tamaño de la materia prima en un molino de martillos hasta un tamaño de luz de malla que se compone del siguiente tamaño de partícula

Tabla 2-4: Tamaño de partícula de la muestra a tratar.

Luz de Malla (um)	Porcentaje de Retenidos (%)
20	6,9
40	23,6
60	20,5
80	8,7
100	10,8
200	25,0
Base	4,5
Total	100

Realizado por: Criollo Geovanny

4.1.1.2. Observaciones.

No se dispone una referencia donde especifique el porcentaje de humedad apropiado de la materia prima para la extracción de la celulosa o una temperatura óptima a la cual se deba realizar el secado de las cáscaras de naranja para ser utilizada posteriormente en algún proceso específico, se trabajó en las condiciones que facilitaron el proceso. (Esto debido principalmente a que hasta la actualidad, esta materia orgánica sólo se considera como desecho o en el mejor de los casos para la obtención de compost, para ser utilizado en la agricultura).

Además, la cantidad de residuos de naranja de los que se dispone, llevaría mucho tiempo secarlos de manera técnica con los equipos disponibles en los laboratorios de la facultad, es por eso que se realizó secado al sol y a temperatura ambiente, durante aproximadamente 8 horas por 5 días, logrando alcanzar un 5% de humedad residual (Grafico 1-4).

Así, se disminuyen horas de trabajo, abaratando costos sin correr riesgo de pérdida de las muestras por exceso de temperatura.

Grafica 1-4: Secado de Cáscaras de Naranja



Fuente: Criollo Geovanny

4.1.2. Pretratamiento desengrasado de las muestras.

Previo a los ensayos, las muestras son desengrasadas, con el fin de remover los aceites esenciales que puede aún contener la cáscara de naranja, como el limoneno, que pueden ser interferentes en el proceso de extracción de la celulosa.

Grafica 2-4: Pesado de Cáscaras de Naranja



Fuente: Criollo Geovanny

Grafica 3-4: Equipo de extracción de aceites esenciales



Se efectúa un tratamiento de 3,0 horas, con un equipo de extracción continua de grasas y aceites esenciales (Soxhlet) empleando Hexano como solvente de extracción. Removiendo los aceites esenciales contenidos en la cáscara de naranja.

Grafica 4-4: Equipo de extracción de aceites esenciales.



Grafica 5-4: Resultados de la extracción. Aceites esenciales y Muestra desengrasada.



Fuente: Criollo Geovanny

Tras culminar la extracción se pesan las muestras, obteniendo los siguientes datos (tabla 2-4):

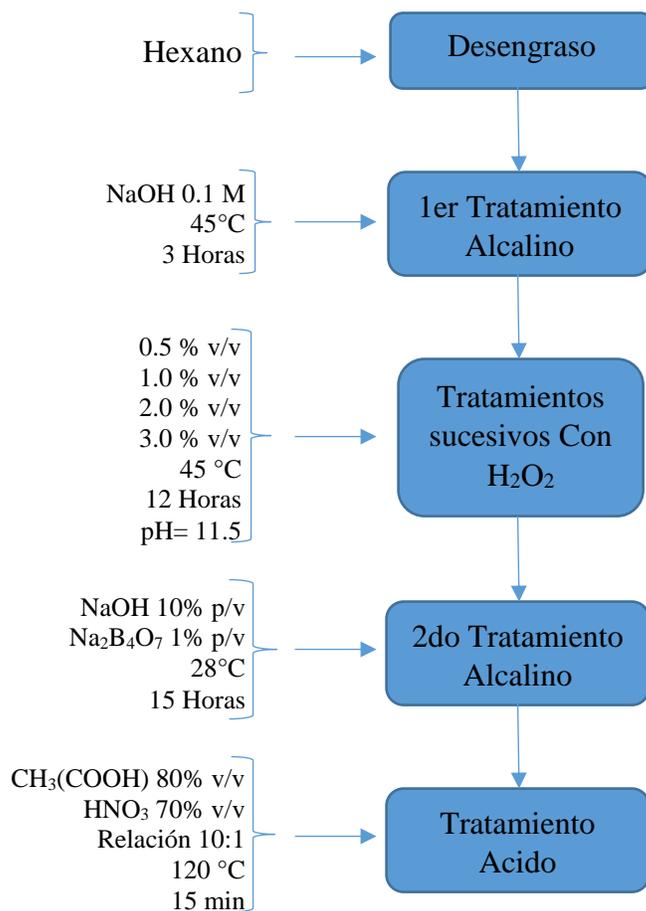
Tabla 3-4: Pesos de las muestras desengrasadas.

Muestra N°	1	2	3	4	5	6
Peso inicial de la Muestra (g)	40,0053	40,0005	40,0005	40,0004	40,002	40,0009
Hexano (ml)	200	200	200	200	200	200
Tiempo de Desengrasado (horas)	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Temperatura de Desengrasado (°C)	60	60	60	60	60	60
Peso final de la Muestra (g)	36,2608	35,4035	39,0282	39,7609	39,5911	38,9466
Hexano Recuperado (ml)	150	150	150	150	150	150

Realizado por: Criollo Geovanny

4.1.3. Extracción de celulosa basada en el estudio previo de “Moran J. Extracción de celulosa y obtención de nanocelulosa a partir de fibras de Sisal” (Método Alternativo).

Figura 1-4: Diagrama de Flujo del método alternativo.



Fuente: Moran J. “Extracción de celulosa y obtención de nanocelulosa a partir de fibras de Sisal”

Realizado por: Criollo Geovanny

4.1.3.1 Muestras 1 y 2

Se toman 36,2608g de la muestra 1 y se colocan en un reactor (recipiente de aluminio) y 35,4035g de la muestra 2 en un reactor idéntico al primero, para dar inicio al ensayo del método alternativo según la técnica detallada en el diagrama de proceso, FIGURA 1-4, el mismo que después de 48 horas de trabajo llevo a fin la obtención de celulosa, la cual se perdió en su mayoría por problemas debidos a las temperaturas de secado. Dado a la cantidad de tiempo que lleva el repetir el método y la limitada

disponibilidad de reactivos es que se evalúa el contenido obtenido como producto final y se trata el mismo, para los resultados, la discusión y las respectivas recomendaciones.

Es así que se detalla los respectivos resultados en el punto siguiente.

4.1.3.1.1 Post tratamiento

Tabla 4-4: Resultados del ensayo alternativo de extracción de celulosa de las muestras 1 y 2.

Muestras	Peso inicial de las muestras (g)	Cantidad de Celulosa Recuperada (g)	Porcentaje de celulosa (%)	Cantidad total de los residuos (ml)	pH de los residuos
1	36,2608	5,0366	13,89	1000	3 – 5
2	35,4035	5,1925	14,32	1100	3 – 5

Realizado por: Criollo Geovanny

Tras el tratamiento, se obtuvo aproximadamente de 14 % en peso de producto recuperado, que presenta rastros de los reactivos utilizados, en el **Gráfico 1.5** se muestra la estructura básica de la celulosa en un barrido IR el cual evidencia lo indicado

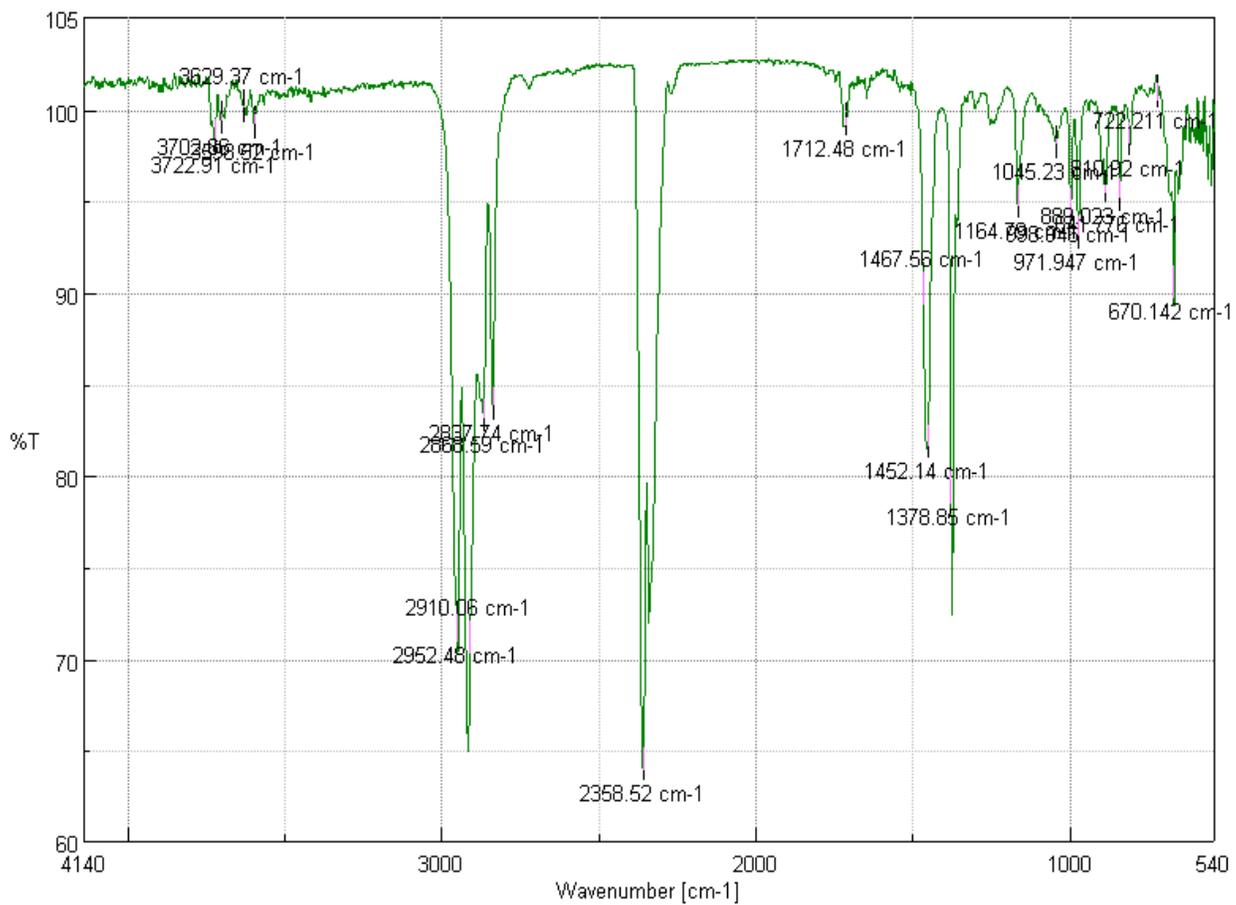
4.1.3.1.2 Aplicación.

No se obtiene una muestra representativa que pueda utilizarse, que permita efectuar un ensayo de aplicación, pero cabe destacar que al haber utilizado ácido nítrico y ácido acético, al comparar las características de la aplicación realizada a la muestra del segundo método se observan ciertas similitudes, examinando el diagrama IR obtenido con el de la aplicación del siguiente método se nota que, aplicando este método se tiene una cantidad de celulosa nitrada, que se evidencia por la presencia de una fina capa semitransparente, similar a la que deja la laca luego de ser aplicada, estos rastro se evidencian en las paredes de los envases que se utilizaron para almacenar la muestra posterior al tratamiento y en el momento de secado.

Considerando que la laca comercial es celulosa nitrada en un rango menor al 12% consecuencia de utilización de ácidos en bajas concentraciones, similares a las que se utilizó en la etapa final del método ensayado, se deduce que a más haber obtenido celulosa, se consigue una pequeña cantidad de nitrocelulosa como resultado del método ensayado.

4.1.3.1.3 Análisis de resultados.

Gráfico 6-4: Espectro infrarrojo de la muestra extraída del ensayo del método alternativo.



Realizado por: Criollo Geovanny

Tabla 5-4: Análisis de grupos funcionales presentes en las muestras recuperadas del ensayo del método alternativo

Grupo Funcional	Presentes en	Rango de Longitud de Onda (cm ⁻¹)	Longitud de Onda en la muestra (cm ⁻¹)
-OH	Oximas	3700 - 3600	3629
-CH ₃ and -CH ₂	Compuestos Alifáticos	2990 – 2850 1475 - 1450	2910 - 2952 2866 1452 - 1467
-CH ₃	Atado a N u O	2850 - 2700	2837
C-O-C	Éteres Alifáticos	1150 - 1070	1550
	Anillo de carbono en Compuestos Cíclicos	1030 – 950	971
O-OH	Peróxido de Hidrogeno	860 – 840	860
C-OH	Alcoholes	680 - 620	670
-BH ₂	Boranos	2650 – 2350 980 - 920	2358 971
NO ₂	Grupo Nitro	1380 - 1350	1378
C=O	Cetonas	1720 - 1700	1712
C – O	Tramo	1200 – 1015	1045 - 1164
-OH	Fenoles	3600 – 3700	3629 - 3702

Fuente: Spectra – Structure Correlations in the Mid- and Far-Infrared

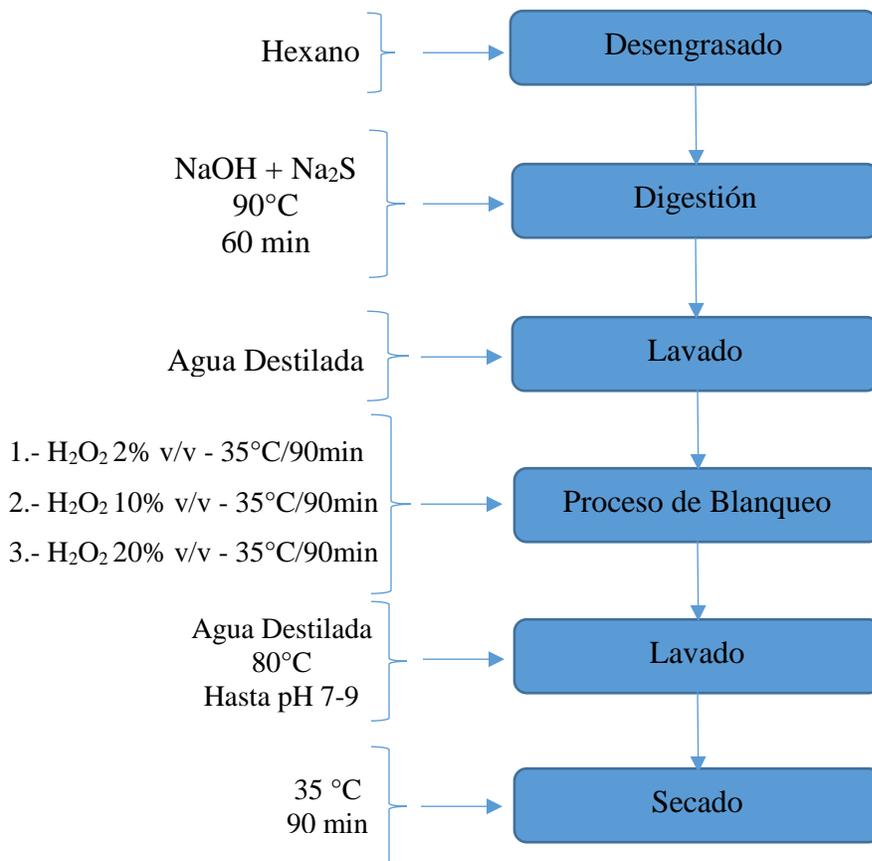
Realizado por: Criollo Geovanny

El gráfico muestra los resultados del espectro infrarrojo realizado a la muestra donde se evidencian los picos que identifican a los grupos funcionales que constituyen la estructura de la celulosa además de poder identificar más compuestos los cuales son vestigios de los reactivos utilizados en el proceso de extracción, como grupos Na⁺, N⁺ entre otros.

La muestra no fue lavada ni blanqueada debido a que se extrajo una mínima cantidad que sirvió para el análisis IR. Con la que se pudo verificar que lo obtenido es celulosa y nitrocelulosa.

4.1.4. Método de KRAFT de extracción de celulosa.

Figura 2-4: Diagrama de Flujo del método KRAFT.



Fuente: Estudio cinético del proceso KRAFT, Influencia de la composición del licor de cocción. F. Camacho. L. Martínez. J. Jiménez

Realizado por: Criollo Geovanny

4.1.4.1. Muestras 3

4.1.4.1.1. Ensayo Método KRAFT

Una vez realizado el desengrasado de las muestras, se inicia los ensayos del método Kraft teniendo en cuenta que la concentración de los componentes del licor de cocción (NaOH + SNa₂) puede influir en la cantidad de celulosa recuperada, es que se distribuyen las muestras de manera de realizar varios ensayos variando la concentración de NaOH, para buscar las condiciones óptimas a las que se pueda recuperar la mayor cantidad de celulosa.

Se inician los ensayos dividiendo las muestras desengrasadas en dos porciones las cuales se trataron con las mismas condiciones para comprobar los resultados obtenidos con cada variación del método. En las tablas siguientes se detallan las condiciones de la muestra 3 como resultado del desengrasado.

Tabla. 6-4: Parámetros del pretratamiento realizado a la muestra número 3.

Muestra N°	3
Peso inicial de la Muestra (g)	40,0005
Hexano (ml)	200
Tiempo de Desengrasado (horas)	3,0
Temperatura de Desengrasado (°C)	60
Peso final de la Muestra (g)	39,0282
Hexano Recuperado (ml)	150

Realizado por: Criollo Geovanny

En la tabla 5.4. Se detallan las características de las muestras 3.1 y 3.2, previo al ensayo del método Kraft además de las cantidades de reactivos, tiempo de cocción y temperaturas. Con estos datos podremos comparar la cantidad de cáscara de naranja empleada para el ensayo y la cantidad de celulosa recuperada al final del ensayo.

Tabla. 7-4: Parámetros utilizados para el ensayo del método KRAFT en la muestra número 3

Muestra	3	
Sub Muestra	3,1	3,2
Peso Inicial (g)	20,010	19,018
Concentración NaOH (p/v)	15	15
Vol. Solución de NaOH (ml)	100	100
Concentración de Na₂S (p/v)	20	20
Vol. Solución de Na₂S (ml)	100	100
Temperatura de digestión Max (°C)	45 - 50	45 - 50
Tiempo de Digestión (min)	60	60
Peso Recuperado (g)	3,72	3,63
Porcentaje de peso recuperado (%)	18,6	19,1

Realizado por: Criollo Geovanny

Tras al tratamiento de desengrasado se efectúa el ensayo del método Kraft con la muestra número 3 la cual es dividida en 2 muestras de 20,01g y 19,018g las cuales son sometidas a las mismas condiciones con el fin de corroborar el resultado obtenido.

También inicia la etapa de ensayos variando la concentración de NaOH para encontrar la concentración apropiada que permita la mayor cantidad de celulosa recuperada, de acuerdo al trabajo presentado por F. Camacho, L. Martinez y J. Martinez en 1983. Donde se estudia la cinética del proceso Kraft influenciada por la composición del licor blanco variando las concentraciones de NaOH, a partir de la cual se iniciamos los ensayos que para la muestra en cuestión inicia con una concentración de 15% en relación peso/volumen, utilizando 15g de NaOH de grado analítico que se disuelve en 100ml de Agua Destilada. A la vez que se toma como referencia uno de los resultados del estudio y se mantiene la concentración de Na_2S en 20% en relación peso/volumen. Con estos parámetros se prepara el licor de cocción y se procede a efectuar el ensayo, colocando el licor y la muestra en un reactor de aluminio, el cual se calienta a una temperatura entre 45 - 50 °C con una ligera agitación por un tiempo de 60 minutos, posterior se detiene el calentamiento y se procede a lavar la muestra, colocándola en un embudo de Buchner con abundante agua destilada y realizando un filtrado al vacío el cual contribuye a disminuir el tiempo del filtrado, se añade agua hasta remover el restante del licor de cocción que tiene un color café pardo producto de la lignina removida, además procurando que el filtrado tenga un pH neutro, por último se procede a un tratamiento de blanqueado el cual consiste de simultáneas aplicaciones de 50 ml de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), en concentraciones de 2%, 10% y 20% los cuales se llevan a un secadero tras cada aplicación durante 3 horas hasta que la celulosa tiene un color blanco característico.

4.1.4.2. Muestras 4

4.1.4.2.1. Tratamiento KRAFT

Tabla. 8-4: Parámetros del pretratamiento realizado a la muestra número 4.

Muestra N°	4
Peso inicial de la Muestra (g)	40,0004
Hexano (ml)	200
Tiempo de Desengrasado (horas)	3,0
Temperatura de Desengrasado (°C)	60
Peso final de la Muestra (g)	39,7609
Hexano Recuperado (ml)	150

Realizado por: Criollo Geovanny

Tabla. 9-4: Parámetros utilizados para ensayo del método KRAFT en la muestra número 4.

Sub Muestra	4.1	4.2
Peso Inicial (g)	20.020	19,741
Concentración NaOH (p/v)	20	20
Vol. Solución de NaOH (ml)	100	100
Concentración de Na ₂ S (p/v)	20	20
Vol. Solución de Na ₂ S (ml)	100	100
Temperatura de digestión Max (°C)	45 - 50	45 - 50
Tiempo de Digestión (min)	60	60
Peso Recuperado (g)	4.340	4.185
Porcentaje de peso recuperado (%)	21.68	21.2

Realizado por: Criollo Geovanny

Manteniendo como base el proceso detallado anteriormente, se procede a variar las concentraciones de NaOH, con el fin de encontrar la concentración que nos permita extraer la mayor cantidad de celulosa contenida en la cáscara de celulosa.

Variando la composición de los reactivos de licor blanco de una forma que, se incrementa la concentración de Hidróxido de Sodio a 20% y manteniendo la concentración de sulfuro de sodio en 20%, se procede a ensayar en las muestras 4.1 y 4.2, de la misma manera que se realizó en la muestra 3 con sus respectivas divisiones, hasta extraer la celulosa y blanquearla.

4.1.4.3. Muestras 5

4.1.3.3.1. Tratamiento KRAFT

Tabla. 10-4: Parámetros del pretratamiento realizado a la muestra número 5.

Muestra N°	5
Peso inicial de la Muestra (g)	40,002
Hexano (ml)	200
Tiempo de Desengrasado (horas)	3,0
Temperatura de Desengrasado (°C)	60
Peso final de la Muestra (g)	39,5911
Hexano Recuperado (ml)	150

Realizado por: Criollo Geovanny

Tabla. 11-4: Parámetros utilizados para ensayo del método KRAFT en la muestra número 5.

Muestra	5	
Sub Muestra	5.1	5.2
Peso Inicial (g)	20,00	19,591
Concentración NaOH (p/v)	25	25
Vol. Solución de NaOH (ml)	100	100
Concentración de Na ₂ S (p/v)	20	20
Vol. Solución de Na ₂ S (ml)	100	100
Temperatura de digestión Max (°C)	45 - 50	45 - 50
Tiempo de Digestión (min)	60	60
Peso Recuperado (g)	4,980	5,156
Porcentaje de peso recuperado (%)	24,90	26,32

Realizado por: Criollo Geovanny

Nuevamente al buscar una concentración adecuada del licor de cocción, se ensayan en las muestras 5.1 y 5.2, manteniendo los procesos realizados en las muestras 3 y 4. Variando la concentración de

hidróxido de sodio en el licor de cocción llevando la misma hasta un 25% y manteniendo constante el 20% de concentración del sulfuro de sodio.

Se lleva acabo el ensayo manteniendo parámetros como: temperaturas y tiempos de cocción. Finalizando con la obtención de la celulosa blanqueada similar a la de las anteriores muestras.

4.1.4.4 Muestras 6

4.1.4.4.1. Tratamiento KRAFT

Tabla. 12-4: Parámetros del pretratamiento realizado a la muestra número 6.

Muestra N°	6
Peso inicial de la Muestra (g)	40,0009
Hexano (ml)	200
Tiempo de Desengrasado (horas)	3,0
Temperatura de Desengrasado (°C)	60
Peso final de la Muestra (g)	38,9466
Hexano Recuperado (ml)	150

Realizado por: Criollo Geovanny

Tabla. 13-4: Parámetros utilizados para ensayo del método KRAFT en la muestra número 6.

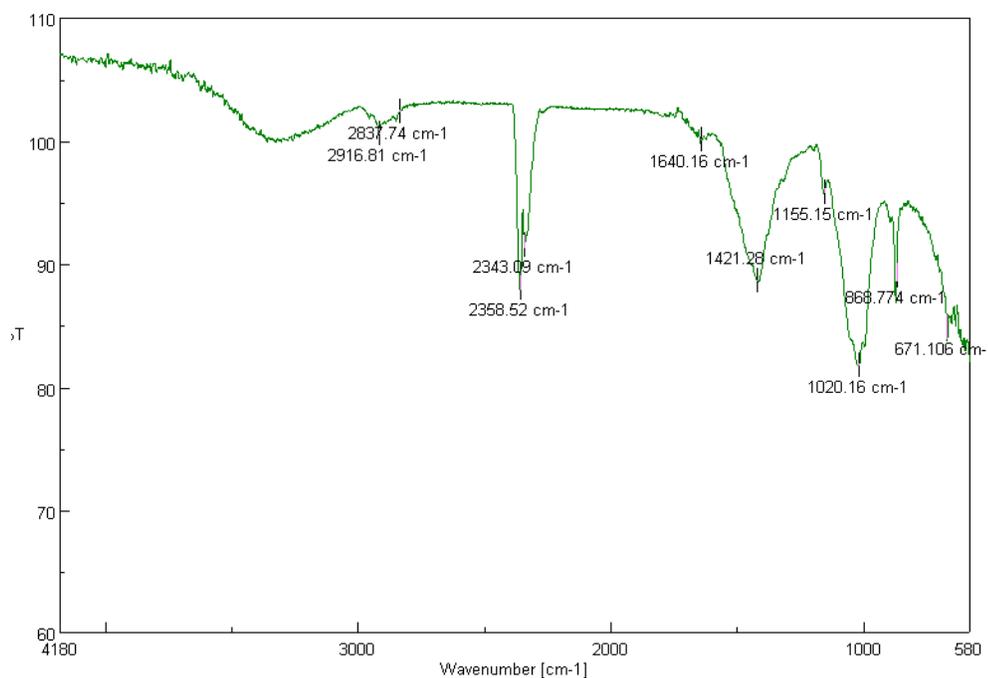
Muestra	6	
Sub Muestra	6.1	6.2
Peso Inicial (g)	19,900	19,047
Concentración NaOH (p/v)	30	30
Vol. Solución de NaOH (ml)	100	100
Concentración de Na ₂ S (p/v)	20	20
Vol. Solución de Na ₂ S (ml)	100	100
Temperatura de digestión Max (°C)	45 - 50	45 - 50
Tiempo de Digestión (min)	60	60
Peso Recuperado (g)	4,510	4,213
Porcentaje de peso recuperado (%)	22,68	22,12

Realizado por: Criollo Geovanny

Para finalizar la parte experimental de la investigación, se lleva a cabo los procesos del método Kraft con la muestra 6, variando nuevamente la concentración del Hidróxido de sodio llevando la misma al 30% y manteniendo la concentración del sulfuro de sodio en 20%. Manteniendo los parámetros descritos con anterioridad se extrae la celulosa y se blanquea.

Al finalizar los ensayos las muestras de celulosa obtenidas de cada variante del método son pesadas por separado para registrar, comparar y calcular el porcentaje de recuperación y así poder concluir con cuál de las mismas se tienen mejores rendimientos. Además se llevan las muestras para un análisis de espectro infrarrojo con el cual se demuestra que lo obtenido es celulosa tal como se puede observar en el gráfico 1-4.

Gráfico 7-4: Espectro infrarrojo realizado a la muestra recuperada del ensayo de KRAFT



Realizado por: Criollo Geovanny

Tabla 14-4. Análisis de grupos funcionales presentes en las muestras recuperadas del ensayo del método Kraft.

Grupo Funcional	Presentes en	Rango de Longitud de Onda (cm ⁻¹)	Longitud de Onda en la muestra (cm ⁻¹)
-OH	Oximas	3420 - 3250	3440
-CH ₃ and -CH ₂	Compuestos Alifáticos	2990 - 2850	2916
-CH ₃	Atado a N u O	2850 - 2700	2837
C-O-C	Éteres Alifáticos	1150 - 1070	1550
	Anillo de carbono en Compuestos Cíclicos	1030 - 950	1020
O-OH	Peróxido de Hidrogeno	860 - 840	860
C-OH	Alcoholes	680 - 620	671

Fuente: Spectra – Structure Correlations in the Mid- and Far-Infrared

Realizado por: Criollo Geovanny

4.1.4.5. Análisis de Resultados finales

Se muestra a continuación la **Tabla 13.4** donde se evidencian los resultados finales de los ensayos realizados basados en el método kraft de las muestras 3, 4, 5 y 6. De las cuales se toma un promedio y se realiza una gráfica, donde se muestra que la concentración de NaOH en el licor de cocción, aplicada a la muestra 5 es la más apropiada para extraer la mayor cantidad de celulosa presente en la materia prima que se está tratando.

Tabla 15-4: Resultados de las muestras tratadas con el método Kraft y variación de concentración de NaOH.

Muestra	3	4	5	6
Peso Inicial (g)	39,0282	39,7609	39,5911	38,9466
Concentración NaOH (p/v)	15	20	25	30
Vol. Solución de NaOH (ml)	100	100	100	100
Concentración de Na₂S (p/v)	20	20	20	20
Vol. Solución de Na₂S (ml)	100	100	100	100
Temperatura de digestión (°C)	45-50	45-50	45-50	45-50
Tiempo de Digestión (min)	60	60	60	60
Peso promedio Recuperado (g)	7,337	8,628	9,859	8,685
Porcentaje promedio de peso recuperado (%)	18,85	21,7	24,9	22,3

Realizado por: Criollo Geovanny

Grafica 8-4: Relación % de celulosa recuperada vs concentración de NaOH.



Realizado por: Criollo Geovanny

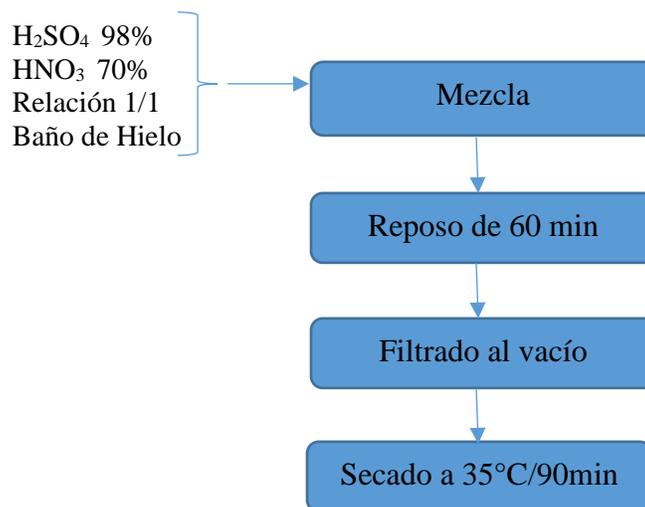
La tabla 13.4 y su respectiva gráfica 2.4 muestran la curva de celulosa recuperada en comparación con la concentración de NaOH aplicada, concluyendo que la concentración óptima de NaOH para tratar la cáscara de naranja seca y recuperar la mayor cantidad de celulosa es de 25% en relación Peso/Volumen. Ya que con estas condiciones se logra recuperar aproximadamente hasta un 25% de celulosa en relación al peso inicial de cáscara de naranja seca. Manteniendo la concentración de Na_2S en 20% p/v, Temperatura máxima de 45 - 50°C, tiempo de digestión de 60 min, agitación ligera, tres etapas de blanqueo con 50 ml de H_2O_2 en concentraciones de 2%, 10%, 20%, con un tiempo de secado entre cada una de ellas de 3 horas en una estufa a 35°C, un lavado final hasta obtener una muestra con pH de 7 – 8.

Una vez terminados los ensayos, se someten las muestras a un Análisis de espectro infrarrojo GRAFICO 1.4 con el cual se comprueba que lo obtenido es celulosa y que se puede realizar una aplicación.

4.1.4.6. Aplicación.

4.1.4.6.1. Nitración de la celulosa.

Figura 3-4: Diagrama de Flujo De la Nitración.



Fuente: Nitrocelulosa Manuela Técnico de Aplicación Parte 1

Realizado por: Criollo Geovanny

A las muestras obtenidas como resultado de los diferentes ensayos, se realizan un análisis de espectro infrarrojo del cual se evidencia la presencia de Celulosa por lo cual se mezclan las muestras recuperadas para tener una mayor cantidad de celulosa para realizar la aplicación.

Se ha elegido como aplicación la nitración, en grado bajo, considerando las características de los reactivos con los que se dispone, sobre todo la pureza del HNO₃ de 70% y del H₂SO₄ de 98. Bajo esta consideración se realiza el ensayo de nitración en un grado bajo, característica de las lacas y algunos plásticos.

4.1.3.6.2 Desarrollo del Ensayo de Nitración.

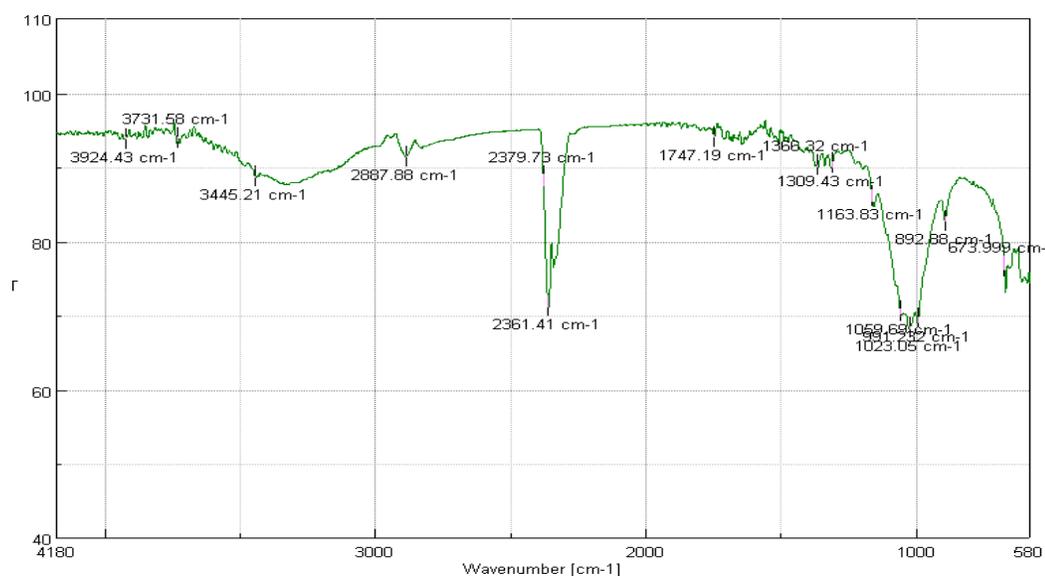
Tabla 16-4: Proceso de nitración de celulosa.

	<p>Se pesan 2 gramos de celulosa obtenida</p>
	<p>Se miden 20 ml de H₂SO₄ y HNO₃</p>
	<p>Se Mezclan el Ac. Sulfúrico y Ac. Nítrico en un baño de hielo con el fin de controlar la cinética de la reacción ya que a temperatura ambiente esta puede suceder de forma rápida y con un alto desprendimiento de calor, lo que puede provocar accidentes.</p>
	<p>Una vez que se tenga la mezcla de ácidos en una temperatura baja y controlada la reacción se coloca la celulosa pesada con una ligera agitación.</p>
	<p>Se deja en reposo por una hora en el baño de hielo y una hora más a temperatura ambiente.</p>
	<p>Se filtra la mezcla con el fin de separar la nitrocelulosa del medio de reacción, esto se ve acelerado con el uso de una bomba de vacío además que se aprovecha para lavar y neutralizar la muestra con la utilización de Bicarbonato de sodio y abundante agua destilada</p>
	<p>El residuo del filtrado es secado a temperatura moderada una parte en un vidrio reloj y otra parte en una hoja de papel filtro para evidenciar de mejor manera las propiedades de la nitrocelulosa obtenida</p>
	<p>Como resultado se puede evidenciar, que una vez terminado el secado de la muestra la misma forma una capa brillante tanto en el papel como en el vidrio reloj, esta capa se asemeja a la que se forma al aplicar Laca en una superficie, por lo que se puede presumir que el producto obtenido del ensayo es el deseado pero para comprobar esto se somete la muestra a Barrio IR para comprobar la presencia de los grupos nitrilo que son los que permitirán concluir que la muestra en efecto tiene presente una parte de nitrocelulosa</p>

Realizado por: Criollo Geovanny

4.1.3.6.3. Resultados y discusión.

Gráfico 9-4: Espectro infrarrojo de la nitrocelulosa



Realizado por: Criollo Geovanny

Tabla 17-4: Análisis de los grupos funcionales presentes el IR de la nitrocelulosa según su longitud de onda.

Grupo Funcional	Presentes en	Rango de Longitud de Onda (cm ⁻¹)	Longitud de Onda en la muestra (cm ⁻¹)
-NO ₂	Compuestos alifáticos y en Estiramiento Simétrico	1375 - 1350	1366
-OH	Alcoholes, Aldehídos y Ácidos Carboxílicos	3700 – 3100	- 3445,21 - 3731,58 - 3924,43
C-O-C and C-OH	Éteres, Alcoholes y Azucares	1300 - 1000	- 1023,05 - 1059,69 - 1163,83
C-OH	Alcoholes	680 - 620	673,99
CH ₂ =CRR'		900 - 865	892,88
	Anillo de carbono en Compuestos Cíclicos	1030 – 950	- 991,252 - 1023.05
C=O	Esteres, δ lactonas, α ceto esterres, Anhídridos	1740 - 1765	1747,19
-CH ₂ and -CH ₃	Compuestos Alifáticos	2990 - 2850	2887,88
-NH ₂	Aminas Aromáticas, Aminas Primarias y Amidas	3520 - 3320	3445,21

Fuente: Spectra – Structure Correlations in the Mid- and Far-Infrared

Realizado por: Criollo Geovanny

Como se evidencia en la gráfica 9.4 y en la tabla 17.4 los grupos funcionales presentes en la muestra analizada concuerdan con los que se encuentran en la estructura de la Nitrocelulosa principalmente el grupo NO₂, OH, y la evidencia de un anillo de carbono que es la base estructural de la celulosa, es así que corroboramos la evidencia dejada por la muestra en el vidrio reloj y en el papel filtro al momento de secarla y formar una capa brillante por lo que se puede afirmar que se obtuvo el producto deseado.

4.2 Prueba de Hipótesis

Con el Propósito de validar o rechazar las hipótesis propuestas, sometemos los datos obtenidos de manera experimental a un análisis estadístico, dado que no se dispone de una norma local o internacional que estipula las cantidades de los compuestos extraíbles por el método ensayado para la materia prima que se está tratando, se realiza un análisis comparando los resultados obtenidos con los de trabajos realizados con anterioridad, además empleando la herramienta estadística la prueba del Chi Cuadrado para obtener datos fiables sobre la comprobación de hipótesis.

4.2.1 Hipótesis específicas

4.2.1.1 Hipótesis 1

- Se puede diseñar un método específico para obtener la celulosa contenida en la cáscara de naranja.

Es posible extraer la celulosa contenida en la cáscara de naranja, como se demostró en los ensayos realizados con dos métodos establecidos, modificando a conveniencia la cantidad de reactivos y condiciones de tratamiento, de los cuales es favorable la adaptación del método Kraft, ya que con el mismo se obtuvo una mayor cantidad de celulosa, como se muestra en la Tabla 18-1,

Tabla 18-4: Resultados de la extracción de celulosa de cascara de naranja

Muestra	Método de extracción	Porcentaje de celulosa (%)
Muestra 1	Método Alternativo	13.89
Muestra 2	Método Alternativo	14.32
Muestra 3	Método Kraft	18.8
Muestra 4	Método Kraft	21.7
Muestra 5	Método Kraft	24.9
Muestra 6	Método Kraft	22.3
Sumatoria	-	115.91

Realizado por: Criollo Geovanny

Tabla 19-4: Resultados obtenidos para las cantidades de celulosa obtenida, tras el desarrollo del método de recuperación opcional y su factibilidad aplicando chi cuadrado.

Observado				Esperado				Chi Cuadrado			
Método alternativo				Método alternativo				Método alternativo			
Tipo	Método	Problema	Total	Tipo	Método	Problema	Total	Tipo	Método	Problema	Total
muestra 1	5,52	11,94	17,46	muestra 1	5,543887	11,91611	17,46	muestra 1	0,0001029	4,78831E-05	0,00015
Muestra 2	5,59	11,94	17,53	Muestra 2	5,566113	11,96389	17,53	Muestra 2	0,0001025	4,76919E-05	0,00015
Total	11,11	23,88	34,99	Total	11,11	23,88	34,99	Total	0,0002054	9,5575E-05	0,0003

CHI Calculado 0.0003 < CHI Tabla 0.39

Se rechaza X1

Se puede diseñar un método específico para obtener la celulosa contenida en la cáscara de naranja (aplicando el método alternativo).

Realizado por: Criollo Geovanny

Tabla 20-4: Resultados obtenidos para las cantidades de celulosa obtenida, tras el desarrollo del método de recuperación opcional y su factibilidad aplicando chi cuadrado.

Observado				Esperado				Chi Cuadrado			
Método Kraft				Método Kraft				Método Kraft			
Tipo	Método	Problema	Total	Tipo	Método	Problema	Total	Tipo	Método	Problema	Total
Muestra 3	7,33	11,94318	19,2732	Muestra 3	8,04619	11,22699	19,2732	Muestra 3	0,063748	0,04568706	0,1094
Muestra 4	8,6	12,12372	20,7237	Muestra 4	8,651763	12,07196	20,7237	Muestra 4	0,0003097	0,000221955	0,0005
Muestra 5	9,82	12,06558	21,8856	Muestra 5	9,136818	12,74876	21,8856	Muestra 5	0,0510832	0,036610441	0,0877
Muestra 6	8,83	12,1176	20,9476	Muestra 6	8,745229	12,20237	20,9476	Muestra 6	0,0008217	0,000588914	0,0014
Total	34,58	48,25008	82,8301	Total	34,58	48,25008	82,8301	Total	0,1159626	0,08310837	0,1991

CHI Calculado 0.1991 < CHI Tabla 0.39

Se rechaza X1

Se puede diseñar un método específico para obtener la celulosa contenida en la cáscara de naranja (Utilizando el método Kraft).

Realizado por: Criollo Geovanny

4.2.1.2 Hipótesis 2

- El rendimiento de la celulosa extraída de la cáscara de naranja es porcentualmente comparable con el rendimiento a partir de otras materias primas.

Tras reportar los resultados obtenidos en los ensayos realizados, podemos verificar que la cantidad de celulosa recuperada o extraída de las cascara de naranjas seca es de aproximadamente a un 25%, cantidad que no se puede comparar en forma directa con la cantidad que se puede extraer de materiales como Maderas 40% - 50% y el Algodón 90%. Aun así es un porcentaje considerable si se tomamos en cuenta que las cascara de naranja son tomadas como un desecho y tratados como basura sin aprovecharlas de ningún modo.

4.2.1.3 Hipótesis 3

- La celulosa obtenida es aplicable en varios productos como: plásticos, alimentos, cosméticos, fármacos, pinturas, papel, explosivos, entre otros.

Se comprobó en el ensayo de nitración y tras la espectroscopia infrarroja realizada a los resultados, que es posible utilizar la celulosa extraída en aplicaciones como; pinturas, explosivos, papel, entre otras.

4.2.1.4 Hipótesis 4

- La sustitución de materias primas como algodón y madera, por cáscara de naranja para extraer celulosa es económicamente viable.

Al considerar el costo de los reactivos necesarios, la cantidad de celulosa recuperada, la disponibilidad de materia prima y el tiempo que lleva este proceso. No podemos decir que sea pueda sustituir a manera total las materias primas tradicionales como el algodón y madera, pero a su vez teniendo en cuenta el aspecto de remediación y cuidado medio ambiental, se hace evidente que al aprovechar estos desperdicios se aliviana la carga del impacto ambiental que produce la utilización de madera para la obtención de celulosa.

4.3. Discusión de resultados

La presente investigación tuvo como objetivo fundamental el desarrollo de un método para la obtención de celulosa de cascaras de naranja, Además de definir la viabilidad de la utilización de estos desechos para la sustitución de materias primas tradicionales, es decir analizar si se puede o no obtener una cantidad considerable de celulosa para poder reemplazar a las materias primas tradicionales, ya que esto podría significar en un futuro un medio de aprovechar al máximo no solo la naranja, si no muchos frutos que poseen dentro de sus desechos un alto contenido de fibra la cual puede ser aprovechada. Teniendo en cuenta que esta investigación es el primer paso para realizar un proceso industrial.

A continuación se estarán discutiendo los principales hallazgos obtenidos en la investigación realizada.

Tabla 21-4: Resumen de resultados obtenidos con la aplicación del método alternativo para la obtención de celulosa de cascara de naranja.

	Método	Peso Inicial (g)	Tiempo (min)	Temperatura Max (°C)	Cantidad de celulosa obtenida (g)	Rendimiento del método (%)
Muestra 1	Alternativo	36,2608	7.200	120	5,0366	13,89
Muestra 2	Alternativo	35,4035	7.200	120	5,1925	14,67
Total		71,6643	14.400	240	10,2291	28,56
Promedio		35,8322	7.200	120	5,1146	14,28

Realizado por: Criollo Geovanny

Al analizar los resultados obtenidos de extracción de celulosa de cascara de naranja por medio de un método alternativo, se puede decir que en promedio se recuperó 14,28% de celulosa de un estimado de 30,60% \pm 0.50 según los datos de fibra reportados en la caracterización tomada como referencia para esta investigación, aun así se valida y da como cierta la hipótesis número 1, dado que se puede diseñar un método de extracción de celulosa modificando uno ya previsto, fuera del porcentaje que se pueda obtener al final. A la vez se rechaza las hipótesis 2 y 4 dado que el porcentaje de celulosa

extraído, no es considerable como para comparar con los de otras materias primas y a su vez, poder reemplazar estas materias para extraer celulosa.

Tabla 22-4: Resumen de resultados obtenidos con la aplicación del método alternativo para la obtención de celulosa de cascara de naranja.

	Método	Peso Inicial (g)	Tiempo (min)	Temperatura Max (°C)	Cantidad de celulosa obtenida (g)	Rendimiento del método (%)
Muestra 3	Kraft (15)	39,0282	60	45 - 50	7,337	18,85
Muestra 4	Kraft (20)	39,7609	60	45 - 50	8,628	21,7
Muestra 5	Kraft (25)	39,5911	60	45 - 50	9,859	24,9
Muestra 6	Kraft (30)	38,9466	60	45 - 50	8,685	22,3
Total		157,3268	240	-	34,509	87,75
Promedio		39,3317	60	-	8,62725	21,94

Realizado por: Criollo Geovanny

Al analizar los resultados obtenidos de extracción de celulosa de cascara de naranja por medio del método Kraft, se puede decir que en promedio se extrajo 21,94% de celulosa de un estimado de 30,60% \pm 0.50 según los datos de fibra reportados en la caracterización tomada como referencia para esta investigación, aun así se valida y da como cierta la hipótesis número 1, dado que se puede diseñar un método de extracción de celulosa modificando uno ya previsto, fuera del porcentaje que se pueda obtener al final. A la vez se rechaza las hipótesis 2 y 4 dado que el porcentaje de celulosa extraído, no es considerable como para comparar con los de otras materias primas y a su vez, poder reemplazar estas materias para extraer celulosa.

También se da como válida la hipótesis número 3, ya que, la celulosa que se extrajo se pudo utilizar para obtener una producto derivado como es la nitrocelulosa, producto verificado con un análisis de espectro infrarrojo donde se evidencia los grupos funcionales que forman parte de este compuesto.

Se debe tener en cuenta que esta investigación es una antesala del diseño final correspondiente de un método industrial, donde se pueda tener en consideración condiciones, equipos, técnicos y materiales

específicos con el fin de validar un método el cual permita extraer la celulosa con un procedimiento acreditado o verificado por un ente acorde a estas competencias.

A continuación se va a discutir los principales hallazgos encontrados durante la realización de esta investigación.

Según los trabajos de *“Moran J. Extracción de celulosa y obtención de nanocelulosa a partir de fibras de Sisal”* además del método establecido por **Carl Dahl en 1887 denominado como Kraft** que en lengua alemana significa fuerza. Se ajustaron las condiciones de los métodos para permitir la extracción de celulosa de las cascara de naranja resultado del proceso de extracción de su pulpa, al no poseer una norma que detalle los parámetros que debe tener dicho material para ser tratado es que nos referenciamos de los datos obtenidos por ensayos similares con materias primas diferentes donde se obtuvieron resultados los cuales son comparables a los registrados en esta investigación, además de esto se corrobora los resultados obtenidos con análisis de espectro infrarrojo los cuales ayudan a comprobar los grupos funcionales presentes y que forman parte de las estructuras propias de los compuestos que se deseaban obtener.

Según la tabla 13.4 se puede evidenciar que así como en el estudio realizado por **F. Camacho, L. Martínez y J. Martínez en 1983**. Al modificar la cantidad de NaOH en el licor de cocción puede alterar la cantidad de celulosa obtenida al final del ensayo, comprobando que existe una formulación diferente para la aplicación del licor de cocción según la materia prima con la que se está trabajando ya que en el estudio en el que nos basamos la concentración de licor de cocción es de 30% de NaOH y con un 25% de S_2Na para maderas duras trituradas a tamaños mayores a 3 cm con rendimientos entre 40% y 50%, mientras que en nuestras experiencias registramos que la concentración más idónea para tratar la cascara de naranja seca triturada a tamaños de 20 a 200 μm es de 25% de NaOH con 20% de S_2Na , con lo cual logramos obtener un 25% de celulosa en comparación al 21% obtenido manteniendo las características del estudio en el cual nos basamos. Demostrando así que las características como dureza y tamaño de la materia prima tratada también influyen en la cantidad de reactivos y rendimiento del método, también cabe resaltar que las temperaturas a las cuales se trató la materia prima durante el ensayo es mucho menor que la establecida en el método original, lo cual también es de consideración ya que esto significa que se va a necesitar de menos combustibles o fuentes de calor.

Por lo que se puede definir que el método Kraft utilizado modificando las concentraciones de sus reactivos es válido y el más recomendable para obtener celulosa de cascaras de naranja ya que en comparación a otros métodos nos da la mayor cantidad de celulosa, emplea menos tiempo de tratamiento, menos materiales y equipos y mejor calidad de producto final. Pese a esto aún sigue existiendo el punto negativo de los desechos que genera este método, ya que al usar azufre se genera grandes emisiones al ambiente las cuales generan efectos adversos como lluvias acidas, aunque en la actualidad existen métodos para recuperar gran cantidad del licor de cocción para ser usado nuevamente en el proceso, sigue siendo una fuente de contaminación además de que muchos reactivos derivados del azufre en la actualidad son controlados y cada vez son menos comercializados, lo que hace que se monopolicen los proveedores y se pueda especular con el precio lo cual puede afectar a los costos del proceso y por ende de los productos finales.

Por último se puede referir que la utilización de cascara de naranja así como de otras materias que en la actualidad son desechadas y que poseen en su estructura altos porcentajes de fibra, pueden ser utilizadas para amortizar los impactos que genera la devastación de selvas y la implantación de monocultivos. Esto se ha evidenciado en investigaciones similares al utilizar bagazo de caña de azúcar para la elaboración de papel, así como otros trabajos los cuales buscan innovar a la vez de cuidar el medio que nos rodea, creando industrias que aprovechen los desechos generados por otras y puedan hacer que los procesos industriales sean cada vez más amigables con el ambiente.

CAPÍTULO 5: IMPLEMENTACIÓN DEL PROYECTO

5.1 Propuesta para la solución del problema

En base a los resultados obtenidos en la presente investigación, se recomienda un diseño de un proceso industrial el cual pueda ser implementado para replicar los resultados obtenidos en un nivel mayor el cual pueda satisfacer las necesidades de consumo y de ingresos de una industria que se pueda dedicar a clasificar, limpiar, tratar y extraer la celulosa de cascaras de naranja o incluso de otras materias, basado en investigaciones futuras y realizadas con resultados favorables.

5.2 Costo de la implementación de la propuesta

Tabla 1-5: Cantidades, pureza y precio de los reactivos utilizados en la extracción de celulosa.

Producto	Cantidad	Unidad	Pureza (%)	Precio (\$)
C_6H_{14}	100	ml	99	10,20
NaOH	1	Kg	99,3	7,40
S_2Na	1	Kg	60	2,00
H_2O Destilada	1	gal	-	2,40
H_2O_2	250	ml	30	8,00

Realizado por: Criollo Geovanny

Basados en los precios detallados en la **Tabla 1-5** se aproxima que el costo de un gramo de celulosa blanqueada es de 0,14 dólares. Tomando en cuenta que en el mercado se puede encontrar celulosa a 0.08 dólares el gramo, de empresas que manejan volúmenes de producción altos, no se puede entrar a una competencia directa, pero al tener en consideración de que estos residuos eran desperdiciados sin un uso real y que puedan generar beneficios, es un plan de incorporación con gastos considerables pero beneficios a largo plazo.

CONCLUSIONES

- De acuerdo a los porcentajes de fibra bruta reportados de la caracterización de la cáscara de naranja, ésta es apropiada para la extracción de celulosa.
- Se realizó la extracción de la celulosa por dos métodos diferentes, obteniéndose aproximadamente el 14% por el método alternativo y 25% por método Kraft.
- El porcentaje de celulosa obtenida a partir de cáscara de naranja es de 25%, en relación con el 40% que se puede extraer de materias primas como: maderas, bagazo de caña y Algodón.
- En el análisis de espectro IR de la muestra obtenida, se observó la presencia de grupos $-\text{NO}_2$, $-\text{OH}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$, y de cadenas cicladas características de la nitrocelulosa.
- La celulosa obtenida de la cáscara de naranja posee las mismas características que la obtenida de otras materias primas y la nitración dio como resultado un producto similar al comercializado como laca.
- El análisis de costos evidencia que la extracción de 1 gramo de celulosa de la cáscara de naranja es de 0.14 dólares, en tanto que la celulosa de madera, 1 gramo de celulosa tiene un costo de 0.08 dólares; a mayor escala puede mejorar su viabilidad.

RECOMENDACIONES

- Utilizar no solo de la cascara, sino también de las membranas internas donde se acomodan los sacos que contienen el jugo, ya que estos también puede contener altos niveles de fibra de donde separar la celulosa.
- Investigar reactivos que permitan sustituir la utilización de Sulfuro de sodio, para así poder disminuir los niveles de emisiones y contaminantes generados en el proceso de extracción, además de contribuir a disminuir gastos y accesibilidad al reactivo.
- Focalizar el estudio en varias etapas que se abordaron de manera superficial, que pueden merecer un análisis más a profundidad y se pueden presentar como temas para futuros trabajos de investigación.
- Al no existir una norma que regule de forma directa al extracción, tratamiento y controles de calidad de la celulosa obtenida de varias tipos de materias primas, se puede presentar la validación del métodos utilizados para esta investigación, tras ser implementados en una industria bajo un ente de regulación o normalización como el INEN o SAE

BIBLIOGRAFÍA

ASCENSIÓN SANZ TEJEDOR, Química Orgánica Industrial. [en ligne]. 2015. [Consulté le 28 mayo 2018].

Disponible à l'adresse : <https://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-03.php>

BEYER, Hans. y WALTER, Wolfgang., *Manual de química orgánica*. 19. 1987, España : Reverté. ISBN 8429170669. 19 ed. Notas a pie de página. Índice analítico. Índice de autores. «Lehrbuch der organischen chemie 19 auflage.»

BILLMEYER, *Textbook of Polymer Science* [en ligne], 2007. New York : Wiley India Pvt. Limited. ISBN 9788126511105.

Disponible à l'adresse : <https://books.google.com.ec/books?id=k0IXS9NZeCAC>

BORRERO, Jorge, PROCESO SSOHE PARA LA PRODUCCION DE FIBRAS DE CELULOSA Y HEMICELULOSA DE ALTA RESISTENCIA A PARTIR DE BIOMASA LIGNOCELULOSICA OBTENIDA DE RESIDUOS AGRICOLAS. *Universidad del Valle*. Vol. 1, (2011), pp. 1.

BUCHANAN, Bob B., WILHELM, Gruissem y JONES, Russell L., *Biochemistry & Molecular Biology of Plants*. 2015. India : Garsington Road, Oxford, OX4 2DQ, UK.

CANCHÉ, G., ESCAMILA, J., DE LOS SANTOS, M., HERNÁNDEZ, S., ANDRADE, Canto y GÓMEZ, R., *Obtención de Celulosa a Partir de los Desechos Agrícolas del Banano. Información Tecnológica*. Vol. 16, n° 1, 2005. pp. 83-88.

CASTILLO, J M J., CAMACHO RUBIO, F. y MARTINEZ NIETO, L., *Cinética del proceso Kraft: influencia de la temperatura y del tiempo de cocción* [en ligne]. 1982, España : Universidad de Granada.

Disponible à l'adresse : <https://books.google.com.ec/books?id=XxKVjwEACAAJ>

CONOCIMIENTOS WEB., *Características físicas del papel – Tareas Universitarias*. [en ligne]. 2013. [Consulté le 28 mayo 2018].

Disponible à l'adresse : <http://tareasuniversitarias.com/caracteristicas-fisicas-del-papel.html>

CROWTHER, T W, GLICK, H B, COVEY, K R, BETTIGOLE, C, MAYNARD, D S, THOMAS, S M, SMITH, J R, HINTLER, G, DUGUID, M C, AMATULLI, G, TUANMU, M.-N., JETZ, W, SALAS, C, STAM, C, PIOTTO, D, TAVANI, R, GREEN, S, BRUCE, G, WILLIAMS, S J, WISER, S K, HUBER, M O, HENGEVELD, G M, NABUURS, G.-J., TIKHONOVA, E, BORCHARDT, P, LI, C.-F., POWRIE, L W, FISCHER, M, HEMP, A, HOMEIER, J, CHO, P, VIBRANS, A C, UMUNAY, P M, PIAO, S L, ROWE, C W, ASHTON, M S, CRANE, P R y BRADFORD, M A, *Mapping tree density at a global scale. Nature* [en ligne]. 2 septiembre 2015. Vol. 525, pp. 201.

Disponible à l'adresse : <http://dx.doi.org/10.1038/nature14967>

DURÁN BARÓN, Ricardo y VLLA, Aida Luz, *Evolución de los parámetros de calidad de naranja valencia producida en el municipio de chimichagua, cesar - colombia. Temas Agrarios* [en ligne]. 1 enero 2013. Vol. 18, n° 1, pp. 66. [Consulté le 28 mayo 2018]. DOI 10.21897/rta.v18i1.711.

Disponible en: <http://revistas.unicordoba.edu.co/index.php/temasagrarios/article/view/711><p>

ENCICLOPEDIA CUBANA,. *Celulosa - EcuRed*. [en ligne]. 2015. [Consulté le 28 mayo 2018].

Disponible à l'adresse : <https://www.ecured.cu/Celulosa>

GEISSMAN, T. A. (Theodore Albert),. *Principios de química orgánica*. Reverté. ISBN 9788429171808. 2a ed. Traducción de: Principles of organic chemistry. 3a ed. 1973

GREENPEACE,. El futuro de la producción de celulosa y las técnicas de producción más favorables para el ambiente. *GreenPeace*. (2006), (Estados Unidos), Vol. 1, n° 1, pp. 5.

LÓPEZ, María A., BOLIO, Luis., VELEVA, Lucien., LÓPEZ, Marco, SALGADO, Sergio y CÓRDOVA, Samuel,. Obtención de celulosa a partir de los residuos agroindustriales de caña de azúcar (*Saccharum officinarum* L.). *CINVESTA V*. (2016), (Mexico). Vol. 1, pp. 7.

MORAN, J., Extracción de celulosa y obtención de nanocelulosa a partir de fibra sisal. *Asociacion Argentina de Materiales*. (2008), (Argentina) Vol. 1, n° 1, pp. 6.

OLVERA, P., Aislamiento de levaduras que tengan la capacidad para degradar lignina y búsqueda de algunos genes implicados en dicha degradación. *Universidad de las Americas Puebla*. (2013). (Mexico) Vol. 12, pp 3

PHILLIPS, Max., The Chemistry of Lignin. *Chemical Reviews* [en ligne]. (2003) Vol. 14, n° 1, pp. 103-170. DOI 10.1021/cr60047a005.

Disponible à l'adresse : <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr60047a005>

RODRÍGUEZ CAVALLINI, Evelyn., *Bacteriología general: principios y prácticas de laboratorio*. Editorial de la Universidad de Costa Rica. 2005, ISBN 9789977679808. 1. ed.

SINCLAIR, W B y RESOURCES, The biochemistry and physiology of the lemon and other citrus fruits *University of California (System). Division of Agriculture and Natural*, [en ligne]. (1984) University of California, Division of Agriculture and Natural Resources. Publication (University of California (System). Division of Agriculture and Natural Resources)). ISBN 9780931876646. Disponible à l'adresse : <https://books.google.com.ec/books?id=iEgjAQAAMAAJ>

TAKAHASHI, Y. y MATSUNAGA, H., Cristal Structure of Natival Structure. *Macromoleculas*. (1991). Vol. 24, pp. 3968-3969.

VIAN ORTUÑO, Ángel., *Introducción a la química industrial*. Reverté. ISBN 9788429179330. 2a. ed. 1994

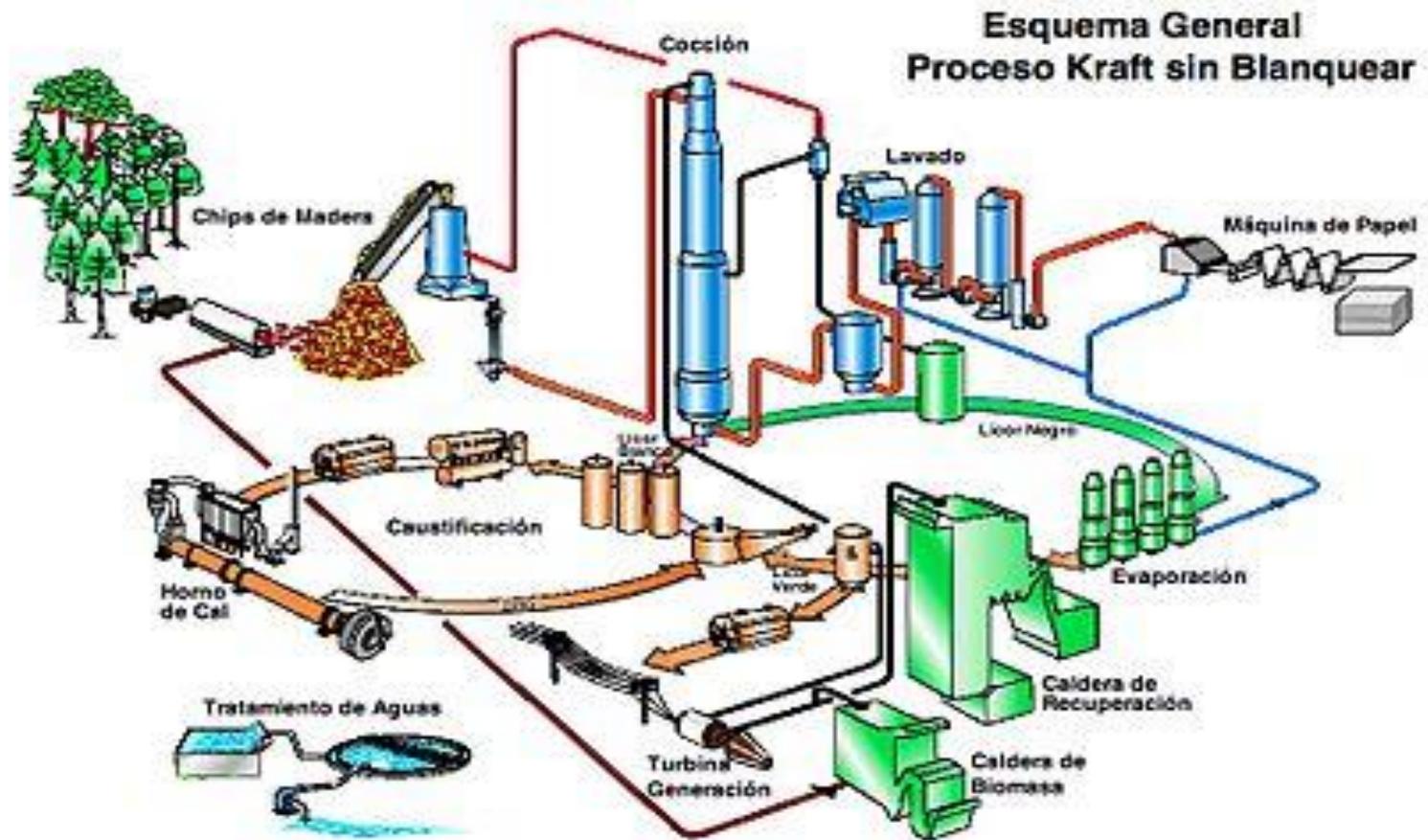
VILORIA, Paola., MARFISI, Sonia., RONDÓN, Pablo. y ROJAS, Bernard., Obtención de celulosa microcristalina a partir de desechos agrícolas del cambur (musa sapientum). *Revista Iberoamericana de polimeros, Viloría et al.* (2014). Vol. 15, n° 6, pp. 15.

YOUNG, R A y ROWELL, R M, *Cellulose: Structure, Modification, and Hydrolysis* [en ligne]. 1986. Wiley. A Wiley Interscience publication. ISBN 9780471827610.

Disponible à l'adresse : <https://books.google.com.ec/books?id=0eksAQAAMAAJ>

ANEXOS.

Anexo A: Diagrama de procesos, extracción de celulosa por el método de KRAFT sin blanquear.



Anexo B: Rangos de números de onda en los que algunos grupos funcionales y clases de compuestos absorben en el infrarrojo medio y lejano. (Spectra – Structure Correlations in the Mid- and Far-infrared).

Table 2. Wavenumber ranges in which some functional groups and classes of compounds absorb in the mid- and far-infrared.

Range (cm ⁻¹) and intensity ^a	Group and class	Assignment and remarks
3700–3600 (s)	–OH in alcohols and phenols	OH stretch; (dilute solution)
3520–3320 (m-s)	–NH ₂ in aromatic amines, primary amines and amides	NH stretch; (dilute solution)
3420–3250 (s)	–OH in alcohols and phenols	OH stretch; (solids and liquids)
3400–3300 (vs)	–OO–H in hydroperoxides	Hydrogen bonded OO–H stretch
3360–3340 (m)	–NH ₂ in primary amides	NH ₂ antisymmetric stretch; (solids)
3320–3250 (m)	–OH in oximes	O–H stretch
3300–3250 (m-s)	≡CH in acetylenes	≡C–H stretch
3300–3280 (s)	–NH in secondary amides	NH stretch; (solids); also in polypeptides and proteins
3200–3180 (s)	–NH ₂ in primary amides	NH ₂ symmetric stretch; (solids)
3200–3000 (vs)	–NH ₃ ⁺ in amino acids	NH ₃ ⁺ antisymmetric stretching; very broad band
3100–2400 (vs)	–OH in carboxylic acids	H-bonded OH stretch ; very broad band
3100–3000 (m)	≡CH in aromatic and unsaturated hydrocarbons	≡C–H stretch
2990–2850 (m-s)	–CH ₃ and –CH ₂ – in aliphatic compounds	CH antisymmetric and symmetric stretching
2850–2700 (m)	–CH ₃ attached to O or N	CH stretching modes
2750–2650 (w-m)	–CHO in aldehydes	Overtone of CH bending; (Fermi resonance)
2750–2350 (br)	–NH ₃ ⁺ in amine hydrohalides	NH stretching modes
2720–2560 (m)	–OH in phosphorus oxyacids	Associated OH stretching
2600–2540 (w)	–SH in alkyl mercaptans	S–H stretch
2410–2280 (m)	–PH in phosphines	P–H stretch; sharp peak
2300–2230 (m)	–N=N in diazonium salts	N=N stretch; (in aqueous solution)
2285–2250 (s)	–N=C=O in isocyanates	N=C=O antisymmetric stretch
2260–2200 (m-s)	–C≡N in nitriles	C≡N stretch
2260–2190 (w-m)	–C≡C in disubstituted alkynes	C≡C stretch
2190–2130 (m)	–C≡N in thiocyanates	C≡N stretch
2175–2115 (s)	–N=C in isonitriles	N=C stretch
2160–2080 (m)	N=N=N in azides	N=N=N antisymmetric stretch
2140–2100 (w-m)	–C≡C in monosubstituted alkynes	C≡C stretch
2000–1650 (w)	Substituted benzene rings	Several bands from overtones and combinations
1980–1950 (s)	C=C=C in allenes	C=C=C antisymmetric stretch
1870–1650 (vs)	C=O in carbonyl compounds	C=O stretch
1870–1830 (s)	C=O in β-lactones	C=O stretch
1870–1790 (vs)	C=O in anhydrides	C=O antisymmetric stretch; part of doublet
1820–1800 (s)	C=O in acid halides	C=O stretch; lower for aromatic acid halides
1780–1760 (s)	C=O in γ-lactones	C=O stretch
1765–1725 (vs)	C=O in anhydrides	C=O symmetric stretch; part of doublet
1760–1740 (vs)	C=O in α-keto esters	C=O stretch; enol form
1750–1730 (s)	C=O in δ-lactones	C=O stretch
1750–1740 (vs)	C=O in esters	C=O stretch; 20 cm ⁻¹ lower if unsaturated
1740–1720 (s)	C=O in aldehydes	C=O stretch; 30 cm ⁻¹ lower if unsaturated
1720–1700 (s)	C=O in ketones	C=O stretch; 20 cm ⁻¹ lower if unsaturated
1710–1690 (s)	C=O in carboxylic acids	C=O stretch; fairly broad
1690–1640 (s)	C=N in oximes	C=N stretch; also imines
1680–1620 (s)	C=O and NH ₂ in primary amides	Two bands; (C=O stretch and NH ₂ deformation)
1680–1635 (s)	C=O in ureas	C=O stretch; (broad band)
1680–1630 (m-s)	C=C in alkenes, etc.	C=C stretch
1680–1630 (vs)	C=O in secondary amides	C=O stretch; (amide I band)
1670–1640 (s-vs)	C=O in benzophenones	C=O stretch
1670–1650 (vs)	C=O in primary amides	C=O stretch; (amide I band)
1670–1630 (vs)	C=O in tertiary amides	C=O stretch
1655–1635 (vs)	C=O in β-keto esters	C=O stretch; enol form
1650–1620 (w-m)	N–H in primary amides	NH deformation; (amide II band)
1650–1580 (m-s)	NH ₂ in primary amines	NH ₂ deformation
1640–1580 (s)	NH ₃ ⁺ in amino acids	NH ₃ ⁺ deformation
1640–1580 (vs)	C=O in β-diketones	C=O stretch; enol form
1620–1610 (s)	C=C in vinyl ethers	C=C stretch; doublet due to rotational isomerism

(continued overleaf)

Anexo B: (Continuación)

Table 2. (continued)

Range (cm ⁻¹) and intensity ^a	Group and class	Assignment and remarks
1615–1590 (m)	Benzene ring in aromatic compounds	Ring stretch; sharp peak
1615–1565 (s)	Pyridine derivatives	Ring stretch; doublet
1610–1580 (s)	NH ₂ in amino acids	NH ₂ deformation; broad band
1610–1560 (vs)	COO ⁻ in carboxylic acid salts	COO ⁻ antisymmetric stretch
1590–1580 (m)	NH ₂ primary alkyl amide	NH ₂ deformation; (amide II band)
1575–1545 (vs)	NO ₂ in aliphatic nitro compounds	NO ₂ antisymmetric stretch
1565–1475 (vs)	NH in secondary amides	NH deformation; (amide II band)
1560–1510 (s)	Triazine compounds	Ring stretch; sharp band
1550–1490 (s)	NO ₂ in aromatic nitro compounds	NO ₂ antisymmetric stretch
1530–1490 (s)	NH ₃ ⁺ in amino acids or hydrochlorides	NH ₃ ⁺ deformation
1530–1450 (m-s)	N=N-O in azoxy compounds	N=N-O antisymmetric stretch
1515–1485 (m)	Benzene ring in aromatic compounds	Ring stretch, sharp band
1475–1450 (vs)	CH ₂ in aliphatic compounds	CH ₂ bending (scissors) vibration
1465–1440 (vs)	CH ₃ in aliphatic compounds	Antisymmetric CH ₃ deformation
1440–1400 (m)	OH in carboxylic acids	In-plane OH bending
1420–1400 (m)	C-N in primary amides	C-N stretch; (amide III band)
1400–1370 (m)	<i>tert</i> -Butyl group	Symmetric CH ₃ deformations; (two bands)
1400–1310 (s)	COO ⁻ group in carboxylic acid salts	COO ⁻ symmetric stretch; (broad band)
1390–1360 (vs)	SO ₂ in sulfonyl chlorides	SO ₂ antisymmetric stretch
1380–1370 (s)	CH ₃ in aliphatic compounds	CH ₃ symmetric deformation
1380–1360 (m)	Isopropyl group	CH ₃ symmetric deformations; (two bands)
1375–1350 (s)	NO ₂ in aliphatic nitro compounds	NO ₂ symmetric stretch
1360–1335 (vs)	SO ₂ in sulfonamides	SO ₂ antisymmetric stretch
1360–1320 (vs)	NO ₂ in aromatic nitro compounds	NO ₂ symmetric stretch
1350–1280 (m-s)	N=N-O in azoxy compounds	N=N-O symmetric stretch
1335–1295 (vs)	SO ₂ in sulfones	SO ₂ antisymmetric stretch
1330–1310 (m-s)	CF ₃ attached to a benzene ring	CF ₃ antisymmetric stretch
1300–1200 (vs)	N-O in pyridine <i>N</i> -oxides	N-O stretch
1300–1175 (vs)	P=O in phosphorus oxyacids and phosphates	P=O stretch
1300–1000 (vs)	C-F in aliphatic fluoro compounds	C-F stretch
1285–1240 (vs)	Ar-O in alkyl aryl ethers	C-O stretch
1280–1250 (vs)	Si-CH ₃ in silanes	CH ₃ symmetric deformation
1280–1240 (m-s)	C-O-C in epoxides	C-O stretch
1280–1180 (s)	C-N in aromatic amines	C-N stretch
1280–1150 (vs)	C-O-C in esters, lactones	C-O-C antisymmetric stretch
1255–1240 (m)	<i>tert</i> -Butyl in hydrocarbons	Skeletal vibration; second band near 1200 cm ⁻¹
1245–1155 (vs)	SO ₃ H in sulfonic acids	S=O stretch
1240–1070 (s-vs)	C-O-C in ethers	C-O-C stretch; also in esters
1230–1100 (s)	C-C-N in amines	C-C-N bending
1225–1200 (s)	C-O-C in vinyl ethers	C-O-C antisymmetric stretch
1200–1165 (s)	SO ₂ Cl in sulfonyl chlorides	SO ₂ symmetric stretch
1200–1015 (vs)	C-OH in alcohols	C-O stretch
1170–1145 (s)	SO ₂ NH ₂ in sulfonamides	SO ₂ symmetric stretch
1170–1140 (s)	SO ₂ - in sulfones	SO ₂ symmetric stretch
1160–1100 (m)	C=S in thiocarbonyl compounds	C=S stretch
1150–1070 (vs)	C-O-C in aliphatic ethers	C-O-C antisymmetric stretch
1120–1080 (s)	C-OH in secondary or tertiary alcohols	C-O stretch
1120–1030 (s)	C-NH ₂ in primary aliphatic amines	C-N stretch
1100–1000 (vs)	Si-O-Si in siloxanes	Si-O-Si antisymmetric stretch
1080–1040 (s)	SO ₃ H in sulfonic acids	SO ₃ symmetric stretch
1065–1015 (s)	CH-OH in cyclic alcohols	C-O stretch
1060–1025 (vs)	CH ₂ -OH in primary alcohols	C-O stretch
1060–1045 (vs)	S=O in alkyl sulfoxides	S=O stretch
1055–915 (vs)	P-O-C in organophosphorus compounds	P-O-C antisymmetric stretch
1030–950 (w)	Carbon ring in cyclic compounds	Ring breathing mode

Anexo B: (Continuación)

Table 2. (continued)

Range (cm ⁻¹) and intensity ^a	Group and class	Assignment and remarks
1000–950 (s)	CH=CH ₂ in vinyl compounds	=CH out-of-plane deformation
980–960 (vs)	CH=CH– in trans disubstituted alkenes	=CH out-of-plane deformation
950–900 (vs)	CH=CH ₂ in vinyl compounds	CH ₂ out-of-plane wag
900–865 (vs)	CH ₂ =CRR' in vinylidenes	CH ₂ out-of-plane wag
890–830 (w)	Peroxides	O–O stretch
890–805 (vs)	1,2,4-Trisubstituted benzenes	CH out-of-plane deformation (two bands)
860–840 (w)	Hydroperoxides	O–OH stretch
860–760 (vs)	R–NH ₂ primary amines	NH ₂ wag; broad band
860–720 (vs)	Si–C in organosilicon compounds	Si–C stretch
850–830 (vs)	1,3,5-Trisubstituted benzenes	CH out-of-plane deformation
850–810 (vs)	Si–CH ₃ in silanes	Si–CH ₃ rocking
850–790 (m)	CH=C in trisubstituted alkenes	CH out-of-plane deformation
850–550 (m)	C–Cl in chloro compounds	C–Cl stretch
830–810 (vs)	<i>p</i> -Disubstituted benzenes	CH out-of-plane deformation
825–805 (vs)	1,2,4-Trisubstituted benzenes	CH out-of-plane deformation
820–800 (s)	Triazines	CH out-of-plane deformation
815–810 (s)	CH=CH ₂ in vinyl ethers	CH ₂ out-of-plane wag
810–790 (vs)	1,2,3,4-tetrasubstituted benzenes	CH out-of-plane deformation
800–690 (vs)	<i>m</i> -Disubstituted benzenes	CH out-of-plane deformation (two bands)
785–680 (vs)	1,2,3-Trisubstituted benzenes	CH out-of-plane deformation (two bands)
775–650 (m)	C–S in sulfonyl chlorides	C–S stretch; strong in Raman
770–690 (vs)	Monosubstituted benzenes	CH out-of-plane deformation (two bands)
760–740 (s)	<i>o</i> -Disubstituted benzenes	CH out-of-plane deformation
760–510 (s)	C–Cl alkyl chlorides	C–Cl stretch
740–720 (w-m)	–(CH ₂) _n – in hydrocarbons	CH ₂ rocking in methylene chains; intensity depends on chain length
730–665 (s)	CH=CH in cis disubstituted alkenes	CH out-of-plane deformation
720–600 (s)	Ar–OH in phenols	OH out-of-plane deformation; broad band
710–570 (m)	C–S in sulfides	C–S stretch
700–590 (s)	O–C=O in carboxylic acids	O–C=O bending
695–635 (s)	C–C–CHO in aldehydes	C–C–CHO bending
680–620 (s)	C–OH in alcohols	C–O–H bending
680–580 (s)	C=C–H in alkynes	C=C–H bending
650–600 (w)	S–C=N in thiocyanates	S–C stretch
650–600 (s)	NO ₂ in aliphatic nitro compounds	NO ₂ deformation
650–500 (s)	Ar–CF ₃ in aromatic trifluoro-methyl compounds	CF ₃ deformation (two or three bands)
650–500 (s)	C–Br in bromo compounds	C–Br stretch
645–615 (m-s)	Naphthalenes	In-plane ring deformation
645–575 (s)	O–C–O in esters	O–C–O bend
640–630 (s)	=CH ₂ in vinyl compounds	=CH ₂ twisting
635–605 (m-s)	Pyridines	In-plane ring deformation
630–570 (s)	N–C=O in amides	N–C=O bend
630–565 (s)	C–CO–C in ketones	C–CO–C bend
615–535 (s)	C=O in amides	C=O out-of-plane bend
610–565 (vs)	O ₂ in sulfonyl chlorides	SO ₂ deformation
610–545 (m-s)	SO ₂ in sulfones	SO ₂ scissoring
600–465 (s)	C–I in iodo compounds	C–I stretch
580–530 (m-s)	C–C–CN in nitriles	C–C–CN bend
580–520 (m)	NO ₂ in aromatic nitro compounds	NO ₂ deformation
580–430 (s)	Ring in cycloalkanes	Ring deformation
580–420 (m-s)	Ring in benzene derivatives	In-plane and out-of-plane ring deformations (two bands)
570–530 (vs)	SO ₂ in sulfonyl chlorides	SO ₂ rocking
565–520 (s)	C–C=O in aldehydes	C–C=O bend
565–440 (w-m)	C _n H _{2n+1} in alkyl groups	Chain deformation modes (two bands)
560–510 (s)	C–C=O in ketones	C–C=O bend

(continued overleaf)

Anexo B: (Continuación)

Table 2. (continued)

Range (cm ⁻¹) and intensity ^a	Group and class	Assignment and remarks
560–500 (s)	CO ₂ ⁻ in amino acids	CO ₂ ⁻ rocking
555–545 (s)	=CH ₂ in vinyl compounds	=CH ₂ twisting
550–465 (s)	C–C=O in carboxylic acids	C–C=O bend
545–520 (s)	Naphthalenes	In-plane ring deformation
530–470 (m-s)	NO ₂ in nitro compounds	NO ₂ rocking
520–430 (m-s)	C–O–C in ethers	C–O–C bend
510–400 (s)	C–N–C in amines	C–N–C bend
490–465 (variable)	Naphthalenes	Out-of-plane ring bending
440–420 (s)	Cl–C=O in acid chlorides	Cl–C=O in-plane deformation
405–400 (s)	S–C=N in thiocyanates	S–C=N bend
395–360 (variable)	C–S–O in sulfoxides	Symmetric C–S–O bend
385–355 (m-s)	Nitriles	C–C≡N bend
380–330 (m-s)	Secondary amides	C–C=O bend
360–305 (m-s)	Primary amides	C–C=O bend
355–330 (variable)	Alkynes	C–C≡C bend
330–230 (variable)	Halogenated aromatic compounds	In plane phenyl-halogen bend (Cl and Br)
330–175 (variable)	Halogenated aromatic compounds	Out-of-plane phenyl-halogen bend (Cl and Br)
270–220 (w)	C–CH ₃ , O–CH ₃ , N–CH ₃	Methyl torsion
265–180 (variable)	Dichloro alkenes	Two bands due to =CCl ₂ deformation and rocking
200–50 (w)	Hydrogen-bonded OH group	OH...Y stretch (Y is the hydrogen acceptor atom)
185–160 (variable)	Aliphatic halogeno acetylenes	C≡C–X bend (X = Cl, Br, I)

^as, strong; m, medium; w, weak; v, very; br, broad.

Anexo C: Tabla 3. Región de espectro IR para análisis preliminar (Spectra – Structure Correlations in the Mid- and Far-infrared).

Table 3. Regions of the IR spectrum for preliminary analysis.

Region (cm^{-1})	Group	Possible compounds present (or absent)
3700–3100	–OH	Alcohols, aldehydes, carboxylic acids
	–NH	Amides, amines
	=C–H	Alkynes
3100–3000	=CH	Aromatic compounds
	=CH ₂ or –CH=CH–	Alkenes or unsaturated rings
3000–2800	–CH, –CH ₂ , or –CH ₃	Aliphatic groups
2800–2600	–CHO	Aldehydes (Fermi doublet)
2700–2400	–POH	Phosphorus compounds
	–SH	Mercaptans and thiols
	–PH	Phosphines
2400–2000	–C≡N	Nitriles
	–N=N=N	Azides
	–C≡C–	Alkynes ^a
1870–1650	C=O	Acid halides, aldehydes, amides, amino acids, anhydrides, carboxylic acids, esters, ketones, lactams, quinones
1650–1550	C=C, C=N, NH	Unsaturated aliphatics, ^a aromatics, unsaturated heterocycles, amides, amines, amino acids
1550–1300	NO ₂	Nitro compounds
	CH ₃ and CH ₂	Alkanes, alkenes, etc.
1300–1000	C–O–C and C–OH	Ethers, alcohols, sugars
	S=O, P=O, C–F	Sulfur, phosphorus, and fluorine compounds
1100–800	Si–O and P–O	Organosilicon and phosphorus compounds
1000–650	=C–H	Alkenes and aromatic compounds
	–NH	Aliphatic amines
800–400	C–halogen	Halogen compounds
	Aromatic rings	Aromatic compounds

^aBand may be absent owing to symmetry.

Anexo D: Características de bandas de adsorción amplias (Spectra – Structure Correlations in the Mid- and Far-infrared).

Table 4. Characteristic broad absorption bands.

Range or band center (cm ⁻¹) and intensity ^a	Possible compounds	Assignment and remarks
3600–3200 (vs)	Alcohols, phenols, oximes	OH stretch (hydrogen-bonded)
3400–3000 (vs)	Primary amides	NH ₂ stretch; usually a doublet
3400–2400 (vs)	Carboxylic acids and other compounds with –OH groups	H-bonded OH stretch of dimers and polymers
3200–2400 (vs)	Amino acids (zwitterion), amine hydrohalides	NH ₃ ⁺ stretching; a very broad asymmetric band
3000–2800 (vs)	Hydrocarbons, all compounds containing CH ₃ and CH ₂ groups	CH stretch; bands due to Nujol obscure this region when spectra are obtained from Nujol mulls
1700–1250 (vs)	Amino acids	C=O stretch; a broad region of absorption with much structure
1650–1500 (vs)	Salts of carboxylic acids	–COO [–] antisymmetric stretch
ca 1250 (vs)	Perfluoro compounds	CF stretches; may cover the whole region from 1400–1100 cm ⁻¹ with several bands
ca 1200 (vs)	Esters	C–O–C stretch; ester linkage (not always broad) with much structure
ca 1200 (vs)	Phenols	C–OH stretch
ca 1150 (vs)	Sulfonic acids	S=O stretch; with structure
1150–950 (vs)	Sugars	Very broad band with structure
ca 1100 (vs)	Ethers	C–O–C stretch
1100–1000 (s)	Alcohols	C–OH stretch
ca 1050 (vs)	Anhydrides	Not always reliable
1050–950 (vs)	Phosphites and phosphates	P=O stretch; often two bands
ca 920 (ms)	Carboxylic acids	H-bonded C–OH deformation
ca 830 (vs)	Primary aliphatic amines	May cover the region 1000–700 cm ⁻¹
ca 730 (s)	Secondary aliphatic amines	May cover the region 850–650 cm ⁻¹
ca 650 (s)	Amides	May cover the region 750–550 cm ⁻¹
800–500 (w)	Alcohols	A weak, broad band

^as, strong; m, medium; w, weak; v, very.

Anexo E: Frecuencias de extensión del grupo carbonilo, para compuestos que tienen el grupo carbonilo (Spectra – Structure Correlations in the Mid- and Far-infrared).

Table 9. Carbonyl stretching frequencies for compounds having one carbonyl group.

Range (cm ⁻¹) and intensity ^a	Classes of compounds	Remarks
1840–1820 (vs)	β-Lactones	Four-membered ring
1810–1790 (vs)	Acid chlorides	Saturated aliphatic compounds
1800–1750 (vs)	Aromatic and unsaturated esters	The C=C stretch is longer than normal
1800–1740 (s)	Carboxylic acid monomer	Only observed in dilute solution
1790–1740 (vs)	γ-Lactones	Five-membered ring
1790–1760 (vs)	Aromatic or unsaturated acid chlorides	Second weaker band near 1740 cm ⁻¹ due to Fermi resonance (see text)
1780–1700 (s)	Lactams	Position of band depends on ring size
1770–1745 (vs)	α-Halo esters	Higher frequency due to electronegative halogen
1750–1740 (vs)	Cyclopentanones	Unconjugated structure
1750–1730 (vs)	Esters and δ-lactones	Aliphatic compounds
1750–1700 (s)	Urethanes	R–O–(C=O)–NHR compounds
1745–1730 (vs)	α-Halo ketones	Noncyclic compounds
1740–1720 (vs)	Aldehydes	Aliphatic compounds
1740–1720 (vs)	α-Halo carboxylic acids	20 cm ⁻¹ higher frequency if halogen is fluorine
1730–1705 (vs)	Aryl and α, β-unsaturated aliphatic esters	Conjugated carbonyl group
1730–1700 (vs)	Ketones	Aliphatic and large ring alicyclic ketones
1720–1680 (vs)	Aromatic aldehydes	Also α, β-unsaturated aliphatic aldehydes
1720–1680 (vs)	Carboxylic acid dimer	Broader band
1710–1640 (vs)	Thiol esters	Lower than in normal esters
1700–1680 (vs)	Aromatic ketones	Position affected by substituents on ring
1700–1680 (vs)	Aromatic carboxylic acids	Dimer band
1700–1670 (s)	Primary and secondary amides	Observed in dilute solution
1700–1650 (vs)	Conjugated ketones	Check C=C stretch region
1690–1660 (vs)	Quinones	Position affected by substituents on ring
1680–1630 (vs)	Amides (solid state)	Note second peak due to NH deformation near 1625 cm ⁻¹
1670–1660 (s)	Diaryl ketones	Position affected by substituents on ring
1670–1640 (s)	Ureas	Second peak due to NH deformation near 1590 cm ⁻¹
1670–1630 (vs)	Aromatic ketones with ortho –OH or –NH ₂ group	C=O frequency has been lowered by chelation with the ortho –OH or –NH ₂ group

^as, strong; m, medium; v, very.

Anexo F: Extensión de frecuencias para compuestos que contienen 2 interacciones del grupo carbonilo (Spectra – Structure Correlations in the Mid- and Far-infrared).

Table 10. Carbonyl stretching frequencies for compounds having two interacting carbonyl groups.

Range (cm ⁻¹) and intensity ^a	Classes of compounds	Remarks
1870–1840 (m-s) and 1800–1770 (vs)	Cyclic anhydrides	Two bands, low-frequency band is stronger
1825–1815 (vs) and 1755–1745 (s)	Non-cyclic anhydrides	Two bands, high-frequency band is stronger
1780–1760 (m) and 1720–1700 (vs)	Imides	Two bands, low frequency band is broad; high frequency band may be obscured
1760–1740 (vs)	α -Keto esters	Usually only one band
1740–1730 (vs)	β -Keto esters (keto form)	May be a doublet due to two C=O groups
1660–1640 (vs)	β -Keto esters (enol form)	May be a doublet due to a C=O and a C=C group
1710–1690 (vs) and 1640–1540 (vs)	Diketones	Two bands, high-frequency band due to keto form; low-frequency band due to enol form
1690–1660 (vs)	Quinones	Frequency depends on substituents
1650–1550 (vs) and 1440–1350 (s)	Carboxylic acid salts	Two broad bands due to antisymmetric and symmetric –COO ⁻ stretches

^as, strong; m, medium; v, very.

Anexo G: Vibración de grupos C-O-C y C-O-H (Spectra – Structure Correlations in the Mid- and Far-infrared).

Table II. C–O–C and C–O–H group vibrations.

Range (cm ⁻¹) and intensity ^a	Group or class	Assignment and remarks
1440–1400 (m)	Aliphatic carboxylic acids	C–O–H deformation; may be obscured by CH ₃ and CH ₂ deformation bands
1430–1280 (m)	Alcohols	C–O–H deformation; broad band
1390–1310 (m-s)	Phenols	C–O–H deformation
1340–1160 (vs)	Phenols	C–O stretch; broad band with structure
1310–1250 (vs)	Aromatic esters	C–O–C antisymmetric stretch
1300–1200 (s)	Aromatic carboxylic acids	C–O stretch
1300–1100 (vs)	Aliphatic esters	C–O–C antisymmetric stretch
1160–1000 (s)	Aliphatic esters	C–O–C symmetric stretch
1280–1220 (vs)	Alkyl aryl ethers	Aryl C–O stretch; a second band near 1030 cm ⁻¹
1270–1200 (s)	Vinyl ethers	C–O–C stretch; a second band near 1050 cm ⁻¹
1265–1245 (vs)	Acetate esters	C–O–C antisymmetric stretch
1250–900 (s)	Cyclic ethers	C–O–C stretch, position varies with compound
1230–1000 (s)	Alcohols	C–O stretch; see below for more specific frequency ranges
1200–1180 (vs)	Formate and propionate esters	C–O–C stretch
1180–1150 (m)	Alkyl-substituted phenols	C–O stretch
1150–1050 (vs)	Aliphatic ethers	C–O–C stretch; usually centered near 1100 cm ⁻¹
1150–1130 (s)	Tertiary alcohols	C–O stretch; lowered by chain branching or adjacent unsaturated groups
1110–1090 (s)	Secondary alcohols	C–O stretch; lowered 10–20 cm ⁻¹ by chain branching
1060–1040 (s-vs)	Primary alcohols	C–O stretch; often fairly broad
1060–1020 (s)	Saturated cyclic alcohols	C–O stretch; not cyclopropanol or cyclobutanol
1050–1000 (s)	Alkyl aryl ethers	Alkyl C–O stretch
960–900 (m-s)	Carboxylic acids	C–O–H deformation of dimer

^as, strong; m, medium; v, very.

Anexo H: Detalles de frecuencias IR de algunos grupos que contienen nitrógeno (Spectra – Structure Correlations in the Mid- and Far-infrared).

Table 12. Details of IR frequencies of some nitrogen-containing groups.

Group and class	Range (cm ⁻¹) and intensity ^a	Assignment and remarks
<i>The -NH₂ group</i>		
Primary amides (solid state)	3360–3340 (vs)	NH ₂ antisymmetric stretch
	3190–3170 (vs)	NH ₂ symmetric stretch
	1680–1660 (vs)	C=O stretch; (amide I band)
	1650–1620 (m)	NH ₂ deformation; (amide II band)
	3450–3250 (m)	NH ₂ stretching; broad, with structure
Primary amines	1650–1590 (s)	NH ₂ deformation
	850–750 (s)	NH ₂ wagging; broad band
<i>The -NH- Group</i>		
Secondary amides	3300–3250 (m)	NH stretch; solid state
	3100–3060 (w)	Overtone band
	1680–1640 (vs)	C=O stretch; (amide I band)
	1560–1530 (vs)	Coupled NH deformation and C–N stretch; (amide II band)
	750–650 (s)	NH wag, broad band
Secondary amines	3500–3300 (m)	NH stretch
	750–650 (s, br)	NH wag
<i>The C≡N group</i>		
Saturated aliphatic nitriles	2260–2240 (w)	C≡N stretch
Aromatic nitriles	2240–2220 (variable)	C≡N stretch; stronger than in saturated aliphatic nitriles
Isonitriles (alkyl)	2180–2110 (w-m)	–N≡C stretch
Isonitriles (aryl)	2130–2110 (w-m)	–N≡C stretch
<i>The C=N group</i>		
Oximes	1690–1620 (w-m)	C=NOH stretch
Pyridines	1615–1565 (s)	Two bands, due to C=C and C=N stretching in ring
<i>The C–N group (amines and amides)</i>		
Primary aliphatic	1140–1070 (m)	C–C–N antisymmetric stretch
Secondary aliphatic	1190–1130 (m-s)	C–N–C antisymmetric stretch
Primary aromatic	1330–1260 (s)	Phenyl-N stretch
Secondary aromatic	1340–1250 (s)	Phenyl-N stretch
<i>The NO₂ group</i>		
Aliphatic nitro compounds	1560–1530 (vs)	NO ₂ antisymmetric stretch
	1390–1370 (m-s)	NO ₂ symmetric stretch
Aromatic nitro compounds	1540–1500 (vs)	NO ₂ antisymmetric stretch
	1370–1330 (s-vs)	NO ₂ symmetric stretch
Nitrates R–O–NO ₂	1660–1620 (vs)	NO ₂ antisymmetric stretch
	1300–1270 (s)	NO ₂ symmetric stretch
	710–690 (s)	NO ₂ deformation
<i>The NO groups (N=O, N–O)</i>		
Nitrites R–O–NO	1680–1650 (vs)	N=O stretch
Oximes	965–930 (s)	N–O stretch
Nitrates R–O–NO ₂	870–840 (s)	N–O stretch
Aromatic N-oxides	1300–1200 (vs)	N–O stretch
Aliphatic N-oxides	970–950 (vs)	N–O stretch
<i>The N=N and N≡N groups</i>		
Azides	2120–2160 (variable)	N≡N stretch
Azo compounds	1450–1400 (vw)	N=N stretch

^as, strong; m, medium; w, weak; v, very.

Anexo I: Investigación, extracción de celulosa y obtención de nanocelulosa a partir de fibras de sisal – caracterización.



**Asociación
Argentina de
Materiales**



2^o Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales – Posadas – Misiones, 16 - 17 Octubre 2008.

EXTRACCIÓN DE CELULOSA Y OBTENCIÓN DE NANOCELULOSA A PARTIR DE FIBRA SISAL - CARACTERIZACIÓN

J. Morán ⁽¹⁾

Directora: Analía Vazquez⁽¹⁾

Codirectora: Viviana Paola Cyras⁽¹⁾

⁽¹⁾ División Polímeros – INTEMA - Universidad Nacional de Mar del Plata
Av. Juan B. Justo 4302 – Mar del Plata, Argentina
Email: jmoran@fi.mdp.edu.ar -

TÓPICO: MATERIALES NANOESTRUCTURADOS

RESUMEN

Se realizó un estudio sobre la extracción de celulosa a partir de fibra sisal, comparando dos procedimientos diferentes, los cuales se basaron en tratamientos químicos usuales tales como hidrólisis ácida, cloración, extracción alcalina y decoloración. Los productos obtenidos fueron caracterizados por medio de Análisis Termogravimétrico (TGA), Espectroscopia Infrarroja (FTIR), Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Ambos procedimientos de extracción permitieron obtener celulosa purificada. Se analizaron las ventajas y desventajas de ambos procedimientos. Finalmente, se obtuvo nanocelulosa mediante la hidrólisis ácida de la celulosa. La nanocelulosa obtenida fue caracterizada por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

Se encontró que uno de los procedimientos permitió obtener celulosa más pura y con una menor distribución de tamaños, sin embargo el otro procedimiento resultó menos contaminante aunque involucra mayor cantidad de etapas.

Palabras claves: Celulosa, Extracción, Nanocelulosa, Fibras Naturales, Sisal.

INTRODUCCIÓN

La celulosa es el principal componente de la mayoría de las fibras naturales, tales como algodón, lino, cáñamo, yute, sisal. Este polímero natural representa cerca de un tercio de los tejidos vegetales y puede regenerarse mediante fotosíntesis. Anualmente, se producen en todo el mundo aproximadamente 1000 toneladas de celulosa por medios naturales [1].

La composición química de las fibras naturales varía en función del tipo y origen de la fibra. Contienen principalmente distintas proporciones de celulosa, hemicelulosa, pectina y lignina. Usualmente, la composición está dada por un 60 – 80 % de celulosa y hemicelulosa, un 5 – 20 % de lignina, hasta un 5 % de pectina y agua. Además, las fibras contienen bajos porcentajes de cera. [2].

En relación a la microestructura, las fibras naturales están formadas por microfibrillas de celulosa embebidas en una matriz de lignina (amorfa) y hemicelulosa (semicristalina). A su vez, las microfibrillas de celulosa se encuentran fuertemente unidas entre sí por puentes de hidrógeno, por lignina y la presencia de pectina. Estas microfibrillas de celulosa están formadas por regiones de celulosa amorfa y cristalina [3; 4]. Ellas son las principales responsables de las propiedades mecánicas de las fibras naturales. Los dominios cristalinos de las microfibrillas de celulosa tienen

Anexo I: (Continuación).

J. Morán

excelentes propiedades mecánicas, con un módulo elástico del orden de 150 GPa, mayor que el módulo elástico de las fibras de vidrio 85 GPa y de aramida (65 GPa) [5].

Hay un gran número de usos potenciales para la celulosa microcristalina en diferentes industrias. Ello ha despertado un gran interés entre diversos grupos de investigación. En este aspecto, la producción de celulosa a partir de fibras naturales se ha vuelto realmente significativa. Usualmente esto se consigue por medio de tratamientos químicos de diversos tipos que involucran álcalis y/o bisulfitos para separar la lignina y extraer la hemicelulosa. Cada método tiene sus ventajas y desventajas respecto de la cantidad, pureza y propiedades de la celulosa obtenida.

En este trabajo se extrajo celulosa de las fibras de sisal, un cultivo muy abundante en América Latina. La fibra sisal está compuesta por celulosa (50-74%), lignina (8-11%), hemicelulosa (10-14%), pectina (1%) y ceras (2%) [1; 6; 7].

El objetivo de este trabajo fue obtener celulosa a partir de fibra sisal mediante dos procedimientos diferentes y realizar la caracterización de los productos obtenidos en cada uno de ellos. La celulosa obtenida en cada uno de los procedimientos anteriores fue transformada en nanocelulosa para su futura utilización como refuerzo de matrices biodegradables.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Materiales

Se utilizó fibra sisal de Brascorda (Brasil). Asimismo se utilizó celulosa microcristalina (Sigma Aldrich, USA) y lignina alcalina (Granit S.A., Suecia) como referencia.

Extracción de celulosa

Se obtuvo celulosa a partir de dos procedimientos diferentes. El primero de ellos fue adaptado de los trabajos de Sun y col [8; 9], siendo éste un procedimiento 100 % libre de cloro. El segundo procedimiento se basa en la utilización de cloro como agente de blanqueado, un tipo de tratamiento comúnmente utilizado en la industria papelera [10; 11].

Procedimiento I:

- Preacondicionamiento de las fibras (lavado, corte, remoción de ceras).
- Tratamiento alcalino con solución de NaOH (0.1 M - 45 °C - 3 h).
- Tratamientos sucesivos con H₂O₂ (0.5 %, 1 %, 2 %, 3 % v/v - 45 °C - 15 h - pH=11,5)
- Tratamiento alcalino con solución NaOH 10 % p/v - Na₂B₄O₇ 1 % p/v (28 °C - 15 h).
- Tratamiento ácido con solución de CH₃(COOH) 80 % v/v + HNO₃ 70% v/v (Relación 10:1 - 120 °C - 15 min.).

Procedimiento II:

- Preacondicionamiento de las fibras (lavado, corte, remoción de ceras).
- Tratamiento con solución de NaClO₂ (0.7 % p/v - 2 h - pH=4)
- Tratamiento con solución de NaHSO₄ (5 % p/v)
- Tratamiento con solución de NOH (17.5 p/v. %)

Obtención de nanocelulosa

Se obtuvo nanocelulosa mediante hidrólisis ácida de la celulosa obtenida en cada uno de los procedimientos anteriores (Procedimientos I y II). La hidrólisis ácida se llevó a cabo utilizando una solución de 60 % p/p de ácido sulfúrico (H₂SO₄) a 45 °C, con agitación continua durante 30 minutos.

Métodos de caracterización

- TGA: La celulosa obtenida fue caracterizada mediante análisis termogravimétrico (Shimadzu TGA-DTG 50) desde 25 °C hasta 700 °C a 10 °C/min bajo atmósfera de nitrógeno para prevenir reacciones termo-oxidativas.
- FTIR: Se realizaron ensayos de espectroscopía infrarroja (FTIR Genesis II). Se empleó el método DRIFT, realizando 64 escaneos desde 4000 cm⁻¹ hasta 600 cm⁻¹.

Anexo I: (Continuación).

J. Morán

- XRD: Se realizaron análisis de difracción de rayos X (Philips PW1710) de muestras de celulosa en polvo. Se analizaron ángulos (2θ) desde 5° hasta 40° a una velocidad de $1^\circ/\text{min}$.
- SEM: Se analizó tanto la fibra sisal como las microfibrillas de celulosa mediante microscopía electrónica de barrido (JEOL JSM-6100).
- AFM: Se utilizó un microscopio de fuerza atómica (nanoscope III – multimodo) para caracterizar las nanofibras de celulosa. Las imágenes fueron adquiridas en modo contacto.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

TGA

La celulosa, la hemicelulosa y la lignina poseen temperaturas de descomposición diferentes, conforme a sus diferentes estructuras químicas. El análisis termogravimétrico permitió estudiar la descomposición de las celulosas obtenidas (Procedimientos I y II). A modo de referencia, se utilizó celulosa y lignina disponible comercialmente. En la Figura 1a se muestra la masa residual en función de la temperatura. En todos los casos se encontró una pequeña pérdida de masa en el rango de $25\text{-}150^\circ\text{C}$, correspondiente a la evaporación de humedad presente en los materiales así como a la descomposición de compuestos de bajo peso molecular remanentes de los procedimientos de extracción.

La descomposición de la fibra sisal original mostró varios picos de descomposición, los cuales indican la presencia de diversos componentes. La descomposición térmica de la celulosa se produce entre los 315°C y los 400°C . La mayor pérdida de masa se produce alrededor de los 335°C . La hemicelulosa se descompone entre los 220°C y los 315°C , con la mayor pérdida de masa alrededor de los 268°C . La descomposición de la lignina se produce desde los 200°C y continúa hasta los 700°C [12].

La descomposición de las celulosas obtenidas mediante los procedimientos I y II comenzó aproximadamente a 255°C . En ambos casos, los residuos sólidos a 700°C fueron de entre 15 y 18% . Por el contrario, la celulosa comercial presentó una abrupta pérdida de masa a 305°C , con menos de 1.6% de residuos sólidos presentes a temperaturas mayores a 700°C .

El pico de degradación térmica de la lignina comenzó a 200°C y se extendió a todo el rango estudiado. Los residuos sólidos presentes a 700°C fueron de cerca del 35% .

Las curvas de DTGA permiten identificar las temperaturas a las cuales tienen lugar las mayores velocidades de pérdida de masa. Durante la descomposición de la fibra sisal original, apareció un pequeño pico a 296°C , cercano al pico principal (348°C). Este pico ha sido atribuido por diversos autores a la descomposición de la hemicelulosa [13]. Las celulosas obtenidas mediante los Procedimientos I y II también mostraron un pequeño hombro a la izquierda del pico principal (348°C). Podría deberse a una amplia distribución de peso molecular de la celulosa o a un contenido de hemicelulosa remanente. En el caso de la celulosa comercial, se observó únicamente un pico agudo a 348°C .

Respecto de la descomposición de la lignina, se observó que la velocidad de pérdida de masa fue menor que la de los otros componentes, aunque se produjo en el mismo rango de temperaturas.

La descomposición de las celulosas obtenidas mediante los procedimientos I y II comenzó a temperaturas menores que la descomposición de la celulosa comercial. Junto con ello, mostraron mayor cantidad de residuos sólidos. Esto indicaría la presencia de pequeñas cantidades de hemicelulosa o lignina remanentes. A pesar de ello, las diferencias existentes en la temperatura de inicio de la descomposición podrían deberse a un mayor grado de ordenamiento de la celulosa comercial, en comparación con las celulosas obtenidas en este trabajo (distribución de tamaños, peso molecular, etc.). Además, las diferencias en la masa residual serían producto de los procedimientos de extracción empleados, los cuales podrían inducir la formación de mayor cantidad de residuos carbonosos [9].

Anexo I: (Continuación).

J. Morán

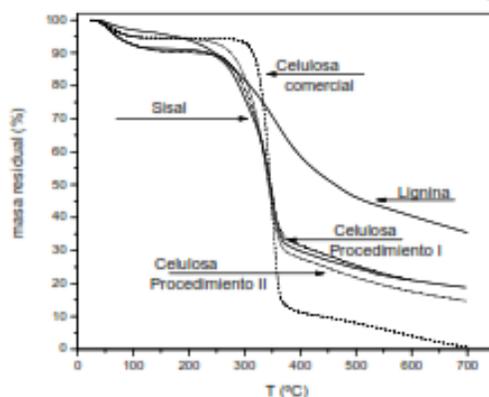


Figura 1.a – TGA de las fibras, celulosa y referencias

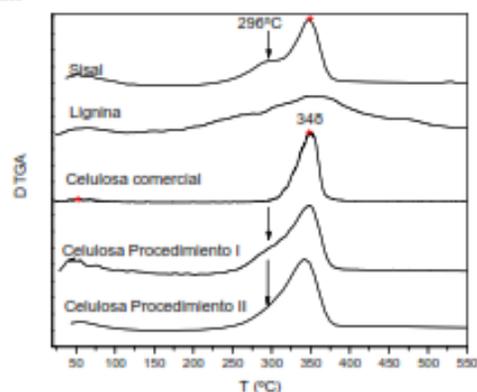


Figura 1.b – DTGA de las fibras, celulosa y referencias

FTIR

El análisis mediante FTIR permite caracterizar la estructura química mediante la identificación de los grupos funcionales presentes en cada muestra analizada. La celulosa, la hemicelulosa y la lignina están compuestas principalmente por alcanos, ésteres, cetonas, alcoholes y anillos aromáticos con diferentes grupos funcionales [12 – 15].

Todas las muestras presentaron dos regiones principales de absorción (Figura 2). La primera de ellas, presente a bajas longitudes de onda, en el rango de 700 cm^{-1} a 1800 cm^{-1} . La segunda de ellas en el rango de 2700 cm^{-1} – 3500 cm^{-1} . Pudieron identificarse picos de absorción específicos de cada componente.

La lignina presentó picos característicos en el rango 1500 cm^{-1} – 1600 cm^{-1} correspondientes a la vibración de la estructura de anillos aromáticos. Al mismo tiempo, debido a la presencia de grupos funcionales tales como $-\text{O}-\text{CH}_3$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ y $\text{C}=\text{C}$, se observó absorbancia en la región comprendida entre 1830 cm^{-1} y 1730 cm^{-1} [16].

Tanto la celulosa comercial como la celulosa obtenida mediante el Procedimiento II presentaron una banda de absorción a 1652 cm^{-1} , mientras que la celulosa obtenida empleando el Procedimiento I, presentó un pico a 1728 cm^{-1} . Esto podría deberse a la presencia de grupos ésteres producto de la acetilación [8; 13; 17]. Considerando que el Procedimiento I utiliza ácido acético en una de sus etapas más importantes, es posible que la celulosa obtenida empleando este procedimiento esté levemente acetilada. Del mismo modo, dicho pico (1728 cm^{-1}) podría deberse a la presencia de pequeñas cantidades de hemicelulosa, la cual contiene mayor cantidad de grupos $\text{C}=\text{O}$. Finalmente, la presencia del pico a 1728 cm^{-1} podría deberse a la oxidación de la celulosa (presentó un color más amarillento). Asimismo, la banda de absorción a 1620 cm^{-1} corresponde a los grupos carbonilo.

Lojewska et al observaron bandas de absorción a 1640 cm^{-1} correspondientes a la flexión de los grupos OH pertenecientes al agua adsorbida, a pesar de haber llevado a cabo un cuidadoso proceso de secado [18]. Baird et al demostraron, mediante un modelo computacional, la existencia de agua adsorbida en las moléculas de celulosa debido a una fuerte interacción celulosa-agua [19].

Del análisis de los espectros resulta evidente que no había restos de lignina en las celulosas obtenidas. Esto se deduce de la ausencia de las bandas de absorción relacionadas con la vibración de anillos aromáticos ($1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$).

XRD

Se analizaron los espectros de Difracción de Rayos X sobre muestras de celulosa (Procedimientos I, II y comercial). Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3. Se observó que las celulosas obtenidas eran de tipo I, sin presencia de celulosa de tipo II. Esto se deduce a partir de la ausencia de un desdoblamiento del pico principal (27°) [20; 21].

Anexo I: (Continuación).

J. Morán

Se determinó el índice de cristalinidad (IC) utilizando la siguiente ecuación [22]: $I_c = \frac{I_{002}}{I_{002} + I_{am}} \times 100$, donde I_{002} corresponde a la intensidad del pico $2\theta=26^\circ$ (material cristalino) e I_{am} corresponde a la intensidad del pico $2\theta=18^\circ$ (material amorfo), encontrando que la cristalinidad resultó similar para las tres celulosas estudiadas ($I_c=75 \pm 1$).

SEM y AFM

Se realizó microscopía SEM de los productos obtenidos en cada una de las etapas intermedias de los Procedimientos I y II. Pudo observarse la reducción de tamaño de las fibras así como parte de su estructura durante diversas etapas de los tratamientos (Figura 4 a y b). Finalmente, se realizó microscopía AFM de la nanocelulosa (Figura 4.c).

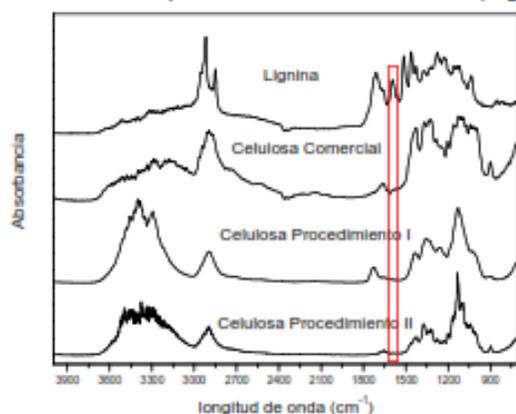


Figura 2 – FTIR de la celulosa y la lignina

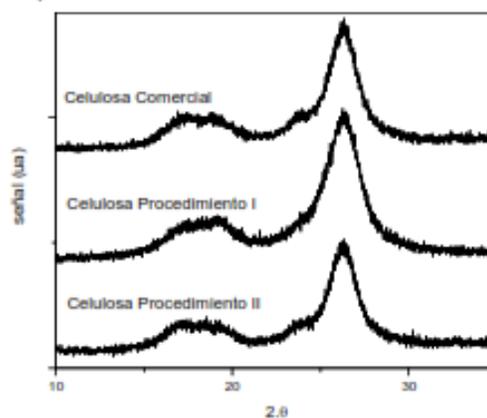


Figura 3 – XRD de la celulosa

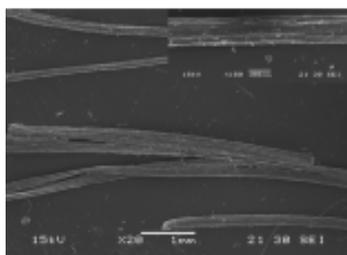


Fig 4.a- SEM 20X – Fibra Sisal

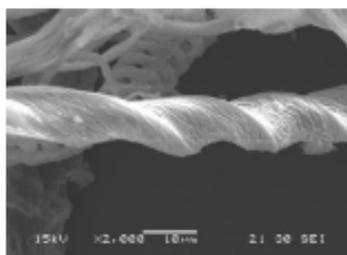


Fig 4.b – SEM 2000X – Microcelulosa

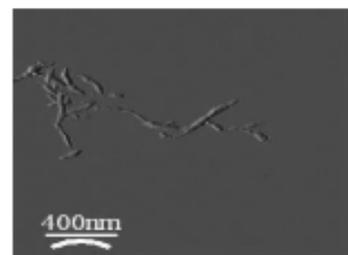


Fig 4.c – AFM Nanocelulosa

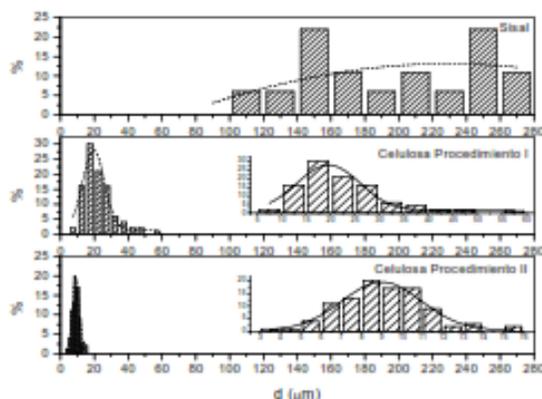


Figura 5.a – Distribución de tamaños antes y después de la extracción

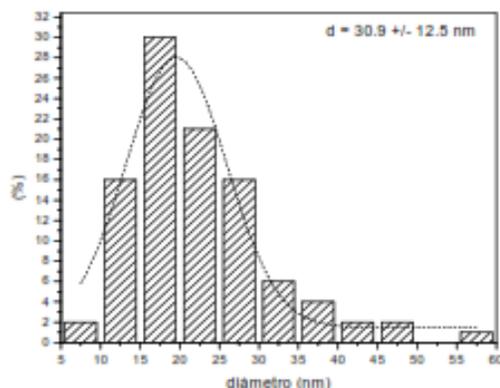


Figura 5.b – Distribución de tamaños de Nanocelulosa

Anexo I: (Continuación).

J. Morán

En la Figura 5.a se comparan las distribuciones de tamaño (diámetro) de las fibras originales y de las obtenidas al completar los Procedimientos de extracción. En la Figura 5.b se muestra la distribución de tamaños de las fibras de nanocelulosa obtenidas.

CONCLUSIONES

Se pudo obtener celulosa microcristalina mediante dos procedimientos diferentes, y a partir de ésta, se consiguió obtener nanocelulosa. La microcelulosa obtenida fue caracterizada por medio de TGA, FTIR, XRD, SEM y AFM.

Mediante análisis termogravimétrico se observó una disminución del contenido de lignina. El análisis de espectroscopia infrarroja permitió confirmar la remoción de lignina y hemicelulosa. La eliminación de hemicelulosa fue parcial en el caso del Procedimiento I y completa en el caso del Procedimiento II.

Los patrones de difracción de rayos X permitieron confirmar que el tipo de celulosa presente era de tipo I y que la cristalinidad de la celulosa obtenida era similar a la de la comercial.

Al comparar ambos procedimientos, se observaron diferencias importantes en términos de productividad, impacto ambiental, facilidad de identificación de productos intermedios, calidad y distribución de tamaño de las fibras obtenidas, entre otros. El Procedimiento I involucra un mayor número de pasos y requiere más tiempo para completarse que el Procedimiento II. A pesar de ello, es un método menos contaminante para el medio ambiente por el hecho de no emplear cloro en ninguna etapa. En consecuencia, el mayor costo de producción (tiempo) se ve compensado por un menor impacto ambiental. Las fibras obtenidas mediante el Procedimiento II mostraron una distribución de tamaños más estrecha, así como una menor cantidad de defectos superficiales.

REFERENCIAS

1. Goodger EM. Hydrocarbon fuels, production, properties and performance of liquids and gases. London: Macmillan, 1976:120
2. Bledzki A-K-, Gassan J. Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science*. 1999;24:54
3. Vignon MR, Heux L, Malainine ME, Mahrouz M. Arabinan-cellulose composite in *Opuntia ficus-indica* prickly pear spines. *Carbohydrate Research*. 2004;339:8
4. Rong MZ, Zhang MQ, Lui Y et al. The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites. *Composites Science and Technology*. 2001;61:10
5. Samir M, Alloin F, Paillet M, Dufresne A. Tangling effect in fibrillated cellulose reinforced nanocomposites. *Macromolecules*. 2004;37:3
6. S Hon DN, ed. Chemical modification of lignocellulosic materials. New York, 1996
7. Rowell RM, Young RA, Rowell JK, eds. Paper and Composites from Agro-Based Resources. Boca Raton, Florida: Lewis Publishers, 1996
8. Sun RC, Sun XF. Fractional and structural characterization of hemicelluloses isolated by alkali and alkaline peroxide from barley straw. *Carbohydrate Polymers*. 2001;49:8
9. Sun XF, Sun RC, Su Y, Sun JX. Comparative study of crude and purified cellulose from wheat straw. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2004;52:8
10. Chattopadhyay H, Sarkar PB. A new method for the estimation of cellulose. *Proc. Nat Inst Sci India*. 1946; 9
11. Sarkar PB, Mazumda AK, Pal KB. The hemicelluloses of jute fibre. *J Tex Inst*. 1948; 39 (T44):44-58
12. Yang H, Yan R, Chen H et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*. 2007; in press
13. Alvarez VA, Vazquez A. Influence of fiber chemical modification procedure on the mechanical properties and water absorption of MaterBi/Sisal fiber composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2006;37:8
14. Oh SY, Yoo DI, Shin Y, Seo G. FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide. *Carbohydrate Research*. 2005;340:11
15. Nelson ML, O'Connor RT. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part II: A new infrared ratio for estimation of crystallinity in celluloses I and II. *Journal of applied polymer science*. 1964;8:16
16. Reddy N, Yang Y. Structure and properties of high quality natural cellulose fiber from cornstalks. *Polymer*. 2005; 46(15):5494-5500
17. Cyrus VP, Vallo C, Kenny JM, Vazquez A. Effect of the Chemical Treatment on the Mechanical Properties of the PCL/starch and Sisal Fiber Composites. *Journal of Composite Materials*. 2004;38:1
18. Lojewski J, Miskowicz P, Lojewski T, Pronieniewicz LM. Cellulose oxidative and hydrolytic degradation: In situ FTIR approach. *Polymer Degradation and Stability*. 2005;88:8
19. Baird MS, Hamlin JD, O'Sullivan, Whiting A. An insight into the mechanism of the cellulose dyeing process: molecular modelling and simulations of cellulose and its interactions with water, urea, aromatic azo-dyes and aryl ammonium compounds. *Dyes and Pigments* Volume 76, Issue 2, , 2008, Pages 406-416.
20. Bhatnagar A, Sain M. Processing of cellulose nanofiber-reinforced composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2005;24:10
21. Deraman M, Zakaria S, Murshidi JA. Estimation of crystallinity and crystallite size of cellulose in benzylated fibres of oil palm empty fruit bunches by X-Ray Diffraction. *Journal of applied physics*. 2001;40:4
22. Mwaikambo LY, Ansell MP. Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002;84:12

Anexo J: Extracción de celulosa proceso KRAFT.

LAVADO Y SECADO



ACONDICIONAMIENTO



EXTRACCIÓN DE ACEITES ESENCIALES



COCCIÓN CON NaOH Y Na_2S



FILTRADO Y LAVADO



Secado y Blanqueo

