



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



MAESTRÍA EN CIENCIAS Y TECNOLOGÍA DE LA MADERA
FACULTAD DE INGENIERÍA EN TECNOLOGÍA DE LA MADERA

**OBTENCIÓN DE FIBRAS DE CELULOSA-PVA REFORZADAS
CON RESIDUOS DEL CAFÉ MEDIANTE ELECTROHILADO**

Tesis para obtener el grado de:

Maestría en Ciencias y Tecnología de la Madera

PRESENTADO POR:

Ing. Héctor Miranda Pacindo

Directora de tesis:

Dra. Nelly Flores Ramírez

Co-Director de tesis:

Dr. Salomón Ramiro Vásquez García

Morelia Michoacán. Octubre 2021

ÍNDICE

Tabla de contenido	
Índice de Figuras	5
Índice de tablas	7
RESUMEN	8
ABSTRACT	9
CAPITULO 1	10
1.1 INTRODUCCIÓN	10
1.2 JUSTIFICACIÓN	13
1.3 HIPÓTESIS	14
1.4 OBJETIVOS	14
1.4.1 Objetivo general	14
1.4.2 Objetivos particulares	14
CAPITULO II	15
2 MARCO TEÓRICO	15
2.1 Antecedentes	15
2.2 CONCEPTOS FUNDAMENTALES	16
2.2.1 Electrohilado	16
2.2.1.1 Funcionamiento del electrohilado	19
2.2.1.2 Fundamento del electrohilado	20
2.2.1.3 Parámetros del electrohilado	21
2.2.1.4 Aplicaciones de las fibras obtenidas por electrohilado.	21
2.2.2 El café y sus propiedades	22
2.2.2.1 Descripción del café	22
2.2.3 Aspectos generales de los polímeros	26
2.2.4 Clasificación de los polímeros según su origen	27
2.2.5 Celulosa	27
2.2.5.1 Estructura molecular	28
2.2.5.2 Usos de la celulosa	30
2.2.5.3 Solubilidad de la celulosa	30

2.2.5.4 Celulosa electrohilada	31
2.2.5.5 Obtención de celulosa electrohilada con solventes acuosos.	32
2.2.6 Alcohol polivinílico (PVA)	32
2.3 Métodos de caracterización	34
2.3.1 Polvo de café	34
2.3.1.1 Numero kappa	34
2.3.1.2 Fluorescencia de rayos X (FRX)	34
2.3.1.3 Difracción de Rayos X (DRX)	34
2.3.2 Análisis de fibra electrohilada	35
2.3.2.1 Microscopia electrónica de barrido (MEB)	35
2.3.2.2 Microscopía óptica	35
2.3.2.3 Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier (FITR)	36
2.3.3 Caracterización de la solución	37
2.3.3.1 Conductividad	37
2.3.3.2 Viscosidad.	38
CAPITULO III	40
3 METODOLOGÍA	40
3.1 Reactivos y materiales	40
3.2 Preparación de polvo de café	41
3.2.1 Obtención del número de kappa	44
3.2.2 Preparación de la solución acuosa de celulosa	45
3.3. Preparación de la solución PVA	46
3.3.1 Preparación de la soluciones para el electrohilado	46
3.3.2 Obtención de fibras por electrohilado	50
3.4 Técnicas de caracterización	50
3.4.1 Análisis morfológico por microscopia electrónica de barrido (SEM)	51
3.4.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	51
3.4.3 Difracción de Rayos X	52
3.4.4 Conductividad de la solución	52
3.4.5 Medición de la viscosidad	53
3.4.6 Microscopía óptica.	53

CAPITULO IV	55
4 RESULTADOS	55
4.1 Preparación de los granos de café.	55
4.2 Blanqueo de los granos de café gastados (GCG)	55
4.3 Caracterización de los GCG	56
4.3.1 Número de kappa	56
4.3.2 Difracción de rayos X (XRD)	57
4.3.3 Fluorescencia de rayos-x	61
4.3.4 Análisis morfológico del café con tratamiento químico	62
4.3.5 Caracterización de la solución de celulosa-café-PVA/NaOH-urea-H₂O	63
4.4.3 Viscosidad Brookfield	63
4.4.4 Conductividad	64
4.4.5 Electrohilado	66
4.4.6 Obtención de fibras por electrohilado.	66
4.4.7 Procedimiento para operar el equipo de electrohilado y la obtención de las fibras.	67
4.5 Análisis de las fibras electrohiladas	69
4.5.1. Análisis estructural de las fibras electrohiladas	69
4.5.1.1. Caracterización morfológica por Microscopia Óptica (MO) y Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) de las fibras.	75
Conclusiones	81
Alcances del proyecto	82
Trabajos citados	83

Índice de Figuras

Figura 1. Diagrama de flujo que ilustra cómo las propiedades del material, los parámetros de procesamiento y las condiciones de procesamiento afectan las fibras resultantes [23]	188
Figura 2. Elementos básicos de un equipo de electrohilado	19
Figura 3. Fibras electrohiladas depositadas al azar en colector de aluminio	200
Figura 4. Granos de café antes y después del proceso de tostado. (Siedentopp 2009)	233
Figura 5. Estructura de la celulosa y las microfibrillas. (Espitia 2010)	288
Figura 6. Celobiosa, unidad repetitiva de la celulosa. ([67])	29
Figura 7. Figura tridimensional de la celobiosa	29
Figura 8. Estructura cristalina de la celulosa	30
Figura 9. Estructura del alcohol polivinil	33
Figura 10. GCG molidos hasta malla 60	42
Figura 11. GCG en proceso de blanqueo y después del blanqueo con H ₂ O ₂	43
Figura 12. GCGbCl blanqueados con NaClO ₂	44
Figura 13. Soluciones para electrohilado	49
Figura 14. Bomba inyectora, jeringa y tambor colector, fuente de poder	50
Figura 15. Microscopio electrónico de barrido	51
Figura 16. Equipo para FTIR Perkin Elmer	511
Figura 17. Equipo de DRX	522
Figura 18. Medición de conductividad	522
Figura 19. Medición de la viscosidad	53
Figura 20. Microscopio óptico	533
Figura 21. a) Estufa de secado b) Molino de mano c) Tamizadora	555
Figura 22. DRX de celulosa nativa. (Khenblouche et. al 2019)	58
Figura 23. DRX de GCG blanqueados con NaClO ₂	59

Figura 24. DRX GCG blanqueados con H ₂ O ₂	59
Figura 25. MEB de GCG con tratamiento de blanqueo de H ₂ O ₂	62
Figura 26. MEB de GCG sin tratamiento	62
Figura 27. MEB de GCG con tratamiento de NaClO ₂	63
Figura 28. Grafica de viscosidad de las soluciones de fibras electrohiladas	644
Figura 29. Grafica de conductividad de las soluciones	655
Figura 30. Equipo de electrohilado usado para la obtención de fibras	666
Figura 31. Fibras de Cel/PVA electrohiladas entre la bomba y el colector	68
Figura 32. Fibras electrohiladas adheridas al papel aluminio	69
Figura 33. PVA y Celulosa en una reacción de formación de grupos carbonilos	69
Figura 34. FTIR de fibras electrohiladas. a). PVA, b). Cell/PVA, c). Cell/PVA/GCGb 0.5p, d). Cell/PVA/GCGbH 1p, e). Cell/PVA/GCGbH 2p, f). Cell/PVA/GCGbH 3p	700
Figura 35. FTIR de fibras electrohiladas. ampliaciones: a). PVA, b). Cell/PVA, c). Cell/PVA/GCGb 0.5p, d). Cell/PVA/GCGb 1p, e). Cell/PVA/GCGb 2p, f). Cell/PVA/GCGb 3p	722
Figura 36. FTIR Relación de áreas OH/C=O de fibras electrohiladas: a). PVA, b). Cell/PVA, c). Cell/PVA/GCGbH 0.5p, d). Cell/PVA/GCGbH 1p, e). Cell/PVA/GCGbH 2p, f). Cell/PVA/GCGbH 3p	744
Figura 37. FEPVA a) MO 100x, b) MEB 1000x y c) MEB 10000x	76
Figura 38. . FECell a) MO 100x, b) MEB 1000x y c) MEB 10000x	766
Figura 39. FE0.5 a)M.O 100x, b)MEB 1000x, c) MEB 10000x	78
Figura 40. FE1 M.O 100x, b) MEB 1000x, c) MEB 10000x	78
Figura 41. FE3 a) M.O 100x, b) MEB 1000x, c) 10000x	78
Figura 42. FE2 a) M.O 100x, b) MEB 1000x, c) 10000x	78
Figura 43. Espectro EDS de fibras electrohiladas con GCGbH	80
Figura 44. Espectro EDS de fibras electrohiladas de PVA	80

Índice de tablas

Tabla 1. Composición química del café (Mussatto et.al. 2011)	24
Tabla 2. Compuestos inorgánicos del café (Pujol et.al. 2013)	25
Tabla 3. Condiciones reportadas por Qi et.al. (2010) de soluciones para electrohilado	466
Tabla 4. Relación proporcional de los compuestos de las soluciones	488
Tabla 5. Acrónimos asignados a las fibras electrohiladas	49
Tabla 6. Cantidad de ml de Tiosulfato consumidos	566
Tabla 7. FRX de GCG blanqueados con NaClO ₂ y H ₂ O ₂	611
Tabla 8. Parámetros encontrados en las soluciones de Cel/PVA/CCGbH/(NaOH-urea)	655
Tabla 9. Parámetros del equipo para el electrohilado de las soluciones	666
Tabla 10. Relación de áreas bajo la curva de grupos funcionales.	733
Tabla 11. Señales características de FTIR de fibras electrohiladas	755
Tabla 12. Análisis EDS de las fibras electrohiladas con GCGbH y de PVA	79

RESUMEN

El electrohilado está siendo reconocido como una potencial técnica altamente eficaz para la fabricación de micro y fibras de polímeros. Diversos polímeros han sido exitosamente desarrollados para generar variados tipos de fibras ultrafinas en los últimos años, las cuales tienen potencial de aplicaciones, específicamente como refuerzo en el desarrollo de compuestos nuevos o ya existentes.

Debido al potencial que tienen estas fibras poliméricas electrohiladas para el refuerzo en el ámbito de las aplicaciones de tecnología de la madera, en este trabajo se obtuvieron fibras electrohiladas de celulosa de pulpeo solvatada en un agente iónico en combinación con polivinil alcohol adicionando diferentes cantidades de granos de café gastados que es un producto de residuo al que se pretende dar una utilidad.

El trabajo se dividió en tres etapas:

- i) acondicionamiento de los granos de café gastado mediante la aplicación de dos técnicas de blanqueo y la caracterización de los mismos.
- ii) preparación de las soluciones a electrohilar elaborando las distintas mezclas de celulosa acuosa y los demás elementos, realizando las respectivas caracterizaciones.
- iii) obtención de las fibras mediante la técnica de electrospinning de celulosa solvatada mezclado con un polímero electrohilable y aprovechando el residuo del café, para posteriormente realizar la caracterización de las mismas.

Palabras clave: Electrospinning, polímeros, aprovechamiento, desperdicios, mejoramiento.

ABSTRACT

Electrospinning is being recognized as a highly effective potential technique for the manufacture of polymer micro and nanofibers. Various polymers have been successfully developed to generate various types of ultrafine fibers in recent years, which have a lot of potential for applications specifically as reinforcement in the development of new or existing compounds.

Due to the potential that these electrospun polymeric fibers have for reinforcement in the field of wood technology applications, in this work electrospun fibers of pulping cellulose solvated in an ionic agent were obtained in combination with polyvinyl alcohol by adding different amounts of spent coffee grounds that is a waste product that is intended to make a profit; the stages of the process were analyzed with various techniques in order to investigate and characterize the structures.

The work was divided into three parts:

- i) conditioning of spent coffee grounds by applying a bleaching technique and characterizing them.
- ii) preparation of the solutions to be electrospun preparing the different mixtures of aqueous cellulose and the other elements, carrying out the respective characterizations.
- iii) obtaining the fibers by means of the electrospinning technique of solvated cellulose mixed with an electrospinning polymer and taking advantage of a waste product, to later carry out their characterization.

CAPITULO 1

1.1 INTRODUCCIÓN

La celulosa es uno de los materiales orgánicos más abundantes de la naturaleza, que se caracteriza por su gran disponibilidad y por ser una fuente de materia prima renovable, biodegradable y altamente disponible, por lo que también es uno de los biopolímeros más investigados ya sea puro o derivado. La celulosa pertenece a la clase de biopolímero de cadena lineal poli dispersada con unidades de poli- β (1,4)-D-glucosa que tienen una configuración cristalina y que ha encontrado su utilidad en numerosas aplicaciones industriales, como papel, textiles, aditivos alimenticios y envasado de alimentos [1]. No obstante, el procesamiento de la celulosa está restringido por su limitada solubilidad en solventes comunes y su incapacidad para fundirse debido a que su estructura posee múltiples enlaces de hidrógeno intermoleculares e intramoleculares lo que impide su accesibilidad por parte de los solventes [2].

Por lo anterior la obtención de fibras de celulosa a partir de la disolución de la misma con métodos versátiles ha sido de interés para profundizar en investigaciones que permitan obtener microfibras a bajo costo y con poca modificación de las propiedades originales de la celulosa [3], recientemente, se han utilizado líquidos iónicos para disolver celulosa y obtener fibras de electrohilado [4].

El electrohilado es un método versátil para generar micro y fibras, está técnica también llamada “electrospinning” emplea fuerzas eléctricas para producir fibras de polímeros con diámetros de entre 50-5000 nanómetros [5], las cuales cuando se combinan las propiedades intrínsecas de los biopolímeros con los efectos que ofrecen las fibras, se pueden fabricar materiales mejorados [6] [7] [8]. El electrohilado crea fibras ultrafinas aparentemente interminables que se acumulan en un patrón aleatorio. Estas fibras pueden formar esteras textiles no tejidas, haces fibrosos orientados e incluso andamios estructurados tridimensionales, todos con

grandes áreas superficiales y alta porosidad. Es, por tanto, el método de fabricación más ampliamente utilizado que ofrece amplias oportunidades para el control de la morfología de las fibras electrohiladas. Debido a sus características intrínsecas, las fibras poliméricas son atractivas para aplicaciones biomédicas y biotecnológicas como ingeniería de tejidos, nanocomposites para aplicación dental, administración controlada de fármacos, implantes médicos, apósitos para heridas, biosensores y filtración o ya que las fibras tienen la capacidad de ser reforzadas mediante la inserción de otros compuestos al interior de la fibra; estos compuestos pueden ser también polímeros artificiales o naturales que pueden provenir incluso como residuos de otros procesos [9].

El café es una de las bebidas más consumidas en el mundo lo que tiene como consecuencia que se generen grandes cantidades de residuos del café preparado, mismo que se han denominado como granos de café gastado (GCG) [10].

Al ser el segundo producto más comercializado en el mundo el café genera más de 6 millones de toneladas de residuos sólidos en forma de café en polvo lo que constituye una gran fuente de contaminación y problemas ambientales sobre todo porque los procesos de biodegradación de los residuos de café requieren periodos de tiempo largos y por la gran demanda de oxígeno que se requiere para la degradación de los mismos. El hecho de que estos sean liberados directamente en el ambiente sin ningún tratamiento representa un alto riesgo para la flora y la fauna presente en un ecosistema, particularmente en los que se encuentran cerca de cuerpos de agua debido a que el café contiene sustancias de fácil lixiviación como la cafeína, los taninos y polifenoles que son contaminantes para el agua [11]. Pero además de estos compuestos el polvo de grano de café también contiene celulosa, hemicelulosas, arabinosa, galactosa, y otros componentes que por su composición son de interés para la industria química y para el desarrollo de nuevos productos [10].

Recientemente se han reportado investigaciones en donde el café en polvo gastado después de un proceso preliminar de limpieza es usado como relleno de

refuerzo con un sistema de matriz de celulosa para la elaboración de productos de empaque con propiedades mecánicas y térmicas mejoradas [12].

En este trabajo se estudia el efecto del polvo de café de desecho, sobre la morfología y estructura de las fibras de celulosa obtenidas por la técnica de electrohilado, así mismo se realiza la caracterización de las mismas soluciones precursoras.

1.2 JUSTIFICACIÓN

En los recientes años se ha manifestado un gran interés por la utilidad que se les han dado a las fibras diseñadas por electrohilado debido a su amplio margen de aplicaciones, y a que proporcionan diferentes ventajas y propiedades físico-mecánicas como una muy alta porosidad, cociente de superficie elevado en relación a su tamaño y volumen, y viabilidad de obtención por diversos métodos. Su uso se ha empleado con polímeros con limitadas propiedades de solubilidad, con compuestos hidrofílicos e hidrofóbicos, o con polímeros con carácter iónico.

La celulosa es un polisacárido a partir del cual se han formado estructuras y que debido a las propiedades intrínsecas de estas son atractivas para muchas aplicaciones no siendo excepción la formación de fibras. Sin embargo; al ser sujeto a modificaciones estructurales las propiedades del polímero se deterioran, a partir de lo cual se requiere el uso de materiales que reviertan este fenómeno.

Por otra parte; los residuos de café son una materia prima útil para una serie de aplicaciones prometedoras. Los residuos de café se consideran valiosos ya que son una rica fuente de compuestos bioactivos y polisacáridos, entre ellos la celulosa, por lo cual se considera una alternativa viable para combinarse con las fibras de celulosa y les provean mejoras en sus propiedades estructurales, morfológicas y mecánicas.

1.3 HIPÓTESIS

Los residuos de café deslignificados se integrarán a las fibras de celulosa mediante un proceso de electrohilado que involucra el establecimiento de soluciones iónicas.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo general

Formar fibras de celulosa a través de un proceso de electrohilado que actúen como soporte de residuos de café, para identificar si existe compatibilidad entre ambos, a fin de generar una perspectiva de uso en la industria del papel.

1.3.2 Objetivos particulares

- 1.-Determinar el contenido de elementos y fase-estructura de los residuos de café a través de la Fluorescencia y Difracción de rayos X.
- 2.- Delignificar los residuos de café mediante un tratamiento con clorito de sodio (NaClO_2) o peróxido de hidrogeno (H_2O_2) para obtener un material más compatible con la celulosa de pupeo.
- 3.-Producir fibras de celulosa con y sin residuos de café a través de un proceso de electrohilado.
- 4.-Identificar y comparar las diferencias morfológicas y estructurales de las fibras de celulosa con y sin residuos de café mediante el análisis por MO, SEM, y por FTIR.

CAPITULO II

2 MARCO TEÓRICO

2.1 Antecedentes

En este apartado se presentan algunos antecedentes sobre la técnica de electrohilado y su uso en el desarrollo de fibras poliméricas.

En 1600, William Gilbert observó el primer registro de la atracción electrostática de un líquido [13]. En 1887, Charles Vernon Boys describió el proceso en un documento sobre la fabricación de fibras. [14].

Por otra parte, la técnica de electrohilado fue observada por Rayleigh en 1897, quien evaluó el efecto de inducir cargas eléctricas en chorros de agua, así como la inestabilidad asimétrica del flujo del jet [15]. Para 1900, John Francis Cooley presentó la primera patente de electrohilado.

En 1914, John Zeleny publicó un trabajo sobre el comportamiento de las gotitas de fluido al final de los capilares metálicos. Su trabajo dió inicio al modelamiento matemático del comportamiento de los fluidos bajo fuerzas electrostáticas.

Entre 1931 y 1944 Anton Formhals obtuvieron al menos 22 patentes sobre “electrospinning” [15]. Para 1938, N.D. Rozenblum y I.V. Petryanov-Sokolov generaron fibras electrohiladas, que desarrollaron en materiales de filtro.

Sir Geoffrey Ingram Taylor en 1964 y 1969, dieron inicio a la base teórica del electrohilado mediante el modelado matemático de la forma del cono (Taylor) formado por la gota de fluido bajo el efecto de un campo eléctrico.

A principios de la década de 1990, varios grupos de investigación, en particular el de Reneker que popularizó el nombre de “electrospinning”, demostraron que las fibras eran electrohiladas [16].

Doshi y Reneker llevaron a cabo estudios de las características de las fibras de poli(óxido de etileno) variando la concentración de la solución y el potencial eléctrico aplicado. A su vez, Jaeger y colaboradores estudiaron el proceso de electrohilado de las fibras de poli(óxido de etileno)/agua, poli(vinil alcohol)/agua, poli(óxido de etileno)/cloroformo y acetato de celulosa/acetona [1].

Warner y col. y Moses y col., realizaron un riguroso trabajo de la caracterización experimental y evaluación de la inestabilidad del fluido, las cuales son muy importantes para el entendimiento del proceso de electrohilado [1]. Matsumoto y col. en 2002 investigaron las diferencias en las propiedades de la solución de celulosa en LiCl/ DMAc utilizando celulosas de diferentes orígenes [17]. Para 2004 Wu y col. observaron la influencia de la composición del solvente sobre la morfología de las fibras electrohiladas de etilcelulosa [18], y en el 2005 Kim y col. Obtuvieron fibras electrohiladas de celulosa de algodón mediante la disolución de la misma mediante LiCl/DMAc [19]. Yeho en 2007, realizó el primer electrohilado de celulosa de pulpa kraft utilizando NMMO como solvente [20].

2.2 CONCEPTOS FUNDAMENTALES

2.2.1 Electrohilado

El proceso de electrohilado (electrospinning) utiliza fuerzas electrostáticas para la generación de fibras poliméricas con diámetros inferiores a las micras al crear un campo eléctrico por aplicación de alto voltaje. Las gotas de polímero son sometidas a una inestabilidad y cuando se supera la tensión superficial de la solución ésta sufre un estiramiento formándose las fibras. Hay varios parámetros a considerar para variar los diámetros de las fibras obtenidas entre los que están la distancia entre la aguja y el colector, el voltaje aplicado, incluso el número de aguja utilizado (diámetro y largo) los cuales afectan directamente en la formación de las fibras [16].

El equipo de electrohilado consiste de una pantalla colectora o tambor rotatorio conectado a un polo neutro o a tierra, una bomba dosificadora con una

jeringa con aguja que contiene la solución a hilar, esta misma es la que será sometida a un alto voltaje con polaridad positiva, también se puede invertir la polaridad aplicando el voltaje al colector y la tierra a la aguja [21]. Para los equipos que cuentan con una pantalla colectora cilíndrica y dinámica son más eficientes para provocar que los hilos sufran un estiramiento adicional y que es más útil para reducir el grosor final de la fibra [16].

La solución es arrojada en forma de chorro o cono hacia una superficie colectora conectada con tierra; esto es debido a la polarización y cargas que origina el campo eléctrico. La distancia entre la aguja y el colector debe ser entre 5 y 30 cm. Durante la creación del chorro, el disolvente se evapora, y el polímero obtenido se deposita en forma de manta de fibra no-tejida pero posiblemente entrecruzada compuesta de fibras con diámetros inferiores a 10 μm . A lo largo del flujo las cargas son inducidas en el fluido a través de la distancia de separación de los electrodos y esto provoca una ruptura de la tensión superficial [22].

La gota de polímero está sujeta el extremo de la aguja por su tensión superficial hasta que la repulsión mutua de las cargas en la superficie de la gota es más fuerte y provoca una fuerza en sentido contrario a la contracción de la gota. La superficie de la gota sufre progresivamente el efecto de esta fuerza hasta que comienza a alargarse y a formar un cono inverso, llamado cono de Taylor [22]. El proceso de elongación tiene un límite en el que la concentración de la carga sobrepasa a la tensión superficial y da lugar a un haz en la punta del cono. El haz por lo general recorre varias trayectorias inestables durante las cuales se alarga, reduce su diámetro y pierde todo el disolvente y se evapora o solidifica [22].

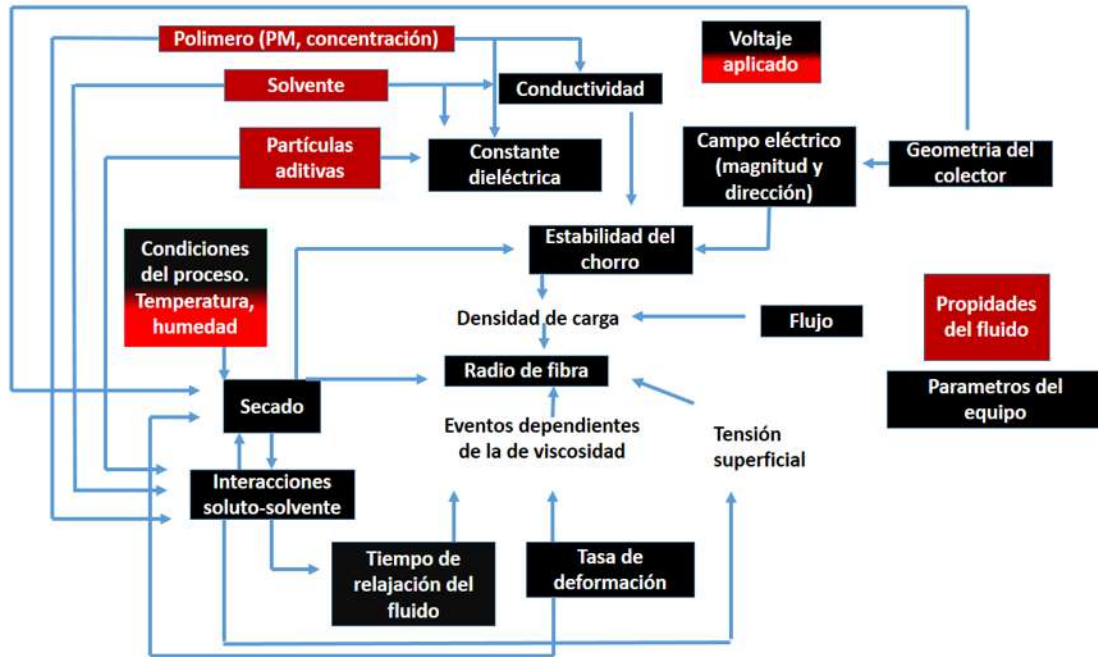


Figura 1. Diagrama de flujo que ilustra cómo las propiedades del material, los parámetros de procesamiento y las condiciones de procesamiento afectan las fibras resultantes [23]

En la figura 1 se muestra en el diagrama de flujo de procesamiento, las propiedades del fluido y las condiciones de procesamiento se afectan entre sí en diferentes formas en el electrohilado y todos son factores que afectan las estructuras de fibras resultantes. Por ejemplo, la corriente transportada por el hilo está determinada por el campo eléctrico impuesto, el tipo de polímero y disolvente y aditivos, así como la velocidad de secado del hilo, que a su vez se ve afectado por el tipo de polímero y disolvente utilizado [23]

Estos dos factores, la corriente en el chorro y la velocidad de secado, junto con otros varios factores, determinan en última instancia el radio de la fibra que obtenemos a través del electrohilado.

Existe una relación directa entre los parámetros, cuando aumenta la concentración el radio de las fibras, la tensión superficial y la viscosidad extensional. Sin embargo, no se puede cambiar uno de los parámetros sin afectar otros, debido a la interdependencia [24].

2.2.1.1 Funcionamiento del electrohilado

En la figura 2 se muestra una ilustración del sistema elemental para electrohilado, el cual tiene tres componentes básicos: fuente de poder de alto voltaje, jeringa con aguja metálica y un colector que funciona también como conductor [25].

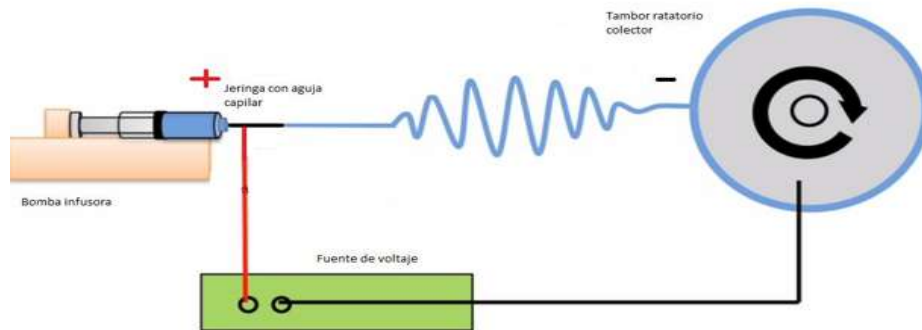


Figura 2. Elementos básicos de un equipo de electrohilado

En el dispositivo de la figura la aguja se conecta a una jeringa con su respectivo embolo, la cual contiene la solución polimérica a hilar. Con la ayuda de una bomba dosificadora la solución es inyectada hacia la aguja a una velocidad constante y controlable desde el equipo. Cuando se aplica un alto voltaje en el rango de 6 a 30 kV dependiendo de la fuente de poder y las necesidades del hilado, la gota de la solución polimérica que sale por la punta de la aguja se carga electrostáticamente y a la vez estas cargas inducidas se distribuyen uniformemente sobre la superficie [1]. El voltaje aplicado sobre la superficie del líquido provoca atracción entre cargas opuestas, causando una fuerza que rompe la tensión superficial de la solución polimérica. Bajo la acción de estas fuerzas electrostáticas, la gota se distorsiona formando una estructura parecida a un cono, el cual es conocido como cono de Taylor. Cuando la tensión superficial de la solución polimérica es vencida por las fuerzas electrostáticas, el hilo líquido es expulsado desde la punta de la aguja hacia el polo eléctrico opuesto. El hilo electrificado experimenta un alargamiento, llevando a la formación de filamentos relativamente

largos y posiblemente delgados [26]. Durante su trayectoria hacia el colector, parte del disolvente se evapora, y las fibras cargadas son atraídas por el colector depositándose al azar sobre este formando una especie de tejido enmarañado [27](Figura 3).



Figura 3. Fibras electrohiladas depositadas al azar en colector de aluminio

2.2.1.2 Fundamento del electrohilado

El principio del electrohilado puede ser comprendido de forma sencilla por el reporte de Rayleigh, Zeleny y Taylor. Rayleigh quien en 1882 estudió la condición de inestabilidad que se presenta en las gotas de líquidos cuando son cargados eléctricamente demostrándose que la gota es inestable cuando la fuerza de la tensión superficial es menor o igual a la fuerza eléctrica. Si la fuerza electrostática sobrepasa la fuerza de tensión superficial, la gota cargada se fragmenta en una serie de gotas con carga eléctrica y el líquido es expulsado en filamentos finos cuyo grosor y entonces el tamaño dependerá en gran medida del mismo polímero [15].

La deformación del cono igualmente fue reportada por Zeleny, quien estudió el efecto de los campos eléctricos sobre las gotas de líquidos que se encuentran en la punta de la aguja. Asimismo, este autor analizó la descarga a partir de gotas cargadas y no cargadas en un campo eléctrico, mostrando que las diferentes intensidades eléctricas de la superficie, al comenzar la descarga satisfacen las

relaciones teóricas para la inestabilidad y ruptura superficial. Él observó que la inestabilidad superficial provocada por la carga inducía un cono en la superficie del líquido y el hilado provenía de varios sitios de un mismo cono [28].

Taylor al analizar el fenómeno encontró que la formación de hilos finos, gruesos o gotas dependen de la viscosidad del fluido y que son inducidos por fuerzas eléctricas. Conforme la diferencia de potencial aumenta, la gota de la solución en el extremo de la aguja toma la forma de un cono y un hilo es expulsado del, o los vértices generados [28].

2.2.1.3 Parámetros del electrohilado

La generación de fibras mediante el proceso de electrohilado, así como el control de la morfología y el diámetro está influenciado por las propiedades del material y parámetros del equipo y proceso. Los principales a observar según Karakas [16] son:

- Solubilidad del polímero.
- Concentración de la solución.
- Conductividad de la solución.
- Volatilidad del solvente.
- Voltaje aplicado.
- Distancia de la punta de la aguja al colector.
- Velocidad de alimentación de la solución.

2.2.1.4 Aplicaciones de las fibras obtenidas por electrohilado.

El electrohilado es aplicable a una amplia gama de materiales tales como sistemas cerámicos y compuestos, así como metales y cables mediante la alineación de fibras electrohiladas, pero sobre todo su área de experimentación principal es pueden las áreas en donde se usa como base de matriz polimérica

para la regeneración de tejido biológico o para reforzar otros materiales [25]. Se pueden citar algunas de éstas como:

- Refuerzo de materiales compuestos
- Membranas y filtros
- Dispositivos electrónicos y ópticos
- Sensores y Biosensores
- Protector de calzado y vestido
- Soportes de enzimas y catalizadores
- Agricultura
- Sector Biomédico
- Ingeniería de tejidos

El electrohilado ha sido reconocido como una técnica eficaz para la fabricación de fibras de polímeros, Sin embargo, no siempre es posible obtener resultados positivos debido a la naturaleza del disolvente empleado para la realización del polímero, la concentración de éste o las variables de la máquina de electrospinning, el polímero no se transforma en fibra, puede quedar como polímero (en forma de beads) o fibras mezcladas con gotas (electrospraying).

2.2.2 El café y sus propiedades

2.2.2.1 Descripción del café

Con la palabra café designamos al extracto obtenido de los granos mondados, tostados y molidos de la planta del café tratados con agua caliente, que se consume como bebida filtrada o sin filtrar. El nombre deriva de la palabra árabe “qahwa” que significa fuerza; la bebida se prepara a partir de los granos del café

que son las semillas de los frutos del arbusto del café (*Coffea arabica* L., *Coffea canephora*, *Coffea robusta* Lind., *Coffea liberica* Bull ex Hiern, kafei, etc.). Botánicamente se trata de un fruto de hueso (bayas o “cerezas” del café) de color rojo oscuro a violeta con 2 semillas que derivan de su floración blanca [29].

El género *Coffea* tiene alrededor de 80 especies originarias de África y Asia pero las de mayor importancia comercial son: *Coffea arábica* L. y *Coffea canephora*, que ocupan el 65% y 33% del área cultivada mundial, respectivamente [30].

Inmediatamente después de la cosecha comienza la preparación de las “cerezas” según el procedimiento húmedo o seco, obteniéndose como producto final café gris-verdoso crudo. El aroma característico y el color marrón aparecen tan sólo cuando se tuesta (Figura 4). El sabor del café depende decisivamente de la temperatura del tueste y de su duración. Los tuestes más claros generan un sabor más ácido, pero menos amargo, y los más oscuros un sabor más dulce pero más amargo [29].



Figura 4. Granos de café antes y después del proceso de tostado. (Siedentopp 2009)

El café actualmente es una de las bebidas más consumidas en el mundo y es el segundo producto comercializado más grande después del petróleo. Debido a la gran demanda de este producto en consecuencia, se generan grandes cantidades

de residuos en la industria los que se consideran tóxicos para los mantos freáticos y representan graves problemas ambientales debido a los compuestos orgánicos presentes de forma natural [10].

Tabla 1. Composición química del café (Mussatto et.al. 2011)

Componente	%
Polisacáridos	50.8
Lípidos	16.20
Proteínas	9.8
Sacarosa	8.0
Ácidos clorogénicos	6.90
Minerales	4.20
Cafeína	1.20
Ácidos alifáticos	1.10
Trigonelina	1.0
Proteínas	9.8
Compuestos aromáticos	trazas

La cafeína es el componente más conocido de los granos de café; en el café Arábica crudo, la cafeína se puede encontrar en valores que varían entre 0.8% y

1.4% (p / p), mientras que para la variedad Robusta estos valores varían entre 1.7% y 4.0% (p / p). El grano de café también está constituido por otros componentes de importancia, que incluyen celulosa, hemicelulosas, lignina, minerales, azúcares, lípidos, taninos y otros polifenoles. Los minerales incluyen potasio, magnesio, calcio, sodio, hierro, manganeso, rubidio, zinc, cobre, estroncio, cromo, vanadio, bario, níquel, cobalto, plomo, molibdeno, titanio y cadmio.

Tabla 2. *Compuestos inorgánicos del café (Pujol et.al. 2013)*

Elementos	Cantidad en g/kg de café gastado
Ca	0.771
Na	0.329
Fe	0.326
K	0.253
Mg	0.178
Cu	0.046
Mn	0.033
Zn	0.012

Entre los azúcares, están presentes sacarosa, glucosa, fructosa, arabinosa, galactosa y manosa. Varios aminoácidos como alanina, arginina, asparagina, cisteína, ácido glutámico, glicina, histidina, isoleucina, leucina, lisina, metionina, fenilalanina, prolina, serina, treonina, tirosina y valina también se pueden encontrar en estos granos. Además, los granos de café contienen vitamina del complejo B, el

niacina (vitamina B3 y PP) y ácido clorogénico en proporciones que pueden variar del 7% al 12%, tres a cinco veces más que la cafeína [31].

Debido al gran uso de este producto se generan enormes cantidades de residuos durante el procesamiento del café; existe la posibilidad de identificar algunos materiales sólidos de estos desechos que tienen la posibilidad de ser usados en matrices biodegradables y que se pueden utilizar dentro de la industria.

Uno de esos productos es el café en polvo gastado o granos de café gastado (GDCG). Eventualmente, los desechos sólidos como los GDCG tienen un margen de aplicación con un tratamiento previo adecuado y así para evitar que terminen como desperdicio en los vertederos.

Debido a que GDCG tienen una cantidad considerable de hemicelulosa amorfa que se encuentra presente en la superficie de las microfibrillas, y favorece un enlace interfacial entre una matriz de celulosa y otros compuestos del café. Esto ofrece la posibilidad de desarrollar un producto idóneo para fines de papel multicapa de envasado y envoltura [32].

2.2.3 Aspectos generales de los polímeros

La palabra polímero se deriva del griego “poli” y “mero”, que significan mucho y partes respectivamente. Un polímero es una gran molécula construida por la repetición de pequeñas unidades químicas simples. En algunos casos la repetición es lineal, ramificada o interconectada formando retículos tridimensionales. Estos pueden clasificarse según su composición de polimerización en compuestos con un solo monómero para formar un homopolímero, o sea un polímero hecho de unidades idénticas. En la polimerización de dos o más monómeros, se obtiene un

heteropolímero, o sea, un polímero que contiene dos o más monómeros en la misma molécula. Estas unidades pueden variar desde un ordenamiento completamente aleatorio hasta una alternación estricta a lo largo de la cadena [33].

2.2.4 Clasificación de los polímeros según su origen

Dependiendo de su origen, los polímeros pueden ser naturales o sintéticos. Los sintéticos contienen normalmente entre uno y tres tipos de diferentes de unidades que se repiten, mientras que los naturales o biopolímeros (como la celulosa) presentan estructuras mucho más complejas. Los polímeros sintéticos tienen mayor interés desde el punto de vista comercial [33]. Como polímeros sintéticos, los plásticos, el caucho sintético, las pinturas y recubrimientos, los adhesivos, los materiales textiles sintéticos, las resinas endurecibles, etc [34].

2.2.5 Celulosa

En 1838, el químico francés Anselme Payen observó y describió un sólido fibroso resistente que queda después del tratamiento de varios tejidos vegetales con ácidos y amoníaco, y después extracción posterior con agua, alcohol y éter identificándose como celulosa [35]. La madera contiene alrededor de un 50% de celulosa y las fibras más importantes comercialmente, como el algodón o el lino, son casi exclusivamente celulosas. La hidrólisis de la celulosa produce celobiosa y, en último término, glucosa. La composición de la celulosa corresponde a $(C_6H_{10}O_5)_n$, donde n puede ser un número muy elevado de más de 10 000 unidades [36].

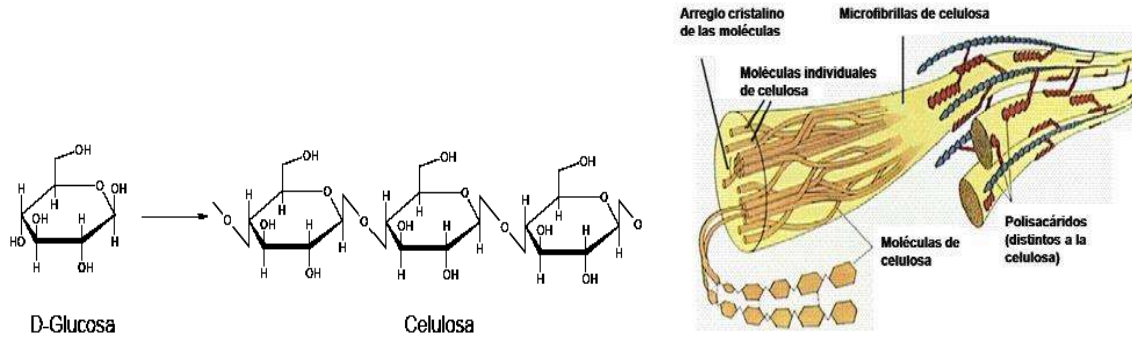


Figura 5. Estructura de la celulosa y las microfibrillas. (Espitia 2010)

La celulosa es un homopolímero lineal polidisperso, que consta de unidades basales de D-glucopiranososa ligadas por enlaces regio y enantioselectivamente β -1,4-glucosídico también conocidas como unidades de anhidroglucosa, los cuales a su vez forman haces de microfibrillas donde las cadenas de celulosa se estabilizan lateralmente por hidrógeno inter-e intra molecular (Figura 5) [37].

La celulosa constituye el recurso polimérico altamente renovable más abundante y disponible en la actualidad en todo el mundo. Se ha estimado que mediante la fotosíntesis vegetal, se sintetizan anualmente de 10¹¹ a 10¹² toneladas, ya sea en una forma bastante pura como por ejemplo dentro de las semillas de la planta de algodón, o en forma combinada con lignina y otros polisacáridos como las denominadas hemicelulosas que constituyen la pared celular de la planta leñosas [37].

2.2.5.1 Estructura molecular

La celulosa es un homopolímero β -D-anhidroglucopiranososa donde las unidades monoméricas están unidas a través de enlaces químicos tipo éter intermediarios C-1 de una unidad monomérica y C-4 de la adyacente unidad monomérica (Figura 6). Como se ilustra, la unidad central monomérica se hace girar aproximadamente 180° sobre el eje largo de la cadena de celulosa en comparación con dos unidades vecinas monoméricas lo que genera que dos moléculas de glucosa formen una unidad repetitiva llamada celobiosa. Debido a esta

rotación la celobiosa puede extenderse por miles de unidades sin perder su simetría ni su orientación.

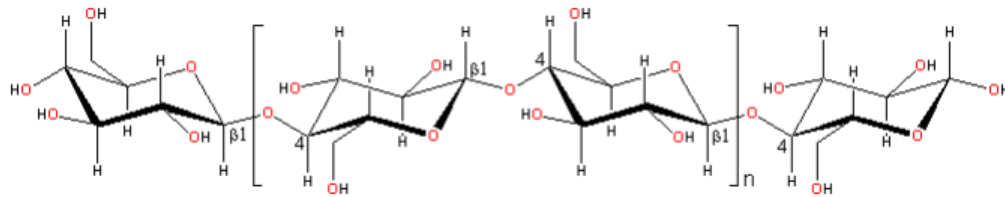


Figura 6. Celobiosa, unidad repetitiva de la celulosa. ([67])

Las longitudes de la cadena de celulosa pueden ocupar de 700 a 25.000 unidades de glucosa, dependiendo de la fuente. Como resultado del gran número de grupos hidroxilo, moléculas de celulosa forman fácilmente enlaces de hidrógeno con otras moléculas de celulosa para dar estructuras altamente cristalinas [38] [39](Figura 7 y 8).

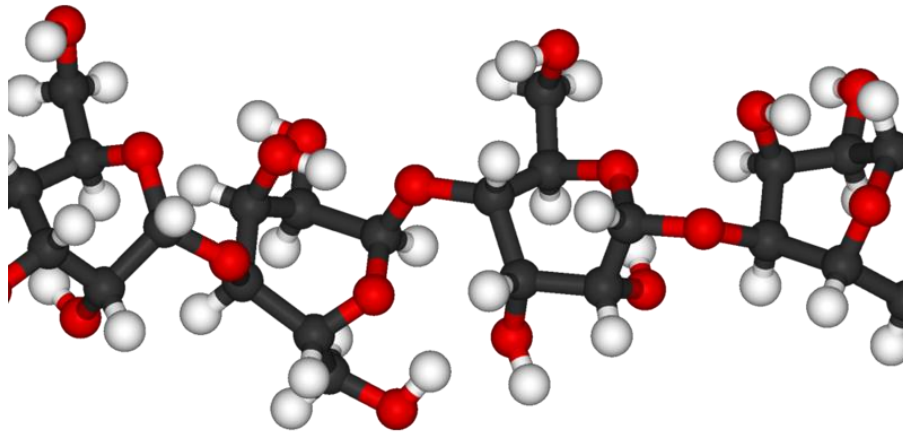


Figura 7. Figura tridimensional de la celobiosa

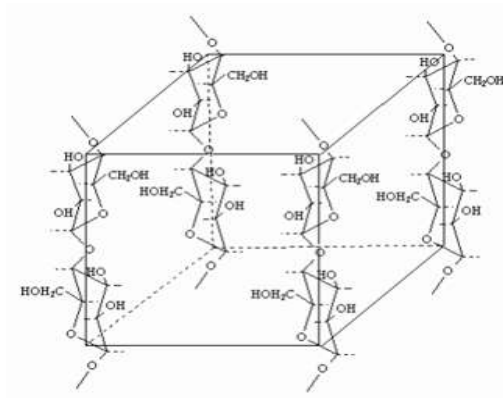


Figura 8. Estructura cristalina de la celulosa

2.2.5.2 Usos de la celulosa

La celulosa como parte de la madera es uno de los materiales más utilizados por el hombre desde tiempos remotos para sus hogares, herramientas y producir fuego. En la actualidad la celulosa tiene esas y otras aplicaciones, tanto que se encuentra comercialmente disponible en una gran variedad de presentaciones, siendo el papel una de las más conocidas. Por muchas décadas los esfuerzos de varios investigadores se han enfocado en buscar alternativas para el uso de este polisacárido como materia prima, una de ellas se ha centrado en la obtención de glucosa mediante su hidrólisis, que al utilizarla como sustrato en la industria de fermentaciones permitiría obtener una gama amplia de productos; entre ellos etanol para su uso como combustible sustentable, así mismo también se ha estado investigando su posible uso como parte de materiales compuestos [40].

Por otra parte, numerosas y nuevas funciones de la celulosa se están desarrollando en un amplio intervalo de aplicaciones, debido a la creciente demanda y a que es un producto más respetuoso y biocompatible para el medio ambiente [41]; pero principalmente a que celulosa que tienen abundantes grupos hidroxilo que puede interactuar con otro tipo de estructuras generando así nuevos materiales con propiedades únicas. La principal limitación para el uso de la celulosa es que por sus propias características fisicoquímicas su solubilidad en solventes simples no es posible [35].

2.2.5.3 Solubilidad de la celulosa

En los polímeros de peso molecular alto, se nota más que en otras moléculas el efecto necesario de la solvatación e hinchamiento como paso previo a la disolución. El solvente debe penetrar dentro de la trama molecular, vencer la fuerza de cohesión y separar las moléculas para disolver la sustancia. En el caso de la celulosa no existe ningún solvente simple que tenga suficiente capacidad para poder llevarlo a cabo, debido a que el tamaño de las moléculas poliméricas es mucho

mayor con respecto a las de la fase líquida. Por lo tanto, la celulosa es totalmente insoluble en agua y en todos los solventes simples orgánicos e inorgánicos [36]. Para disolver la celulosa, se tiene que encontrar un disolvente adecuado para romper la red de enlaces de hidrógeno predominantes, es decir, la estructura supramolecular inicial de la celulosa debe destruirse para obtener una solución homogénea de una fase. La accesibilidad de los grupos C6-OH en la estructura de la celulosa es el factor limitante para la solubilidad de la celulosa, ya que es el sitio principal para la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares. Además, los derivados de celulosa con grupos C6-OH no sustituidos tienen tendencia para formar geles al disolverse [38]. La utilización de celulosa a base de madera como fuente para la fabricación de fibras se está volviendo cada vez más atractiva y se espera aumente aún más debido a los impactos ambientales asociados con la producción de algodón, el agotamiento del carbono fósil y un efecto positivo en el efecto invernadero con la captura de CO₂ que realizan los árboles mediante el proceso de fotosíntesis [3]. Por lo tanto, hay mucho interés en utilizar celulosa como materia prima para las fibras electrohiladas. Sin embargo, esta tarea ha tenido sus limitantes debido a factores como la solubilidad de la celulosa en disolventes volátiles adecuados para el electrohilado y la desafiante dinámica de la cadena de la molécula de celulosa (rigidez de la cadena) en solución. De hecho, todos los disolventes conocidos para la celulosa parecen no ser volátiles y forman fuertes interacciones con la molécula de celulosa, lo que hace que el mecanismo de solidificación habitual en el electrohilado por simple secado sea difícil, si no imposible. La precipitación de la solución parece ser el único mecanismo de solidificación factible para las fibras de celulosa [38].

2.2.5.4 Celulosa electrohilada

La celulosa es un polímero natural de particular interés debido a su abundante disponibilidad y biodegradabilidad. Estas propiedades hacen que las fibras de celulosa sean útiles en una amplia gama de áreas, tales como filtración, aplicaciones biomédicas y ropa protectora. No obstante, el procesamiento de la celulosa está restringido por su limitada solubilidad en solventes comunes y su

incapacidad para fundirse debido a su gran cantidad de enlaces de hidrógeno intermoleculares e intramoleculares. Las fibras de celulosa se pueden producir mediante hilatura húmeda que implica la solubilización del polímero. En la hilatura húmeda, la celulosa mezclada con aglutinantes se alimenta a la hilera, que se sumerge en un baño químico, y las fibras se recogen a medida que emerge la solución con ayuda del equipo de electrohilado y los filamentos de polímero pierden el solvente por evaporación y solidifican cuando llegan al tambor receptor [6].

Recientemente, la celulosa fue hilada directamente con óxido de N-metilmorfolina (NMMO) / agua. Estas fibras se conocen comúnmente como fibras de Lyocell y se obtienen mediante hilatura húmeda por chorro seco. Las fibras de Lyocell tienden a tener un alto módulo y orientación, pero bajo alargamiento [42].

2.2.5.5 Obtención de celulosa electrohilada con solventes acuosos.

La celulosa electrohilada a partir de solventes directos, es decir, solventes que no requieren que la celulosa se derivatice para disolverse, ha planteado varios desafíos. Varios solventes de celulosa, incluyendo nNMMO / H₂O, o líquidos iónicos, tienen baja volatilidad y no se evaporan completamente entre la jeringa del electrohilado y el colector [43]. Sin embargo, los solventes mencionados anteriormente son todos solventes no acuosos para la celulosa. La celulosa se puede disolver por completo en solvente de una solución acuosa de 7% en peso de NaOH / 12% en peso de urea preenfriado a -12 °C [44].

La concentración de celulosa en soluciones electrohiladas con éxito en fibras depende tanto del peso molecular de la celulosa (expresado como grado de polimerización (DP)) como de la composición del disolvente. La fuente de la celulosa, a partir de pulpas de madera, linters de algodón o fibras de algodón, no parece tener un efecto significativo [43].

2.2.6 Alcohol polivinílico (PVA)

El Alcohol de polivinilo (PVA) se define como un polímero sintético lineal producido por medio de la hidrólisis parcial o total de acetato de polivinilo para eliminar el grupo acetato (Figura 9). El alcohol polivinílico o polivinil alcohol, PVA, es un polímero hidrofílico, no tóxico, biocompatible, con buenas propiedades mecánicas y muy estable durante largos períodos en diferentes condiciones de temperatura y pH [45].

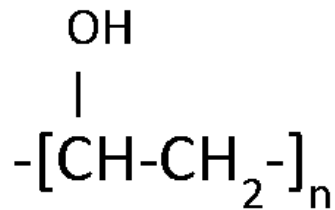


Figura 9. Estructura del alcohol polivinil

Este acomodo estructural permite un producto altamente soluble en agua dependiendo principalmente de su grado de polimerización, pero resistente a la mayoría de los solventes orgánicos comunes. Cuanto mayor sea el grado de polimerización y de hidroxilación, más difícil de cristalizar y menor es la solubilidad en agua [46].

El PVA cuenta con características importantes como lo es principalmente su resistencia química a compuestos ésteres de ácidos carboxílicos, hidrocarburos halogenados y del tipo hidrocarburo, grasas y aceites vegetales o animales. La resistencia a estos disolventes orgánicos aumenta con el grado de hidrolisis [47].

También es importante mencionar la bidegradabilidad del PVA, ya que siendo un polímero completamente sintético es totalmente degradable, obteniéndose como subproductos agua y dióxido de carbono [48]. Diversas especies de microorganismos muestran capacidad para la degradación de este polímero dentro de diferentes entornos como digestores anaeróbios, compostaje, fangos activados, sistemas sépticos, sistemas acuáticos y lagunaje. El PVA es rápidamente biodegradable mediante el proceso de fangos activados, si la biomasa está acostumbrada a la aportación regular de este polímero. El tiempo de degradación del PVA por la acción de los microorganismos vuelve a depender de sus

propiedades físicas y de lo adaptado que estén dichos microorganismos para degradar este tipo de polímeros. Este tipo de condiciones permiten que el PVA pueda ser utilizado en procesos y productos de rápida circulación para generar un menor impacto de contaminación ambiental [49].

2.3 Métodos de caracterización

2.3.1 Polvo de café

2.3.1.1 Numero kappa

Numero kappa en pulpa TAPPI 236 cm-85.

Este método se aplica para la determinación de blanqueabilidad o grado de delignificación de las pulpas. Puede usarse para todos los tipos y grados de pulpas químicas y semiquímicas, no blanqueadas y semiblanqueadas obtenidas hasta un rendimiento por debajo del 70% [50].

2.3.1.2 Fluorescencia de rayos X (FRX)

La fluorescencia de rayos-X (FRX) se basa en la irradiación de muestras por rayos-X (Rx) primarios. Los átomos individuales al ser excitados por esta radiación emiten Rx secundarios, propios de cada elemento, que pueden ser cualificados y cuantificados en un espectro. Este método es rápido y puede ser aplicado a una gran variedad de matrices; por ejemplo, sólidas, analizadas con poca o ninguna preparación. Excluyendo los elementos livianos, los elementos comprendidos entre los números atómicos 14 y 42 pueden ser detectados en sus emisiones Ka empleando un cátodo de molibdeno y para $Z > 42$, en sus líneas La, esto depende mucho del blanco del tubo de Rx con el que se esté trabajando. El método es sensible a trabajar en niveles de detección que se encuentran en el orden de magnitud de $\mu\text{g-l}^{-1}$ [51].

2.3.1.2 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos que se producen al interaccionar un haz de rayos x, de una determinada longitud de onda, con una

sustancia cristalina. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente de rayos X por parte del material (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal.

La difracción de rayos X en muestras policristalinas permite abordar la identificación de fases cristalinas puesto que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico, tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. Los estudios de polimorfismo, transiciones de fases, y soluciones sólidas, medida del tamaño de partícula, determinación de diagramas de fase, etc., se realizan habitualmente por difracción de rayos X [52].

2.3.2 Análisis de fibra electrohilada

2.3.2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La microscopía electrónica es una técnica de estudio de imágenes a gran aumento que, en vez de utilizar la luz para generarla, usa haces de electrones que atraviesan el espesor (“transmisión”) o barren la superficie del tejido (“barrido” o scanning). El microscopio electrónico de barrido (MEB) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que trabajan los investigadores de la comunidad científica y las empresas privadas, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas.

2.3.2.3 Microscopía óptica

Un microscopio óptico utiliza una o una serie de lentes para ampliar imágenes de pequeñas muestras con luz visible. Las lentes se colocan entre la muestra y el ojo del espectador para ampliar la imagen y poder examinarla con mayor detalle.

Hay muchos tipos de microscopios ópticos. Pueden variar desde un diseño muy básico hasta uno de alta complejidad que ofrece mayor resolución y contraste. Algunos de los tipos de microscopios ópticos incluyen los siguientes:

- Microscopio simple: una sola lente para ampliar la imagen de la muestra, similar a una lupa.
- Microscopio compuesto: una serie de lentes para ampliar la imagen de muestra a una resolución más alta, más comúnmente utilizada en la investigación moderna.
- Microscopio digital: puede tener lentes simples o compuestos, pero usa una computadora para visualizar la imagen sin la necesidad de un ocular para ver la muestra.
- Microscopio estereoscópico: proporciona una imagen estereoscópica, que es útil para disecciones.
- Microscopio de comparación: permite la visualización simultánea de dos muestras diferentes, una en cada ojo.
- Microscopio invertido: visualiza la muestra desde abajo, lo que resulta útil para examinar cultivos de células líquidas.

El poder de aumento de un microscopio óptico compuesto depende de la lente ocular y del objetivo. Es igual al producto de las potencias de estas lentes (por ejemplo, para una lente ocular de 10x y una lente de objetivo de 100x utilizadas juntas, el aumento final es de 1000x) [53].

2.3.3.3 Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier (FITR)

Espectroscopia Infrarroja (IR) trata la parte infrarroja del espectro electromagnético. Esta cubre una forma de espectroscopia de absorción. Así como otras técnicas espectroscópicas, puede usarse para identificar un compuesto e investigar la

composición de una muestra. Desde el punto de vista de las aplicaciones es conveniente subdividir el espectro infrarrojo en tres regiones: 1. El infrarrojo cercano. Va de la región de los 14000- 4000 cm^{-1} , puede excitar sobretonos o vibraciones armónicas. 2. El infrarrojo medio. Cubre la región 4000-400 cm^{-1} , puede ser usado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional. 3. El infrarrojo lejano. Va aproximadamente de los 400-10 cm^{-1} y se encuentra adyacente a la región de microondas, posee una baja energía y puede ser usado en espectroscopia rotacional. La mayoría de las aplicaciones analíticas se han restringido al uso de la región del infrarrojo medio comprendido de 4000 a 400 cm^{-1} [54].

Para que exista la absorción en el infrarrojo, las vibraciones moleculares deben producir un cambio en el momento dipolar del enlace. Mientras más polar sea el enlace será mayor la intensidad de su absorción y viceversa. Se observarán bandas intensas para las vibraciones entre dos átomos con mucha diferencia en sus electronegatividades tales como el C=O. Las vibraciones simétricas que ocurren sobre un centro de simetría molecular son inactivas en el infrarrojo, porque el enlace no es polar. Así, grupos como C- C, C=C, O-O son semi-simétricos (los dos átomos son iguales) y mostrarán absorciones débiles o muy débiles; en perfecta simetría no se observará ninguna señal. Pero, se observarán absorciones fuertes para grupos C-O, C-N, O-H, N-H, C=O, etc. Cada enlace diferente que cubra estas características dará lugar a una o varias señales en el infrarrojo, debido a estiramiento y a la deformación. La intensidad de la absorción depende de la diferencia de carga entre los átomos del enlace. Un enlace polar absorberá fuertemente, un poco polar débilmente, dos átomos con carga idéntica no absorben. La posición de la absorción depende del tipo de átomos que forman el enlace, de la fuerza de este y del cambio ocurrido (estiramiento o deformación) [54].

2.3.3 Caracterización de la solución

2.3.3.1 Conductividad

La corriente eléctrica se define como el movimiento de cargas en cualquier medio, inclusive en el vacío. El paso de la corriente eléctrica por una solución iónica es un fenómeno más complejo que el paso de una corriente por un metal. La conductividad es una expresión numérica de la capacidad de una solución para transportar una corriente eléctrica; esta capacidad depende de la presencia de iones y de su concentración total, de su movilidad, valencia, así como de la temperatura de la medición. La conductividad eléctrica de una solución la podemos definir simplemente como el valor inverso de la resistencia eléctrica que se observa dentro de la solución cuando la corriente circula en condiciones lo más reguladas posibles. Si bien las unidades bien podrían ser Ω^{-1} (ohms inversos), ha sido más común la unidad Siemens, abreviado "S" y se le encuentra a menudo precedida de modificadores de orden, más frecuentemente micro (es decir, una millonésima, μS) que mili (es decir, una milésima, mS). Para las soluciones es preciso identificar la longitud a través de la que se mide la conductividad, de modo que la unidad más común de conductividad para las soluciones resulta ser mS/cm [55].

2.3.3.2 Viscosidad.

Es una propiedad general de un fluido es que a la aplicación de una fuerza tangencial que produce un flujo en el mismo, se le opone una fuerza proporcional al gradiente en la velocidad de flujo. En algunas prácticas pueden ser necesarias para mezclar dos fluidos similares de diferente viscosidad, y obtener una nueva con cierta viscosidad. La incertidumbre para esto es conocer la cantidad de cada fluido [56].

Para medir la viscosidad se utilizan instrumentos conocidos como viscosímetros estos pueden ser de diferentes tipos como los que se muestran a continuación:

De tubo capilar.

De Ostwald.

Ubbelohde. Rotacionales.

Stomer.

Cono-Placa

Brookfield.

De tambor giratorio

Viscosímetros rotatorios.

En este tipo de viscosímetros usan el torque de un eje rotatorio para medir la resistencia al flujo de la sustancia ensayada. Un viscosímetro de rotación se compone usualmente de un cilindro que gira dentro de un vaso de medición que contiene la muestra. El rotor es accionado por un motor de corriente continua con velocidad fija o programada. Un taco generador regula el motor de manera exacta, detecta la mínima desviación y la corrige. La resistencia de la muestra a fluir provoca una pequeña torsión en el resorte de medición que se encuentra entre el motor y el árbol de accionamiento. Este movimiento se recoge mediante un traductor electrónico. Se transmiten a la unidad de control señales eléctricas proporcionadas a la torsión y al número de revoluciones para su procesamiento [57].

CAPITULO III

3 METODOLOGÍA

3.1 Reactivos y materiales

Granos de café gastados. Se usó café tostado y molido de la marca Kirkland de origen colombiano tostado oscuro y planta de crecimiento en suelo volcánico, esto de acuerdo al etiquetado del empaque.

Celulosa de pulpeo blanqueada. La celulosa usada fue obtenida mediante el método kraft y pertenece a especies de eucalipto.

Polivinil alcohol (PVA). (*Poly(vinyl alcohol) cristales* PM 146,000-186,000, 87-89% hidrolizado, Sigma-Aldrich 363103. El poli (alcohol vinílico) (PVA) es un polímero soluble en agua a base de vinilo que se puede utilizar como agente tensioactivo no iónico. También se puede utilizar como polímero biodegradable y se puede incorporar en adhesivos, revestimientos, textiles, cerámicas y cosméticos. Sus propiedades incluyen buena transparencia, resistencia química, tenacidad y propiedades anti-electrostáticas.

Hidróxido de sodio. (*Sodium hydroxide*, CAS 1310-73-2. PM 39.997 g/mol. Fisher ChemicalS/4880/53) Forma en gránulos color blanco. Punto de fusión 318°C. Punto inicial de ebullición 1390 °C. Densidad aparente 1150 kg/m³

Urea. (*Carbamide, Carbonyldiamid*, CAS Number 57-13-6 Formula NH₂CONH₂ PM 60.06 Sigma Aldrich 635724) La urea se ha utilizado en buffer de resuspensión de proteínas y para desnaturalizar proteínas y para el aislamiento de proteínas mediante geles de poliacrilamida que contienen urea. Se ha utilizado para estudiar la conformación de proteínas desplegadas bajo diferentes concentraciones de urea y diferentes pH.

Clorito de sodio. (*Sodium chlorite*, CAS Number 7758-19-2, Formula NaClO₂, PM 90.44, Sigma-Aldrich 231-836-6). El clorito de sodio es una sal de sodio. Se ha informado en detalle de la actividad antimicrobiana.

Ácido acético (*Acetic acid*, AC, CH₃CO₂H, No. CAS 64-19-7. Sigma-Aldrich), PM 60.05 g/gmol, pureza ≥99.7%. Líquido incoloro, volátil, aroma característico, soluble en agua. Temperatura de ebullición 118.30°C, densidad relativa 1.05. Se mantiene almacenado en un lugar seco, y a temperatura ambiente.

Agua Oxigenada. (*Hydrogen peroxide* H₂O₂ CAS 7722-84-11 Jaloma laboratorios). PM 34.01 El peróxido de hidrógeno tiene muchos usos industriales como: Blanqueo de telas, algodón y la pulpa de papel. Cada día se usa más como sustituto del cloro.

Ácido sulfúrico. (*Sulfuric Acid* 95.0-99.5% CAS : 7664-93-9 Avantor JT Baker) PM 98.08. El ácido sulfúrico es un compuesto químico extremadamente corrosivo y cuya fórmula es H₂SO₄. Es el compuesto químico que más se produce en el mundo, por eso se utiliza como uno de los tantos medidores de la capacidad industrial de los países.

Permanganato de potasio. (*Potassium permanganate* KMnO₄, CAS: 7722-64-7 Avantor JT Baker) El permanganato de potasio, permanganato potásico, minerales chamaleon, cristales de Condy, es un compuesto químico formado por iones de potasio y permanganato. Es un fuerte agente oxidante.

Tiosulfato de sodio. (*Sodium thiosulfate, sodium thiosulphate*) CAS: 7772-98-7 JT Baker) El tiosulfato de sodio es un compuesto inorgánico con la fórmula Na₂S₂O₃xH₂O. Por lo general, está disponible como el pentahidrato blanco o incoloro, Na₂S₂O₃ • 5H₂O. En forma sólida es una sustancia cristalina eflorescente que se disuelve bien en agua.

3.2 Preparación de polvo de café

Para la preparación del polvo de café se siguió la metodología diseñada por Pudjastuti 2018 [58], con algunas modificaciones.

Para el desarrollo del proyecto se utilizó café de grano molido de origen colombiano marca Kirkland; para la preparación de los granos de café gastados

(GCG) se realizó la preparación de una bebida de café en una cafetera estándar de oficina usando condiciones normales de operación, esto para simular la recolección de residuos en un lugar de amplio aprovechamiento. Posteriormente los residuos se secaron en una estufa Memmert (UF1060) a 103°C hasta peso constante, posteriormente se molió en un molino manual de discos y se tamizó pasando malla 40 y reteniendo en malla 60 (Figura 10).



Figura 10. GCG molidos hasta malla 60

Se aplicaron dos tratamientos diferentes de blanqueo y se analizaron las diferencias.

Procedimiento de tratamiento con H₂O₂

Se colocaron 10 gramos de GCG en un matraz Erlenmeyer, posteriormente se agregaron 90 ml de solución de NaOH al 1%, se agitó en una placa de calentamiento y se le adicionaron 30 ml de solución de H₂O₂ al 3%. El pH de la solución se ajustó a 11,5 usando NaOH 6 M. Posteriormente se colocaron en una placa de calentamiento con un agitador rotatorio a 125 rpm a 35 °C durante 24 h. La fracción sólida del matraz Erlenmeyer se extrajo usando un papel de filtro Whatmann no. 41 en una filtración al vacío. La muestra se colocó en una placa de calentamiento con un agitador magnético a 125 rpm a 35 °C durante 24 h.

La fracción líquida y sólida del matraz Erlenmeyer se extrajo usando un papel de filtro Whatmann no. 41 en una filtración al vacío (Figura 11). Las muestras

después se lavaron con agua destilada y secadas a 60 °C en estufa hasta peso constante.



Figura 11. GCG en proceso de blanqueo y después del blanqueo con H_2O_2

b) Procedimiento de tratamiento con clorito de sodio.

En un vaso de precipitados conteniendo 100 ml de agua destilada a 75 °C se añadieron 2 g de polvo de café, seguidos de 1.5 g de clorito de sodio ($NaClO_2$) y 2 ml de ácido acético glacial (CH_3COOH), manteniendo la mezcla a temperatura constante durante 30 minutos, luego de esto agregaron nuevamente 1.5 g de clorito de sodio y 2 ml de ácido acético glacial por otros 30 minutos y así dos ciclos más de clorito de sodio y ácido acético glacial en las mismas cantidades y a temperatura constante, esto hasta que se completó un tiempo de reacción de 2 horas.

Una vez terminados los ciclos de reacción se llevó a cabo un lavado a vacío con agua destilada hasta pH neutro. En seguida del lavado de la fracción líquida y sólida del matraz Erlenmeyer que se extrajo usando un papel de filtro Whatmann no. 41 en una filtración al vacío. Las muestras después se lavaron con agua destilada y secadas a 60 °C en estufa hasta peso constante (Figura 12).



Figura 12. GCGbCl blanqueados con NaClO₂

Posteriormente las muestras fueron etiquetadas de la siguiente manera:

Granos de café gastados blanqueados con H₂O₂: GCGbH

Granos de café gastados blanqueados con NaClO₂: GCGbCl

3.2.1 Obtención del número de kappa

Procedimiento

Se agregaron 3 gr GCG a 400 ml de agua destilada, se agito hasta obtener una suspensión homogénea.

Se transfirió la suspensión, al vaso de reacción agregando agua destilada hasta un volumen total de 750 ml.

El vaso de reacción se coloca en un baño de temperatura constante a $25 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$., la que se mantuvo durante todo el ensayo, bajo agitación constante.

En un vaso de precipitado, se colocaron 50 ml de solución de permanganato de potasio 0,1N + 50 ml de ácido sulfúrico 4N, el que también estará acondicionado a $25 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$.

Se adiciona el contenido de al vaso de reacción, enjuagándolo con 50 ml de agua destilada.

Simultáneamente se pone en marcha el cronómetro. El volumen total debe ser de 1000 ± 5 ml.

Al transcurrir exactamente 10 minutos, se detuvo la reacción agregando 10 ml de IK 1N e inmediatamente el iodo liberado se tituló con tiosulfato de sodio 0,2N, usando solución de almidón al 0,2%, como indicador cerca del punto final.

Cálculos:

$$N^{\circ} \text{ de kappa} = \frac{B-T}{\%C \times 3} \times 100$$

Dónde: B= ml de tiosulfato consumidos en titulación en blanco

T= ml de tiosulfato consumidos en titulación con muestra

%C= Consistencia de la muestra

3.2.2 Preparación de la solución acuosa de celulosa

Disolución de celulosa en NaOH / sistema acuoso de urea.

Para la preparación del solvente iónico de la celulosa se mezcla NaOH, urea y agua destilada en la siguiente relación, (7:12:81% en peso), para obtener una solución acuosa de 7% en peso de NaOH/12% en peso de urea, se le aplica agitación vigorosa durante 10 minutos para obtener la solución transparente y se coloca en refrigeración por más de 6 horas para enfriarse a -6° C.

La celulosa de pulpeo fue dispersada en agua y filtrada en malla 10, esto para obtener las fibras más pequeñas y de tamaño más homogéneo. Posteriormente se dejó sedimentar la fibra, se retiró el exceso de agua por decantación, y se secó en la estufa a 100° C por 12 horas.

Antes de la preparación de la solución del electrohilado se realiza la mezcla del sistema acuoso y la celulosa en proporción 97:3% respectivamente. Se agita vigorosamente y se conserva en refrigeración.

3.3. Preparación de la solución PVA

Se utilizó PVA de la marca Aldrich 87-89% hidrolizado, con un peso molecular promedio de $M_w = 146000-186000$. Debido a la dificultad de disolver completamente el PVA en agua después de realizar calentamiento mayor a 90°C durante una hora se procedió a realizar una despolimerización. Para lograr la disolución completa del PVA con peso molecular elevado se utilizó un recipiente a presión con agua y al interior un frasco con la solución de PVA. Posteriormente se realiza el proceso de calentamiento y presurizado hasta alcanzar 172 kPa totales y una temperatura de 116°C ; se conservaron estas condiciones por un tiempo de 5 minutos y se suspendió la aplicación de calor bajo, se consideró disuelto cuando se obtuvo una solución transparente homogénea.

3.3.1 Preparación de la soluciones para el electrohilado

Este procedimiento se basó principalmente en la técnica reportada por Qi et.al. (2010) [27]; posteriormente se realizaron correcciones para ajustar a las condiciones propias del equipo y materiales propios de la investigación.

Tabla 3. Condiciones reportadas por Qi et.al. (2010) de soluciones para electrohilado

Muestra	Viscosidad reportada (cP)	Conductividad eléctrica reportada ($\mu\text{S/cm}$)
Celulosa/ H_2O	400	10
PVA/ H_2O	415	12
Cel/PVA/ H_2O	400	10

Preparación de mezclas acuosas de celulosa /NaOH-urea /GCGb

Solo se utilizó café blanqueado con H₂O₂ para la formación de las fibras, debido a que los resultados obtenidos sugieren que presentan mejores propiedades para el electrohilado.

Para poder observar las variaciones morfológicas de las fibras se prepararon seis diferentes soluciones de acuerdo a lo recomendado por Senthil (2017) [32]; se aplicaron cantidades diferentes de granos de café blanqueado y también se prepararon soluciones sin café y sin celulosa de pulpeo, los procedimientos y proporciones se describen a continuación:

Soluciones:

Se pesó 0.5 g de celulosa de pulpeo e inmediatamente se le adicionó 4.5 g de solución NaOH-urea a -6°C, a dicha mezcla se fue variando la concentración de café gastado blanqueado, las relaciones se muestran en la tabla 4, posteriormente se aplicó agitación magnética vigorosa por dos minutos.

0.25 g de café gastado blanqueado y se aplicó agitación magnética vigorosa por dos minutos.

Solución 2:

Se pesó 0.5 g de celulosa de pulpeo y posteriormente se adicionó 4.5 g de solución NaOH-urea a -6°C, 0.5 g de café gastado blanqueado y se aplicó agitación magnética vigorosa por dos minutos.

Solución 3:

Se pesó 0.5 g de celulosa de pulpeo e inmediatamente se le agregaron 4.5 g de solución NaOH-urea a -6°C, 1 g de café gastado blanqueado y se aplicó agitación magnética vigorosa por dos minutos.

Solución 4:

Se pesó 0.5 g de celulosa de pulpeo e inmediatamente se le agregaron 4.5 g de solución NaOH-urea a -6°C, 1.5 g de café gastado blanqueado y se aplicó agitación magnética vigorosa por dos minutos.

Solución 5:

Se pesó 0.5 g de celulosa de pulpeo e inmediatamente se le agregaron 4.5 g de solución NaOH-urea a -6°C, y se aplicó agitación magnética vigorosa por dos minutos.

Solución 6:

Se pesó 1g de solución NaOH-urea a -6°C.

En la tabla 4 se resume la relación proporcional de cada uno de los compuestos de las soluciones acuosas.

Tabla 4. Relación proporcional de los compuestos de las soluciones

Solución	Celulosa(g)	GCGb(g)	NaOH-urea(g)	PVA(g)	Acrónimo
1	0.5	0.25	4.5	9	SGCGbH0.5
2	0.5	0.5	4.5	9	SGCGbH
3	0.5	1.0	4.5	9	SGCGbH2
4	0.5	1.5	4.5	9	SGCGbH3
5	0.5	0.0	4.5	9	SCELL
6		0.0	4.5	9	SPVA



Figura 13. Soluciones para electrohilado

Después de realizadas éstas mezclas se procedió a aplicar agitación vigorosa y se dejó en reposo hasta su utilización (Fig. 14).

Tabla 5. Acrónimos asignados a las fibras electrohiladas

Solución	Acronimo de la fibra electrohilada
SGCGbH0.5	FE0.5
SGCGbH1	FE1
SGCGbH2	FE2
SGCGbH3	FE3
SCELL	FECeIl
SPVA	FEPVA

Se puede observar en la tabla 2 que en las primeras cuatro soluciones lo único que cambia es la cantidad de granos de café gastado blanqueados con H₂O₂, ya que es de importancia comprobar si esto tiene algún impacto en la formación de

las fibras. Para cambiar la proporción de la cantidad de café añadida tomamos como referencia a lo reportado por Hainsong (2010). En la quinta solución no se agregó granos de café, y en la sexta solución solo se mezcló PVA/NaOH-urea para observar las diferencias con las demás soluciones durante el electrohilado.

3.3.2 Obtención de fibras por electrohilado

Los experimentos de electrohilado se realizaron a temperatura ambiente de $26^{\circ}\text{C}\pm 2$ y humedad ambiente de 55%. La solución de polímero se colocó en una jeringa de 10 ml con una punta capilar con un diámetro interno de 0,7 mm. Se conectó un alambre de cobre conectado como electrodo positivo en la aguja de la solución del polímero. Se utilizó un tambor rotatorio metálico envuelto con papel de aluminio como colector y éste se conectó a tierra. Se usó un equipo de bomba para electrohilado marca CR PUMP ZS100, la distancia entre la aguja y el tambor colector fue de 10 cm, a una velocidad de inyección de 0.01 ml/min. El voltaje aplicado entre la aguja de la jeringa y el tambor colector fue entre 10 y 40 kV. La velocidad angular del cilindro fue de 400 a 600 revoluciones por minuto aproximadamente (Fig.15).



Figura 14. Bomba inyectora, jeringa y tambor colector, fuente de poder

3.4 Técnicas de caracterización

Para evaluar el contenido de lignina residual en los GCG y los GCGb se usó la norma TAPPI T 236 om-88.

3.4.1 Análisis morfológico por microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se empleó esta técnica para analizar la morfología y superficie de las fibras electrohiladas, así como integración de las fibras de celulosa-PVA con los GCGb. La herramienta de caracterización es un Microscopio JEOL modelo JSM 6400 con resolución de 100 nm y magnificación máxima de 300000 X (Fig. 16).



Figura 15. Microscopio electrónico de barrido

3.4.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La caracterización por FTIR se llevó a cabo por medio de reflectancia total atenuada (ATR) para conocer así los grupos funcionales químicos presentes, con secado previo para eliminar el exceso de humedad, la prueba se realizó a temperatura ambiente. El registro de los espectros IR se realizaron en un equipo Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR Spectrometer, rango de número de onda de 400 a 4000 cm^{-1} (Fig. 17).



Figura 16. Equipo para FTIR Perkin Elmer

3.5.3 Difracción de Rayos X

Se utilizó la técnica de difracción de rayos X para identificar las fases cristalinas presentes, el equipo utilizado fue un Difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance con óptica primaria de Espejo de Göbel y detector de centelleo; los parámetros utilizados en el generador fueron 40 kV y 40 mA, ocupando $\Theta = 1^\circ$ y un barrido en 2Θ de 10 a 100° con un tamaño de paso de 0.02° en un tiempo de 1 s, utilizando una rejilla de apertura de 1 mm. La longitud de onda utilizada fue Cu α_1 de 1.5406 Å (Fig.17).



Figura 17. Equipo de DRX

3.5.4 Conductividad de la solución

La conductividad de las soluciones se midió con un medidor de conductividad TDS&EC meter(hold) con capacidad de medida de 1 a 9 999 μS . El medidor de conductividad se calibró antes de su uso con estándares de acuerdo al instructivo del equipo. Cada muestra se analizó por triplicado y todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente y preparaciones recientes (Fig 18).



Figura 18. Medición de conductividad

3.5.5 Medición de la viscosidad

La medición de la viscosidad se realizó con en viscosímetro Brookfield DV3. Las pruebas se realizaron a temperatura ambiente con tres medidas de velocidad (10,20 y 30 RPM) (Figura 19).



Figura 19. Medición de la viscosidad

3.5.6 Microscopía óptica.



Figura 20. Microscopio óptico

Las observaciones ópticas se realizaron con un microscopio Zelgen con aceite de inmersión, las muestras fueron observadas a 1000 aumentos. Las fibras se retiraron del sustrato colector y colocadas sobre un portaobjetos y cubiertas con cubreobjetos. Al ser retiradas del colector algunas fibras pierden la tensión a la que están sometidas (Fig 19).

CAPITULO IV

4 RESULTADOS

4.1 Preparación de los granos de café.

Para la realización del proyecto, el café que se eligió fue de la marca Kirkland debido a la disponibilidad del producto, todas las pruebas se realizaron con el café procedente de un mismo envase para evitar variabilidad en la composición química de los granos de café. Los granos de café fueron utilizados después de que se realizó la preparación de la bebida en una cafetera estándar en condiciones normales de operación. No se realizó ningún tipo de tratamiento adicional para simular las posibles condiciones normales de colecta de los residuos. A estos residuos se les denominó granos de café gastados (GCG).

Los GCG fueron sometidos a secado en una estufa Memmert (UF1060) (Figura 21 a) a $100^{\circ}\text{C}\pm 3$ durante 12 horas hasta obtener peso constante para garantizar la pérdida de humedad. Posteriormente se realizó un molido en un molino manual para grano (Figura 21 b) y se tamizó hasta retención en malla 60 (Figura 21 c).



Figura 21. a) Estufa de secado b) Molino de mano c) Tamizadora

4.2 Blanqueo de los granos de café gastados (GCG)

Para el proceso de blanqueo se siguieron dos metodologías con el fin de comparar las diferencias entre los resultados obtenidos y observar la viabilidad para su uso

en el proceso de electrohilado, los procesos de blanqueo fueron con 1) H₂O₂ y 2) NaClO₂. A estos tratamientos se les denominara Granos de café gastados blanqueados (GCGb) y granos de café sin blanqueo (GCG).

4.3 Caracterización de los GCG

4.3.1 Número de kappa

Este método se aplica para la determinación de blanqueabilidad o grado de delignificación de las pulpas. Puede usarse para todos los tipos y grados de pulpas químicas y semiquímicas, no blanqueadas y semiblanqueadas.

El número de kappa es el volumen (en ml) de permanganato de potasio 0,1N consumido por 1g de pulpa seca.

En la tabla 6, se muestran las cantidades de Tiosulfato de sodio consumido de acuerdo a la técnica especificada en el aparatado de la metodología, y a partir de los cuales se realizaron los cálculos que se muestran.

Tabla 6. Cantidad de ml de Tiosulfato consumidos

Titulación	ml de Tiosulfato consumidos
En blanco	59.5
Café sin tratamiento	17.5
Café blanqueado con NaClO₂	50
Café blanqueado con H₂O₂	48

$$\text{N}^\circ \text{ de kappa café sin tratamiento} = \frac{59.5-17.5}{100 \times 3} \times 100 = 14$$

$$\text{N}^\circ \text{ de kappa café H}_2\text{O}_2 = \frac{59.5-48}{100 \times 3} \times 100 = 3.83$$

$$\text{N}^\circ \text{ de kappa café NaClO}_2 = \frac{59.5-50}{100 \times 3} \times 100 = 3.16$$

La lignina es originalmente de color pardusco debido a su carácter fenólico y es lo que aporta la mayor coloración al café. La lignina en el café necesita ser eliminada antes de un proceso adicional para aumentar la accesibilidad de la celulosa (20).

Después que realizo la delignificación por blanqueo la base de café que es celulosa principalmente se vuelve blanca, principalmente por que se pierde parte de la lignina y otros productos del café.

Se observa que el contenido de lignina disminuyó con los procesos de blanqueo ya que para el polvo de café sin tratamiento tenemos un número de kappa de 14, para el café blanqueado con H₂O₂ se redujo a un 3.83 y para el café tratado con NaClO₂ se redujo a 3.16.

Esta reducción del número de kappa significa una generación de poros a micro escala en la pared celular debido a la eliminación de lignina y cierta aglomeración de microfibras y la aparición de espacios vacíos, este fenómeno es usual en estructuras de la madera [59].

En el café deslignificado se observa una reducción del tamaño de partícula; como consecuencia de esta reducción del tamaño de partícula el área superficial se incrementa, lo cual es positivo para el proceso de electrohilado debido al aumento de posibles interacciones con la matriz polimérica del hilado.

4.3.2 Difracción de rayos X (XRD)

Para estudiar el efecto del tratamiento de blanqueo sobre la cristalinidad de GCG, se llevaron a cabo los difractogramas de rayos X de GCG y para los GCGb y se representaron en las figuras 26, 27 y 28. El principal compuesto de los granos de café es la celulosa 1 β [10], en los que puede llegar a representar hasta el 43% de la masa, esta característica permite que el patrón de difracción de rayos X del café sea similar al patrón de la celulosa nativa (Figura 26) con la diferencia que observamos un incremento significativo en el área bajo la curva, lo que es un indicio del cambio en la distribución de las fases cristalinas de la celulosa resultado de cuando el café es expuesto a tratamiento térmico superior a 200 °C como es el caso del proceso de tostado [60].

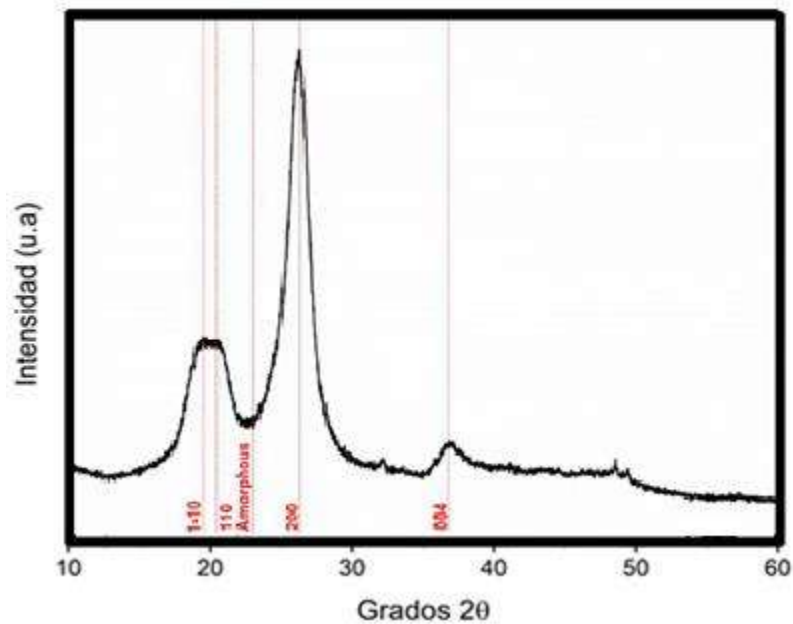


Figura 22. DRX de celulosa nativa. (Khenblouche et. al 2019)

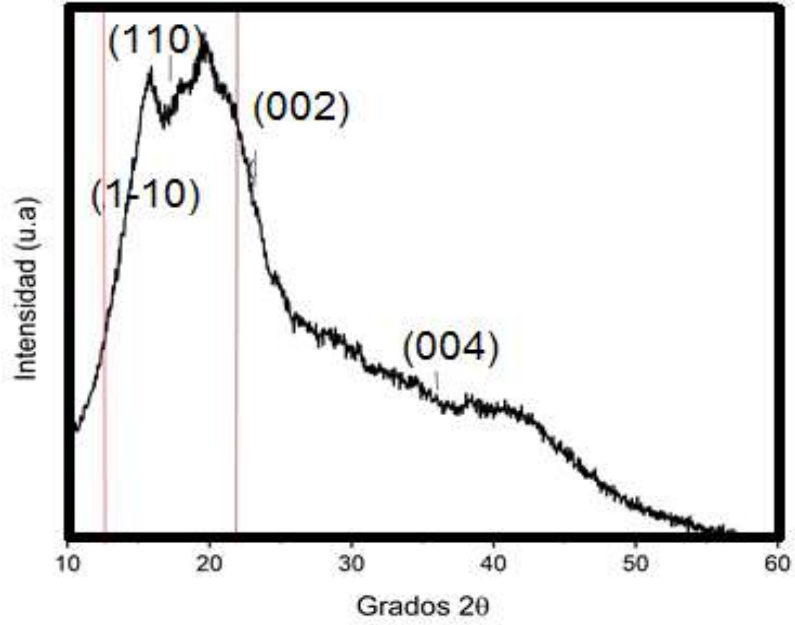


Figura 23. DRX de GCG blanqueados con NaClO₂

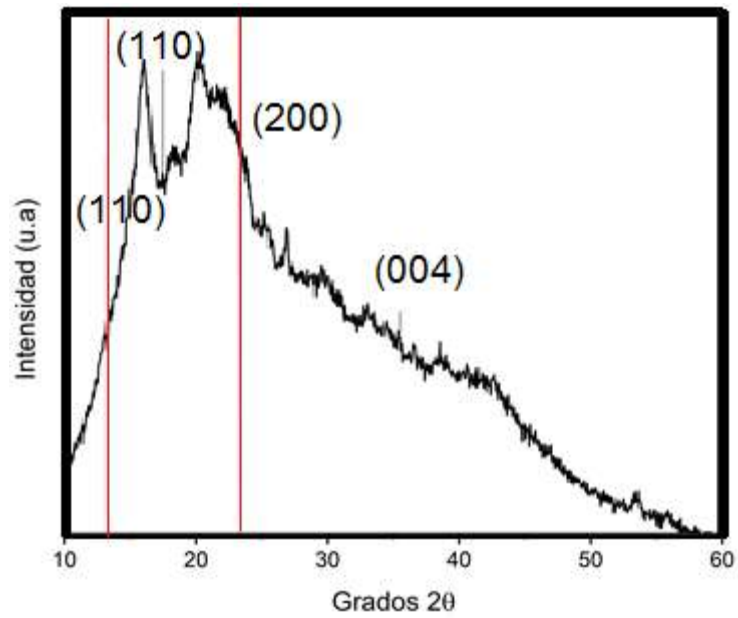


Figura 24. DRX GCG blanqueados con H₂O₂

La figura 23 muestra un difractograma típico de granos de café gastados blanqueados con NaClO_2 obtenido con la técnica XRD. Los máximos que se observan son producidos por reflexiones específicas de las regiones cristalinas. También se confirma que tanto las muestras GCGb blanqueados con NaClO_2 y con H_2O_2 están presentes patrones similares de XRD. Los resultados indican que la aparición de dos regiones cristalinas en la estructura del café (Figura 24), son difracciones amplias alrededor de 22.6° y 33.4° , que pueden ser atribuidos a los planos cristalinos (002) y (100) de estructura β - de fase cristalina de la celulosa. Estas regiones son responsables de alta resistencia a la tracción y menos accesibilidad para ataques químicos debido a la presencia de fuertes interacciones de hidrógeno entre las microfibrillas en la estructura orgánica [61].

El índice de cristalinidad (IC o CrI) está relacionado con la resistencia y la rigidez de las fibras (Wang *et al.* 2007). Este índice se calculó usando un método de aproximación simple creado por Segal *et al.* 1959, que consiste en tomar del difractograma la intensidad de un mínimo y un máximo apropiados para dar un valor de la cristalinidad que se obtiene mediante la aplicación de la fórmula:

$$IC = \left[\frac{I_{002} - I_{am}}{I_{am}} \right] \times 100$$

Dónde:

I_{002} es la intensidad del pico cristalino en el máximo a 2θ entre 22° y 23° .

I_{am} es la intensidad del pico cristalino mínimo a 2θ entre 13° y 15° .

$$\text{GCG NaClO}_2 \text{ IC} = \left[\frac{3277.1 - 2137}{2137} \right] \times 100 = 53.3$$

$$\text{GCG H}_2\text{O}_2 \text{ IC} = \left[\frac{6670.5 - 3932.7}{3932.7} \right] \times 100 = 69.61$$

En los GCGb con H₂O₂ se observa un aumento de cristalinidad, lo cual se debió principalmente a la eliminación de la parte amorfa de la lignocelulosa. Se determinó el rendimiento del sólido total del café, en el tratamiento con H₂O₂ se obtuvo 40%, para el café blanqueado con NaClO₂ el rendimiento es un poco menor con 35%, éstas reducciones de deben a la eliminación de lignina y compuestos adicionales en las muestras iniciales [58].

4.3.3 Fluorescencia de rayos-x

Tabla 7. FRX de GCG blanqueados con NaClO₂ y H₂O₂

Compuesto	Granos de café blanqueado con NaClO ₂	Granos de café blanqueado con H ₂ O ₂	Granos de café sin tratamiento de blanqueo
Cl	40.0 %	2.96%	1.52%
Fe ₂ O ₃	15.4 %	12.4 %	7.70%
CaO	12.0 %	43.2%	26.1%
SO ₃	10.0 %	9.69 %	16.9%
Na ₂ O	9.70 %		
P ₂ O ₅	9.50 %	3.99%	5.54%
MgO	1.98 %	6.28	4.46%
K ₂ O	1.18 %	8.13 %	29.8%
MnO		1.75 %	1.24%
ZnO		2.26 %	0.69%
SiO ₂		0.947 %	3.20%
CuO		1.87 %	0.838%

La fluorescencia de rayos-X (FRX) se basa en la irradiación de muestras por rayos-X (Rx) primarios. Los átomos individuales al ser excitados por esta radiación emiten Rx secundarios, propios de cada elemento, que pueden ser cualificados y cuantificados en un espectro.

El proceso de blanqueado con NaClO_2 aumento los niveles de Cl y Na, esto se puede deber al cloro presente en la solución blanqueadora la cual se incremento en los granos de café. También se observa una disminución de los niveles de Mn, Cu y Si que son partículas que se unen a la superficie del adsorbente que actúa como material catiónico. Con estas partículas libres aumento el espacio libre en la superficie del café [62], de modo que la capacidad para adherirse a la solución hiladora podría favorecerse.

El análisis de fluorescencia de rayos X (FRX) (Tabla 7) muestra diferencias importantes de la cantidad y tipo de compuestos presentes en los granos de café blanqueados, cada uno de los compuestos puede interferir en la formación de las fibras electrohiladas ya que actúan como iones que interactúan dentro del campo electromagnético creado por la aplicación del alto voltaje [63].

4.3.4 Análisis morfológico del café con tratamiento químico

La morfología de los granos de los granos de café gastados blanqueados se observaron mediante MEB

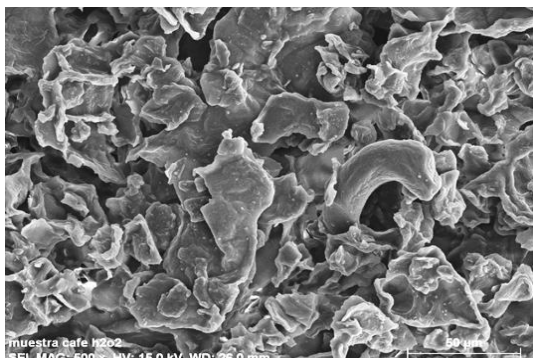


Figura 25. MEB de GCG sin tratamiento a 500x

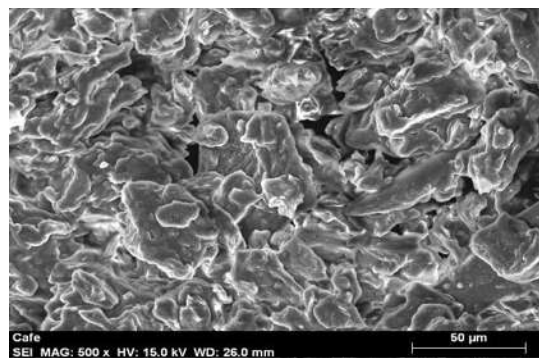


Figura 26. MEB de GCG con tratamiento de blanqueo de H_2O_2 a 500x

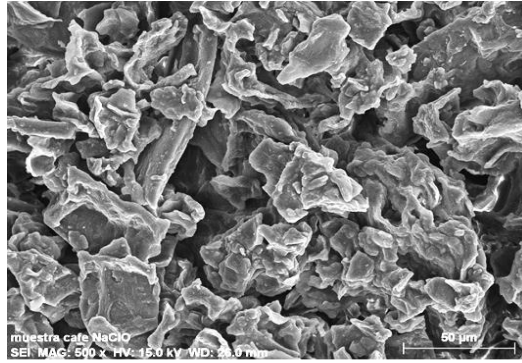


Figura 27. MEB de GCG con tratamiento de NaClO_2 a 500x.

En las figuras 25,26 y 27 se muestran las micrografías MEB de GCG sin tratamiento de blanqueo, con tratamiento para blanqueo con H_2O_2 y NaClO_2 respectivamente; donde se observan principalmente partículas de tamaño pequeño y forma de hojuelas con morfología irregular que se atribuye al proceso de molido que se aplicó anteriormente al tratamiento químico. Así mismo se observa una estructura granular y altamente amorfa, que puede deberse a la extracción de algunos componentes durante la preparación del café con agua caliente como lo es la cafeína, taninos y carbohidratos como la sacarosa [64], la morfología irregular se puede deber al ataque de los compuestos químicos durante la fase de blanqueo. Un aumento en la porosidad trae como consecuencia un aumento de superficie lo que permitirá una mejor interacción de contacto entre los GCG y la matriz polimérica al momento de realizar el electrohilado.

4.3.5 Caracterización de la solución de celulosa-café-PVA/NaOH-urea- H_2O

4.4.3 Viscosidad Brookfield

En base a los valores de viscosidad obtenidos (figura 28) de cizallamiento de las soluciones de los GCG blanqueados con H_2O_2 disueltos, se observa que la viscosidad se incrementa, con el aumento en la concentración de los GCGbH, como se esperaba y sucede para todos los tipos de soluciones poliméricas. A medida que aumenta la proporción de GCGbH y celulosa a la solución de polímero de PVA la viscosidad aumenta ligeramente (Tabla 5); la variación en el comportamiento reológico de las soluciones utilizadas en el proceso, podría deberse al esfuerzo

cortante entre fibras, partículas y macromoléculas poliméricas [65]. Esto se debe a que en general, a medida que aumenta la cantidad de sólidos disueltos también aumenta la superposición y el entrelazamiento de las cadenas de las moléculas del polímero ocasionadas por la presencia del NaOH [63].

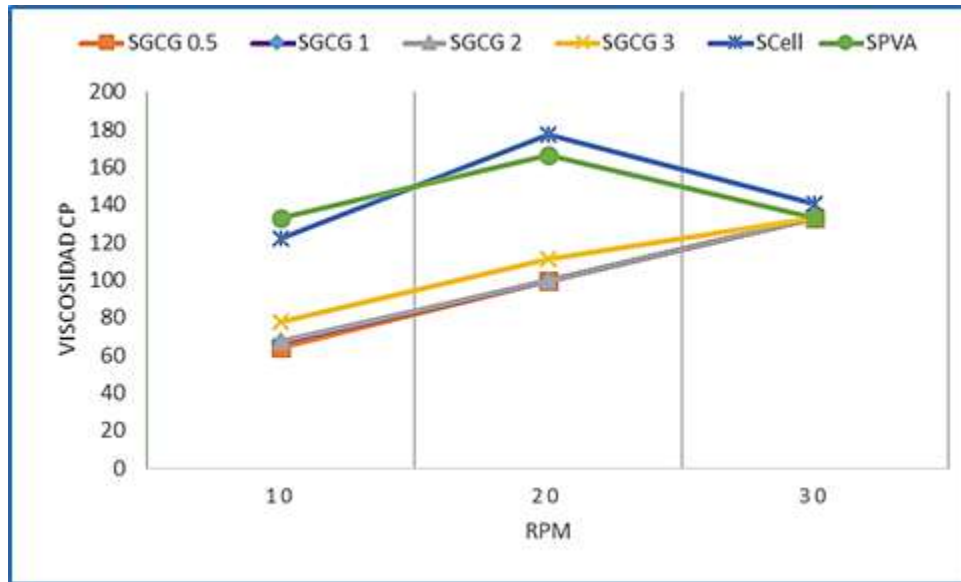


Figura 28. Grafica de viscosidad de las soluciones de fibras electrohiladas

4.4.4 Conductividad

La conductividad eléctrica σ en función de la celulosa disuelta y la concentración de los GCGbH es un factor a considerar para realizar el electrohilado. La Figura 29 muestra que la conductividad eléctrica aumenta a medida que aumenta la cantidad de GCGbH en la solución, debido a que los GCGbH exhibe un comportamiento de semiconductor de tipo n entre 20 y 100% de humedad relativa con una tendencia exponencial al aumentar la cantidad de humedad [66]. La conductividad eléctrica en la solución de celulosa y de únicamente PVA se atribuye a la presencia del NaOH de las respectivas soluciones debido a que el PVA es un material eléctricamente aislante.

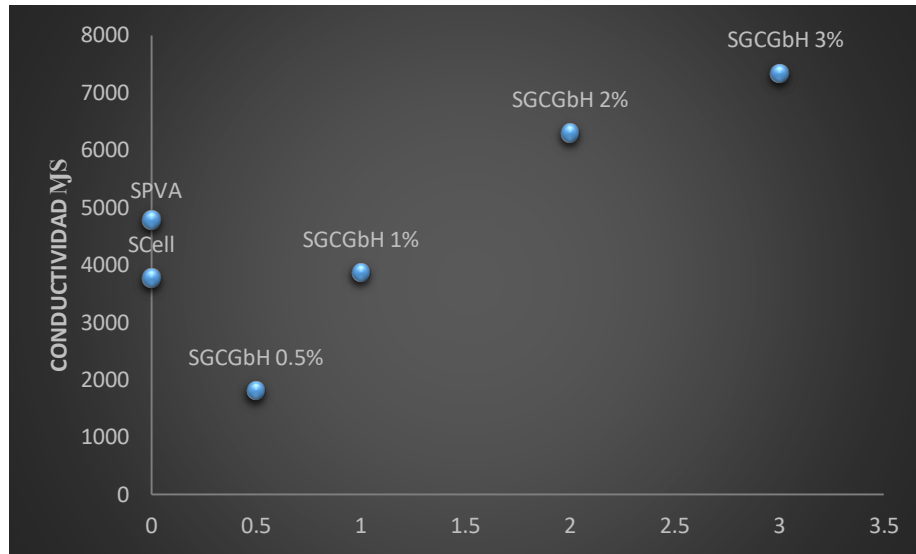


Figura 29. Grafica de conductividad de las soluciones

Se realizaron ensayos con soluciones en donde se varió la concentración de GCGbH (0.5, 1, 2 Y 3%), de acuerdo a lo reportado por Senthil, 2017, como se describe en el apartado 3.2.

En la tabla 8 se muestran los parámetros medidos de las soluciones de Cel/PVA/GCGbH.

Tabla 8. Parámetros encontrados en las soluciones de Cel/PVA/CCGbH/(NaOH-urea)

Muestra	Viscosidad experimental (cP)	Conductividad
SGCGbH0.5	99.1	1800
SGCGbH1	99.9	3853
SGCGbH2	100.4	6290
SGCGbH3	107.3	7233
SCCELL	146.9	3761
SPVA	144.4	4777

Se estima que la viscosidad experimental puede diferir a los parámetros reportados, dado la diferencia en el peso molecular de la celulosa y PVA respectivamente.

4.4.5 Electrohilado

4.4.6 Obtención de fibras por electrohilado.

Para obtener las fibras electrohiladas se realizaron con un mismo voltaje y a una misma distancia con el objetivo de comprobar las variaciones de las fibras en las mismas condiciones. Estas condiciones de operación para obtener fibras de la solución de Cel/PVA se muestra en la tabla 9.



Figura 30. Equipo de electrohilado usado para la obtención de fibras

Tabla 9. Parámetros del equipo para el electrohilado de las soluciones

Variables	Cantidad
Diámetro del capilar (mm)	0.7
Velocidad de flujo de salida (ml/min)	0.001 ml/min
Voltaje (kV)	25
Distancia entre el capilar-colector (cm)	10
Tipo de colector Rotacional (rpm)	400-600

4.4.7 Procedimiento para operar el equipo de electrohilado y la obtención de las fibras.

El procedimiento para la obtención de las fibras de la solución polimérica consiste en colocar la solución en una jeringa con una aguja de 0.9 mm de capilar. Se usa una bomba CRPUMP ZS100. La instalación de electrohiladura consta de dos electrodos entre los que se aplica una corriente de alto voltaje. El electrodo positivo es la aguja donde se encuentra la solución polimérica, el electrodo receptor, cargado con carga contraria, se sitúa en la parte frontal de la bomba y se mantiene en contacto con el colector.

Los controles de la bomba están disponibles en la cara frontal del equipo, el sistema que controla la rotación del colector se encuentra afuera de la caja que contiene a la bomba, mientras que la unidad de alto voltaje se mantiene retirado del equipo para evitar posibles interferencias electrostáticas (figura 30). Por último, es importante destacar que la cabina de electrohiladura está sellada durante la marcha del equipo, y en ella no se genera una ninguna corriente de aire.

La estructura principal del equipo se distingue 3 partes:

- Área de electrohiladura. Se compone de la cabina de acrílico, en la primera parte se coloca del equipo de la bomba y enfrente el colector del proceso de electrohiladura.
- Control de rotación del colector. Situada al costado enfrente del equipo.
- Externo el panel de mando exterior para el control de voltaje.

La operación del equipo se describe enseguida:

1.- Se coloca la solución dentro de la jeringa y esta se coloca en la bomba, posteriormente se coloca la hoja de aluminio en el colector, observando que se encuentra perfectamente extendida.

2.-Se fijan las condiciones de alimentación de la solución polimérica.

3.- Se ajusta la velocidad de rotación del colector, se cierra la caja de la bomba y se aplica el voltaje.

4.- Una vez terminado el proceso de electrohilado se corrobora por seguridad que todo el sistema de voltaje se encuentre apagado.

Después de un tiempo de 2 horas se obtienen un cúmulo de fibras que se observan a simple vista ubicada entre la bomba y el colector, así como en el colector mismo. (Figura 31).

El proceso de hiladura permite obtener a partir de una solución de Cel/PVA y Cel/PVA/GCG, fibras en forma de velo bien definidas, sobre un substrato de hojas de aluminio (Figura 32).



Figura 31. Fibras de Cel/PVA electrohiladas entre la bomba y el colector



Figura 32. Fibras electrohiladas adheridas al papel aluminio

4.5 Análisis de las fibras electrohiladas

4.5.1. Análisis estructural de las fibras electrohiladas

En la Figura 34 se presentan los espectros infrarrojos donde se comparan las fibras electrohiladas compuestas por polivinilalcohol (PVP), celulosa (Cell) y celulosa de granos de café gastado blanqueado (GCGbH) a cuatro concentraciones de esta última (0.5, 1.0, 2.0,3.0 % p/p).

Debido a que el proceso para la obtención de la fibra electrohilada consistió en disolver al PVA en H₂O y el resto de los compuestos en soluciones de alcalinas (H₂O/urea/NaOH), se establece que los productos resultantes (fibras de PVA y fibras con celulosa) sean hidrolizados [67], es decir con grupos carbonilos (C=O) en sus estructuras. Al respecto, en la Figura 33 se presentan las reacciones del PVA y Celulosa. Para el PVA existe una ruptura de la cadena se debería a una retro (en reversa) reacción de condensación aldólica [68] [69].

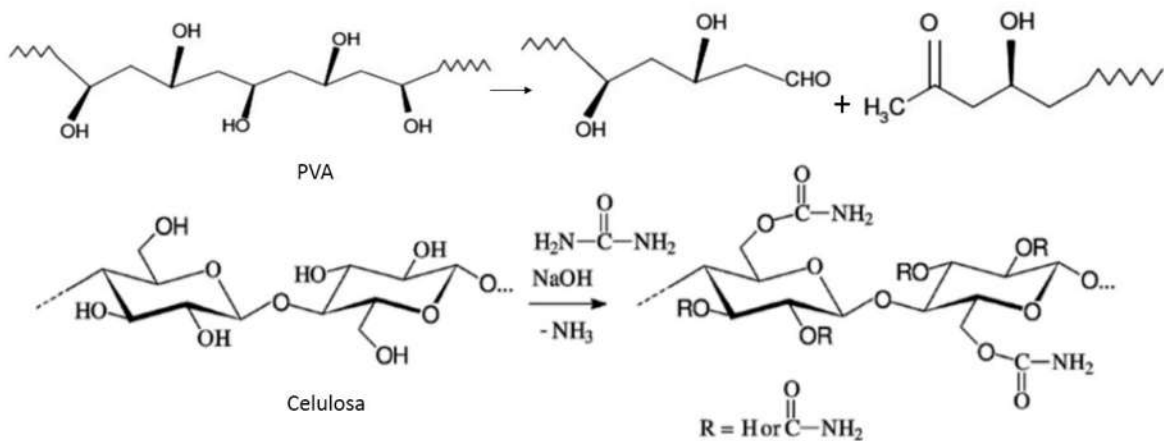


Figura 33. PVA y Celulosa en una reacción de formación de grupos carbonilos

Al observar los espectros que se presentan en la Figura 35, se advierte la presencia de los grupos hidroxilos (en el rango de 3500-3100 cm⁻¹) y aquellos que corresponden a la presencia de grupos orgánicos del tipo metilos y metilenos (en el

rango de 3000-2700 cm^{-1}). Un análisis de las variantes de las señales se observa en la Figura 35, que es una ampliación seccional de la Figura 35.

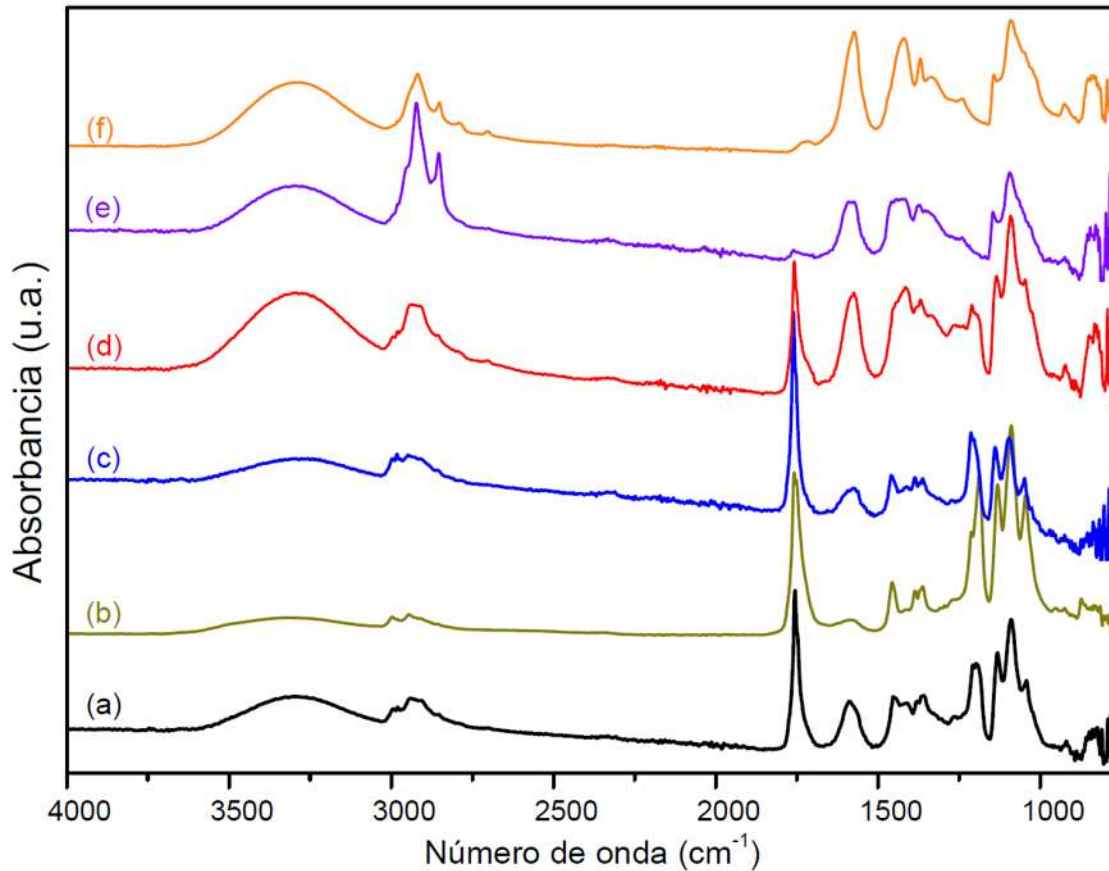


Figura 34. FTIR de fibras electrohiladas. a). PVA, b). Cell/PVA, c). Cell/PVA/GCGb 0.5p, d). Cell/PVA/GCGbH 1p, e). Cell/PVA/GCGbH 2p, f). Cell/PVA/GCGbH 3p

En la Figura 36 de la izquierda se realizó una ampliación en el número de onda de 3700-2700 cm^{-1} . En esta parte del espectro se observa la una gran banda entre 3550-3200 cm^{-1} que está relacionada a la tensión del O-H de los enlaces hidrogeno inter- e intramoleculares. Las señales observadas entre 2840-300 cm^{-1} se refieren a las tensiones C-H de los grupos alquilo y los picos entre 1750-1735 son debidos a la tensión C=O y C-O de grupo acetato para el PVA [70].

Los incrementos en las intensidades de las señales es un indicativo de la presencia de una mayor cantidad de grupos en la cadena polimérica, y los recorridos

en el número de onda indican las asociaciones que intra- intermoleculares que se dan en la misma.

La señal del grupo -OH en función del incremento en la concentración de GCGb (0.5, 1.0, 2.0, 3.0 % p/p), registra un incremento en relación a los grupos metilo y metileno (C-H) que es máxima a 2.0 % p/p con una disminución importante a 1.0 % p/p, Figura 40 (ver Tabla 10). Esto puede deberse al cambio de asociación que va presentando la GCGb al incrementarse respecto a la Cell/PVA [12], (Nelson et al. 1965). Así, la concentración a 2 % p/p muestra una banda del -OH más amplia, así como la presencia de picos de -CH₂- y CH₃, que revelan las asociaciones de los grupos -OH de varios tipos con varios grupos polares en interacciones intra- e intramoleculares, por el contrario, los grupos CH₂- y CH₃, están altamente definidos lo que establece escasas asociaciones apolares de estas fracciones.

Los picos a 1159, 1058, 838 cm⁻¹ se atribuye a la vibración de estiramiento C-O-C, C-O y al carbono anomérico de D-glucopiranososa de la celulosa, lo que indica la presencia de celulosa en las fibras con GCGb [71]. Es notorio para los tratamientos con GCGb, que las señales que corresponden a la celulosa muestran menor intensidad en relación al aumento de la concentración de los GCGb. El -OH de 1588 es una señal que puede ser atribuida a agua entre las cadenas de celulosa [12] La señal en 1422 indica deformación del plano CH y los picos a 1315 cm⁻¹ se deben a la vibración simétrica de CH₂ [58].

En la Figura 40, cercano a los grupos C-H (cerca de 2918 cm⁻¹) existen señales adicionales de tensión cercanas a 3000 cm⁻¹ (2981 cm⁻¹) que pertenecen al C-H de alta vibración por en función de un incremento de grupos OH, de la fracción OC-H..O-H, así mismo este grupo C-H se ve afectado por el NH₂ [72], que está cercano próximo a los 1572 cm⁻¹ por la aminas.

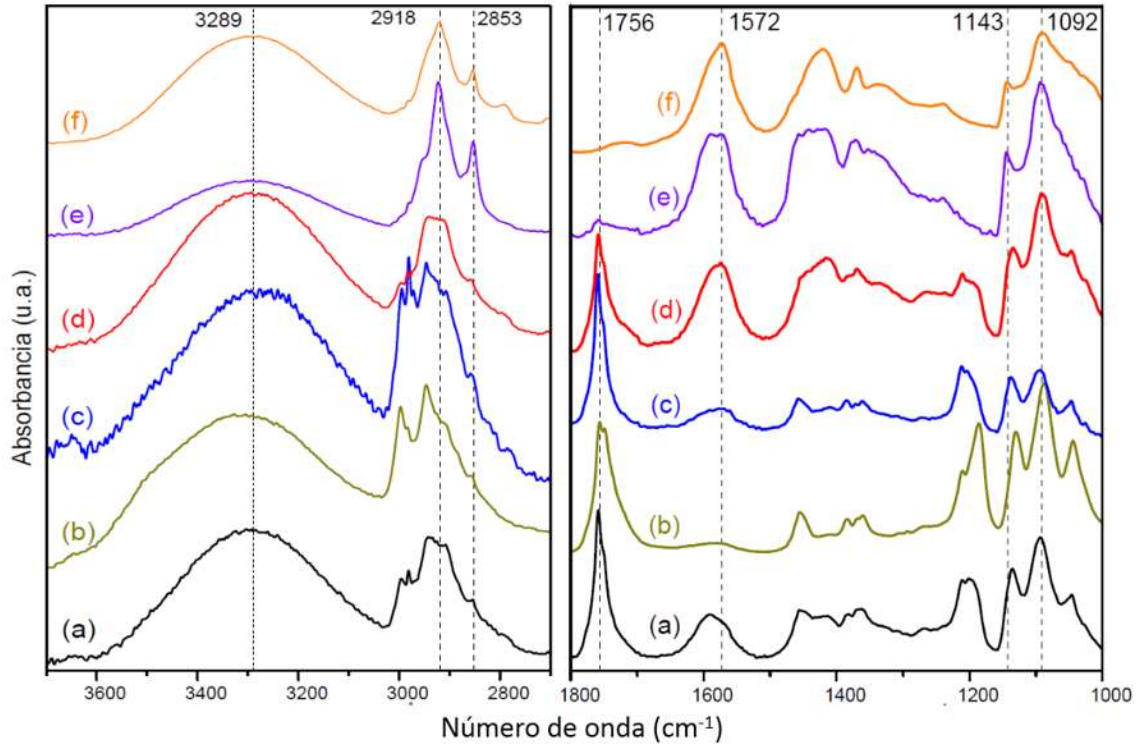


Figura 35. FTIR de fibras electrohiladas. ampliaciones: a). PVA, b). Cell/PVA, c). Cell/PVA/GCGb 0.5p, d). Cell/PVA/GCGb 1p, e). Cell/PVA/GCGb 2p, f). Cell/PVA/GCGb 3p

En la Figura 41 y Tabla 10, la intensidad del grupo se observa que con el incremento en la concentración de GCGbH decrece la concentración de grupos C=O de 8.3 hasta 0.2 %, esto respecto a los grupos -OH y CH. Esto es un indicativo de la presencia de grupos funcionales más estables a la hidrólisis. Esto incurre incluso con la presencia de altas señales de grupos OH's (Limpan et al., 2012). Adicionalmente el grupo amino crece en función del incremento en la concentración de GCGbH (1572 cm^{-1}), esto sugiere que existe una fuerte interacción intra- e intermolecular formadas por los derivados del GCGbH [73].

Tabla 10. Relación de áreas bajo la curva de grupos funcionales.

Picos	1	2	3	4
Grupos	-OH	C-H	C=O	N-H
Centrado cm-1	3302	2918	1724	1572
f). Cell/PVA/GCGbH 3	18.88	6.21	0.35	7.51
relación	10	3.3	0.2	4.0
Centrado cm-1	3294	2922	1758	1588
e) Cell/PVA/GCGbH 2	5.76	5.02	0.17	1.64
relación	10	8.7	0.3	2.8
Centrado cm-1	3292	2939	1758	1575
d) Cell/PVA/GCGbH 1	9.19	2.19	1.99	3.21
relación	10	2.4	2.2	3.5
Centrado cm-1	3303	2981	1758	1576
c) Cell/PVA/GCGbH 0.5	2.41	1.13	2.00	0.68
relación	10	4.7	8.3	2.8
Centrado cm-1	3326	2945	1757	1580
b) Cell/PVA	8.40	3.053	15.71	1.05
relación	10	3.6	18.7	1.3
Centrado cm-1	3304	2934	1758	1591
a) /PVA	5.21	1.81	2.88	1.76
relación	10	3.5	5.5	3.4

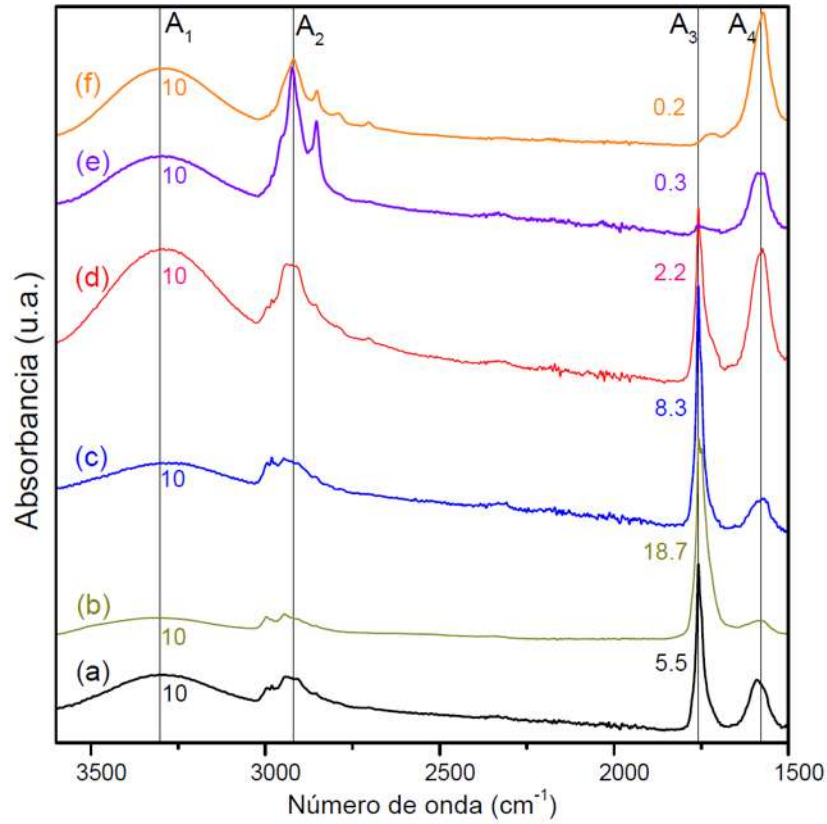


Figura 36. FTIR Relación de áreas OH/C=O de fibras electrohiladas: a). PVA, b). Cell/PVA, c). Cell/PVA/GCGbH 0.5p, d). Cell/PVA/GCGbH 1p, e). Cell/PVA/GCGbH 2p, f). Cell/PVA/GCGbH 3p

Tabla 11. Señales características de FTIR de fibras electrohiladas

Grupo funcional	Tensiones teóricas (cm ⁻¹)	Tipo de vibración	Tensiones experimentales (cm ⁻¹)	
				Compuesto
OH	3500-3200	v	3268	Celulosa, PVA, GCGbH
CH ₂	3000-2800	V _{as,s}	2940, 2891	Celulosa, PVA, GCGbH
C=O	1800-1500	v	1735	
OH		v	1588	Celulosa ligada a agua
O-CH ₃	1463-1422	d _{as}	1422	Celulosa y fibras con GCGbH
CH ₃	1310-1295	ds	1315	Celulosa y fibras con GCGbH
C-O-C	1200-650	v	1158	Celulosa
C-O en OH secundario	1038	v	1053	Celulosa
C-H	848	v	838	Celulosa

4.5.1.1. Caracterización morfológica por Microscopía Óptica (MO) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de las fibras.

Mediante la caracterización microscópica se llevó a cabo el estudio de la morfología de los electrohilado, a través de microscopía óptica se realizó un análisis preliminar para visualizar la formación de las fibras, posteriormente se realizó el análisis por MEB y se midió el diámetro de las fibras y se observó la superficie de los mismos.

En la figura 37 se muestran las micrografías de las fibras de PVA a) microscopia óptica b) y c) MEB a 1000x y 10000x respectivamente; para PVA, se observaron fibras de superficie lisa.

A partir de las soluciones con celulosa y PVA (Figura 38), se formaron fibras entrelazadas, agregados de las mismas con pliegues y torceduras, no se observan agregados o perlas en las fibras, lo que pueden indicar una buena miscibilidad entre los componentes de la solución [33]. Además; a esto podría contribuir los cambios estructurales en el cuerpo de la fibra y en la ultraestructura de las fibras que se originan por dos tipos de deformaciones, las naturales o inducida; las naturales son las propias del árbol y las inducidas por impacto mecánico deliberado o por el procesamiento. Las deformaciones inducidas son causadas principalmente por la falla por compresión axial de la pared durante el procesamiento de la pulpa [74].

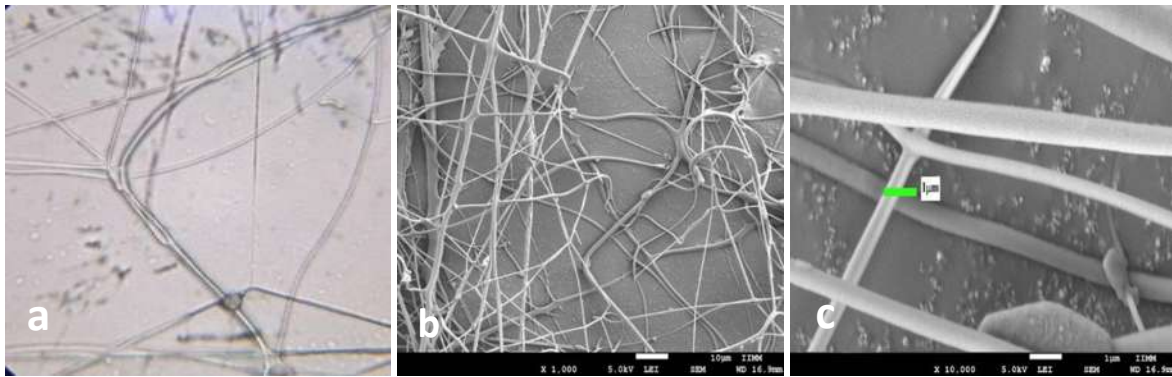


Figura 37. FEPVA a) MO 100x, b) MEB 1000x y c) MEB 10000x



Figura 38. FECell a) MO 100x, b) MEB 1000x y c) MEB 10000x

Las figuras 39, 40, 41 y 42 muestran imágenes de microscopía óptica y MEB de las fibras electrohiladas de la mezcla de Cell/PVA/GCGb con diferentes concentraciones de GCGb.

Se observa la formación de fibras lisas y fibras con la presencia de perlas. Al comparar las fibras con diferentes concentraciones de GCGb, se observa que un aumento de granos de café genera perlas con mayor tamaño, la morfología cambia a una estructura de fibra uniforme, con diámetros menores a aquellos obtenidos por la Cell/PVA y PVA.

Se realizaron mediciones en las imágenes con el software “Image J” para conocer el diámetro de las fibras encontrando en todos los procesos de hilado, fibras desde 0.1 μm hasta 1.1 μm , el diámetro de las fibras es heterogéneo, lo cual puede deberse a diversos factores entre de estos a la distancia del inyector y el colector, una distancia mayor permitirá una suficiente evaporación antes de la deposición de las fibras o bien el uso de un disolvente de mayor volatilidad minimizaría la formación de defectos [75].

La viscosidad es otro de los parámetros en la formación de las fibras, A baja viscosidad, la tensión superficial es el efecto dominante sobre la morfología de las fibras. Por debajo de cierta concentración, se formarán gotas en lugar de fibras, Sin embargo, también en altas concentraciones, el procesamiento estará impedido por la incapacidad de controlar y mantener el flujo de la solución de polímero a la punta de la aguja y por la naturaleza cohesiva de la alta viscosidad. Esto se observó en las muestras con GCGb, a mayor concentración de granos de café, mayor viscosidad (Tabla 8) y mayores defectos se formaron [76].

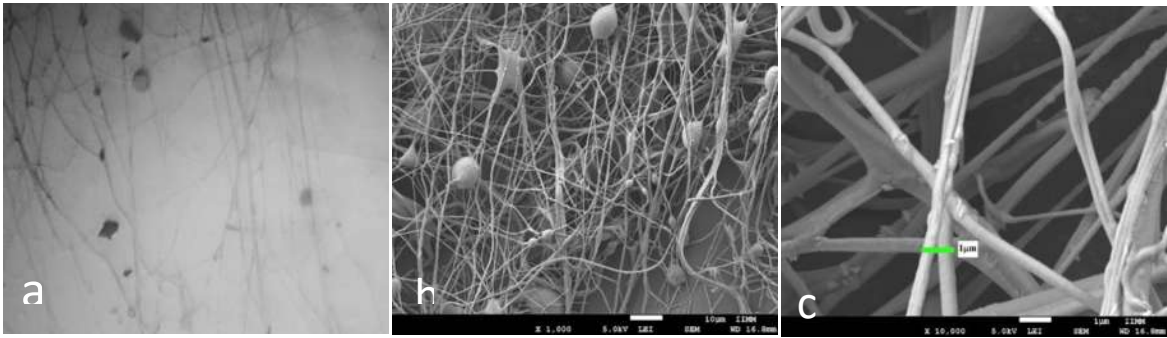


Figura 39. FE0.5 a)M.O 100x, b)MEB 1000x, c) MEB 10000x

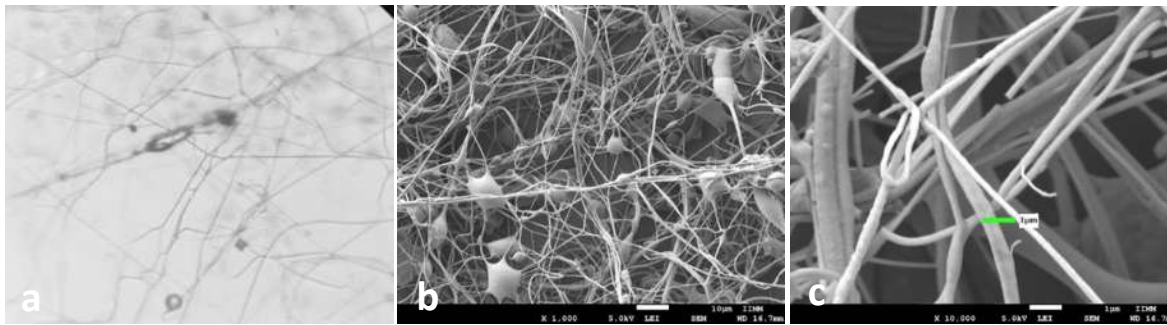


Figura 40. FE1 M.O 100x, b) MEB 1000x, c) MEB 10000x

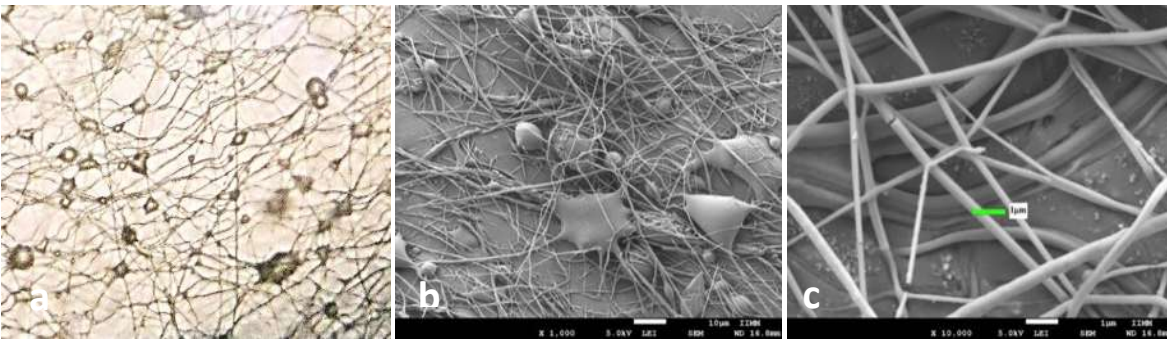


Figura 41. FE3 a) M.O 100x, b) MEB 1000x, c) 10000x

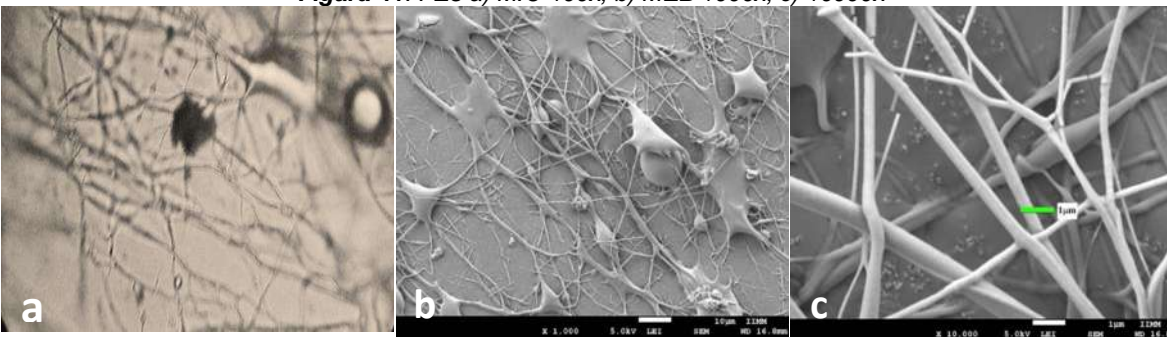


Figura 42. FE2 a) M.O 100x, b) MEB 1000x, c) 10000x

La tabla 12 muestra los resultados obtenidos por EDS, y los espectro EDS (Figuras 43 y 44) del análisis químico de elementos que se realizó a las fibras electrohiladas con GCGbH, en las que se identificaron elementos inorgánicos que pertenecen a las partículas de café, así mismo se muestra el análisis EDS de las fibras electrohiladas únicamente de PVA, corrobora que la presencia de los GCGbH se encuentran en la fibras.

Tabla 12. Análisis EDS de las fibras electrohiladas con GCGbH y de PVA

Elemento químico	Fibras electrohiladas GCGbH		Fibras electrohiladas PVA	
	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico
Carbono	55.99	63.81	53.81	60.81
Oxígeno	39.92	34.16	46.18	39.18
Aluminio	6.33	4.65		
Silicio	2.63	1.28		
Total	100	100	100	100

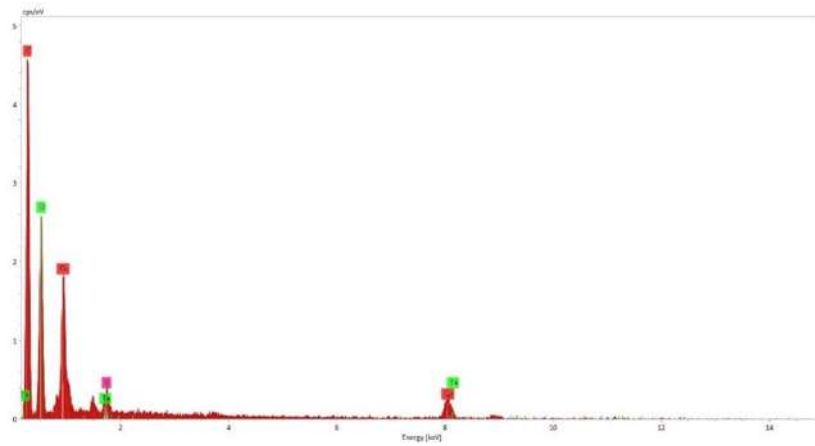


Figura 43. Espectro EDS de fibras electrohiladas con GCGbH

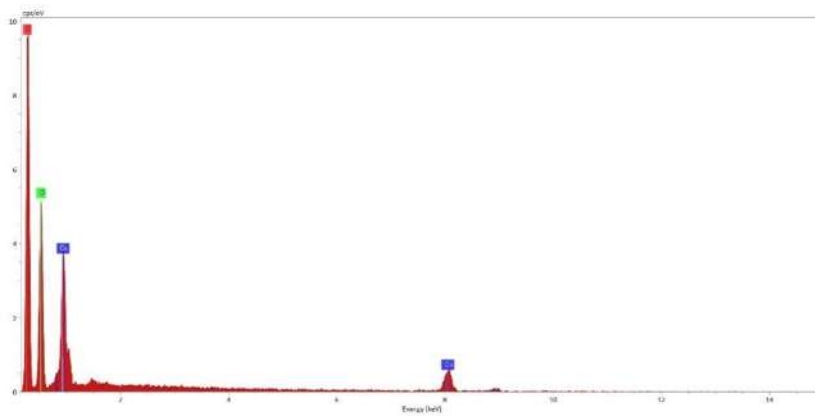


Figura 44. Espectro EDS de fibras electrohiladas de PVA

Conclusiones

1.- Se determinaron los compuestos inorgánicos de los granos de café, en donde predomina el Ca, S, K y Mg, el proceso de blanqueo genera la disminución de Mn, Cu y Si. Fases estructurales de la celulosa se identificaron para los granos de café blanqueados, con un índice de cristalinidad mayor para los tratamientos con H_2O_2 (IC=69), $NaClO_2$ (IC=53).

2.- A través de los procesos de blanqueo se logró la deslignificación de los residuos de café de manera eficiente, con una reducción de la lignina para H_2O_2 de 72% y para el café tratado con $NaClO_2$ se redujo 77%. El proceso de blanqueo genera la creación de poros y mayor área superficial que favorecería al aumento de posibles interacciones con la matriz polimérica durante el electrohilado. Al no haber diferencia importante entre los reactivos utilizados, se opta por el uso del H_2O_2 como agente deslignificante es ya que es ecológicamente más amigable, de menor costo.

3.- A partir de las soluciones de celulosa con y sin residuos de café se obtuvieron microfibras a través del proceso de electrohilado.

4.- Se formaron fibras con morfologías lisas, cilíndricas, con diámetros heterogéneos en un intervalo de 0.1-1.0 μm , siendo menores para las fibras con residuos de café. Se identificó la presencia de asociaciones de los grupos -OH de varios tipos con grupos polares en interacciones intra- e intramoleculares, para aquellas muestras conteniendo GCGbH hasta una concentración de 1%p/p, por el contrario, los grupos CH_2 - y CH_3 , muestran escasas asociaciones apolares de estas fracciones. Una disminución del enlace glucosídico al incrementarse los CGGbH, indican interacciones polares de la Cell/PVA con los residuos de café, lo cual sugiere una alta compatibilidad entre la celulosa y los GCGbH.

El estudio realizado ilustró la factibilidad de obtener fibras electrohiladas de celulosa reforzadas con residuos de café, lo cual es una alternativa ecológica y sustentable que proveer un valor agregado a materiales residuales, que generan

materiales económicos, con alta compatibilidad y buenas propiedades para un posible su uso como material de refuerzo en la industria del papel

Alcances del proyecto

El proceso de blanqueo puede generar la creación de poros y una mayor área superficial que favorecería al aumento de posibles interacciones con la matriz polimérica durante el electrohilado.

Al no haber diferencia importante entre los reactivos utilizados, se opta por el uso del H₂O₂ como agente delignificante es ya que posiblemente es ecológicamente más amigable y de menor costo.

El estudio ilustra la posibilidad de obtener fibras electrohiladas de celulosa reforzadas con residuos de café que podría ser una alternativa ecológica y sustentable que proveer un valor agregado a materiales de desecho, que generan materiales económicos, con alta compatibilidad y buenas propiedades para un posible su uso como material de refuerzo en la industria del papel.

Trabajos citados

- [1] A. Kumar y S. Sinha-Ray, «A review on biopolymer-based fibers via electrospinning and solution blowing and their applications.,» *Fibers*, pp. 6,45, 2018.
- [2] D. Klemm, D. Schumann, F. Krmamer, N. HeBler , M. Hornung, H.-P. Schmauder y S. Marsch, «Nanocelluloses as Innovative Polymers,» *Adv Polimer Sci*, vol. 205, pp. 49-96, 2006.
- [3] L. Hardelin, J. Thunberg, E. Perzon , G. Westman, P. Walkenstrom y P. Gatenholm, «Electrospinning of Cellulose Nanofibers from Ionic Liquids: The Effect of Different Cosolvents,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 125, pp. 1901-1909, 2012.
- [4] L. Hardelin, E. Perzon, B. Hagstrom, P. Walkenstrom y P. Gatenholm, «Influence of Molecular Weight and Rheological Behavior on Electrospinning Cellulose Nanofibers from Ionic Liquids,» *Journal of Applied Polymer*, pp. 2303-2310, 2013.
- [5] Usero, R. Usero y N. Suarez, de *Electrospinning de poliesteramidas biodegradables* , 2010.
- [6] Schiffman, J. Schiffman y C. Schauer, «A Review: Electrospinning of Biopolymer Nanofibers and their Applications,» *Polymer Reviews*, vol. 48, nº 2, pp. 317-352, 2016.
- [7] A. Hanan, «Preparation of electrospun nanocomposites nanofibers of polyaniline/poly(methyl metacrylate) whit aminofuncionalized graphene with polymers.,» 2017.
- [8] D. H. Reneker, «Bending Instability of Electrically Charged Liquid Jets of Polymer Solution in Electrospinning,» *Journal of Applied Physics*, vol. 87, nº 9, 2000.
- [9] C. Pillai y P. Sharma, «Electrospinning of Chitin and Chitosan Nanofibers,» *Trends Biomater*, vol. 22, nº 3, pp. 179-201, 2009.
- [10] S. Mussato y E. Machado, «Production, composition and application of coffee and its industrial residues,» *Food bioprocess technol*, nº 4, pp. 661-672, 2011.
- [11] E. Figueroa Hernandez, F. Perez Soto y L. Godinez Montoya, La producción y el consumo del café, Ecorfan-Spain.
- [12] S. M. Kumar Thiagamani, R. Nagarajan, M. Jawaid, V. Anumakonda y S. Siengchin, «Utilization of chemically treated municipal solid waste (spent coffee bean powder) as reinforcement in cellulose matrix for packaging applications.,» *Waste Management*, nº 69, pp. 445-454, 2017.

- [13] K. Bhardwaj, «Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique,» *Biotechnol Adv.*, nº 28, p. 325, 2010.
- [14] J. Zeleny, «The Electrical Discharge from Liquid Points, and a Hydrostatic Method of Measuring the Electric Intensity at Their Surfaces,» *Phys REV*, nº 3, p. 69, 1914.
- [15] N. Tucker, J. Stanger, M. Staiger, H. Razzaq y K. Hofman, «The history of the science and technology of electrospinning from 1600 to 1995,» *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, nº 7, pp. 63-73, 2012.
- [16] H. Karakas, «Electrospinning of nanofibers and their applications,» *MDT Electrospinning*, pp. 1-35.
- [17] T. Matsumoto, D. Tatsumi, N. Tamai y T. Takaki, «Solutions properties of celluloses from different biological origins in LiCl/DMAc,» *Cellulose*, pp. 1-8, 2002.
- [18] X. Wu, L. Wang, H. Yu y Y. Huang, «Effect of Solvent on Morphology of Electrospinning Ethyl Cellulose Fibers,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 97, pp. 1292-1297, 2005.
- [19] K. Choo-Won, M. Frey, M. Marquez y Y. Lak, «Preparation of submicron-Scale, Electrospun Cellulose Fibers via Direct Dissolution,» *Journal of Polymer Science*, vol. 43, pp. 1663-1983, 2005.
- [20] J. Y. Sang, «Electrospun Cellulose Fibers From Kraft Pulp,» B.A.Sc. University of British Columbia, Vancouver, 2007.
- [21] V. Leung y F. Ko, «Biomedical applications of nanofibers polymers for advanced technologies,» *Wiley*, nº 20, pp. 350-365, 2010.
- [22] S. R. de Jesus Medina Camara, J. Peet Manzon y J. L. Rodriguez Alonso, «Caracterización de Nanofibras de Óxido de Vanadio sintetizadas por el método de Electrohilado,» cimás, Chihuahua., 2014.
- [23] J. Yu y G. Rutledge, «Electrospinning,» *Encyclopedia of polymer science and technology*, 2007.
- [24] Y. Zhang, «Electrospun Nanofibers with Tunable Electrical Conductivity,» Massachusetts, 2010.
- [25] J. D. Schiffman y C. L. Schauer, «A Review: Electrospinning of Biopolymer,» *Polymers Reviews*, pp. 317-352, 2008.

- [26] Z.-M. Huang, Y.-Z. Zhang, M. Kotaki y S. Ramakrishna, «A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites,» *Composites science and technology.*, nº 63, pp. 2223-2253, 2003.
- [27] L. A. Garcia Yeveerino, «Membranas fluorescentes de nanofibras conteniendo oligómeros del tipo fenilnetinileno obtenidas por electrohilado para la detección de iones sodio y calcio,» CLQA, Saltillo, Coahuila, 2008.
- [28] L. A. Arizmendi Galaviz, «Preparación de Membranas Fibrosas de Polímeros Conjugados Fluorescentes por Electrohilado,» CIQA, Saltillo, Coahuila, 2007.
- [29] U. Siedentopp, «Coffee – Pharmaceutical drug and mild stimulant,» *International magazine of acupuntura*, pp. 143-147, 2009.
- [30] P. I. Villancis Junco y T. E. Aguilar Bravo, «COMPORTAMIENTO AGRONÓMICO DE CINCO VARIEDADES DE CAFÉ (*Coffea arábica* L.), SOMETIDO A DIFERENTES APLICACIONES FOLIARES DE BIOL,» DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA VIDA Y AGRICULTURA , Santo Domingo., 2016.
- [31] E. Figueroa Hernandez , F. Perez Soto y L. Godinez Montoya, La producción y el consumo del café, Ecorfan, pp. 148-156.
- [32] S. Muthu Kumar, N. Rajini, S. Siengchin, V. Rajulu, N. Ayrilmis y R. Oby, «All-cellulose composite films with cellulose matrix and Napier grass cellulose fibril fillers,» *International Journal of Biological Macromolecules.*, 2018.
- [33] R. Neilson Boyd y R. Thornton Morrison, Química Orgánica, Ciudad de México: Pearson, 1998.
- [34] A. M. Gomis, Tecnología de los polimeros. Procesado y propiedades., Alicante: Universidad de Alicante, 2012.
- [35] D. Klemm, B. Heublein, H.-P. Fink y A. Bohn, «Cellulose: Facinating Biopolymet and Sustainable Raw Material,» *Polymer Science*, vol. 44, pp. 3358-3393, 2005.
- [36] C. E. Nuñez, «Celulosa. Estructura, conformacion y propiedades,» *Pulpa y papel*, pp. 57-65, 2008.
- [37] D. Klemm , H.-P. Schmauder y T. Heinze, «Cellulosa,» *Biosynthesis*, pp. 277-289.
- [38] M. Granstrom, Cellulose Derivatives: Synthesis, Properties and Applications, Helsinki: University of Helsinki , 2009.

- [39] G. Siqueria, J. Bras y A. Dufresne, «Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications,» *Polymers*, vol. 2, pp. 728-765, 2010.
- [40] T. Mejia, A. Gonzales y J. Ortega, «Proteínas con afinidad a celulosa: una herramienta en biotecnología,» *Avance y Perspectiva*, nº 21, pp. 267-271, 2002.
- [41] F. W. Billmeyer, «Ciencia de los polimeros,» *Reverte*, 1975.
- [42] F. M. W., «Electr spinning Cellulose and Cellulose Derivates,» *Polymer*, nº 48, pp. 378-391, 2008.
- [43] A. Frenot, M. Waleinus Henriksson y P. Wlakkentrom, «Electr spinning of Cellulose-Based Nanofibers,» *IFP Research*, 2006.
- [44] Q. Haisong, S. Xiaofeng, Y. Jinying y W. Yen, «Electrospinning of cellulose-based fiber from NaOH/Urea aqueous system,» *Researchgate*, nº 295, pp. 695-700, 2018.
- [45] M. Baker, S. Walsh, Z. Schwartz y B. Boyan, «A review of polyvinyl alcohol and its uses in cartilage and orthopedic applications,» *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*, vol. 5, nº 100, pp. 1451-1457, 2012.
- [46] J. J.I., «Polyvinyl Alcohol. Properties and applications,» *Jhon Wiley*, p. 662, 1973.
- [47] M. Krumova, D. Lopez, R. Benavente, C. Mijangos y J. M. Perena, «Fiber mats of poly (vinyl alcohol)/silica composite via electrospinning,» *Materials Letter*, vol. 57, nº 9, pp. 1579-1584, 2003.
- [48] N. A. El-Mohdy y S. Ghanem, «Biodegradability, antimicrobial activity and properties of PVA/PVP hydrogels prepared by γ -irradiation.,» *Journal of Polymer Research*, vol. 16, nº 1, pp. 1-10, 2009.
- [49] S. Matsumara, S. Kurita y H. Shimokobe, «Anaerobic biodegradability of polyvinyl alcohol,» *Biotechnology letters*, vol. 15, nº 7, pp. 749-754, 1993.
- [50] TAPPI, *Kappa number of pulp T-236 om99*, 1999.
- [51] N. Telleria, Z. Barrientos y G. Muñoz, «Determination of zinc concentrations in children's hair to estimate nutrition levels using total reflection x-ray fluorescence.,» *Revista Boliviana de física*, La Paz, 2014.
- [52] H. H.J., «Principles of polymerization,» *Journal of Chemical*, vol. 48, p. 734, 1971.

- [53] Y. Smith, «news-medical,» Lifesicence, [En línea]. Available: <https://www.news-medical.net/>. [Último acceso: 05 2021].
- [54] S. Douglas y J. Leary, *Análisis Instrumental*. 4 ED. m.
- [55] A. G. Alcócer, «ESTUDIO EXPERIMENTAL Y TEÓRICO DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE SOLUCIONES ÁCIDAS DE NÍQUEL Y ZINC,» FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS UNIVERSIDAD DE CHILE, SANTIAGO DE CHILE, 2007.
- [56] I. Naoto, «Physical Quantity Measured by a Vibration Viscometer,» *R&D Division, A&D Co., Ltd.*, pp. 1-9, 2006.
- [57] R. Mombaerts y G. P. Janssens, «Comparing two techniques for viscosity measurements in poultry feedstuffs: does it render similar conclusions?,» *Poultry Science*, pp. 3138-3148, 2018.
- [58] L. Pudjiastuti, T. Iswanto, E. O. Ningrum y T. Widjaja, «Lignocellulosic properties of coffee pulp waste after alkaline hydrogen treatment,» *IOP*, 2018.
- [59] Y. Li, Q. Fu, S. Yu, M. Yan y L. Bergund, «Optically Transparent Wood from a Nanoporous Cellulose Template Combining Functional and Structural Performance,» ACS Publications, 2016.
- [60] W. Rivera, X. Velasco, C. Galveza, C. Rincona, A. Rosales y P. Arangob, «Effect of the roasting process on glass transition and phase transition of Colombian Arabica coffee beans,» *Elsevier Procedia Food Science*, nº 1, pp. 385-390, 2011.
- [61] P. Kampeerapappun, «Extraction and characterization of cellulose nanocrystals produced by acid hydrolysis from corn husk,» *Journal of Metals, Materials and Minerals*, vol. 25, nº 1, p. 1926, 2015.
- [62] M. Marwan, F. Mulana, Y. Ismael y M. Hafdiansyah, «Activation and characterization of waste coffee grounds as bio-sorbent,» *Materials Science and Engineering*, vol. 334, 2018.
- [63] M. Basel Bazbouz, M. Tylor, D. Beker y M. Ries, «Dry-jet wet electrospinning of native cellulose microfibrils with macroporous structures from ionic liquids,» *J. APPL. POLYM. SCI*, 2019.
- [64] N. Zarrinbakhsh, T. Wang, A. Rodríguez Uribe, M. Misra y A. K. Mohanty, «Characterization of wastes and coproducts from the coffee industry for composite material production,» *Bioresources*, vol. 11, nº 3, pp. 7637-7653, 2016.

- [65] A. Sutka , S. Kukle, J. Gravitis, R. Milasius y J. Malasauskeine, «Nanofibre Electrospinning Poly(vinyl alcohol) and Cellulose Composite Mats Obtained by Use of a Cylindrical Electrode,» *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2013, 2013.
- [66] P. Jagdale, D. Ziegler , M. Rovere, J. M. Tulliani y A. Tagliaferro, «Waste Coffee Ground Biochar: A Material for Humidity Sensors,» *Sensors*, vol. 19, nº 801, 2019.
- [67] H. Mansur, C. Sadahira , C. Souza y A. Mansur, «FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel whit diferents hydrolisis degree and chimecally crosslinked with grutaraldehyde,» *Material Science Engineering.*, vol. 28, nº 4, pp. 539-548, 2008.
- [68] J. Clarke y E. Blout, «Nature of the carbonyl groups in polyvinyl alcohol,» *Journal of Polymer Science*, vol. 1, nº 15, pp. 419-428, 1946.
- [69] M. Taghizadeh, N. Yeganeh y M. Rezaei, «The investigation of thermal decomposition pathway and products of poly(vinyl alcohol) by TG-FTIR.,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 132, nº 25, 2015.
- [70] G. Andrade , E. Barbosa-Stancioli, A. Piscitell Mansur, W. Vasconcelos y H. Mansur, «Small-angleX-rayScatteringandFTIRCharacterization of Nanostructured Poly (vinyl alcohol)/Silicate Hybrids for Immunoassay Applications,» *Journal of Materials Science*, vol. 43, nº 2, pp. 450-463, 2007.
- [71] L. Dagang, S. Xun, T. Huafeng, M. Sonakshi y M. Zhongshi, «Effects of cellulose nanofibrils on the structure and properties on PVA nanocomposites,» *Springer Science+Business Media Dordrecht*, vol. 20, pp. 2881-2889, 2013.
- [72] N. Limpan, T. Prodpran, S. Benjakul y S. Prasarpran, «Influences of degree of hydrolysis and molecular weight of poly(vinyl alcohol) (PVA) on properties of fish myofibrillar protein/PVA blend films,» *Food Hydrocolloids*, vol. 29, nº 1, pp. 226-233, 2009.
- [73] Y. Song, J. Zhou, L. Zhang y X. Wu, «Homogenous modification of cellulose with acrylamide in NaOH/urea aqueous solutions,» *Carbohydrate Polymers*, vol. 73, nº 1, pp. 18-25, 2008.
- [74] R. S. Dueñas, Obtencion de pulpas y propiedades de las fibras para papel, Guadalajara: Universidad de Guadalajara., 1997.
- [75] H. Niu , X. Wang y T. Lin, «Needleless Electrospinning: Developments and Performances,» *Researchgate*, pp. 16-31, 2014.
- [76] L. Youn-Mook, G. Hui-Jeong, P. Gwon Joon y N. Young-Chang, «Preparation of cellulose-based nanofibers using electrospinning,» Korea, 2010.

- [77] N. S., «Estudio y optimización del método tradicional de blanqueo comparando la efectividad con diferentes tratamientos de blanqueo de algodón.» Universidad Politecnica de Valencia, Valencia España, 2012.
- [78] A. Formals, «Method and apparatus for the production of fibers.» Estados Unidos Patente 2116942, 1938.
- [79] C.-W. Kim, D.-S. Kim, S.-Y. Kang y Y. Lak Joo, «Structural studies of electrospun cellulose nanofibers,» *Science Direct*, nº 47, pp. 5097-5107, 2006.
- [80] Y. Li, Q. Fu, M. Yan y L. Berglund, «Optically Transparent Wood from a Nanoporous Cellulosic Template: Combining Functional and Structural Performance,» *Biomacromolecules*, nº 17, pp. 1358-1364, 2016.
- [81] C. Department, «Oregon State University,» [En línea]. Available: <http://sites.science.oregonstate.edu/chemistry/courses/ch130/latestnews/ch130ln.htm>. [Último acceso: 15 07 2018].
- [82] F. Ballarin Montini , P. Tornello Cortez y G. Abraham , «Nanofibras electrohiladas para usos terapéuticos,» Universidad de Coimbra, Mar de Plata, 2015.
- [83] C. Li, R. Chen, X. Zhang, X. Xiong, Y. Zheng y W. Dong, «Fabrication and Characterization of Electrospun Nanofibers of High DP Natural Cotton Lines Cellulose,» *Fibers and Polymers*, vol. 12, pp. 345-351, 2010.