Inicio página
Investigadores
Resumen gráfico
Descripión
Objetivos
Marco conceptual
Resultados
Agradecimientos
Pie de página

# Desarrollo de un método de separación basado en la ultrafiltración asistida por polímeros para la obtención y aprovechamiento de metabolitos secundarios presentes en bioresiduos agrícolas

## Financiación

- Proyecto C.I. 71210 de la Universidad del Valle.

PDF

## Grupo de Investigación

Grupo de Investigación en Ciencias con Aplicaciones Tecnológicas (GI-CAT)
Departamento de Química
Facultad de Ciencias Naturales y Exactas
Universidad del Valle, Cali - Colombia

Visitar Gruplac

## Citación

Palencia M., Melendrez M., Mora M., Garcés V., Restrepo D., Martínez J., Lerma T. Desarrollo de un método de separación basado en la ultrafiltración asistida por polímeros para la obtención y aprovechamiento de metabolitos secundarios presentes en bioresiduos agrícolas. Proyectos C.I. 71210 de la Universidad del Valle. 2021. AFICAT(2021).
Doi: 10.34294/aficat.21.08.004

## Investigadores

### Dr. Manuel Palencia Luna

Químico de la Universidad de Córdoba (Colombia) y Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción (Chile).
Profesor Titular del Departamento de Química de la Universidad del Valle (Colombia), adscrito al área de Fisicoquímica.

Google Scholar

### Dr. Manuel Francisco Melendrez Castro

Químico de la Universidad de Córdoba (Colombia) y Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción (Chile).
Profesor Asociado del Departamento de Ingeniería de Materiales, Universidad de Concepción (Chile)

CvLac

### Dr (C), Mayra Alejandra Mora Guatapi

Química, magíster en Ciencias Químicas, por el área de Química Analítica, y Candidato a Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad del Valle (Cali, Colombia).
Investigador del Instituto de Ciencia y Tecnología Analítica Golden-Hammer (Montería-Colombia)

CvLac

### Dr (C), Viviana Garcés Villegas

Química, magíster en Ciencias Químicas, por el área de Química Analítica, y Candidato a Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad del Valle (Cali, Colombia).
Investigador del Instituto de Ciencia y Tecnología Analítica Golden-Hammer (Montería-Colombia)

Google Scholar

## Dr (C), Diego Fernando Restrepo Holguín

Química, magíster en Ciencias Químicas, por el área de Química Analítica, y Candidato a Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad del Valle (Cali, Colombia).
Investigador del Instituto de Ciencia y Tecnología Analítica Golden-Hammer (Montería-Colombia)

CvLac

## Dr (C), Jina Marcela Martínez Lara

Química, magíster en Ciencias Químicas, por el área de Química Analítica, y Candidato a Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad del Valle (Cali, Colombia).
Investigador Mindtech s.a.s. (Barranquilla/Cali, Colombia)

Google Scholar

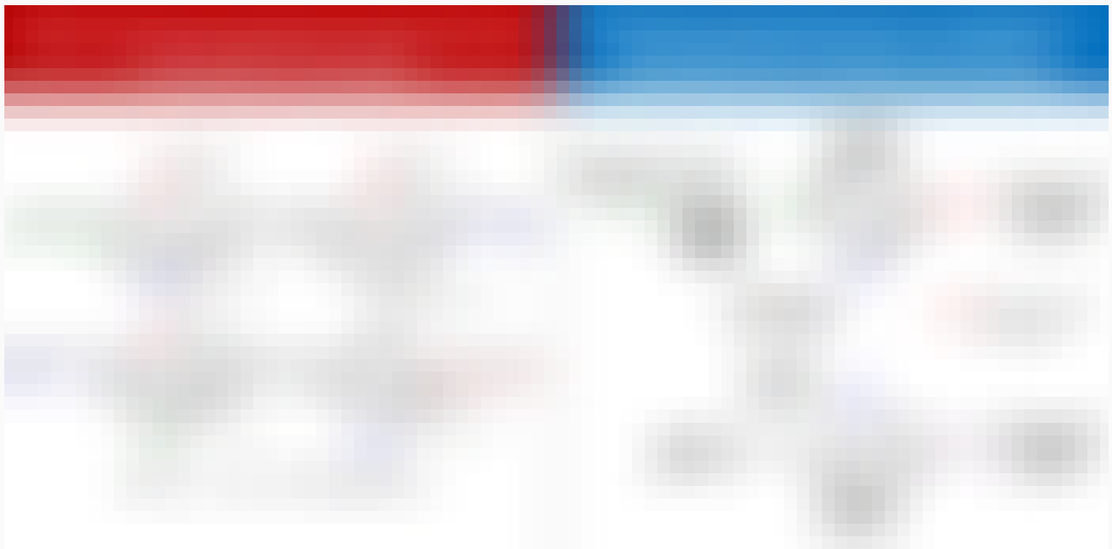
## Dr (C), Tulio Lerma

Químico, magíster en Ciencias Químicas por el área de Química Orgánica, y Candidato a Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad del Valle (Cali, Colombia).
Investigador Mindtech s.a.s. (Barranquilla/Cali, Colombia)

Google Scholar


# Desarrollo de un método de separación basado en la ultrafiltración asistida por polímeros para la obtención y aprovechamiento de metabolitos secundarios presentes en bioresiduos agrícolas

## Resumen gráfico



## Descripción

### PROBLEMÁTICA Y JUSTIFICACIÓN

A nivel mundial, en la línea de producción y comercialización de alimentos se desecha hasta una tercera parte de la producción, entre residuos agroindustriales y productos que no cumplen con estándares de calidad. Los países que más contribuyen a esta cifra son los países tropicales dentro de los que se encuentra Colombia, donde la comercialización de productos como: café, caña de azúcar, plátano, entre otros, genera una producción de 14.974.807 ton/año y a su vez, alrededor de 71.943.813 toneladas de residuos/año [1]. En la industria cafetera, por ejemplo, se desecha aproximadamente el 95 % del grano de café, mientras que en la azucarera se producen 300 kg de bagazo por cada tonelada de materia prima procesada, lo que corresponde a aproximadamente el 30 % de la caña, semejante a la cantidad de cáscaras de plátano desechadas en la industria platanera, donde se desecha aproximadamente el 38-40 % del fruto fresco [2-5]. Dichos residuos se destinan para la generación de energía en las calderas de las industrias, se eliminan mediante quema o se trasladan en rellenos sanitarios; una fracción muy pequeña es aprovechada en alimento, o como materia prima de nuevos materiales. Como se indicó previamente, estos residuos son una fuente importante de compuestos bioactivos con potenciales aplicaciones en industrias como la farmacéutica, química, cosmética y alimentaria, entre otras [6]. Sin embargo, las tecnologías convencionales empleadas para la purificación de dichos compuestos, como la destilación o desorción por vapor, requieren de un alto suministro de energía térmica, lo que conlleva a la generación de altos costos en la separación y posible alteración química de los compuestos a separar, impidiendo el óptimo aprovechamiento de éstos. Otras técnicas convencionales de separación, como la extracción líquido-líquido tradicional, no es aplicable por motivos técnicos y económicos, debido a los grandes volúmenes de solventes orgánicos que se requeriría para llevar a cabo la separación [7-9]. Esta misma desventaja la presenta una de las técnicas avanzadas más empleadas para la separación de compuestos con propiedades biológicas, la cromatografía [10-15]. Mientras que la electroforesis tradicional en el contexto de esta investigación sólo es aplicable para la separación de compuestos bioactivos ionizables, teniendo en cuenta que la electrocromatografía micelar supliría esta limitante, pero al igual que la cromatografía de alta eficiencia, sólo es posible emplear volúmenes de muestra en el orden de los nanolitros, por lo que su escalamiento a nivel industrial supondría graves inconvenientes tales como el efecto Joule, y costos de escalamiento relativamente altos [16].

A diferencia de las técnicas mencionadas anteriormente, la técnica de PEUF, así como sus variantes, se caracterizan por notables ventajas entre las que se encuentran la posibilidad de variar la naturaleza del polímero dependiendo de la naturaleza del soluto a retener, ya sea sustituyéndolo por otro o modificando su estructura con los grupos funcionales de interés; además, su síntesis, funcionalización y control de polidispersidad es más asequible desde el punto de vista práctico y económico en comparación con la modificación de las fases estacionarias en los sistemas cromatográficos [12-15]. Adicionalmente, el hecho de encontrar tanto el analito como el polímero de retención, en solución o disperso, la técnica de PEUF permite que se presenten mayores interacciones entre el agente de retención y el analito, permitiendo así mejorar la separación ya sea por el control de los grupos funcionales del polímero (buscando mayor selectividad) o por control de los tiempos de residencia dentro del sistema de diafiltración (buscando mayor eficiencia de separación), lo que contrasta con la cromatografía sólido-líquido donde el analito y la fase estacionaria están en diferentes estados de agregación, por lo que los tiempos de interacción quedan definidos por dos etapas, siendo importante los fenómenos difusivos, mientras que, en el caso de la cromatografía líquido-líquido, la polaridad de los solventes de la fase móvil y la presión con la que se aplica el flujo aparecen como parámetros de importancia, ya que pueden alterar la fase estacionaria y afectar de manera considerable el proceso de separación.

En el caso de PEUF en fase heterogénea, la fase dispersa puede tener un tamaño de pocos micrómetros, aumentando la superficie de contacto, disminuyéndose la contribución difusiva por la agitación del sistema y favoreciendo la interacción analito-polímero en la superficie de la resina mediante el control del flujo. Además, la fase dispersa puede ser establecida para ser de naturaleza polimérica y con ello lograr que tenga una alta estabilidad química y mecánica, y la implementación de flujo mayores, con menor presión, al permitir membranas de mayor tamaño de corte. Por otro lado, para PEUF en fase homogénea, se favorece la interacción al estar el analito y el agente retenedor en la misma fase, se eliminan fenómenos de mojabilidad a nivel de la interfase, y se puede controlar la naturaleza del polímero para promover estabilidad o inducir cambios significativos en los tiempos de residencia de un analito, o conjunto de analitos, presentes en el efluente de trabajo.

Teniendo en cuenta lo anteriormente indicado, la técnica de PEUF surge como una alternativa promisoria para la separación de metabolitos secundarios presentes en extractos de bioresiduos agrícolas tales como el bagazo de caña de azúcar, cáscaras de plátano y pulpa del café con el fin de lograr el aprovechamiento de estos.

## Bibliografía


[1] Peñaranda, L.; Montenegro, S.; Giraldo, P. (2017). Aprovechamiento de residuos agroindustriales en Colombia. Revista de Investigación Agraria y Ambiental, 8(2), 141 – 150. https://doi.org/10.22490/21456453.2040

[2] Murthy, P.; Madhava, N. (2012). Sustainable management of coffee industry by-products and value addition—A review. Resources, Conservation and Recycling, 66, 45-58. https://doi.org/10.1016/J.RESCONREC.2012.06.005

[3] Mirón, V. et al. (2019). Valorization of coffee parchment waste (Coffea arabica) as a source of caffeine and phenolic compounds in antifungal gellan gum films, LWT, 101, 167-174. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.11.013

[4] Restrepo, D.; Martinez, J.; Cardona, C. (2018). Energy Efficiency of Biorefinery Schemes Using Sugarcane Bagasse as Raw Material. Energies, 11(3474), 1-12. https://doi.org/10.3390/en11123474

[5] Palacios, S. et al. (2017). Comparison of physicochemical pretreatments of banana peels for bioethanol production. Food Science and Biotechnology, 26(4), 993-1001. https://dx.doi.org/10.1007%2Fs10068-017-0128-9

[6] Da Silva, A.; Neuza, J. (2014). Bioactive compounds of the lipid fractions of agro-industrial waste. Food Research International, 66, 493-500. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.10.025

[7] Hinchliffe, A.; Porter, K. (2000). A Comparison of Membrane Separation and Distillation. Chemical Engineering Research and Design, 78, 255-268. https://doi.org/10.1205/026387600527121

[8] Petlyik, F.; Danilov, R. (2001). Theory of Distillation Trajectory Bundles and its Application to the Optimal Design of Separation Units: Distillation Trajectory Bundles at Finite Reflux. Chemical Engineering Research and Design, 79, 733-746. https://doi.org/10.1205/026387601753192055

[9] Armarego, W.; Li, L. (2013). Purification of Laboratory Chemicals. Butterworth-Heinemann, 7-18. https://doi.org/10.1016/C2009-0-64000-9

[10] Guiochon G. (2013). Optimization in liquid chromatography. En: Horváth C. High-performance liquid chromatography-Advances and per spectives. Elsevier, 1-54. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-312202-5.50007-5

**[11]** Ikegami, T. et al. (2008). Separation efficiencies in hydrophilic interaction chromatography. Journal of chromatography, 1184, 474-503. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.01.075

**[12]** Schurig, V. (2001). Separation of enantiomers by gas chromatography. NCBI, 906, 275-299. https://doi.org/10.1016/s0021-9673(00)00505-7

**[13]** Sugiyama, N. et al. (2007). Phosphopeptide Enrichment by Aliphatic Hydroxy Acid-modified Metal Oxide Chromatography for Nano-LC-MS/MS in Proteomics Applications. Molecular and celular proteomics, 6, 1103-1109. https://doi.org/10.1074/mcp.t600060-mcp200

**[14]** Kikichi, A.; Okano, T. (2002). Intelligent thermoresponsive polymeric stationary phases for aqueous chromatography of biological compounds. Progress in Polymer Science, 27, 1165-1193. https://doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00013-8

**[15]** Nawrocki, J. et al. (2004). Part I. Chromatography using ultra-stable metal oxide-based stationary phases for HPLC. 1028, 1-30. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2003.11.052

**[16]** Grossman P. (1992). Factors affecting the performance of capillary electrophoresis separations: Joule heating, electroosmosis, and zone dispersion. En: Capillary electrophoresis: Theory and practice. Academic Press, San Diego-California, 3-43. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-304250-7.50006-7

# Objetivos

## OBJETIVO GENERAL

Desarrollar un método de separación de metabolitos secundarios de bioresiduos agrícolas de los cultivos de caña de azúcar, plátano y café basado en la técnica de PEUF.

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

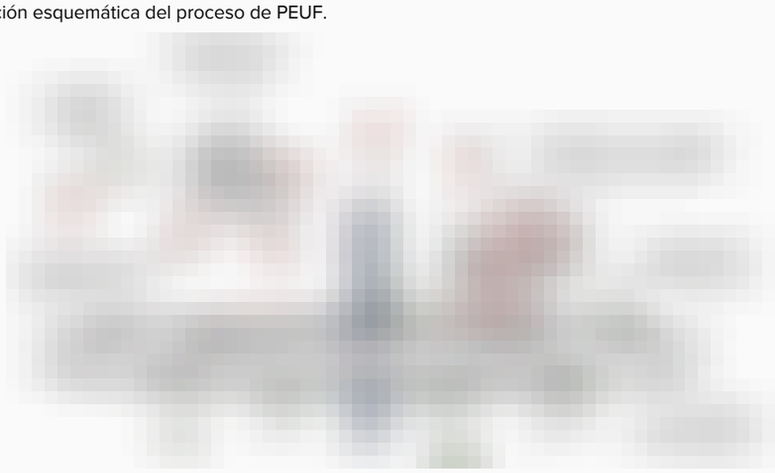
- Establecer el efecto del ambiente químico y de las variables de operación sobre las propiedades de separación de metabolitos secundarios de extractos modelo de los cultivos de interés (caña de azúcar, plátano y café), frente a diferentes agentes de retención de naturaleza polimérica, en la técnica de PEUF.
- Diseñar un sistema de extracción y fraccionamiento de metabolitos secundarios contenido en extractos de bioresiduos agrícolas de los cultivos caña de azúcar, plátano y café basado en la técnica de PEUF.
- Evaluar la capacidad del sistema de separación diseñado para el fraccionamiento, separación y concentración de compuestos fenólicos, alcaloides y fitoesteroles de extractos de bioresiduos agrícolas de los cultivos caña de azúcar, plátano y café.

# Marco conceptual

## ULTRAFILTRACIÓN ASISTIDA POR POLÍMEROS

La técnica de ultrafiltración asistida por polímeros (PEUF, del inglés Polymer-Enhanced Ultrafiltration) es un método híbrido de separación que combina la separación mediante membranas porosas y polímeros en solución, e incluso dispersión, para separar especies de bajo peso molecular disueltas en un medio fluido, donde las especies de bajo peso molecular se unen al polímero dando lugar a nuevas especies macromoleculares que son retenidas mediante un mecanismo de exclusión de tamaño, mientras que las especies no retenidas, con un diámetro menor que el diámetro de exclusión de la membrana, pasan a la corriente de permeado. Posteriormente mediante el debilitamiento de la interacción que tuvo lugar durante la retención, el polímero puede regenerarse (etapa usualmente denominada descarga en contraposición a la etapa de retención o de carga), permitiendo su reutilización. Gracias a esta capacidad de regeneración, es posible el desarrollo de un proceso secuencial el cual adquiere una connotación cíclica favorable de carga–descarga–carga, donde además no se contamina el efluente de salida debido a la adición de agentes exógenos debido a que el único agente externo al efluente es el polímero y este es seleccionado con un peso molecular tal que se imposibilite su permeación a través de la membrana [1-3]. Una ilustración esquemática de la técnica se muestra en la figura 1.

**Figura 1.** Representación esquemática del proceso de PEUF.



Se debe tener en cuenta que, para poner en marcha el sistema de PEUF, primero se debe establecer que el fluido de la alimentación, el polímero, la membrana y la unidad de filtración sean químicamente compatibles para no comprometer la integridad del sistema o del fluido a tratar. En este sentido la amplia gama de membranas y polímeros disponibles, así como unidades de ultrafiltración de diferentes materiales permiten concluir que es posible establecer la naturaleza química de los componentes del sistema de tal forma que se ajusten, en términos de compatibilidad, a la alimentación. Un punto importante es que, el tamaño hidrodinámico del polímero debe ser mucho mayor al tamaño de exclusión de la membrana para garantizar que no exista contaminación cruzada en la corriente de permeado [3,4]. Para lo anterior, se debe trabajar con polímeros de alto peso molecular promedio, al menos dos veces el tamaño de exclusión de la membrana, y que además posean una relativamente baja polidispersidad.

### MODOS DE OPERACIÓN DE LA TÉCNICA PEUF

La técnica de PEUF se puede aplicar mediante dos métodos de operación: Método de lavado (método de elución o dilución a volumen constante) y método de enriquecimiento (método de concentración a volumen constante) [1,5]. En sentido estricto, ambos corresponden a métodos de diafiltración y pueden efectuarse de manera continua o discontinua dependiendo de cómo se efectúe la incorporación de la alimentación a la celda, siendo para el caso discontinuo un proceso a volumen variable. Para los fines del presente proyecto es de interés los métodos de operación continua, por lo que se describen con más detalle a continuación:

#### Método de lavado o el método de elución

Este es el método más utilizado para estudiar la capacidad de retención de un polímero en solución acuosa, así como también la naturaleza y fuerza de la interacción. En este método de operación el polímero y las sustancias a retener se colocan en el interior del módulo de membrana para después hacer pasar a través de ella una solución de elusión que, mediante presión y agitación constante, arrastra los solutos débilmente enlazados al polímero a través de la membrana. La mezcla ‘alimentación-polímero’ puede efectuarse en el interior del módulo de membrana o fuera de este para después depositarse en él [6]. Dependiendo de las condiciones de la solución de lavado respecto a la solución en el interior del módulo de membrana, se pueden efectuar diferentes experimentos: elusión a fuerza iónica variable, a fuerza iónica constante, a pH variable, a pH constante, o la adición de un ‘agente’ de desestabilización, entre otros.

#### Método de enriquecimiento o concentración

En este método de operación el polímero se encuentra en el interior de la celda de ultrafiltración y se le agrega continuamente el soluto en solución desde un depósito presurizado con agitación constante. De este modo, continuamente se adiciona soluto, o analito si se prefiere, a la solución de polímero saturándose progresivamente el sistema hasta que se alcance la capacidad máxima de retención (CMR) [7,8]. Normalmente este experimento se realiza a condiciones previamente establecidas mediante el método de lavado. Cuando el sistema alcanza la CMR el proceso se detiene ya que la adición de más analito no produce ningún efecto.

## Bibliografía


**[1]** Palencia, M. (2015). Liquid-Phase Polymer-Based Retention: Theory, Modeling, and Application for the Removal of Pollutant Inorganic Ions. Journal of Chemistry, N/A, 1-10. http://dx.doi.org/10.1155/2015/965624

**[2]** Duan, H. et al. (2015). Removal of high-salinity matrices through polymer-complexation–ultrafiltration for the detection of trace levels of REEs using inductively coupled plasma mass spectrometry. Talanta, 143, 287-293. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.04.071

**[3]** Garba, M. et al. (2019). Complexing agents for metal removal using ultrafiltration membranes: a review. Environmental Chemistry Letters, 1-14. https://doi.org/10.1007/s10311-019-00861-5

**[4]** Palencia, M.; Rivas, B.; Pereira, E. (2010). Divalent metal-ion distribution around linear polyelectrolyte chains by continuous diafiltration: comparison of counterion condensation cellmodels. Polymer international 59 (2010) 1542-1549. https://doi.org/10.1002/pi.2904

**[5]** Rivas, B.; Urbano, B.; Sánchez, J. (2018). Water-Soluble and Insoluble Polymers, Nanoparticles, Nanocomposites and Hybrids With Ability to Remove Hazardous Inorganic Pollutants in Water. Frontiers in Chemistry, 6(320), 1-13. https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00320

**[6]** Palencia, M. et al. (2009). Study of polymer-metal ion-membrane interactions in liquid-phase polymer-based retention (LPR) by continuous diafiltration. Journal of Membrane Science, 336, 128-139. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.03.016

**[7]** Rivas B., Pereira E., Palencia M., Sanchez J (2011) Water-soluble functional polymers in conjunction with membranes to remove pollutant ions from aqueous solutions. Progress in Polymer Science 36, 294-322. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.11.001

**[8]** Rivas B., Sanchez J., Palencia M. (2016) Organic membranes and polymers for the removal of pollutants, capítulo 6. en: Visakh P. y Nazarenko O., Scrivener Publishing 1, 203-236. https://doi.org/10.1002/9781118831779.ch6


## COMPONENTES DEL SISTEMA DE PEUF

### MEMBRANA DE ULTRAFILTRACIÓN

Una membrana está definida por la IUPAC como "una estructura con dimensiones laterales mucho más grandes que su grosor, a través de la cual puede ocurrir una transferencia de masa bajo una variedad de fuerzas impulsoras" [1]. En consecuencia, una membrana es una estructura plana delgada o una fase que separa dos regiones y que a su vez permite la transferencia de masa entre a través de ella [2].
Las membranas empleadas en PEUF son membranas porosas de ultrafiltración (UF) donde estructural y funcionalmente son análogas a un filtro convencional. Este tipo de membrana tiene una estructura rígida y hueca (es decir, poros interconectados y distribuidos al azar con un diámetro del orden de 0,01 a 10 μm) [1-4]. En ultrafiltración, la fuerza directora es un gradiente de presión, y la presión que se aplica es función de la membrana y de las características técnicas del modulo de membrana. En términos generales, la presión debe ser tal que se tenga un flujo de permeado constante y significativo [1,5,6]. En este mismo orden de ideas, cabe indicar que en los métodos de separación por membrana accionados por presión se distinguen principalmente dos tipos de filtración según la dirección del flujo: filtración convencional o de flujo perpendicular y filtración tangencial o filtración de flujo cruzado, la primera, como su nombre lo indica, consiste en un flujo perpendicular a la superficie de la membrana donde la única salida para el fluido es a través de la membrana. Mientras que en la filtración tangencial el fluido en el lado de la alimentación se mueve paralelo a la superficie de la membrana [7,8].
Existe una variedad de membranas comerciales entre las que se destacan las poliméricas, de tipo asimétrica, con rangos de exclusión que van entre 1 kDa y 100 kDa. Así mismo, la naturaleza de la capa activa, comercialmente disponible, puede ser de acetonitrilo, celulosa, polietersulfona (PES), entre otras. En particular las membranas de PES se caracterizan por su alta resistencia a entornos de alta acidez y basicidad.

### EL POLÍMERO COMO SISTEMA DE RETENCIÓN

Un polímero está definido según la IUPAC como una macromolécula cuya masa molecular está en un rango desde unos pocos miles hasta millones de Da y su estructura comprende esencialmente la repetición de una o varias unidades derivadas, en realidad o conceptualmente de moléculas de baja masa molecular conocidas como monómeros [9]. Estas macromoléculas se pueden agrupar según diversas clasificaciones, por ejemplo, según su origen, se pueden distinguir dos grandes grupos, los polímeros naturales como la celulosa, quitina y almidón, y los polímeros sintéticos tales como poli(acrilamida), poli(ácido acrílico), poli(etilenimina), poli(ácido 4-estirensulfónico) y poli(4-vinil-piridina) entre otros. Según la cantidad de monómeros que conformen el polímero se clasifican en homopolímeros si sólo está constituido por la repetición de un único monómero, en el caso de ser dos o más monómeros, se conoce con el nombre de copolímero. Por último, de acuerdo con la forma de la cadena polimérica se pueden clasificar en polímeros lineales, ramificados y entrecruzados, en donde los primeros carecen de cadenas laterales a diferencia de los polímeros ramificados, y los polímeros entrecruzados o resinas presentan cadenas laterales unidas a otra cadena principal de polímero creando una red tridimensional conceptualmente infinita y por tanto insoluble en agua [10]. En sentido estricto, las resinas son empleadas en procesos de separación de tipo cromatográfico, o en sistemas de columnas de intercambio iónico. Sin embargo, si se controla adecuadamente el tamaño de partícula, las resinas pueden constituir un sistema disperso que a su vez pasaría a ser el componente retenedor en PEUF. De este modo, PEUF no se limitaría sólo a ser un proceso en fase homogénea, sino que puede implementarse mediante un sistema en fase heterogénea (específicamente, en fase dispersa).
Cada uno de los polímeros mencionados hasta el momento puede presentar grupos funcionales, donde su naturaleza determina el tipo de interacción polímero-soluto que se llevarán a cabo en la celda de ultrafiltración. Dichas interacciones se pueden ver afectadas por variables intrínsecas y extrínsecas al polímero, en la primera se incluye la naturaleza de los átomos en la cadena principal, la naturaleza de los grupos funcionales unidos a la cadena principal del polímero, la estructura y composición del polímero, el peso molecular y polidispersidad, la distancia entre los grupos funcionales en la cadena principal, el grado de ramificación, etc.; y las variables extrínsecas al polímero, incluye la carga y el tipo del ion metálico, el pH de la solución, fuerza iónica, temperatura y constante dieléctrica del medio entre otras [10,11].
Desde un punto de vista molecular, la retención de solutos durante la aplicación de la técnica de PEUF se puede entender a partir de la descripción de tres tipos principales de interacciones: (i) interacción polímero-soluto, (ii) interacción membrana-soluto, y (iii) interacción polímero-membrana [10,12] donde siempre se busca que la membrana sea inerte con el fin de evitar acelerar el ensuciamiento de ésta, aspecto que no siempre se cumple y pasa a ser una sobresimplificación del sistema, siendo necesario para fines analíticos de tipo cuantitativo, una contribución que no puede pasarse por alto.

## Bibliografía


**[1]** Koros, W.; Ma, Y.; Shimidzu, T. (2009). Terminology for membranes and membrane processes. Pure and Applied Chemistry, 7, 1479–1489. https://doi.org/10.1351/pac199668071479

**[2]** Baker, R. (2004). Membrane Technology and Applications. Wiley, 2, 8-545. https://doi.org/10.1002/0470020393

**[3]** Scott, K.; Hughes, R. (2012). Industrial Membrane Separation Technology. Springer Science & Business Media. 1-300. https://doi.org/10.1007/978-94-011-0627-6

**[4]** Cheryan, M. (1998). Ultrafiltration and Microfiltration Handbook. Technomic Publishing Company Inc, 3-552. https://doi.org/10.1201/9781482278743

**[5]** Drioli, E.; Fontananova, E. (2004). Membrane technology and sustainable growth. Chemical Engineering Research and Design, 12, 1557-1562. https://doi.org/10.1205/cerd.82.12.1557.58031

**[6]** Pandey, P.; Chauhan, R. (2001). Membranes for gas separation. Progress in Polymer Science, 6, 853-893.

https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00009-0

[7] Bockholt, M.; Schuster, M. (2008). Removal enrichment and recovery of Ni(II), Zn(II) and phosphate from phosphation rinsing waters with liquid-phase polymer-based retention technique. Separation and purification technology, 63, 172-178. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.04.011

[8] Rivera, J. et al. (2013). Removal of arsenite by coupled electrocatalytic oxidation at polymer–ruthenium oxide nanocomposite and polymer-assisted liquid phase retention. Applied catalysis B: Environmental, 129, 130-136. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.09.025

[9] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). http://goldbook.iupac.org

[10] Rivas, B.; Sánchez, J.; Urbano, B. (2015). Polymers and nanocomposites: synthesis and metal ion pollutant uptake. Polymer International, 65(3), 255-267. https://doi.org/10.1002/pi.5035

[11] Muric, A.; Petrinic, I.; Christensen, M. (2014). Comparison of ceramic and polymeric ultrafiltration membranes for treating wastewater from metalworking industry. Chemical Engineering Journal, 255, 403-410. https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.009

[12] Rivas, B.; Urbano, B.; Sánchez, J. (2018). Water-Soluble and Insoluble Polymers, Nanoparticles, Nanocomposites and Hybrids With Ability to Remove Hazardous Inorganic Pollutants in Water. Frontiers in Chemistry, 6(320), 1-13. https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00320

## METABOLITOS SECUNDARIOS

En las plantas, los metabolitos secundarios son comúnmente sintetizados para facilitar la interacción con el medio ambiente biótico aumentando la aptitud del organismo productor (por ejemplo, proporcionar olor, color y sabor para atraer insectos simbióticos) y para el establecimiento de un mecanismo de defensa contra los organismos circundantes (por ejemplo, disuadir herbívoros) [1,2]. Estos metabolitos pueden clasificarse en tres grupos: alcaloides, terpenoides y compuestos fenólicos. Los alcaloides se componen principalmente de nitrógeno y suelen ser altamente tóxicos según la concentración que se emplee, sin embargo, muchos de ellos tienen grandes aplicaciones en medicina gracias a sus propiedades sobre el sistema nervioso central [3-6]. Algunos ejemplos de ellos son la morfina que proviene de la Papaver somniferum (o dormidera) y la cafeína presente en granos y desechos del café (pulpa, cáscara, película plateada y café gastado) [7,8]. Los terpenoides son el grupo más grande de metabolitos secundarios, están hechos de unidades de isopreno el cual es un líquido incoloro muy volátil producido en los cloroplastos y liberado por las hojas. Algunos ejemplos de terpenoides son los fitoesteroles como el campesterol y estigmasterol ampliamente utilizado en la industria farmacéutica debido a su capacidad para inhibir la adsorción de colesterol en el intestino [9,10]. Por último, los compuestos fenólicos son compuestos con al menos un anillo de hidrocarburo aromático con uno o más grupos hidroxilo (-OH) en su estructura. Aunque los compuestos fenólicos poseen estructuras químicas similares, hay algunas diferencias que permiten subdividirlos en dos clases: flavonoides y no flavonoides. En cuanto a las acciones terapéuticas en diferentes estudios, se ha demostrado que los compuestos fenólicos como los ácidos: gálico, p-cumárico y clorogénico tienen propiedades antioxidantes, es decir, protegen contra el estrés oxidativo. Además, poseen propiedades antiinflamatorias y anticarcinógenas, entre otras propiedades biológicas [11-14].
Los metabolitos secundarios de origen fitoquímico en esencia son constituyentes de las plantas, en el caso de que estas correspondan a cultivos, estos están en diferentes de los productos, subproductos y residuos de estos. Así, por ejemplo, la cafeína es un alcaloide producido por el cafeto (Coffea spp.) con propiedades estimulantes que la planta produce y la acumula en grandes cantidades en sus semillas. Sin embargo, muchos otros metabolitos son distribuidos en diferentes proporciones, incluida la cafeína misma, en otras partes de la planta. En particular, al ser un cultivo perenne, sus bio-residuos están asociados al proceso de cosecha en sus diferentes etapas, y por ello, fracciones de la planta (por ej., nuez, hojas, pulpa de la semilla) contendrán metabolitos que pueden ser potencialmente aprovechados. En el caso específico del café, se ha reportado que en las hojas, en etapa de floración, los contenidos de cafeína y ácido clorogénico son del 1.02 y 1.03 % [15-17] (ver figura 2).

**Figura 2.** Cafeína (A), ácido cloroagénico (B), ácido cafeíco (C) y ácido quinico (D).



Siendo el primer caso, la cafeína, un alcaloide muy conocido, y el segundo es el ácido cloroagénico un precursor del ácido cafeíco el cual no está relacionado con la cafeína, además de tener actividad antioxidante, tiene una variedad de efectos farmacológicos potenciales en estudios in vitro y en modelos animales y un versátil precursor de materiales poliméricos por policondensación [15,17]. Además, el ácido quinico es un material de partida quiral versátil para la síntesis de nuevos productos farmacéuticos [15]. Otro ejemplo, con una marcada connotación para el pacífico colombiano es el de la caña de azúcar. Este cultivo genera toneladas de desechos que se eliminan, donde el más importante es el bagazo de caña de azúcar el cual representa el 30 % de la caña molida, ya sea en la cogeneración de energía o en la producción de papel [18]. Este bioresiduo está constituido principalmente por celulosa (47 %), xilanos (25,1 %), lignina (19,5 %) entre otros. Sin embargo, en términos más amplios el bagazo de caña es sólo una fracción de los bioresiduos generados por el cultivo ya que, los residuos en materia seca presentes en el campo después de cada corte de caña verde varía entre 11/45 ton/ha, siendo una cantidad que se elimina habitualmente mediante quema controlada [18]. Pero también para el bagazo de caña de azúcar se ha reportado la extracción de polifenoles, taninos y flavonoides [19,20]. Entre los compuestos identificados en mayor proporción están: ácido galico, ácido p-hidroxibenzoico, ácido vanilico, ácido clorogénico, ácido p-cumárico, ácido felúrico y el ácido sinapico [21] (ver Figura 3).

**Figura 3.** Ácido gálico (A), ácido p-hidroxibenzoico (B), ácido vanilico (C), ácido felúrico (D), ácido clorogénico (E), ácido p-cumárico (F) y el ácido sinapico (G).



Otros compuestos identificados en el bagazo de caña de azúcar y que resultan de interés farmacológico son los fitoesteroles, entre los que se han reportado se destacan el campesterol, stigmasterol, betasitosterol, entre otros [22,23] (ver Figura 4).

**Figura 4.** Campesterol (A), stigmasterol (B), betasitosterol (C).



Un último ejemplo de interés para este proyecto de metabolitos presentes en bioresiduos agrícolas son los presentes en la cascara del fruto de plantas de la familia de las Mussaceae, en particular, Musa paradisiaca. En los residuos de los cultivos de plátano y banano se han identificado, en el extracto lipofílico, fitoesteroles (49-71 % del extracto lipofílico de la cascara), entre los que se destacan campesterol, beta-sitosterol y stigmasterol (ver Figura 4), además del cicloarterol que es el primer precursor en la biosintesis de esteroides en las plantas (ver Figura 5A) [24,25]. Mientras que en el extracto polar se han identificado los ácidos: cinámico, gálico, p-cumárico, felúrico, entre otros; al igual que flavonoles como rutina, quercetina, miricetina-3-rutinósido entre otros (ver Figura 5).

**Figura 5.** Cicloarterol (A), quercetina (B), miricetina-3-rutinósido (C) y rutina (D).

# Bibliografía


**[1]** Wink, M. (2018). 1 Introduction: Biochemistry, Physiology and Ecological Functions of Secondary Metabolites. En: Wink, M. Biochemistry of Plants Secondary Metabolism. Annual Plant Reviews Book Series, 40, 2-18. https://doi.org/10.1002/9781119312994.apr0423

**[2]** Wink, M.; Schimmer, O. (2018). 2 Molecular Modes of Action of Defensive Secondary Metabolites. En: Wink, M.; Schimmer, O. Functions and Biotechnology of Plant Secondary Metabolites, Annual Plant Reviews book series, 39, 19-31. https://doi.org/10.1002/9781119312994.apr0418

**[3]** Peng, J. et al. (2019). Plant-Derived Alkaloids: The Promising Disease-Modifying Agents for Inflammatory Bowel Disease. Frontiers in pharmacology, 10, 351. https://doi.org/10.3389/fphar.2019.00351

**[4]** Kaur, R.; Matta, T.; Kaur, H. (2017). Plant Derived Alkaloids. Haya: The Saudi Journal of Life Sciences, 2(5), 158-189. https://doi.org/10.3389/fphar.2019.00351

**[5]** Christodoulou, M. et al. (2018). Natural Alkaloids Intervening the Insulin Pathway: New Hopes for Anti-Diabetic Agents?. Current Medicinal Chemistry. https://doi.org/10.2174/0929867325666180430152618

**[6]** Wangchuk, P. (2019). Plant Alkaloids: Classification, Isolation and Drug Development. En: Mallappa, M et al. Medicinal Plants: Chemistry, Pharmacology, and Therapeutic Applications, 131-137. https://doi.org/10.1201/9780429259968

**[7]** Debnath, B. et al. (2018). Role of plant alkaloids on human health: A review of biological activities. Materials Today Chemistry, 9, 56-72. https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2018.05.001

**[8]** Saeed, M. et al. (2019). Potential nutraceutical and food additive properties and risks of coffee: a comprehensive overview. Critical Reviews in Food Science and Nutrition. 59(20), 3293-3319. https://doi.org/10.1080/10408398.2018.1489368

**[9]** Ghag, S.; Ganapathi, T. (2018). Banana and Plantains: Improvement, Nutrition, and Health. Bioactive Molecules in Food, 1-20. https://doi.org/10.1007/978-3-319-54528-8_73-1

**[10]** Khoozani, A.; Birch, J.; Bekhit, A. (2019). Production, application and health effects of banana pulp and peel flour in the food industry. Journal of Food Science and Technology, 56(2), 548-559. https://doi.org/10.1007/s13197-018-03562-z

**[11]** Afanasjeva, N. (2018). Obtaining phenolic compounds by sugar cane bagasse pyrolysis and its antioxidant capacity measured through chemical and electrochemical methods. Journal of Physics: Conference Series, 1119, 1-6. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1119/1/012013

**[12]** Juttuporn, W. et al. (2018). Ultrasound-Assisted Extraction of Antioxidant and Antibacterial Phenolic Compounds from Steam-Exploded Sugarcane Bagasse. Sugar Tech, 20(5), 599-608. https://doi.org/10.1007/s12355-017-0582-y

**[13]** Gao, M. et al. (2019). A theoretical and experimental study: the influence of different standards on the determination of total phenol content in the Folin–Ciocalteu assay. Journal of Food Measurement and Characterization, 13(2), 1349-1356. https://doi.org/10.1007/s11694-019-00050-6

**[14]** Baptista, A.; Vilela, R.; Bressan, J.; Gouveia, M. (2018). Antioxidant and Antimicrobial Activities of Crude Extracts and Fractions of Cashew (Anacardium occidentale L.), Cajui (Anacardium microcarpum), and Pequi (Caryocar brasiliense C.): A Systematic Review. Oxidative Medicine and Cellular Longevity, 1-13. https://doi.org/10.1155/2018/3753562

**[15]** Farah, A.; Donangelo, C. (2006). Phenolic compounds in coffee, Braz. J. Plant Physiol., 18(1), 23-36. https://doi.org/10.1590/S1677-04202006000100003

**[16]** Marin-García, C.; Puerta-Quintero, G. (2008). Contenido de ácidos clorogénicos en café según el desrrollo del fruto. Cenicafé, 59, 7-28. http://hdl.handle.net/10778/60

**[17]** Baeza, G. et al. (2014). Green coffee hydroxycinnamic acids but not caffeine protect human HepG2 cells against oxidative stress, Food Res. Int, 1038-1046. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.05.035

**[18]** Becerra-Quiroz, A.; Buitrago-Coca, A.; Pinto-Baquero, P. (2016) Sostenibilidad del aprovechamiento del bagazo de caña de azúcar en el Valle del Cauca, Colombia. Ingenieria Solidaria,12, 133-149. https://doi.org/10.16925/in.v12i20.1548

**[19]** Vijayalaxmi, S.; Jayalakshmi, S.; Sreeramulu, K. (2015) Polyphenols from different agricultural residues: extraction, identification and their antioxidant properties, J. Food. Sci. Technol. 52, 2761-2769. https://doi.org/10.1007/s13197-014-1295-9

**[20]** Triana-Hernandez, A. et al. (2014). Caracterización de los residuos de la cosecha de la caña de azúcar almacenados a granel. ICIDCA. 48, 65-70. https://www.redalyc.org/pdf/2231/223131337010.pdf

**[21]** Zhao, Y.; Chen, M.; Yu, S. (2015). The antibiotic activity and mechanisms of sugarcane (Saccharum officinarum L.) bagasse extract against food-borne pathogens. Food Chemistry, 185, 112-118. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.03.120

**[22]** Singh A., Lal U., et al., (2015). Phytochemical profile of sugarcane and its potential health aspects. Pharmacogn Rev. 9, 45-54. https://doi.org/10.4103/0973-7847.156340

**[23]** Del Rio, JC. et al. (2015) Lipophilic phytochemicals from sugarcane bagasse and straw. Industrial Crops and Products, 77, 992-1000. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.09.064

**[24]** Ghosal S., (1985) Steryl glycosides and acyl steryl glycosides from Musa paradisiaca. phytochemitry 24, 1807-1810. https://doi.org/10.1016/S0031-9422(00)82556-X

**[25]** Singh B., Pal J., Sing A., Kaur A., Singh N. (2016) Bioactive compounds in banana and their associated health benefits – A review. Food Chemistry 206, 1-11. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.03.033


# Resultados

## DESCRIPCIÓN GENERAL DE LOS RESULTADOS

## PRODUCTOS ASOCIADOS

- PRODUCTOS DE NUEVO CONOCIMIENTO

## ARTÍCULOS

(Se agregará información posteriormente)

## CAPÍTULOS EN LIBROS

(Se agregará información posteriormente)

## PRODUCTOS DE DIVULGACIÓN

Ponencias presentadas en eventos nacionales:

**Evento:** XVIII Congreso colombiano de química
**Ponencia:** Cromatografía en fase homogénea: Descripción y modelamiento de una fase pseudoestacionaria no retenedora
**Fecha:** Popayán – Colombia del 6 al 8 de noviembre de 2019
**Participantes:** Mayra Mora1,2, Tulio Lerma1,2, Manuel Palencia1, Manuel Melendrez3
**Grupos participantes:**
1 GI-CAT, Departamento de Química, Universidad del Valle, Cali, Colombia.
2 Mindtech Research Group (Mindtech-RG), Mindtech s.a.s, Cali, Colombia.
3 Grupo de Investigación en Nanomateriales Avanzados, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

**Evento:** XVIII Congreso colombiano de química
**Ponencia:** Extracción de compuestos aniónicos del bio-oilpirolítico del bagazo de caña de azúcar mediante retención en fase líquida asistida por polímeros
**Fecha:** Popayán – Colombia del 6 al 8 de noviembre de 2019
**Participantes:** Katherine Mina1, Mayra Mora1,2, Natalia Afanasjeva1, Manuel Palencia1
**Grupos participantes:**
1 GI-CAT, Departamento de Química, Universidad del Valle, Cali, Colombia.
2 Mindtech Research Group (Mindtech-RG), Mindtech s.a.s, Cali, Colombia.

(Se agregará información posteriormente)

**Evento:** IX Simposio biodiversidad caribe
**Ponencia:** Cromatografía en fase homogénea: Desarrollo de un modelo semiempírico para la descripción de las interacciones analito-membrana
**Fecha:** Barranquilla – Colombia del 20 al 22 de noviembre de 2019
**Participantes:** Mayra Mora1,2, Andres Otalora1, Manuel Palencia1, Enrique Combatt3
**Grupos participantes:**
1 GI-CAT, Departamento de Química, Universidad del Valle, Cali, Colombia.
2 Mindtech Research Group (Mindtech-RG), Mindtech s.a.s, Cali, Colombia.
3 Departamento de Ingeniería Agrícola y Desarrollo Rural, Universidad de Córdoba, Montería-Colombia

**Evento:** I encuentro Nacional e Internacional de semilleros de investigación de la Red de Investigación del Municipio de Tuluá REDITUL
**Ponencia:** Fraccionamiento de metabolitos secundarios presentes en biorresiduos agrícolas mediante ultrafiltración asistida por polímeros en fase dispersa
**Fecha:** Tuluá – Colombia el 11 de marzo de 2021
**Participantes:** Nazly Gisela Chate Galvis1, Manuel Palencia1
**Grupos participantes:**
1 GI-CAT, Departamento de Química, Universidad del Valle, Cali, Colombia.

**Evento:** I encuentro Nacional e Internacional de semilleros de investigación de la Red de Investigación del Municipio de Tuluá REDITUL
**Ponencia:** Estudio comparativo del modelamiento fisicoquímico de los perfiles de retención obtenidos mediante Retención en Fase Líquida asistida por Polímeros
**Fecha:** Tuluá – Colombia el 11 de marzo de 2021
**Participantes:** Arturo Espinosa Duque1, Manuel Palencia1
**Grupos participantes:**
1 GI-CAT, Departamento de Química, Universidad del Valle, Cali, Colombia.

Ponencias presentadas en eventos internacionales:

**Evento:** 34° Congreso Latinoamericano de Química CLAQ 2020
**Ponencia:** Simulación de los perfiles de elución y retención en experimentos de retención en fase líquida asistida por polímeros
**Fecha:** Cartagena – Colombia del 11 al 15 de octubre de 2021
**Participantes:** Arturo Espinosa Duque1, Mayra Alejandra Mora Guatapi1,2, Manuel Palencia1
**Grupos participantes:**

1 GI-CAT, Departamento de Química, Universidad del Valle, Cali, Colombia.
2 Mindtech Research Group (Mindtech-RG), Mindtech s.a.s, Cali, Colombia.

**Evento:** 34° Congreso Latinoamericano de Química CLAQ 2020
**Ponencia:** Diafiltración analítica: Una nueva aproximación analítica del método de lavado en procesos de Retención en Fase Líquida asistida por Polímeros
**Fecha:** Cartagena – Colombia del 11 al 15 de octubre de 2021
**Participantes:** Arturo Espinosa Duque1, Mayra Alejandra Mora Guatapi1,2, Manuel Palencia1
**Grupos participantes:**
1 GI-CAT, Departamento de Química, Universidad del Valle, Cali, Colombia.
2 Mindtech Research Group (Mindtech-RG), Mindtech s.a.s, Cali, Colombia.

## Agradecimientos

- Grupo de Investigación en Ciencias con Aplicaciones Tecnológicas (GI-CAT) (Cali, Colombia).

- Mindtech Reseach Group (Mindtech-RG), Mindtech s.a.s. (Montería/Barranquilla, Colombia).