



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA – BIOCATÁLISIS

EXPANDIENDO LA DIVERSIDAD ESTRUCTURAL DEL ÁCIDO FERÚLICO
MEDIANTE REACCIONES DE OXIDACIÓN QUÍMICA Y ENZIMÁTICA PARA LA
OBTENCIÓN DE COMPUESTOS DE VALOR AGREGADO.

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA:
PEDRO ANTONIO LIRA PARADA

TUTOR PRINCIPAL
Dr. ARTURO NAVARRO OCAÑA

MÉXICO, D. F. NOVIEMBRE 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor:** Dr. Gimeno Seco Miquel

SECRETARIO: **Profesor:** Dr. Hernández Meléndez Oscar

VOCAL: **Profesor:** Dra. Farres González Sarabia Amelia Ma. De G.

1er. SUPLENTE: **Profesor:** Dr. Palacios Alquisira Joaquín

2° SUPLENTE: **Profesor:** Dr. Navarro Ocaña Arturo

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Edificio de Ingeniería Química, Conjunto E, Laboratorio 321Facultad de Química.

Paseo de la Investigación Científica s/n

Ciudad Universitaria, Coyoacán, México, D.F. C.P. 04510.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Arturo Navarro Ocaña _____

SUSTENTANTE (S):

Pedro Antonio Lira Parada _____

Agradecimientos

Quisiera agradecer y dedicar de manera especial el presente trabajo a mi mamá Laura Parada, papá Ramón Lira y abuelitos Pedro Parada, Eva Hernández, Herminia Colorado. Siendo ustedes el pilar en el cual se ha cimentado toda mi educación. Sin ustedes este trabajo jamás se hubiera realizado. Gracias por todo el tiempo, el esmero y la dedicación invertida. Gracias por asegurarse, que me desarrollara en un medio con acceso a la educación, vivienda y alimento. Siempre admiraré su capacidad para afrontar momentos difíciles y salir adelante. Los amo, gracias por todo.

A mis hermanos Dalia y Ramón por el apoyo mostrado durante todos los años de crecimiento en paralelo y los que van a venir, serán mejores, yo lo sé. A mis primos Ricardo, Rodrigo, Adriana, Jorge, Estafanía, Iván, Fernandito, Erick, Azucena, Anette, Lizeth, Pablito y Adrián; por ser los mejores amigos, compartir todos los momentos en familia y todos los momentos de risa.

A mis tíos: Rodrigo, Alberta, Oliva, Roberto, Juan, Pablo, Tere, Miguel, Gina y tía Rafita por todo el tiempo que nos han apoyado, cuidarnos como sus propios hijos y enseñarnos que así siempre nos hemos de cuidar.

A la Facultad de Química por darme una manera de vivir. Siempre serás mi *alma mater*, y te voy a extrañar mucho. A todos los miembros de la facultad de química.

A Georgina Bravo por ser mi amiga especial durante este periodo de mi vida, gracias por los buenos momentos y el apoyo mostrado durante el desarrollo de esta tesis, gracias por las risas, los momentos de cine, de baile y de estudio.

Al Dr. Arturo Navarro Ocaña, que me mostró como ejercer mi profesión de una manera diferente, y sin acotarme en ningún momento; asegurándose de tener los recursos en el laboratorio para el desarrollo de ésta tesis. Gracias por las pláticas de investigación y de la vida cotidiana.

Al Dr Arturo Ortega por todas las pláticas de la vida en general y de la ciencia, por ser un amigo único. A Judas Ochoa y Eduardo Bang, por los buenos momentos. A Jaz, Augusto, Jorge, Pandora, Liz, Alina y Armando en el lab 321. A Porfirio López y Marco Trinidad por ser amigos increíbles.

Al Dr Eugene Bratoeff por ser un ejemplo de vida. Al Dr. Bazúa, Dr. Najera y al Dr. Mariano Pérez por su excelente labor en impartir cátedra.

A la Dra María del Pilar Constanza, por las pláticas de física y de las clases. Gracias por todo el apoyo e inculcarme el cariño hacia la docencia y el trato humano hacia las personas.

Al Departamento de Físicoquímica, por permitirme formarme como profesor en Termodinámica. A los sinodales de la tesis por su revisión y contribución al trabajo que se presenta.

Al apoyo económico de CONACYT 2012 CB180128.

1.	Resumen	ix
2.	Objetivos	x
2.1.	Objetivos particulares	x
2.2.	Tesis/Hipótesis.	x
3.	Introducción	11
3.1.	Marco Teórico	11
3.1.1.	Maíz	11
3.1.2.	Composición del grano de maíz.	12
3.1.3.	Procesos de obtención de AF.	13
3.1.3.1.	Tratamiento con hidróxido de sodio	14
3.1.4.	Nixtamalización.	15
3.1.5.	Compuestos fenólicos	17
3.1.6.	Ácidos hidroxicinámicos	18
3.1.7.	Ácido ferúlico	18
3.1.8.	Aplicaciones del ácido ferúlico	19
3.1.8.1.	Uso como antioxidante	19
3.1.8.2.	El ácido ferúlico y la piel	20
3.1.8.3.	El ácido ferúlico y las enfermedades cardiovasculares	20
3.1.8.4.	El ácido ferúlico y la diabetes mellitus	20
3.1.8.5.	El ácido ferúlico como agente de entrecruzamiento	20
3.1.9.	El ácido ferúlico en la naturaleza	21
3.1.10.	Datos fisicoquímicos	23
3.1.10.1.	Obtención de datos de propiedades fisicoquímicas a partir de termodinámica.	23
3.1.10.2.	Métodos de estimación de propiedades fisicoquímicas	23
3.1.10.3.	Método UNIFAC	23
3.1.10.4.	Ecuaciones de estado.	25
3.1.10.5.	Ecuación de Peng-Robinson	25
3.1.10.6.	Equilibrio físico	26
3.1.10.7.	Solubilidad	27
3.1.10.8.	Datos teóricos de coeficientes de reparto	29
3.1.11.	Adsorción	30
3.1.12.	Tipos de isotermas	30
3.1.12.1.	La isoterma de Langmuir	31
3.1.12.2.	La ley de Henry	32
3.1.12.3.	La isoterma de Freundlich	32
3.1.13.	Cinéticas de adsorción	32
3.1.13.1.	Pseudo primer orden	33
3.1.14.	Procesos por lote	33
3.1.14.1.1.	Procesos de adsorción en continuo	35
3.1.14.1.2.	Análisis dimensional de la ecuación diferencial	36
3.1.15.	Extracción líquido-líquido	37
3.1.16.	4-Vinil guayacol	38
3.1.16.1.	Obtención de estándares con agua de coco del 4-VG.	39
3.1.16.2.	Procedimiento químico de decarboxilación	40
3.1.16.3.	Método microbiológico	40

3.1.17.	Peroxidasas y reacciones de polimerización	41
4.	Materiales y Equipos	43
3.1	Material biológico	43
4.1.1.	Reactivos	43
4.1.2.	Solventes	43
4.1.3.	Adsorbentes	43
4.1.4.	Enzimas	43
4.1.5.	Reveladores para capa fina	43
4.2.	Equipos	43
4.2.1.	Espectrofotómetro	43
4.2.2.	HPLC	43
4.3.	Sonicador	43
5.	Procedimiento experimental.	44
5.1.	Diagrama general	44
5.2.	Cuantificación del ácido ferúlico por espectrofotometría	45
5.3.	Cuantificación del ácido ferúlico por HPLC	46
5.4.	Estudio de solubilidad teórico.	46
5.5.	Estudio del equilibrio líquido-líquido para procesos de extracción líquido-líquido experimental	47
5.6.	Estudio del equilibrio líquido-líquido para procesos de extracción líquido-líquido teórico	48
5.7.	Estudio de adsorción	49
5.8.	Obtención de ácido ferúlico basados en la isoterma de adsorción, estudio en batch y análisis usando Excel como hoja de datos.	50
5.9.	Obtención de ácido ferúlico en columnas de adsorción. Estudio del proceso en continuo.	51
5.10.	Estimación de propiedades fisicoquímicas del ácido ferúlico y el vinil guayacol	52
5.11.	Identificación del 4-vinil guayacol y ácido ferúlico por capa fina	52
5.12.	Reacción de decarboxilación con agua de coco	52
5.13.	Reacción de decarboxilación con dimetil formamida	53
5.14.	Metodología de purificación del 4-vinil guayacol	53
5.15.	Reacción con <i>Aspergillus niger</i> .	55
5.16.	Obtención de la peroxidasa de rábano.	57
5.17.	Reacciones de acoplamiento oxidativo	58
6.	Resultados y Discusión	59
6.1.	Obtención de ácido ferúlico.	59
6.1.1.	Solubilidad. Estimaciones teóricas.	59
6.1.2.	Datos de equilibrio líquido-líquido de ácido ferúlico	62
6.1.3.	Diseño factorial para la extracción de ácido ferúlico por hidrólisis del pericarpio del maíz.	65
6.1.4.	Adsorción	68
6.1.4.1.	Obtención del ácido ferúlico a partir de experimentos de adsorción en lotes.	68
6.1.4.2.	Estudio de la rapidez de adsorción	71
6.1.4.3.	Estimaciones batch-Análisis de la curva de operación basado en la curva de equilibrio.	74
6.1.4.4.	Obtención del ácido ferúlico a partir de experimentos en columna con carbón activado y resinas hidrofóbicas no iónicas.	76
6.1.4.5.	Obtención del ácido ferúlico a partir de experimentos en columna con Sepabeads y estudio de desorción.	79
6.1.4.6.	Obtención del ácido ferúlico en escala preparativa.	82

6.2.	Diversificación estructural del ácido ferúlico	84
6.2.1.	Reacción de decarboxilación por procedimiento químico.	84
6.2.2.	Reacción de oxidación con <i>Aspergillus niger</i> .	85
6.2.3.	Reacción de decarboxilación con agua de coco.	89
6.2.4.	Reacción de decarboxilación con hojas de teocintle.	90
6.3.	Reacciones de acoplamiento oxidativo.	90
7.	Conclusiones	92
8.	Anexos	93
8.1.	Espectrofotometría	93
8.2.	Curva de calibración cromatografía en columna HPLC ácido ferúlico	94
8.3.	Espectro de Resonancia Magnética Nuclear	95
8.3.1.	Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de Carbono ¹³ C	95
8.4.	Ejemplo de estimación de equilibrio sólido-líquido para determinación teórica de solubilidad.	97
8.5.	Ejemplo de estimación de equilibrio líquido-líquido para determinación teórica de coeficientes de reparto	100
8.6.	Método de estimación de grupos para la determinación de propiedades fisicoquímicas	105
8.7.	Determinación de propiedades fisicoquímicas del AF y el 4-VG.	108
9.	Bibliografía	110

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Composición porcentual del grano de maíz. (Sagarpa, 2010)	12
Tabla 2.	Propiedades fisicoquímicas del nejayote filtrado y después de filtrar.	16
Tabla 3.	Estructura de compuestos fenólicos	17
Tabla 4.	Bioconversiones del ácido ferúlico y productos obtenidos	41
Tabla 5.	Datos empleados para la determinación de la solubilidad de ácido ferúlico en agua.	59
Tabla 6.	Condiciones empleadas para el procedimiento de extracción del diseño factorial.	65
Tabla 7.	Ecuación de la isoterma de Freudlinch. Área superficial de los diferentes adsorbentes empleados y valores de ajuste de la isoterma de Freudlinch.	70
Tabla 8.	Parámetros de la ecuación de pseudo-primer orden para el proceso de adsorción. El valor de "q _e " se obtiene a partir de la isoterma de adsorción.	73
Tabla 9.	Simulación con los datos teórico-experimentales de la cantidad de adsorbente requerido para cada curva de operación en modo batch con 1000 L de volumen, concentración inicial de 1 g/L, 90% de extracción y un acercamiento al equilibrio del 80%.	75
Tabla 10.	Comparación entre procedimiento de columna y en batch para Sepabeds para una misma cantidad de adsorbente.	82
Tabla 11.	Propiedades fisicoquímicas obtenidas a partir de métodos de contribución de grupos.	108
Tabla 12.	Comparación entre datos estimados en esta tesis por métodos de contribución de grupos y los reportados de manera experimental.	108
Tabla 13.	Diferencia de funciones de estado para la reacción química de decarboxilación del ácido ferúlico a 4-vinilguayacol.	109

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Producción mundial de maíz. (Firco,2010)	11
Figura 2. Principales productores de maíz blanco y amarillo. Porcentajes de producción por región. (Sagarpa, 2010).....	12
Figura 3. Estructura del grano de maíz (Vela, 2011).....	13
Figura 4. Estructura típica de fibra a) sin tratamiento, b) con tratamiento con sosa. (Kabir, Wang, Lau, & Cardona, 2012)	14
Figura 5. Esquematización de la reacción de hidrólisis para la obtención de compuestos fenólicos y azúcares a partir de una matriz biológica. (Kabir, Wang, Lau, & Cardona, 2012)	15
Figura 6. Diagrama de nixtamalización y obtención de nejayote. (Pedroza-Islas, 1990)	16
Figura 7. Estructuras de compuestos fenólicos. (Acosta-Estrada, Gutiérrez-Urbe, & Serna-Saldívar, 2014) ..	18
Figura 8. Ácido ferúlico e isómeros <i>cis</i> y <i>trans</i>	19
Figura 9. Comportamiento ácido-base del ácido ferúlico. (Dávila-Guzman, Cerino-Córdova, Diaz-Flores, & Rangel-Mendez, 2012).....	19
Figura 10. Cantidad de ácido ferúlico en diversas fuentes a) granos b) frutas y verduras c) bebidas y alimentos. (Zhao & Moghadasian, 2008).....	22
Figura 11. Proceso de solubilidad desde el marco de referencia termodinámico usando la ley de Hess. (Prausnitz, 1999).....	28
Figura 12. Diferentes tipos de isotermas de adsorción. (Khalfaoui, Knani, Hachicha, & Lamine, 2003)	31
Figura 13. Operación de contacto de un sistema de adsorción y múltiple contacto de adsorción. (Perry, 2013).....	34
Figura 14. Isotherma de adsorción y curva de operación para múltiples etapas. (Barbosa-Cánovas, 2003).....	35
Figura 15. Metabolismo del ácido ferúlico con la producción de 4-VG, ácido y alcohol vainillínico. (Bernini, Mincione, Barontini, Provenzano, & Setti, 2007).	39
Figura 16. Mecanismo de reacción de la decarboxilación de AF con una base de amonio. (Bernini, Mincione, Barontini, Provenzano, & Setti, 2007)	40
Figura 17. Mecanismo de generación de radicales libres por peroxidasas. (Baez, 2005)	42
Figura 18. Mecanismo de reacción enzimática de la peroxidasa para los radicales del 4-VG. (Baez, 2005)....	42
Figura 19. Mecanismo de reacción enzimática (peroxidasas (1) y catalasas (4)) para la generación de los radicales del 4-VG. Se incluye la inactivación de la enzima por exceso de peróxido. (Baez, 2005).....	42
Figura 20. Diagrama general del procedimiento teórico-experimental.	44
Figura 21. Procedimiento propuesto para la estimación de la solubilidad de manera teórica.....	47
Figura 22. Metodología propuesta para el estudio de extracción líquido-líquido de ácido ferúlico.....	48
Figura 23. Metodología propuesta para el estudio de adsorción.	49
Figura 24. Metodología para la reacción de decarboxilación empleando agua de coco. (Fonseca, Monteal, Conceic, & Oliveira, 2009).	53
Figura 25. Metodología para la reacción de decarboxilación empleando DMF y acetato de sodio. (Terpnic, 2011).....	54
Figura 26. Metodología propuesta de purificación del 4-vinil guayacol.	54
Figura 27. Metodología propuesta por el Dr. Guillermo Aguilar para la reacción de decarboxilación empleando <i>Aspergillus niger</i>	57
Figura 28. Obtención de la peroxidasa de rábano. Metodología propuesta en el manual de prácticas de tecnología enzimática.	58
Figura 29. Datos de solubilidad de ácido ferúlico en agua. Los datos experimentales se obtuvieron a partir de la literatura (Lee, Volm, & Rosazza, 1998). Datos teóricos obtenidos a partir del modelo UNIFAC.....	60

Figura 30. Solubilidad de ácido ferúlico en función de la temperatura para diferentes disolventes.	61
Figura 31. Datos de extracción líquido-líquido usando un sistema Agua/CH ₂ Cl ₂ y Agua/Acetato de etilo.	63
Figura 32. Diagrama triangular de extracción líquido-líquido para los sistemas (agua-diclorometano-ácido ferúlico) y (agua-acetato de etilo-ácido ferúlico).	64
Figura 33. Extracción de ácido ferúlico a partir del pericarpio de maíz, usando diferentes condiciones de concentración de NaOH, relación EtOH/disolución, uso de US y tiempo de hidrólisis.	66
Figura 34. Gráfica de Pareto de la respuesta en función del efecto estandarizado.	67
Figura 35. Gráfica de efectos principales en función de cada uno de los factores.	67
Figura 36. Gráfica de contorno de los resultados en función de la concentración y de la relación del disolvente.	68
Figura 37. Isoterma de adsorción de los tres adsorbentes empleados.	70
Figura 38. Cinética de adsorción de ácido ferúlico en los diferentes soportes empleados.	72
Figura 39. Simulación de la curvas de equilibrio y de operación para el proceso de adsorción de ácido ferúlico en los diferentes adsorbentes empleados.	76
Figura 40. Curva de rompimiento de ácido ferúlico en 0.5 g de carbón activado soportado en una columna, flujo 3.6 mL/min. Curva teórica con Da=0.03.	77
Figura 41. Porcentaje de desorción en función del volumen de cada disolvente a temperatura de ebullición.	79
Figura 42. Curva de rompimiento de ácido ferúlico en 0.5 g de Sepabeads soportado en una columna. Curva teórica con Da=0.0065. El volumen de disolución es una solución de 800 mg/L de AF.	80
Figura 43. Curva de rompimiento de ácido ferúlico en 6 g de Sepabeads soportado en una columna. Curva teórica con Da=0.002.	81
Figura 44. AF desorbido y porcentaje de la desorción de AF, empleando diferentes volúmenes de diclorometano.	83
Figura 45. Cromatograma y datos de porcentaje en área del producto de desorción con diclorometano. Cromatoplaça (5:5:1 diclorometano:cloroformo:ácido acético) revelada con ácido fórmico y en UV. El vial muestra el producto de desorción. "A" o "D" solamente muestran puntos de aplicación diferentes.	83
Figura 46. Porcentaje de área en función del tiempo para la reacción de decarboxilación usando DMF y acetato de sodio.	84
Figura 47. Perfil cromatográfico de la decarboxilación por método químico del AF produciendo 4-VG.	85
Figura 48. Perfil cromatográfico de la reacción de oxidación de AF produciendo 4-VG y ácido vainillínico. ...	85
Figura 49. Perfil de concentraciones en función del tiempo del AF.	86
Figura 50. Perfil de concentraciones en función del tiempo del ácido vainillínico.	87
Figura 51. Perfil de concentraciones en función del tiempo del 4-VG.	87
Figura 52. Condiciones de cultivo de <i>Aspergillus niger</i> y cantidad de biomasa obtenida.	88
Figura 53. Perfil de concentraciones en función del tiempo para un cultivo en nejayote de <i>Aspergillus niger</i>	89
Figura 54. Cromatograma y cromatoplaças de la decarboxilación de AF usando agua de coco.	89
Figura 55. Espectro de infrarrojo de los diferentes productos de polimerización.	91

1. Resumen

En la presente tesis se aborda la obtención del Ácido Ferúlico (AF) y su diversificación estructural por métodos químicos y biológicos para la obtención del 4-vinil guayacol (4-VG). Para ello se tomó un enfoque de fisicoquímica macroscópica, el cual no había sido empleado previamente en el grupo de trabajo donde se desarrolló la tesis. Para la realización de la investigación, se implementaron procedimientos experimentales y se ajustaron o modelaron por medio de métodos teóricos.

El resultado fue un escrito con enfoque en bioprocesos-biocatálisis, que profundizó en las alternativas que se tenían para la obtención del antioxidante y que pueden ser extrapoladas de manera análoga a otros compuestos fenólicos. Obteniendo datos de solubilidad, extracción líquido-líquido, adsorción, desorción y reacciones químicas.

En el caso del estudio teórico de solubilidad se infirió que el AF era afín al acetato de etilo, etanol y diclorometano. Dando pie a realizar procedimientos de obtención del AF con extracción líquido-líquido en mezclas de diclorometano-agua y acetato de etilo-agua. Además de generar la propuesta de desorción con diclorometano.

En las gráficas de extracción líquido-líquido, se observó que el AF puede ser extraído con diclorometano y con acetato de etilo, como se había inferido de los resultados de solubilidad. Se observó que los datos de extracción pueden ser modelados con ecuaciones de estado y con ecuaciones de coeficientes de actividad. Este resultado es de importancia, ya que permitirá en un futuro emplear simuladores de procesos para la realización de ingeniería básica y un análisis del proceso de extracción con los disolventes más detallado.

Se realizaron metodologías para la obtención de AF por adsorción con carbón activado y resinas hidrofóbicas. Logrando disminuir de manera radical el volumen de disolvente para la recuperación, que se empleaba con respecto a la metodología de extracción líquido-líquido (3:1) (agua:CH₂Cl₂) contra desorción de (20:1) (agua:CH₂Cl₂). Lo cual desde el punto de vista de procesos, disminuye la cantidad de fluido, la energía requerida para vaporizar el disolvente y concentrar el AF.

En la parte de diversificación del AF se consideraron métodos químicos y biológicos. Se pretendía obtener el producto de decarboxilación del AF, 4-vinil guayacol (4-VG), lo cual se logró con agua de coco, hojas de teocintle, DMF-acetato de sodio y un sistema *Bacillus sp.* que no se reporta aquí. Se probó la reacción con *Aspergillus niger* obteniendo ácido vainillínico en lugar de 4-VG. En una primera instancia, se pensó que el hongo realizaba la bioconversión deseada; sin embargo, se observó que era un efecto térmico, previo a la esterilización lo que generaba la reacción de decarboxilación.

Finalmente, se realizaron reacciones de acoplamiento oxidativo, para probar las posibles uniones entre el AF, 4-VG y arabinoxilanos. Únicamente, se caracterizaron los productos de las reacciones respectivas por medio de Infrarrojo.

2. Objetivos

- ❖ Desarrollar un método para la obtención de ácido ferúlico (AF), tras evaluar la extracción líquido-líquido y la adsorción.
- ❖ Implementar metodologías químicas y biológicas para la obtención del producto de decarboxilación del ácido ferúlico, 4-vinil guayacol (4-VG).
- ❖ Implementar reacciones de acoplamiento oxidativo con el AF, 4-VG y arabinosilanos del maíz.

2.1. Objetivos particulares

- ❖ Implementar un modelo para predecir solubilidad de ácido ferúlico.
- ❖ Realizar un estudio de la obtención de AF por adsorción sobre carbón activo y resinas hidrofóbicas no iónicas. Implementar la desorción del AF con diversos solventes, para su recuperación.
- ❖ Realizar un estudio de la obtención de ácido ferúlico, a partir de extracción líquido-líquido y ajustar las curvas obtenidas con modelos teóricos. Estudio del diagrama triangular en cada caso de extracción líquido-líquido.
- ❖ Determinar de manera cualitativa, con cromatografía en capa fina, la presencia de los productos de decarboxilación de ácido ferúlico.
- ❖ Desarrollar una metodología en el HPLC para la determinación de los productos de decarboxilación y/o oxidación química.
- ❖ Desarrollar un método para la purificación del 4-vinil guayacol obtenido a partir del método químico y con agua de coco. Caracterizar el 4-vinil guayacol.
- ❖ Realizar la caracterización de los productos obtenidos mediante las reacciones de acoplamiento oxidativo por infrarrojo.

2.2. Tesis/Hipótesis.

- ❖ La adsorción del AF se puede llevar a cabo en resinas hidrofóbicas no iónicas y carbón activado. El fenómeno puede ser estudiado con isothermas de adsorción, cinéticas de adsorción y curvas de rompimiento en continuo.
- ❖ Los datos fisicoquímicos del AF puede ser obtenidos con métodos de contribución de grupos, UNIFAC y ecuaciones de estado. Por lo tanto, se puede modelar la solubilidad en diversos solventes y la extracción líquido-líquido del AF en acetato de etilo y diclorometano.
- ❖ La obtención del 4-VG se puede realizar por métodos químicos y biológicos
- ❖ Es posible la obtención de productos de acoplamiento oxidativo del 4-VG con AF, 4-VG con arabinosilanos y AF con arabinosilanos.

3. Introducción

3.1. Marco Teórico

3.1.1. Maíz

El maíz es el cultivo más importante de México, desde el punto de vista alimenticio, político y social. Es un cereal originario del continente americano, que se ha desarrollado de la mano con civilizaciones como la olmeca, teotihuacana e inca. De acuerdo a estudios genéticos se ha llegado a la conclusión que el origen del maíz se localiza entre la región centro sur de México hasta la mitad del territorio de Centroamérica y tiene como ancestro al teocintle (Shawn, 1998) .

El maíz como cereal, ha tenido vital importancia en la economía mundial durante el siglo XX e inicios del XXI, tanto para países desarrollados como en vías de desarrollo. En el caso de los países de primer mundo, se usa principalmente como materia prima para la producción de alimentos procesados, forraje y biocombustibles. Mientras que en países en vías de desarrollo su uso se da principalmente para el consumo humano. En México, el maíz es una materia prima esencial para el desarrollo de las comunidades campesinas, rurales e indígenas. El 80% del maíz producido a nivel mundial se centra en diez países como se muestra en la figura uno. Representa el grano con mayor incremento en el volumen de producción, con una tasa de crecimiento medial anual entre 1998 y 2008 del 2%.

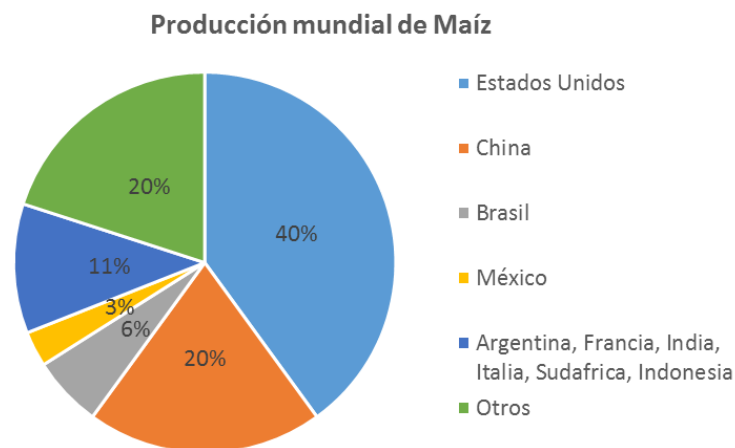


Figura 1. Producción mundial de maíz. (Firco,2010)

En México, se cuenta con una amplia gama de variedades de maíz; sin embargo, se tienen principalmente dos variedades: el maíz blanco y amarillo. El maíz blanco se produce para consumo humano, mientras que el maíz amarillo se destina al procesamiento industrial y a la alimentación de animales. A partir del maíz se pueden producir diversos productos finales, entre los cuales destacan: tortillas, glucosa, almidón, fructosa, dextrosa, botanas, biocombustibles, etc. La producción se encuentra distribuida por todo lo ancho del país. Los principales productores a nivel estatal de toda la producción, de maíz blanco y amarillo se muestran en la figura dos.

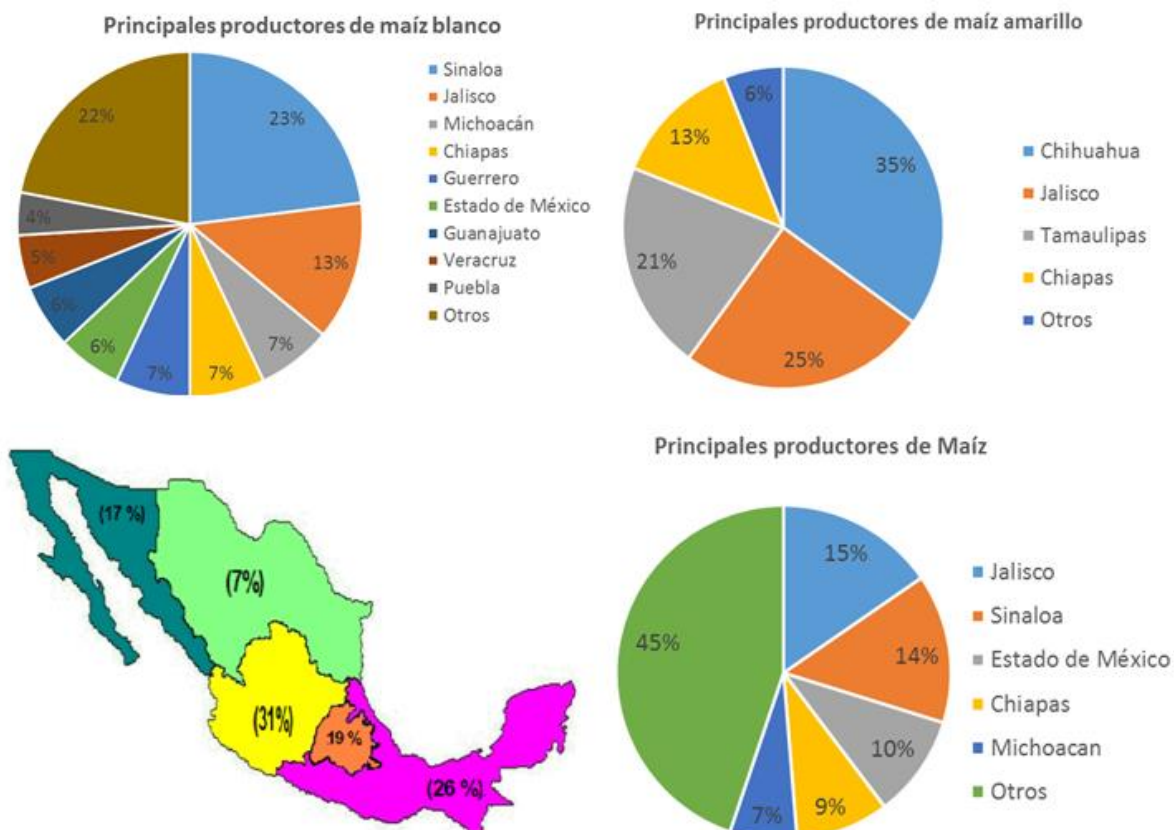


Figura 2. Principales productores de maíz blanco y amarillo. Porcentajes de producción por región. (Sagarpa, 2010)

3.1.2. Composición del grano de maíz.

La semilla cuenta con cuatro entidades fundamentales: grano, endospermo, cáscara o salvado, germen y la piloriza (parte del tejido que une el grano y el corazón de la mazorca del maíz). A continuación se muestra la composición porcentual del grano de maíz y se muestra a manera esquemática la composición de cada una de las partes.

Tabla 1. Composición porcentual del grano de maíz. (Sagarpa, 2010)

Estructura	% masa/masa
Pericarpio	5-6
Aleurona	2-3
Endospermo	80-85
Germen	10-12

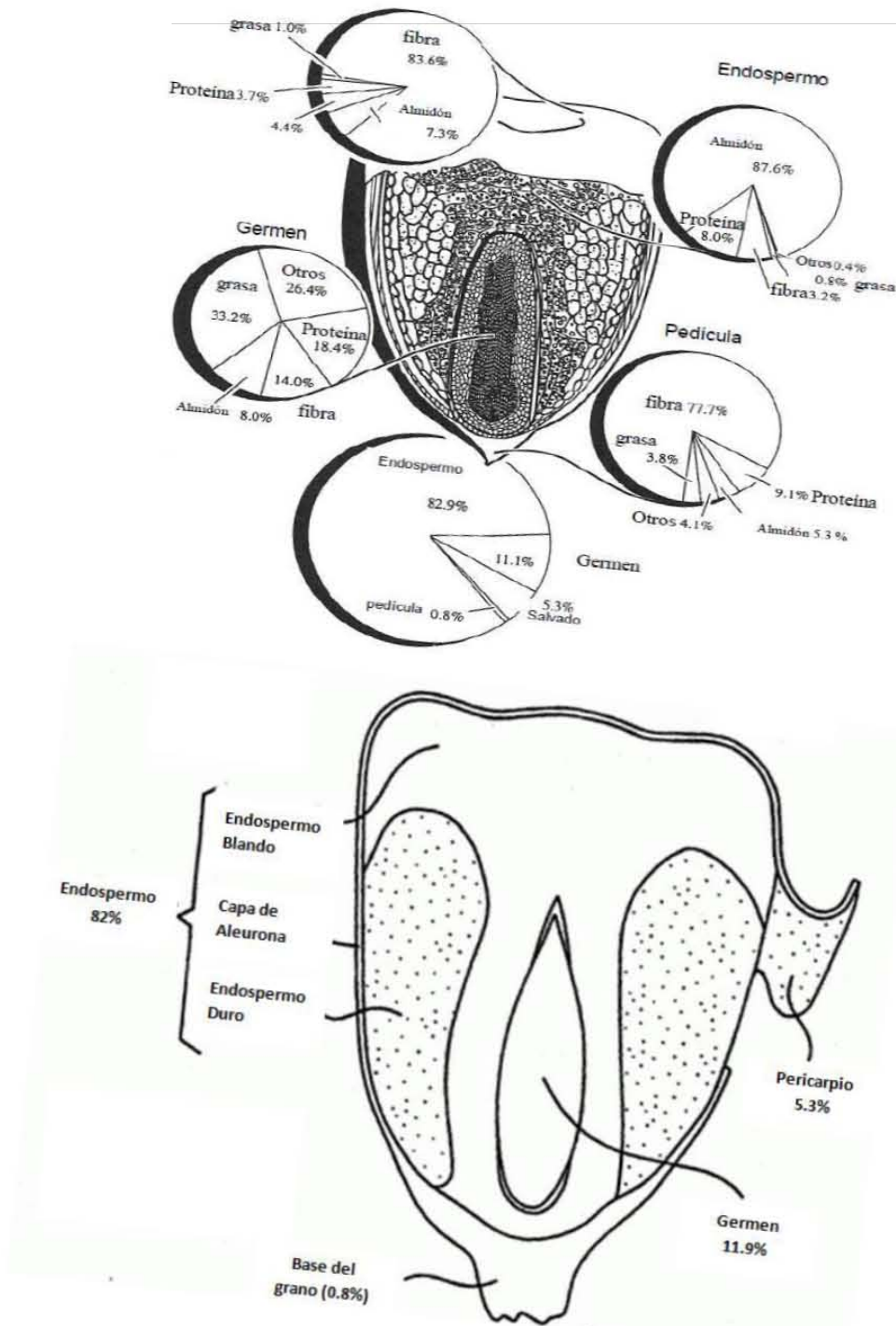


Figura 3. Estructura del grano de maíz (Vela, 2011).

3.1.3. Procesos de obtención de AF.

La obtención de compuestos fenólicos como el ácido ferúlico a partir de residuos de la agricultura se lleva a cabo principalmente a partir de productos renovables. Se encuentra en diversos residuos agroindustriales, entre los cuales destacan el salvado de trigo, pulpa de remolacha azucarera y en el

procesamiento del maíz. El ácido ferúlico se encuentra ligado con lignina y polisacáridos a través de enlaces éster y éter, formado complejos de lignina/fenol-carbohidratos, liberándose a concentraciones de (0.1-4) M de NaOH y (50-70) °C. El ácido ferúlico también puede ser liberado de manera enzimática por medio de ferulato esterasas. (Buranov & Mazza, 2009).

3.1.3.1. Tratamiento con hidróxido de sodio

El tratamiento de fibras naturales por hidróxido de sodio (NaOH) es ampliamente usado para modificar la estructura molecular de fuentes biológicas. Por ejemplo, en la celulosa cristalina altamente empaquetada forma una región amorfa, lo que provee de un mayor acceso para que las sustancias químicas de la matriz se liberen o los químicos que actúan en ella penetren.

En la región amorfa de la celulosa, las moléculas se encuentran separadas por distancias grandes y los espacios se llenan por moléculas de agua, con lo cual las moléculas presentes en las fibras reaccionan con la sosa y se liberan de la estructura. Debido a esto los grupos hidroxilo se reducen y se incrementa la resistencia al agua de las fibras, además de liberar cierta porción de hemicelulosa, lignina, pectina, grasas y aceites. Por lo tanto, los sistemas de origen vegetal a los cuales se les somete a un tratamiento alcalino tienen un menor contenido de lignina, se les remueven grasas, aceites y se disminuye su arreglo cristalino (Kabir, Wang, Lau, & Cardona, 2012).

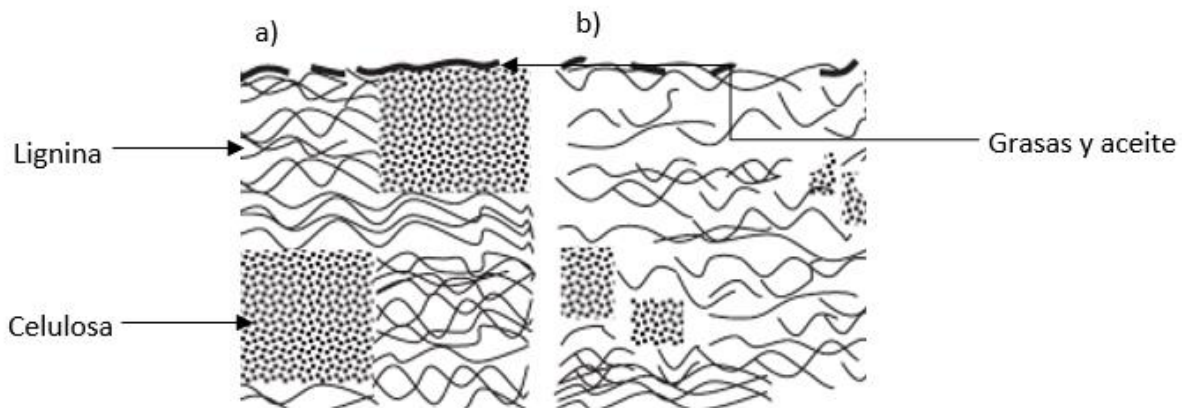


Figura 4. Estructura típica de fibra a) sin tratamiento, b) con tratamiento con sosa. (Kabir, Wang, Lau, & Cardona, 2012)

A continuación, se muestra un diagrama del proceso de hidrólisis de un sistema vegetal, sometido a un tratamiento alcalino, con la finalidad de observar la ruptura de los enlaces.

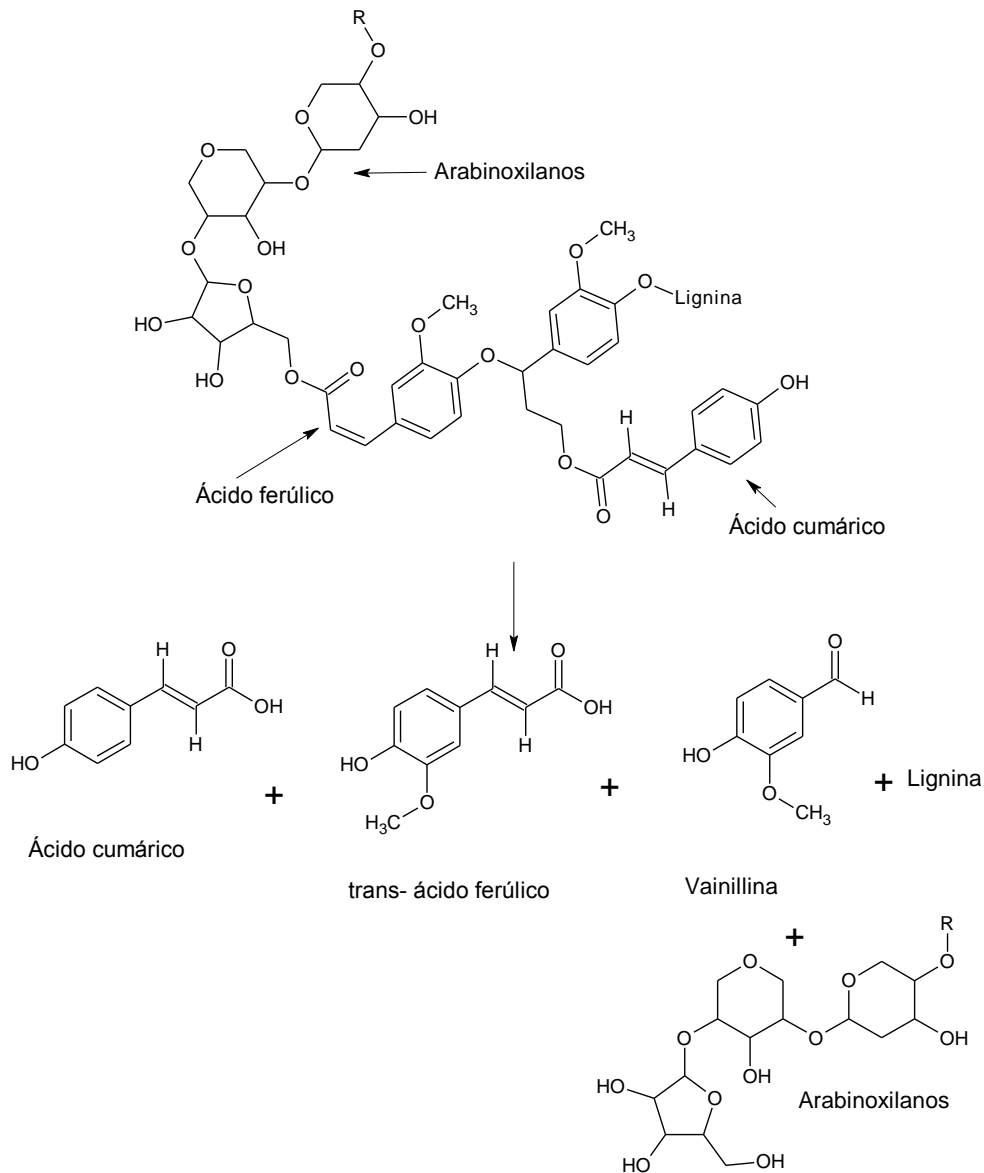


Figura 5. Esquematación de la reacción de hidrólisis para la obtención de compuestos fenólicos y azúcares a partir de una matriz biológica. (Kabir, Wang, Lau, & Cardona, 2012)

3.1.4. Nixtamalización.

El proceso de la nixtamalización para el grano de maíz es, probablemente, el proceso más antiguo que ha sido usado para el consumo del cereal. Es un proceso alcalino térmico con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que produce cambios importantes en las características morfológicas y reológicas de la mayoría de los componentes del maíz. Es de importancia para México, América Central, el Sur de Estados Unidos, Asia y partes de Europa. Es la base comercial para la producción de tortilla y harina de maíz, así como otros productos derivados del maíz. (Méndez-Montealvo & García-Suárez, 2008).

Se lleva a cabo con temperaturas entre 80-85 °C y valores de pH mayores a 12, entre 1 a 15 horas. Lo cual genera diversas transformaciones en los componentes del grano. Entre las cuales se encuentran la

degradación del pericarpio, la pérdida de proteínas solubles (principalmente albumina y globulina contenidas en el germen) y la parcial gelatinización del almidón. Permitiendo el reblandecimiento del pericario y la remoción del mismo, además que favorece la absorción de agua por parte del endospermo para su molienda. El nixtamal, se lava con agua para eliminar el exceso de cal y se muele para producir la masa, la solución conocida como nejayote es descartada; por lo tanto, el proceso produce una cantidad considerable de nejayote. Durante la nixtamalización, aproximadamente 75 L de agua es empleada para procesar 50 kg de maíz, lo cual genera una cantidad similar de agua alcalina. Se ha estimado que una planta con capacidad de 600 toneladas de grano de maíz al día, genera 1500-2000 m³ de nejayote, considerando que el endospermo toma entre 14-48% del agua del proceso de nixtamalización. De manera análoga, se estima que la cantidad generada de nejayote en México es de 1.2 millones de m³ por mes (Pedroza-Islas, 1990).

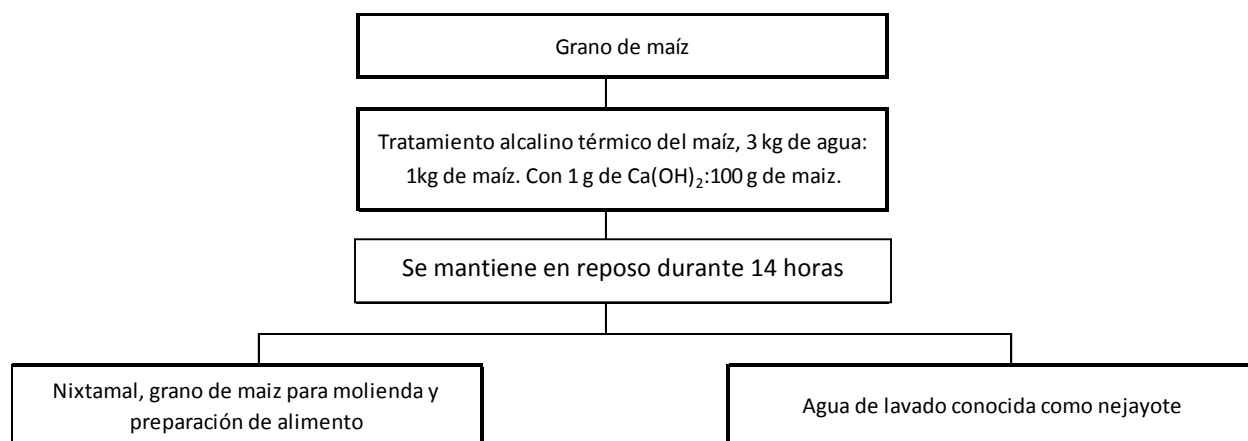


Figura 6. Diagrama de nixtamalización y obtención de nejayote. (Pedroza-Islas, 1990)

A continuación se presentan un conjunto de propiedades fisicoquímicas del nejayote, reportadas antes y después de un proceso de filtración (Valderrama-Bravo, Gutiérrez-Cortez, & Rodríguez-García, 2012):

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas del nejayote filtrado y después de filtrar.

Contenido	Nejayote	Nejayote filtrado
Sólidos Totales (%)	2.28 ± 0.18	1.12 ± 0.11
Humedad (%)	97.72 ± 0.26	98.9 ± 0.21
pH	11.39 ± 0.49	10.53 ± 0.32
Densidad (kg/m ³)	1003.5 ± 2.45	991.01 ± 1.91
Viscosidad (Pa·s)	0.002301 ± 4.3E-05	0.002097 ± 5.2E-05
Grasas (%)	0.008 ± 0.002	0.007 ± 0.003
Proteínas totales (%)	0.113 ± 0.007	0.112 ± 0.027
Fibra (%)	0.581 ± 0.013	0.2781 ± 0.014
Carbohidratos (%)	0.862 ± 0.016	0.379 ± 0.031
Calcio (mg/L)	1526.21 ± 26.53	712.4 ± 11.53
Dureza (mg/L)	5768.67 ± 0.46	3847.48 ± 15.2

DQO (mg/L)	40058.14 ± 82.22	21783.68 ± 115.35
Sólidos sedimentables (µL/L)	> 100,000	<100
Sólidos suspendidos totales (mg/L)	8342.5 ± 25.3	140.6 ± 8.7
Turbidez (NTU)	963.3 ± 6.6	5.8 ± 0.2

Como se observa el pH del nejayote se encuentra entre 11 y 12, tiene una densidad similar a la del agua; sin embargo la viscosidad es mayor a la del agua (1.79×10^{-3} Pa s) .

3.1.5. Compuestos fenólicos

Los compuestos fenólicos son metabolitos secundarios obtenidos a partir de las rutas pentosa fosfato, shikimato y fenilpropanoide en las plantas. Los compuestos fenólicos, son importantes de manera fisiológica y morfológica en las plantas. Juegan un papel importante en el crecimiento y reproducción, al proteger de patógenos y predadores, además de contribuir con aspectos señoriales de frutas y vegetales. Exhiben un amplio conjunto de propiedades fisiológicas como: anti alergénicos, anti inflamatorios, anti microbianos, anti oxidantes, anti trombóticos, cardio protectores y vasodilatorios (Balasundram, Sundram, & Samman, 2006).

Los compuestos fenólicos se asocian con los beneficios derivados de consumir altos niveles de frutas y vegetales, debido a las propiedades antioxidantes de los compuestos fenólicos. Estructuralmente, se componen de un anillo aromático con uno o más grupos hidroxilo como sustituyente y abarcan desde moléculas fenólicas sencillas, hasta compuestos polimerizados. La mayoría de los compuestos fenólicos, se encuentran enlazados con mono y polisacáridos, ligados con uno o más grupos fenólicos y/o como derivados ésteres y metil ésteres. Se pueden clasificar de manera básica en diferentes tipos, a pesar de que cuentan con cierta diversidad estructural que les permite tener un amplio rango de compuestos fenólicos presentes en la naturaleza (Acosta-Estrada, Gutiérrez-Urbe, & Serna-Saldívar, 2014) .

Tabla 3. Estructura de compuestos fenólicos.

Clase	Estructura
Benzoquinonas, compuestos fenólicos simples	C ₆
Ácidos fenólicos y aldehídos	C ₆ -C ₁
Acetofenonas, ácidos fenilacéticos	C ₆ -C ₂
Ácidos hidroxicinámicos, fenilpropanoides (cumarinas, isocumarinas)	C ₆ -C ₄
Naftoquinonas	C ₆ -C ₄
Xantona	C ₆ -C ₁ -C ₆
Estilbenos, antraquinonas	C ₆ -C ₂ -C ₆
Flavonoides, isoflavonoides	C ₆ -C ₃ -C ₆
Lignanos, neolignanos	(C ₆ -C ₃) ₂
Biflavonoides	(C ₆ -C ₃ -C ₆) ₂
Lignina	(C ₆ -C ₃) _n
Taninos condensables	(C ₆ -C ₃ -C ₆) _n

A continuación se muestra un esquema con diferentes estructuras de compuestos fenólicos.

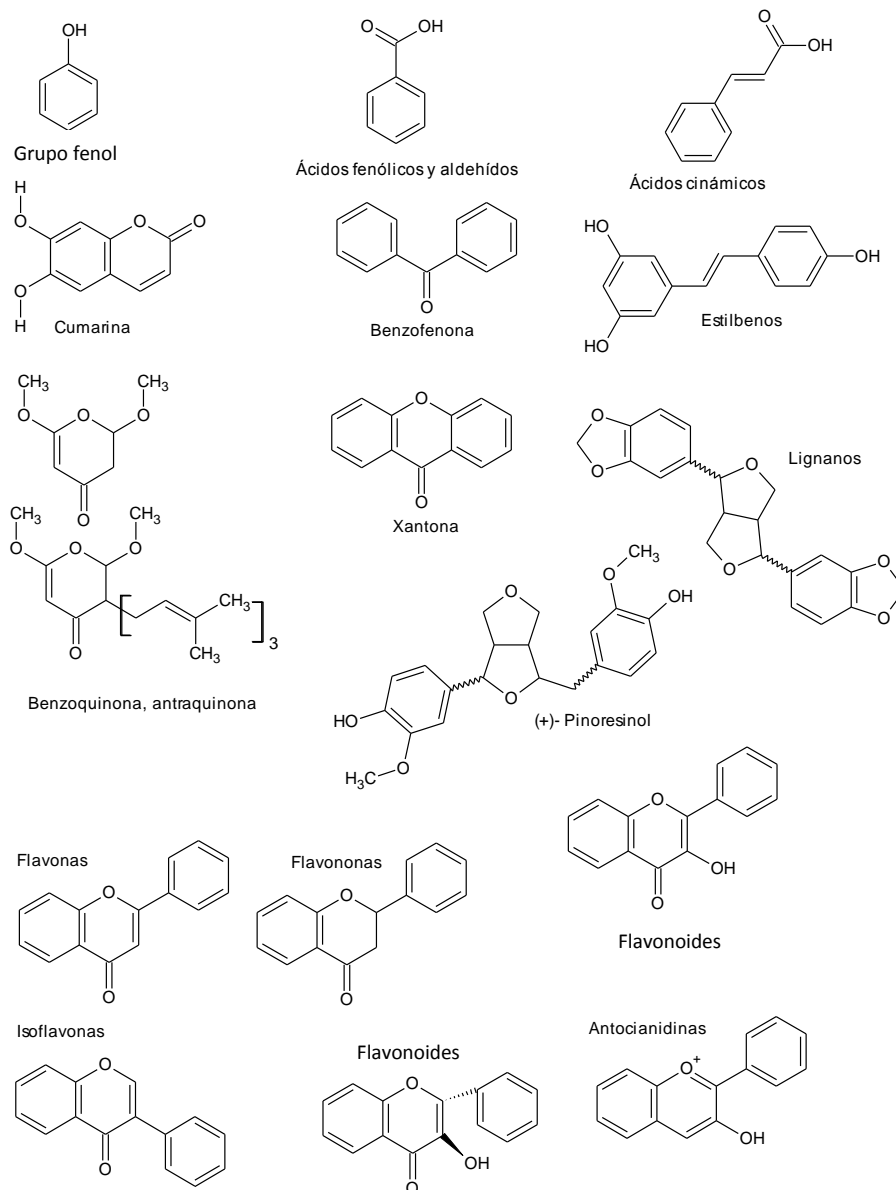


Figura 7. Estructuras de compuestos fenólicos. (Acosta-Estrada, Gutiérrez-Urbe, & Serna-Saldiva, 2014)

3.1.6. Ácidos hidroxicinámicos

Los ácidos hidroxicinámicos son compuestos fenólicos ácidos, que tienen importantes beneficios como antioxidantes. Se presentan unidos en forma conjugada y esterificada en frutas, vegetales y granos.

3.1.7. Ácido ferúlico

El ácido ferúlico (AF) (ácido 4-hidroxi-3-metoxicinámico) es un compuesto fenólico, hidroxicinámico. Se encuentra de manera ubicua en los tejidos de las plantas; por lo tanto, constituye un ingrediente bioactivo de diversos alimentos. Es un ácido que corresponde a los derivados de ácido cinámico, debido al doble enlace, tiene la conformación cis y trans.

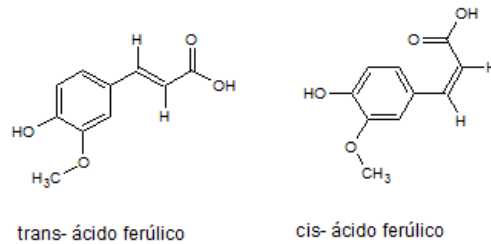


Figura 8. Ácido ferúlico e isómeros *cis* y *trans*.

El ácido ferúlico es un ácido fuertemente dibásico, en su primera disociación se obtiene el anión carboxilato, mientras que la segunda protonación se genera el anión fenolato. El alto nivel de resonancia estabiliza el anión fenolato en la molécula, a continuación se ilustran los diversos valores de pKa de la molécula, con sus correspondientes iones.

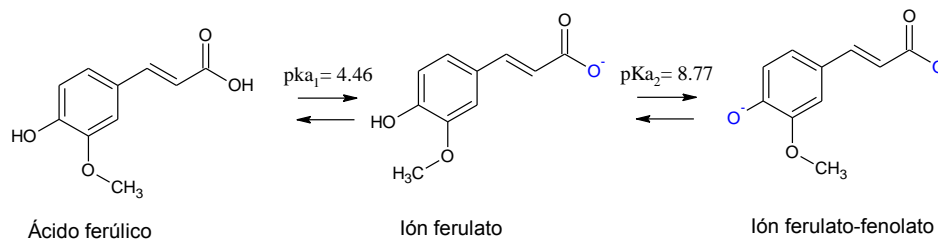


Figura 9. Comportamiento ácido-base del ácido ferúlico. (Dávila-Guzman, Cerino-Córdova, Diaz-Flores, & Rangel-Mendez, 2012)

3.1.8. Aplicaciones del ácido ferúlico

3.1.8.1. Uso como antioxidante

La actividad biológica del ácido ferúlico se debe a su núcleo fenólico y su cadena extendida, la cual permite estabilizar radicales libres. Por lo tanto, el ácido ferúlico puede proteger al ADN y a los lípidos de la oxidación por parte de especies reactivas de oxígeno. Como antioxidante, se ha usado como aditivo, probándose en algunos países como Japón y la sal de ferulato de sodio se usa para el tratamiento de enfermedades cardiovasculares, cerebrovasculares, diabetes, cáncer y Alzheimer, debido a sus propiedades para contrarrestar desórdenes de estrés oxidativo. Además, debido a su estructura, tiene importancia en la absorción de luz ultravioleta, convirtiéndole en un agente protector de la luz solar. De manera general, los antioxidantes fenólicos tienen la capacidad de actuar como agentes quelantes de los iones de compuestos metálicos de transición (Graf, 1992).

Las estructuras moleculares más estables, energéticamente hablando, del ácido ferúlico para los dos isómeros, corresponden a una disposición plana y estabilizada con los electrones π deslocalizados sobre el anillo aromático, los sustituyentes hidroxilos, vinílicos, y carboxílico. Se ha observado que reacciones de antioxidantes dan origen a las formas aniónicas y radicales, que son caracterizadas por resonancia, deslocalización de la carga negativa y geometría plana. Por lo tanto, el fenómeno que estabiliza al ácido ferúlico tiene un efecto positivo en las habilidades del ácido ferúlico para estabilizar radicales libres. De manera adicional, el ácido ferúlico y sus ésteres, contrarrestan el estrés oxidativo, al regular diversas enzimas cuyo mecanismo principal es contrarrestar el daño inducido por radicales libres (Shiyi Ou, 2004).

3.1.8.2. El ácido ferúlico y la piel

El ácido ferúlico es absorbido por administración cutánea en la piel en pH ácido y neutro; por lo tanto, puede ser absorbido en forma de iones y en su forma molecular. Disuelto en una solución saturada a pH 7.2 y aplicado sobre la piel, ha probado tener efectos benéficos en la piel cuando inciden los rayos UV. El ácido ferúlico también se encuentra en diversas formulaciones con vitamina C y vitamina E, para la protección de rayos UV, prevención de eritemas, arrugas y áreas de pigmentación típicas de la tercera edad. Debido a su alto grado de conjugación, instauración y permeabilidad en la piel, constituye un ingrediente activo en diversas lociones para la piel, protectores solares, y cremas para el cabello designado para la protección solar y la inhibición de tumores cancerígenos (Mancuso & Santangelo, 2014).

3.1.8.3. El ácido ferúlico y las enfermedades cardiovasculares

Las enfermedades cardiovasculares y cerebrovasculares son las principales causas de muerte. La hipertensión y la arterosclerosis están entre los 150 principales factores de enfermedades cardiovasculares. Se considera que la disminución de la presión arterial y de los niveles de suero de lípido como importantes factores para reducir la incidencia de las enfermedades mencionadas con anterioridad. El descubrimiento de las propiedades antihiperlipidémicas y que contrarrestan la hipertensión, ha dado al ácido ferúlico un uso potencial en el tratamiento de enfermedades cardiovasculares.

Se ha comprobado que el ácido ferúlico reduce la rigidez diastólica del ventrículo izquierdo, atenúa la presencia de células inflamatorias, la acumulación y deposición de hierro férrico y colágeno en los ventrículos y los riñones izquierdos. De manera análoga, se ha observado que tiene efectos positivos sobre arritmias cardíacas. En experimentos en ratas y conejos disminuye los niveles de triglicéridos, lo cual conlleva a la reducción en el tamaño de las placas ateroscleróticas y mejora las funciones endoteliales de los animales (Zhao & Tanaka, 2014).

3.1.8.4. El ácido ferúlico y la diabetes mellitus

La diabetes mellitus es una enfermedad crónica caracterizada por una secreción perjudicial de insulina y varios grados de resistencia de insulina periférica, dando como resultado un incremento en la concentración de glucosa, que por ende daña el cuerpo humano, en particular los nervios y los vasos sanguíneos. Además la hiperglicemia es responsable de la sobreproducción de especies reactivas de oxígeno, principalmente el anión superóxido, a través de la cadena de transporte de electrones en la mitocondria, el cual es un factor pato-fisiológico de la disfunción celular y de las complicaciones de la diabetes. Desde el punto de vista metabólico, se ha observado que el ácido ferúlico reduce el nivel de azúcar en ratas diabéticas, lo cual es congruente con resultados previos de incremento en el plasma de insulina y reducción de los niveles de glucosa, al incrementar la síntesis de glucógeno hepático y la actividad de glucoquinasas, una enzima importante en la regulación de niveles de glucosa en la sangre (Song, Wu, Yang, & Ou, 2014).

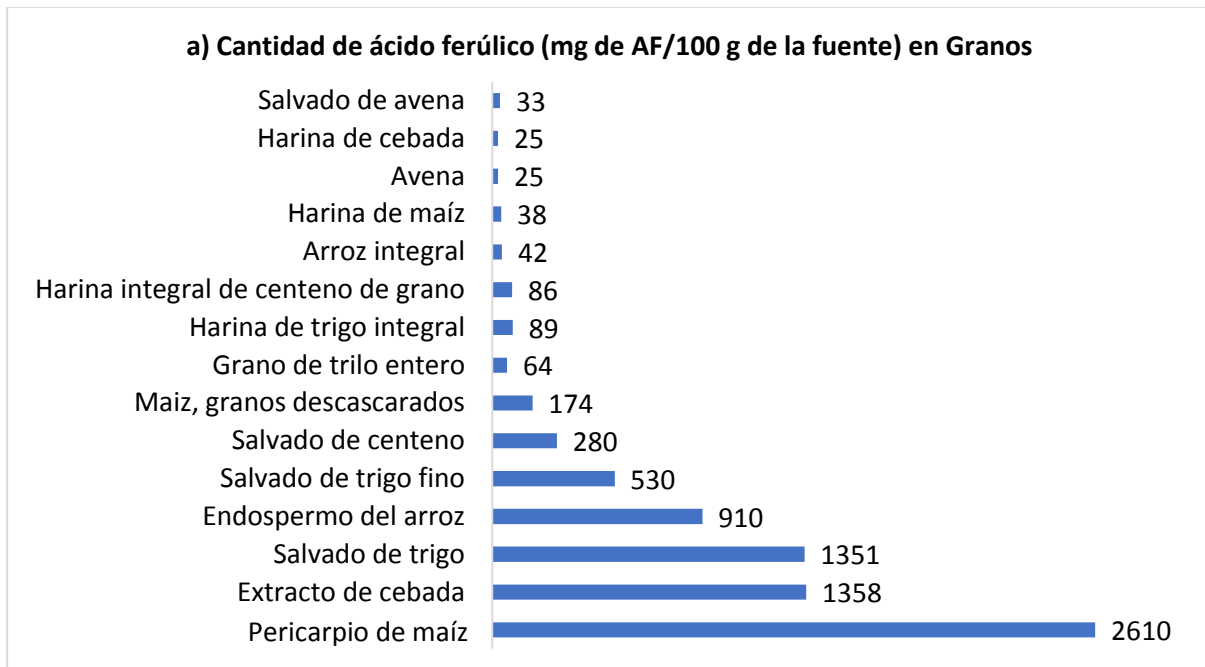
3.1.8.5. El ácido ferúlico como agente de entrecruzamiento

Se sabe que el ácido ferúlico puede entrelazarse con polisacáridos como la pectina y los arabinosilanos para incrementar su viscosidad y formar geles. La formación de geles puede ser efectuada por arabinosilanos y proteínas, usando agentes como sulfato de amonio, peróxido de hidrógeno y peroxidases y lacasas. Esta propiedad es importante debido a que el ácido ferúlico puede hacer posible el uso de polisacáridos de bajo peso molecular con baja viscosidad para la formación de geles en el procesado de alimentos. El ácido ferúlico puede reaccionar con los aminoácidos de las proteínas; por lo tanto, puede

ser usado como agente de entrecruzamiento para mejorar las propiedades de películas protéicas (Figueroa-Espinoza & Rouaua, 1996) .

3.1.9. El ácido ferúlico en la naturaleza

Se puede aislar de manera general a partir de las plantas el isómero *trans*, el cual es parte de la estructura compleja de la lignina, taninos hidrolizables y ésteres glicosilados. . El isómero *trans* es incoloro y puede ser cristalizado con agua caliente. Su concentración en las plantas depende de la especie, condiciones de crecimiento y madurez de la planta. Los niveles de concentración en granos, frutas, vegetales y fuentes comerciales se han reportado con anterioridad, a continuación se muestran algunos resultados reportados (Zhao & Moghadasian, 2008).



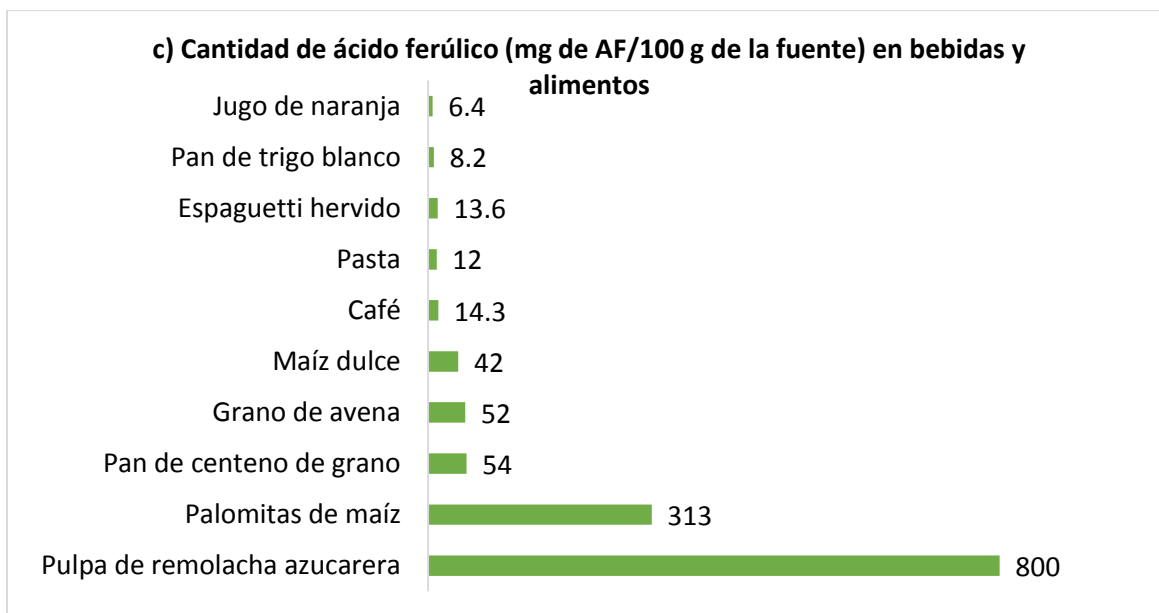
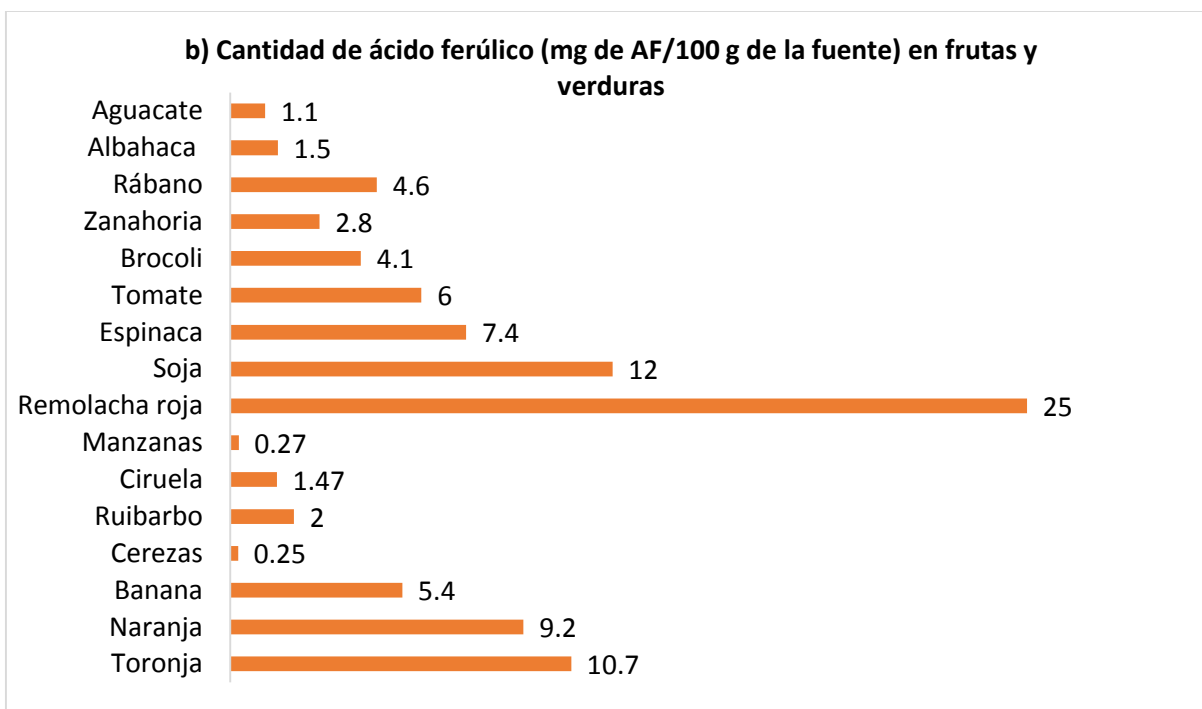


Figura 10. Cantidad de ácido ferúlico en diversas fuentes a) granos b) frutas y verduras c) bebidas y alimentos. (Zhao & Moghadasian, 2008).

Se observa que la fuente con mayor contenido de ácido ferúlico para todos los casos es el pericarpio de maíz, con un valor aproximado de 2% a 3% de ácido ferúlico.

3.1.10. Datos fisicoquímicos

3.1.10.1. Obtención de datos de propiedades fisicoquímicas a partir de termodinámica.

Para el ingeniero químico y el ingeniero de proceso, es esencial el conocimiento de las propiedades de los líquidos y gases, para el diseño de productos, procesos y equipo industrial. Las propiedades físicas de cada sustancia dependen directamente de la naturaleza de las moléculas que la componen. Por lo tanto, una determinación general de las propiedades físicas de los fluidos requiere un completo entendimiento de su comportamiento molecular, del cual aún se carece. La termodinámica por sí misma no puede proveer de respuestas de las propiedades físicas. Únicamente, la teoría molecular y técnicas experimentales pueden hacerlo (Bruce & Praunitz, 2001); sin embargo, nos permite obtener aproximaciones y relaciones de propiedades fisicoquímicas.

3.1.10.2. Métodos de estimación de propiedades fisicoquímicas

La base del diseño y de la simulación de diversas unidades de proceso químicos, es un conjunto de propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de los compuestos de interés. Sin embargo, no siempre es posible encontrar valores experimentales de las propiedades de los compuestos de interés en la literatura. Para la estimación de las propiedades de compuestos puros se pueden emplear métodos de estimación de grupos que han sido reportados por diversos autores. En estos métodos, la propiedad del compuesto de interés es función de los parámetros de la estructura, que se obtienen al sumar la frecuencia de cada grupo funcional que se presenta en la molécula (Marrero & Gani, 2001).

3.1.10.3. Método UNIFAC

La idea fundamental de un modelo de grupos es utilizar la información de equilibrio físico con la cual se cuenta para poder predecir el comportamiento de sistemas para los cuales no existe datos experimentales. El método UNIFAC considera que los coeficientes de actividad en las mezclas, están relacionados por medio de interacciones entre grupos estructurales. Las principales características son:

1. Reducción considerable de experimentos para la obtención de parámetros que caracterizan la interacción de grupos en sistemas sin electrolitos
2. Uso de parámetros para predecir coeficientes de actividad para otros sistemas que no han sido estudiados pero que contienen los mismos grupos funcionales.

El coeficiente de actividad se separa en dos términos: una parte provee la información correspondiente a las diferencias en tamaño y forma de la molécula, y la otra provee de la información correspondiente a interacciones intermoleculares.

La ecuación UNIQUAC contiene por sí misma una parte combinatoria " $\ln\gamma_i^C$ ", que considera las diferencias en tamaño y forma de las moléculas en la mezcla y una parte residual " $\ln\gamma_i^R$ ", que considera las interacciones entre moléculas y la mezcla. La ecuación UNIQUAC otorga una buena representación del equilibrio líquido-líquido y líquido-vapor para sistemas binarios y multicomponentes con una gran diversidad de sistemas no electrolíticos como hidrocarburos, cetonas, ésteres, agua, aminas, alcoholes, nitrilos, etc. En un sistema multicomponente la ecuación UNIQUAC es:

$$\ln\gamma_i = \ln\gamma_i^C + \ln\gamma_i^R$$

En el método UNIFAC (Fredenslund, 1975) la parte combinatoria " $\ln \gamma_i^c$ " del modelo UNIQUAC es usado de manera directa y las propiedades de componentes puros se incorporan en esta ecuación. Los parámetros R y Q de volumen molecular relativo y área molecular relativa, respectivamente. Son determinados de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k$$

Donde $v_k^{(i)}$ es la matriz de parámetros de frecuencias, y los valores r_i y q_i son propiedades moleculares, independientes de la composición, R_k y Q_k se encuentran tabulados. Posteriormente, se procede a determinar las fracciones de área para cada subgrupo en la molécula " $e_{k,i}$ "

$$e_{k,i} = \frac{v_k^{(i)} Q_k}{q_i}$$

Se calcula la fracción de área total para cada subgrupo en la mezcla, definida como:

$$\theta_k = \frac{\sum_i x_i q_i e_{i,k}}{\sum_j x_j q_j}$$

Posteriormente, a partir de tablas se obtiene la matriz de parámetros de interacción binarios de las moléculas en análisis " $\alpha_{i,j}$ " y se determina para la temperatura en análisis la siguiente matriz energética " $\tau_{m,k}$ " que considera la temperatura del sistema, se puede asumir que considera las variaciones en los parámetros de interacciones debido a la temperatura:

$$\tau_{m,k} = \exp\left(-\frac{\alpha_{i,j}}{T}\right)$$

Se define la matriz beta basada en la matriz de coeficientes de interacción de parámetros binarios, y la matriz "s" que considera el número de subgrupos y la fracción de la superficie total de cada subgrupo en la mezcla.

$$\beta_{i,k} = \sum_i e_{m,i} \tau_{m,k}$$

$$s_k = \sum_m \theta_m \tau_{m,k}$$

Se determina la contribución por área y volumen de la molécula en la mezcla:

$$J_i = \frac{r_i}{\sum_j x_j r_j}$$

$$L_i = \frac{q_i}{\sum_j x_j q_j}$$

Finalmente, se determina el coeficiente de actividad combinatorio y la parte residual del sistema y el coeficiente de actividad por la suma de coeficientes de actividad combinatorio y residual:

$$\ln\gamma_i^C = 1 - J_i + \ln J_i - 5q_i \left(1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln(J_i/L_i)\right)$$

$$\ln\gamma_i^R = q_i \left(1 - \sum_k \left(\frac{\theta_k \beta_{i,k}}{s_k} - e_{k,i} \ln\left(\frac{\beta_{i,k}}{s_k}\right)\right)\right)$$

$$\ln\gamma_i = \ln\gamma_i^C + \ln\gamma_i^R$$

Los grupos funcionales que se consideran en el método UNIFAC guardan similitud con los grupos de química orgánica y se encuentran definidos con los mismo criterios, en total se cuenta con 50 grupos principales, con un conjunto de subgrupos funcionales de acuerdo al tipo de sustitución y tipo de enlace que contiene, contabilizando un total de 108 subgrupos (Mustaffa, Gani, & Kontogeorgis, 2014).

3.1.10.4. Ecuaciones de estado.

Las ecuaciones de estado cúbicas (EOS) son expresiones matemáticas que permiten relacionar el volumen molar (V_m), la presión (P) y la temperatura (T). Estas expresiones al ser empleadas, permiten describir el comportamiento de los componentes puros y mezclas.

Desde la introducción de la ecuación de van der Waals en 1873, se han propuesto una gran diversidad de ecuaciones que consideran factores de repulsión, atracción y el volumen finito de las moléculas. Para ser usadas, se requiere como datos iniciales las condiciones críticas y el factor acéntrico de cada componente, los cuales pueden ser obtenidos a partir de datos de la literatura o de aproximaciones con ecuaciones de métodos de contribución de grupos.

Por lo general, el comportamiento de un sistema se obtiene al resolver la ecuación cúbica definida para el factor de compresibilidad (Z):

$$Z^3 + A_2 Z^2 + A_1 Z + A_0 = 0$$

Donde el factor de compresibilidad está definido como:

$$Z = \frac{P_{real}}{P_{ideal}} = \frac{P_{real} V_m}{RT}$$

Las constantes de la ecuación A_0 , A_1 y A_2 son función de la temperatura, presión, composición del sistema y de la ecuación de estado seleccionada (Barragan-Aroche & Bazúa-Rueda, 2005).

3.1.10.5. Ecuación de Peng-Robinson

La ecuación de Peng Robinson se encuentra definida como:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)}$$

En términos del factor de compresibilidad, queda definida como:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0$$

Las constantes de la ecuación se definen como:

$$a = \frac{0.45724(RT_c)^2}{P_c} \alpha(T)$$

$$b = 0.0778 * \frac{RT_c}{P_c}$$

El término $\alpha(T)$ tiene la siguiente estructura:

$$\alpha(T) = \left[1 + m \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2$$

$$m = 0.37464 + 1.54226 * \omega - 0.26992 * \omega^2$$

Para mezclas, se emplea la regla de mezclado cuadrática y una regla de mezclado lineal para B. las cuales están dadas por:

$$A = \sum_i^k \sum_j^k x_i x_j A_{ij}$$

$$A_{ij} = (A_i A_j)^{\frac{1}{2}} (1 - k_{ij})$$

$$B = \sum_i^{nc} x_i B_i$$

Los parámetros k_{ij} se denominan parámetros de interacción binarios y se determinan a partir de datos de equilibrio líquido-vapor para sistemas binarios. Para el caso de esta regla de mezclado se observa que $k_{ij} = 0$ y que $k_{ij} = k_{ji}$. (Hinojosa-Gómez, Barragán-Aroche, & Bazúa-Rueda, 2010)

3.1.10.6. Equilibrio físico

En un sistema de n-componentes, la condición de equilibrio químico, implica la igualdad de potencial químico (Castellan, 1987)). La ecuación general de la termodinámica, proveniente de la primera y segunda ley, en términos del potencial químico, se puede expresar de la siguiente manera:

$$\mu = \bar{V} dP - \bar{S} dT$$

Por ende, la derivada parcial del potencial químico en función de la presión a temperatura constante es:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = \bar{V}$$

Considerando, gas ideal e integrando la expresión anterior, se obtiene que a temperatura constante:

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right)$$

Se sabe, que no todas las especies químicas se comportan como gas ideal. Para poder generalizar la expresión anterior, se introduce la fugacidad de las especies químicas en la expresión anterior:

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \left(\frac{f}{f^0} \right) \dots (4)$$

Se define a la fugacidad como presión termodinámica efectiva que considera las desviaciones respecto al comportamiento de gas ideal, las cuales se deben a consideraciones moleculares. Para nuestro estudio, supongamos que existen dos fases hipotéticas (α, β) se tiene por ende que la expresión de potencial químico y fugacidad es en cada caso:

$$\mu_i^\alpha - \mu_i^{\alpha 0} = RT \ln \left(\frac{f^\alpha}{f^{\alpha 0}} \right)$$

$$\mu_i^\beta - \mu_i^{\beta 0} = RT \ln \left(\frac{f^\beta}{f^{\beta 0}} \right)$$

Asumiendo que existe equilibrio físico entre las fases, se debe cumplir que el potencial químico entre las fases sea igual, por ende se tiene que:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$

$$\mu_i^{\alpha 0} + RT \ln \left(\frac{f^\alpha}{f^{\alpha 0}} \right) = \mu_i^{\beta 0} + RT \ln \left(\frac{f^\beta}{f^{\beta 0}} \right)$$

Tomando el mismo estado de referencia, se observa que para que la condición de equilibrio se cumpla, se debe tener igualdad de fugacidad de las especies químicas en el equilibrio y en las diferentes fases

$$f^\alpha = f^\beta \dots (7)$$

Por lo tanto, las ecuaciones fundamentales para el equilibrio termodinámico entre fases son:

- Igualdad de temperaturas: $T^\alpha = T^\beta$
- Igualdad de presión: $P^\alpha = P^\beta$
- Igualdad de fugacidades de cada especie química: $f_i^\alpha = f_i^\beta$

3.1.10.7. Solubilidad

La capacidad de los sólidos para poder disolverse en los diferentes líquidos, varía de manera considerable. En algunos casos, la solubilidad de los sólidos permite obtener soluciones altamente concentradas de soluto, mientras que en otros es prácticamente indetectable. La solubilidad es una función de las fuerzas intermoleculares del soluto y del disolvente. El proceso de disolución debe estar acompañado de una disminución de energía libre de Gibbs, como lo establece la segunda ley de la termodinámica. Por lo tanto, se favorece con valores de diferencia de entalpía menores a cero, lo cual implica que las fuerzas intermoleculares entre especies similares favorecen la disminución de la entalpía de disolución. Sin embargo, la solubilidad no solamente depende del coeficiente de actividad del soluto (el cual es función

de las fuerzas intermoleculares del soluto y del solvente) es también función de la fugacidad del sólido puro y del estado estándar al cual el coeficiente de actividad hace referencia (Prausnitz, 1999).

De acuerdo a la IUPAC, la solubilidad es la composición de una solución saturada, expresada en términos de una proporción de soluto con respecto al disolvente. La solubilidad se puede expresar en términos de concentración molar, fracción mol, fracción masa, etc.

En función de la igualdad de fugacidades se tiene que:

$$f_{2(\text{sólido puro})} = f_{2(\text{sólido en la disolución})}$$

$$f_{2(\text{sólido puro})} = \gamma_2 x_2 f_2^0$$

Por lo tanto, la solubilidad queda expresada como:

$$x_2 = \frac{f_{2(\text{sólido puro})}}{(\gamma_2 f_2^0)}$$

El cociente de fugacidades es únicamente función del soluto y la razón entre ellos puede ser determinada por un ciclo termodinámico, como se muestra a continuación.

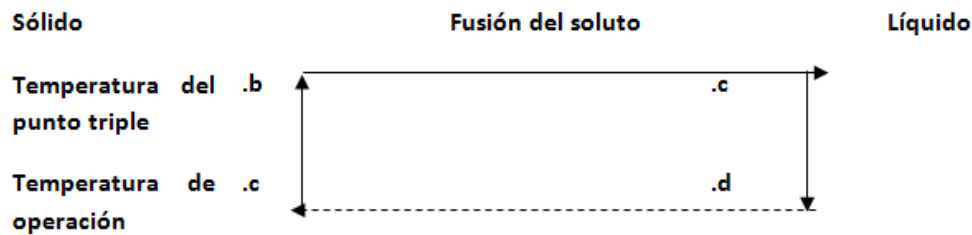


Figura 11. Proceso de solubilidad desde el marco de referencia termodinámico usando la ley de Hess. (Prausnitz, 1999).

Se tiene que la variación de la energía libre de Gibbs está dada por la ecuación correspondiente:

$$\Delta g = \Delta h - T \Delta s$$

La variación de la entalpía y entropía está dada por:

$$\Delta h = \Delta h_{fusTt} + \int_{Tt}^T C_p dT$$

$$\Delta s = \Delta s_{fusTt} + \int_{Tt}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

Sustituyendo términos, asumiendo C_p constante, se obtiene que la expresión para el cociente de fugacidades es:

$$\left(\frac{f_{2(\text{solido puro})}}{f_2^0}\right) = \frac{\Delta h_{fusTt}}{RTt} \left(\frac{Tt}{T} - 1\right) - \frac{\Delta Cp}{R} \left(\frac{Tt}{T} - 1\right) + \frac{\Delta Cp}{R} \ln\left(\frac{Tt}{T}\right)$$

Por lo tanto, la solubilidad queda expresada como:

$$x_2 = \left(\frac{1}{\gamma_2}\right) \left(\frac{\Delta h_{fusTt}}{RTt} \left(\frac{Tt}{T} - 1\right) - \frac{\Delta Cp}{R} \left(\frac{Tt}{T} - 1\right) + \frac{\Delta Cp}{R} \ln\left(\frac{Tt}{T}\right)\right)$$

Existen dos simplificaciones que normalmente se hacen a la expresión anterior:

1. Se puede considerar que la Temperatura del punto triple es aproximadamente la misma que la temperatura de fusión a las condiciones de presión de interés.
2. Los dos términos de la derecha que involucran el cambio en Cp de la fase sólida y de la fase líquida, por lo general se anulan, y se asume que el término que es el predominante pertenece al término de la entalpía de fusión.

Por lo tanto, se puede simplificar la expresión anterior como

$$x_2 = \left(\frac{1}{\gamma_2}\right) \left(\frac{\Delta h_{fusTt}}{RTt} \left(\frac{Tt}{T} - 1\right)\right)$$

Donde se debe estimar con un modelo teórico el coeficiente de actividad correspondiente a la interacción entre el soluto y el disolvente.

3.1.10.8. Datos teóricos de coeficientes de reparto

Para la determinación de los coeficientes de reparto se puede emplear el procedimiento de minimización de la energía libre de Gibbs, como lo marca la segunda ley de la termodinámica. Por lo tanto, en una gráfica de energía libre de Gibbs en función de la composición, se deben obtener mínimos locales en función de la composición para poder determinar la composición en cada una de las fases.

Otro procedimiento para la determinación de los coeficientes de reparto se puede realizar con la restricción de la igualdad de fugacidades o de actividades, de cada especie química en cada fase. Como lo marcan las condiciones de equilibrio físico de la segunda ley de la termodinámica. Por ende, se cumple que en el equilibrio entre fases, igualdad de actividades químicas y cumplir con el balance de materia, para la distribución de solutos entre las fases, como a continuación se ilustra con las siguientes ecuaciones:

Igualdad de actividades químicas: $\gamma_i^\alpha x_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta$

Balance de materia para la i-ésima especie química: $Lz_i = L^\alpha x_i^\alpha + L^\beta x_i^\beta$

Balance de materia global: $L = L^\alpha + L^\beta$

De manera análoga, si se emplea un modelo de coeficientes de fugacidad, se debe cumplir la ecuación de igualdad de fugacidades:

Igualdad de fugacidades químicas

$$\varphi_i^\alpha x_i^\alpha = \varphi_i^\beta \varphi_i^\beta$$

3.1.11. Adsorción

La IUPAC define a la adsorción como el incremento de la concentración de una sustancia disuelta en la interfase de una fase condensada y un líquido, debido a fuerzas superficiales. De manera análoga la adsorción puede ocurrir en la interfase de una fase condensada y una fase gaseosa. Las aplicaciones del proceso de adsorción se encuentran en áreas de importancia industrial como adhesivos, catálisis, coloides, películas delgadas, procesos bioquímicos. En cualquier proceso en el cual la interfase juega un papel fundamental, la adsorción es importante (Nicholson & Parsonage, 1982).

La propiedad que más comúnmente se estudia de los adsorbentes y las especies químicas adsorbidas, son las isotermas de adsorción. Los datos de equilibrio son requeridos en los rangos de presión y temperatura de interés y deben ser obtenidos de manera experimental para gases, en el caso de líquido se requieren datos de equilibrio de concentración y capacidad de adsorción. Las isotermas de adsorción de las especies puras, proveen de un indicador de lo adecuado que es un adsorbente particular para la separación. Si un adsorbente es adecuado para la separación, se debe proceder a observar su cinética. En el caso en que datos de equilibrio y de cinética sean adecuados, se debe considerar la regeneración del adsorbente para su reúso. Dependiendo del proceso de aplicación, la regeneración se puede efectuar variando las condiciones físicas o químicas del sistema. La regeneración puede ser realizada por una diversidad de métodos que incluyen la desorción de vapor, elución con solventes, reducción de pH y extracción química (Barbosa-Cánovas, 2003).

El adsorbente además debe tener propiedades mecánicas de dureza, resistencia y cinéticas adecuadas para transferir las moléculas a los sitios de adsorción. Las materias primas y métodos para producir adsorbentes, deben ser de precios bajos para complementar en cuestiones económicas un proceso de separación. La adsorción selectiva se puede obtener por medio de la estructura, una distribución de poros controlada, alta área superficial y naturaleza química de las matrices deseada. La aplicación incluyen la recuperación de un número diversos tipos de solutos de fases acuosas, incluyendo compuestos aromáticos, clorados, pesticidas, antibióticos, detergentes, emulsificantes, colorantes, esteroides, etc. (Ahmaruzzaman, 2008).

3.1.12. Tipos de isotermas

Dada una cantidad de una sustancia que se adsorbe en un sólido poroso “q”, a temperatura constante y en el equilibrio; entonces, la cantidad adsorbida en el sólido es una isoterma que es función de la concentración del soluto a adsorber $q = q(C)$. Las isotermas pueden tomar diferentes formas, cada una de los diferentes tipos de isotermas es observado en la práctica, pero los más comunes corresponden a los casos I, II y IV (Perry, 2013).

La isoterma tipo I está limitada a una sola capa del adsorbato en la superficie de adsorción, este tipo de isoterma se observa en sólidos microporosos donde el tamaño de poro no es muy grande a comparación del tamaño del adsorbato; por lo tanto, un llenado completo de los poros corresponde al llenado total de monocapa molecular. La isoterma tipo II no exhibe saturación, tiene un punto de inflexión con adsorción en capas sucesivas, los adsorbentes que tienen una distribución de tamaño de poro amplio, exhiben esta

isoterma. De manera análoga, para la isoterma tipo III incrementa su adsorción conforme aumenta la concentración de manera convexa, sin mostrar un límite de saturación. La isoterma tipo cuatro es similar a la isoterma tipo II; sin embargo, la adsorción se satura con cierto valor de concentración. La isoterma tipo V son similares a la tipo II a bajas concentraciones; sin embargo, existe un punto de inflexión y tiende a un límite de saturación.

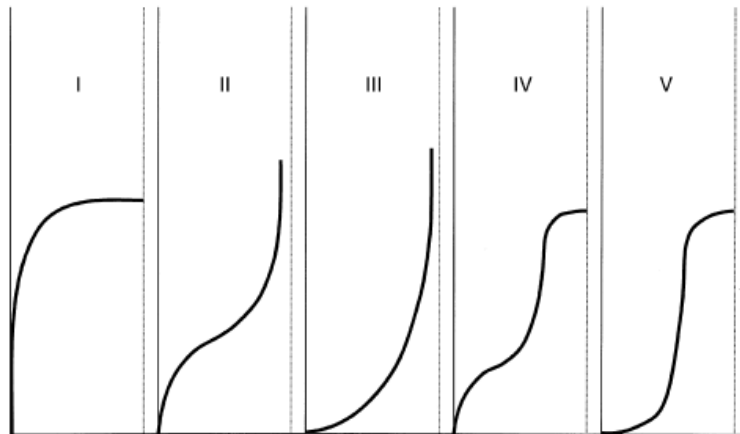


Figura 12. Diferentes tipos de isothermas de adsorción. (Khalifaoui, Knani, Hachicha, & Lamine, 2003)

3.1.12.1. La isoterma de Langmuir

La isoterma de Langmuir se formuló en función del equilibrio dinámico entre la fase adsorbida y la fase gaseosa. Se asume que la rapidez a la cual las moléculas colisionan con la superficie en el adsorbente es proporcional a la concentración y a la fracción remanente sin ser cubierta por el adsorbato. Para la desorción, Langmuir asumió que la rapidez de desorción de la superficie es directamente proporcional a la fracción de superficie cubierta y en el equilibrio, la rapidez de adsorción y de desorción son iguales. Por lo tanto se tiene que:

$$\text{rapidez de adsorción} = k_a C(1 - \theta)$$

$$\text{rapidez de desorción} = k_d \theta$$

$$\text{rapidez de desorción} = \text{rapidez de adsorción}$$

$$k_a C(1 - \theta) = k_d \theta$$

$$\theta = \frac{q}{q_m} = \frac{\left(\frac{k_a}{k_d}\right) C}{1 + \left(\frac{k_a}{k_d}\right) C} = \frac{KC}{1 + KC}$$

Donde K es el cociente de las constantes de rapidez de adsorción y desorción y q_m corresponde a la cantidad de sustancia adsorbida en una monocapa. En las suposiciones de la derivación de la ecuación de Langmuir, se toman los siguientes postulados:

- El calor de adsorción es constante e independiente de la cobertura del sólido; por lo tanto, no existe interacción lateral entre las moléculas del adsorbato
- Cada molécula del adsorbato ocupa solamente un sitio de adsorción
- La adsorción se encuentra localizada; por lo tanto, cada molécula permanece en un sitio hasta ser desorbida.

La ecuación de Langmuir se puede extender en el caso de multicomponentes, obteniendo la siguiente ecuación:

$$\theta_i = \frac{q_i}{q_{mi}} = \frac{K_i C_i}{1 + \sum K_i C_i}$$

3.1.12.2. La ley de Henry

Para sistemas a baja concentración se reduce la ecuación de Langmuir a la siguiente ecuación

$$\theta = KC$$

Lo cual implica que la adsorción es un fenómeno lineal a bajas concentraciones.

3.1.12.3. La isoterma de Freundlich

Existe suficiente evidencia para mostrar que para diversos sistemas, el calor de adsorción disminuye en magnitud conforme se incrementa la adsorción. Si la reducción es logarítmica, implica que los sitios de adsorción están distribuidos de manera exponencial respecto a la energía de adsorción, la cual difiere entre los sitios de adsorción. La isoterma de Freundlich representa dicho comportamiento con la siguiente ecuación

$$\theta = KC^n$$

A diferencia de la isoterma de Langmuir, no indica que exista un límite a la cobertura con una monocapa. Una de las aplicaciones de la isoterma de Freundlich se da en la adsorción de sustancias orgánicas en carbón activado

3.1.13. Cinéticas de adsorción

Existen un conjunto de resistencias al proceso de adsorción en un sólido. Los mecanismos que determinan de manera global el transporte son:

- El transporte interparticular que se lleva a cabo con la transferencia de materia y energía del adsorbato del exterior de la superficie. En este caso se considera una k_{externa} para el proceso de la película externa.
- La difusión tipo Maxwell en macroporos y tipo Knudsen en microporos, los cuales tienen diámetros menores al camino libre medio menor que las moléculas del adsorbato. Difusión intracrystalina que se lleva a cabo en estructuras del tipo de canales y cajas como zeolitas y silicatos
- Difusión en la superficie cuando las moléculas de adsorbato se mueven libremente en la superficie interna del adsorbente.

- Transferencia de calor en el interior de las partículas debido a la naturaleza exotérmica de la adsorción

El proceso completo puede ser controlado por uno de los mecanismos anteriores o una combinación de ambos. Las características del adsorbente, adsorbato y de la solución son importantes en la determinación de la rapidez de reacción. En términos generales es importante la distribución de tamaño de partículas, la concentración del adsorbato, el grado de mezclado, la afinidad entre el adsorbato y el adsorbente, los coeficientes de difusión del adsorbato. En sistemas de bajo mezclado, el transporte de la especie química a través de la fase fluida puede ser de importancia. En sistemas con alto mezclado, tamaño de partícula grande, altas concentraciones del adsorbato y baja afinidad del adsorbente-adsorbato el sistema se encuentra controlado por la transferencia intra-particular.

Existen un conjunto de modelos cinéticos para el modelado de procesos de adsorción en solutos aromáticos. Los mecanismos clásicos involucrados en la adsorción de fenoles de carbón activado son: complejo electrón donador-aceptor, interacción del tipo dispersión $\pi - \pi$ y efectos del solvente. Los mecanismos de adsorción pueden involucrar otros factores como fuerzas dispersivas e inductivas, interacciones hidrofóbicas, de intercambio iónico y de acoplamiento oxidativo. Sin embargo, los mecanismos de adsorción de compuestos fenólicos no son bien comprendidos e involucran factores de interacción entre diversos grupos químicos, área superficial, porosidad y posibles interacciones con otros componentes.

3.1.13.1. Pseudo primer orden

Basados únicamente en la capacidad de adsorción e ignorando la difusión intraparticular y de la película. Se puede describir una pseudocinética de primer orden, por medio de la siguiente ecuación:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q)$$

Bajo las condiciones:

$$q(t = 0) = 0$$

La integral anterior, da como resultado:

$$q = q_e(1 - \exp(-k_1t))$$

Donde q y q_e (mg/g) son las capacidades de adsorción en el equilibrio y con respecto al tiempo, respectivamente. k_1 es la constante de adsorción del modelo (Dávila-Guzman, Cerino-Córdova, Diaz-Flores, & Rangel-Mendez, 2012).

3.1.14. Procesos por lote

El proceso más simple del tipo de lote involucra la mezcla del adsorbente con el fluido de manera directa. Después de cierto tiempo, el adsorbente puede ser separado del fluido por alguna otra operación unitaria. Si se permite al sistema llegar al equilibrio con suficiente tiempo, la concentración final estará relacionada con la concentración de la isoterma a la temperatura del proceso.

Se requieren cinco datos para el proceso y diseño de equipos para cualquier proceso de adsorción:

- Datos de equilibrio termodinámico entre el adsorbente y adsorbato junto con datos multicomponentes.

- Relaciones cinéticas entre adsorbato y adsorbente, con datos para sistemas multicomponentes
- Calor de adsorción en función de las concentraciones de operación. Sin embargo, el proceso es altamente simplificado si se considera que el proceso es isotérmico.
- Datos hidrodinámicos como los requeridos para evaluar gradientes de presión.
- Datos fisicoquímicos: la cual incluye información básica de temperatura, presión y composición que se puede presentar en el proceso. Incluye datos de densidad, viscosidad, conductividad térmica, calor específico y difusividades moleculares.

A continuación se muestra un diagrama con la operación de contacto del fluido (F) y del sólido (S), concentración a la entrada (C_e) y a la salida C_s de la fase fluida. Junto con los valores de entrada (q_e) y de salida de adsorción (q_s) del adsorbato en el adsorbente.

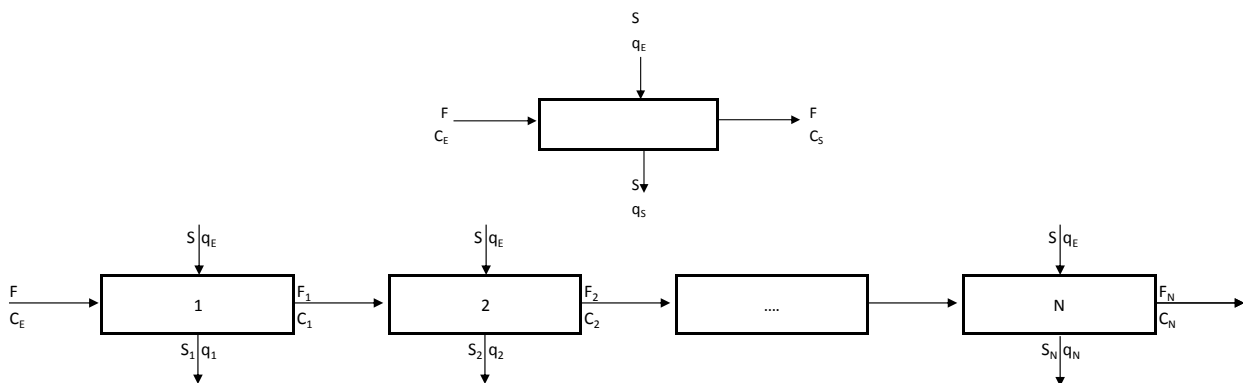


Figura 13. Operación de contacto de un sistema de adsorción y múltiple contacto de adsorción. (Perry, 2013)

Realizando un balance de materia, en el sistema se obtiene que:

$$F(C_E - C_S) = S(q_S - q_e)$$

Despejando, se obtiene que:

$$q_S = \frac{F}{S}(C_E - C_S) + q_e$$

Que en el caso batch se convierte en:

$$q_S = \frac{V}{S}(C_E - C_S) + q_e$$

Para el caso de contacto múltiple, se puede asumir que se tiene la misma cantidad de sólido en cada etapa ($S = S_1 = S_2 = \dots = S_N$), y cada cantidad de sólido entra sin tener adsorbato en el adsorbente; por lo tanto, para la etapa i, se tiene el siguiente balance:

$$F(C_{i-1} - C_i) = S(q_i - q_E)$$

Arreglando la ecuación anterior se obtiene una expresión que relaciona la capacidad de adsorción con la información del sistema:

$$q_i = \frac{F}{S}(C_{i-1} - C_i) + q_E$$

A continuación se muestra un diagrama con diversas operaciones de contacto y la isoterma correspondiente de operación para múltiples etapas.

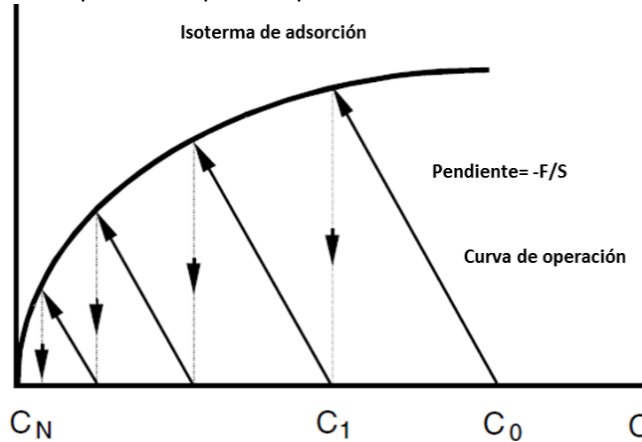


Figura 14. Isotherma de adsorción y curva de operación para múltiples etapas. (Barbosa-Cánovas, 2003)

3.1.14.1.1. Procesos de adsorción en continuo

La expresión correspondiente para un balance de cantidad de sustancia para cada especie química es:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla C_i = D_i \nabla^2 C_i + r_i$$

Despreciando efectos difusivos, se obtiene:

$$\frac{\partial C_{AF}}{\partial t} + v_z \frac{\partial C_{AF}}{\partial z} = r_{AF}$$

Realizando un método de diferencias para la coordenada espacial (z) y considerando el caso i-ésimo, el sistema de ecuaciones que se obtiene corresponde a cuatro ecuaciones con cuatro incógnitas, como a continuación se muestra:

Incógnitas: $C_{AF(i+1)}$, $C_{equilibrio(i+1)}$, $q_{(i+1)}$, $q_{equilibrio(i+1)}$.

Ecuaciones:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{AF(i+1)}}{\partial t} + \left(\left(\frac{1}{\theta} \right) - \rho_p * \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} * k_1 \left(\frac{V_{disolución}}{Sólido} \right) \right) * C_{AF(i+1)} \\ = -\rho_p * \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} * k_1 \left(\frac{V_{disolución}}{Sólido} * (C_{AF(i+1)equilibrio}) \right) + \frac{C_{AF-i}}{\theta} \dots (1) \end{aligned}$$

$$\frac{\partial C_{AF(i+1)}}{\partial t} + (\alpha_{(i+1)} * C_{AF(i+1)}) = \beta_{i+1} \dots (1)$$

$$q_{equilibrio(i)} = \frac{V_{disolución}}{Sólido(i)} * (C_{AF(i)} - C_{AF(equilibrio(i))}) + q_{AF(i)} \dots (2)$$

$$q_{equilibrio} = K(C_{AF(equilibrio)(i+1)})^{\frac{1}{n}} \dots (3)$$

$$\frac{dq_{(i)}}{dt} = k_1(q_{AF(equilibrio)(i)} - q_{(i)}) \dots (4)$$

La ecuación uno corresponde al balance de materia en términos de la dependencia del tiempo, la segunda ecuación corresponde al balance de materia entre la cantidad adsorbida en el adsorbente y la cantidad que se elimina del fluido. La tercera ecuación es la ecuación de equilibrio de capacidad de adsorción para el adsorbente. La cuarta ecuación corresponde a la cinética de la capacidad de adsorción.

Como se observa, se ha llegado a un sistema de cuatro ecuaciones y cuatro incógnitas; por lo tanto, el sistema tiene solución. En esta tesis, se intentó realizar una solución numérica de lo anterior, pero no se obtuvieron resultados adecuado y se optó por una solución que ya se encuentra publicada que se muestra en el apartado siguiente (Zhe, Cai, & Pan, 2013) .

3.1.14.1.2. Análisis dimensional de la ecuación diferencial

Para la ecuación diferencial en análisis, se considerarán variables adimensionales respecto a la concentración inicial de entrada al sistema y un tiempo adimensional en términos de tiempo de residencia, en función de la observación de la ecuación diferencial, se definen:

$$\frac{\partial C_{AF}}{\partial t} + v_z \frac{\partial C_{AF}}{\partial z} = r_{AF} \dots (\text{ecuación diferencial})$$

$$\Phi = \frac{C}{C_0} \dots (\text{variable adimensional de concentración})$$

$$\Phi_{eq} = \frac{C_{eq}}{C_0} \dots (\text{variable adimensional de concentración en el equilibrio})$$

$$\tau = \frac{t * v}{L} = \frac{t * Q}{V} \dots (\text{variable adimensional de tiempo})$$

$$\xi = \frac{\theta * Q}{V} \dots (\text{variable adimensional espacial})$$

Donde: Q= flujo volumétrico

V= volumen de la cama total

Co= Concentración inicial de la disolución

Ce= Concentración de la disolución en equilibrio con el adsorbente

Por lo tanto, para el caso general de adsorción se tiene después de manipular la ecuación anterior:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \tau} + \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} = \rho_p * \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} * k_1 \left(\frac{V_{disolución}}{Sólido} * (\Phi_{(i+1)} - \Phi_{AF(i+1)equilibrio}) \right) * \frac{V_{total}}{Q}$$

Por lo tanto se tiene que:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \tau} + \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} = \rho_p * \frac{(1 - \varepsilon) * V_{total}}{\varepsilon * Q} * k_1 \left(\frac{V_{disolución}}{Sólido} * (\Phi_{(i+1)} - \Phi_{AF(i+1)equilibrio}) \right)$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \tau} + \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} = \frac{k_1 * V_{total}}{Q} \left((\Phi_{(i+1)} - \Phi_{AF(equilibrio)}) \right)$$

Por ende se define un nuevo número adimensional, el cual hasta nuestro conocimiento, no ha sido reportado en la literatura:

$$Da_{adsorción} = \frac{k_1 * V_{total}}{Q}$$

Obteniendo, la ecuación general del proceso de adsorción, considerando la convección y el fenómeno de adsorción en el término de Damkhöler:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \tau} + \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} = Da \left((\Phi_{AF} - \Phi_{AF(eq)}) \right)$$

La cual es la ecuación general unidimensional de adsorción, que considerando derivadas parciales en el sistema, de posición y de tiempo e ignora el efecto difusivo. Con la finalidad de resolver la ecuación, se realizó un cambio de variable, obteniendo:

$$\eta = \tau + \xi$$

$$2 \frac{d\Phi}{d\eta} = Da \left((\Phi_{AF} - \Phi_{AF(eq)}) \right)$$

Arreglando la ecuación anterior se obtiene:

$$\frac{2}{Da} \int_{\Phi_1}^{\Phi} \frac{d\Phi}{\left((\Phi_{AF} - \Phi_{AF(eq)}) \right)} = \eta - \eta_1$$

$$\frac{2}{Da} \int_{\Phi_1}^{\Phi} \frac{d\Phi}{\left((\Phi_{AF} - \Phi_{AF(eq)}) \right)} = \tau + \xi - \tau_1$$

La cual es una ecuación análoga a una reportada anteriormente (Zhe, Cai, & Pan, 2013) ; sin embargo, en esta ocasión se obtuvo un número adimensional Damkhöler. El Da es función del tiempo de retención; por ende, del flujo volumétrico y del Reynolds. Además de que aparece el parámetro de rapidez de adsorción (k) obtenido de experimentos batch y no una función " k_f " correspondiente a un coeficiente de transferencia de masa.

3.1.15. Extracción líquido-líquido

Cuando los procesos de destilación son difíciles de llevar a cabo, la extracción líquido-líquido es una posible alternativa a considerar. Las especies químicas que tienen puntos de ebullición cercanos o aquellas sustancias que no puedan soportar la temperatura de destilación, pueden ser separadas de impurezas por medio de extracción, por lo general modificando el pH para obtener un coeficiente de reparto favorable.

En los procesos de extracción, el disolvente debe ser recuperado para su reuso comúnmente por destilación (Mc Cabe, 2004).

En los procesos de extracción líquido-líquido, dos fases deben ser puestas en contacto para permitir la transferencia de materia y posteriormente ser separadas. Es una operación de transferencia de materia en la cual una solución líquida, se pone en contacto con una fase inmiscible que exhibe una mayor afinidad por los componentes de interés. Los datos de relaciones en el equilibrio en la extracción líquido-líquido son más complicados que en el caso de otras separaciones, debido a que existen al menos tres componentes, y cada uno de los componentes se encuentra presente en cada fase y por lo tanto se deben cumplir para cada componente la igualdad de fugacidades, potenciales químicos o actividades químicas (Prausnitz, 1999).

3.1.16. 4-Vinil guayacol

Como se ha mencionado con anterioridad, los ácidos hidroxicinámicos, son muy comunes en frutas y vegetales. Ciertos ácidos cinámicos, se comportan como precursores de sabor, debido a que se rompen y forman nuevas moléculas con un menor límite de detección. Entre los principales mecanismos de rompimiento en las reacciones del metabolismo del ácido ferúlico son:

- La decarboxilación no oxidativa a 4-VG
- Las reacciones de reducción para la formación de cadena saturadas con aldehídos y alcoholes.
- Las reacciones de formación de vainillina y ácido vainilico, como parte de la formación de guayacol, ácido protocatehuico y metoxihidroquinona.
- Reacciones de o-alkilación para la obtención de ácido caféico

Además se pueden clasificar los cuatro mecanismos de reacción de la degradación de ácido ferúlico como (Lee, Volm, & Rosazza, 1998):

- Decarboxilación no oxidativa
- Reducción de la cadena
- Deacetilación independiente de la coenzima-A
- Deacetilación dependiente de la coenzima A

El 4-VG, es producto de la decarboxilación del ácido ferúlico, formado durante el tratamiento térmico y por métodos enzimáticos, el cual es un compuesto importante para el aroma y pigmentos estabilizantes de los jugos de frutas. El ácido ferúlico es un precursor del 4-VG (3-metoxi-4-hidroxi estireno), el costo comercial del 4-VG es 40 veces mayor al del ácido ferúlico. El 4-VG tiene un aroma clasificado como clavo picante (Terpinc, y otros, 2011).

El 4-VG es inherente al proceso de producción de cerveza, el cual se lleva a cabo por enzimas específicas durante la fermentación o por decarboxilación térmica, es un factor importante en la cerveza alemana Rauch y en el trigo belga. De manera análoga, se considera que contribuye al aroma ahumado de productos cárnicos curados. La presencia de estos compuestos volátiles se considera indeseable cuando se encuentran en concentración excesiva en la fermentación de cervezas. Se ha reportado que estos compuestos fenólicos volátiles contribuyen al aroma de bebidas como jugo de frutas, café, cerveza, vino, jerez y whisky (Bernini, Mincione, Barontini, Provenzano, & Setti, 2007).

La demanda industrial del 4-VG no está cubierta por su disponibilidad de recursos naturales. La formación del 4-VG es, probablemente, la reacción microbiológica más observada del ácido ferúlico con diferentes microorganismos. El uso de procedimientos químicos requiere reactivos de costo elevado y condiciones fuertes de reacción, la decarboxilación de los ácidos cinámicos en sus correspondientes productos, ha sido efectuada por métodos químicos y microbiológicos.

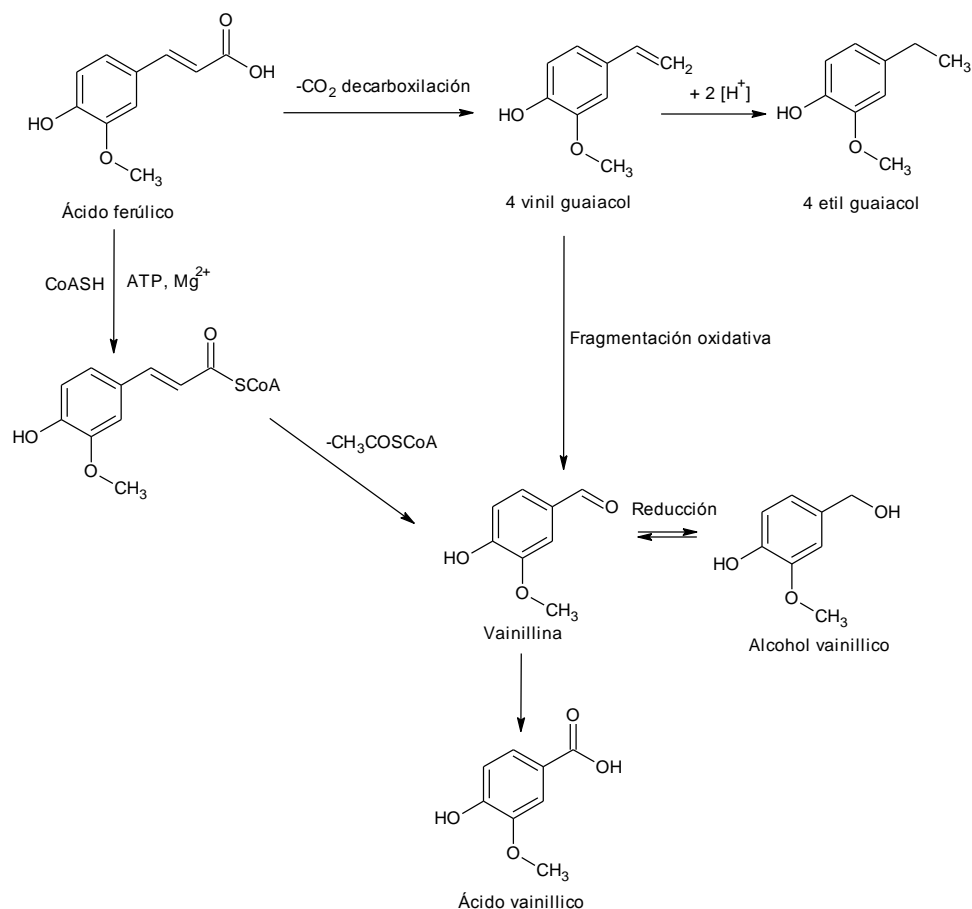


Figura 15. Metabolismo del ácido ferúlico con la producción de 4-VG, ácido y alcohol vainillínico. (Bernini, Mincione, Barontini, Provenzano, & Setti, 2007).

3.1.16.1. Obtención de estándares con agua de coco del 4-VG.

Para satisfacer la demanda industrial, diversos grupos han llevado a cabo la modificación en la síntesis de derivados de 4-VG para modificar los reactivos químicos, al usar métodos microbiológicos, radiación ultravioleta y transformaciones enzimáticas. Sin embargo, algunos procedimientos requieren reactivos costosos, condiciones extremas y el rendimiento de los productos finales son bajos. Además de que se debe procurar evitar la polimerización del vinil fenol. Recientemente, diversas plantas han sido consideradas como recursos potenciales de agentes activos para las transformaciones orgánicas y pueden servir como agentes selectivos con altos rendimientos de características sustentables (Misra, Maity, Chanda, & Nag, 2012).

Se ha identificado que el agua de coco tiene poder reductor en compuestos aldehídos y decarboxilativo para la producción “verde” de análogos estirénicos. El agua de coco es ampliamente usada en nuestro país como una bebida nutritiva, ya que el jugo es ligeramente ácido, rico en fosfato y potasio, contiene proteínas, grasas, minerales y es rica en carbohidratos. De manera adicional, el agua de coco es efectiva en la reducción selectiva de diversos compuestos aromáticos y grupos alifáticos carbonílicos, además de que permite la síntesis de productos regio y enantioselectivos (Fonseca, Monteval, Conceic, & Oliveira, 2009). Por los resultados mostrados en la literatura, es oportuno mencionar que existe la posibilidad de desarrollar una nueva área en la síntesis orgánica, utilizando el amplio potencial de recursos sustentables, biocatalíticos, selectivos y simples. El uso de procesos de bajo costo, puede significar una alternativa a la síntesis de transformaciones químicas de manera industrial (Luna, y otros, 2014).

3.1.16.2. Procedimiento químico de decarboxilación

La decarboxilación de ácidos cinámicos sustituidos con un grupo hidroxilo en la posición *para*, da principalmente el correspondiente derivado estireno en presencia de una base con calentamiento de microondas. Se ha reportado que el uso de una amina como base, da como producto el estireno de la decarboxilación correspondiente. De manera adicional, se ha reportado mejores rendimientos con aminas con valores de pka mayores a siete, se ha observado que los estirenos producidos son reactivos y fácilmente forman productos poliméricos. El mecanismo de reacción, que se ha propuesto involucra la formación de una sal de amonio, el cual se presenta a continuación (Bernini, Mincione, Barontini, Provenzano, & Setti, 2007).

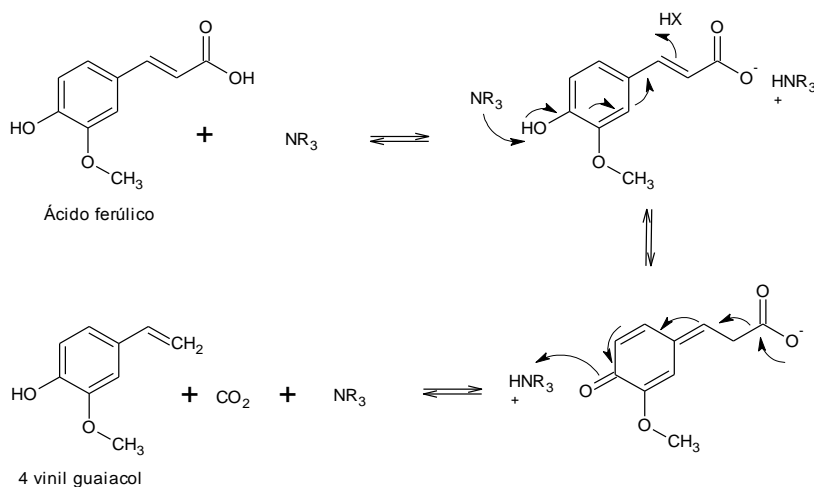


Figura 16. Mecanismo de reacción de la decarboxilación de AF con una base de amonio. (Bernini, Mincione, Barontini, Provenzano, & Setti, 2007)

3.1.16.3. Método microbiológico

Ha sido reportado el uso del ácido ferúlico como materia prima para el metabolismo de diversos microorganismos, los mecanismos asociados no se han elucidado. Sin embargo, se observa que las bioconversiones que se llevan a cabo utilizando bacterias, hongos y levaduras producen al 4-vinil guayacol como producto final o como intermediario de las reacciones químicas. La mayoría de los trabajos publicados han sido desarrollados con medios sintéticos de reacción, a continuación se presenta una tabla

resumen con los correspondientes microorganismos (Salgado, Maxa, Rodríguez-Solana, & Domínguez, 2012).

Tabla 4. Bioconversiones del ácido ferúlico y productos obtenidos

Sustrato	Producto	Microorganismo
Ácido ferúlico	4 VG, vainillina, ácido vainillico	<i>Aspergillus niger</i> C28B25, <i>Aspergillus niger</i> DAR2
Ácido ferúlico (pulpa de azúcar)	4 VG, ácido vainillico, vainillina	<i>Pycnoporus cinnabarinus</i> MUCL39533, <i>Saccharomyces cerevisiae</i> <i>Rhodotorula ruba</i>
Ácido ferúlico	Ácido vainillico, 4VC, guayacol, ácido protocatecuico	<i>Streptomyces sannanensis</i>
Ácido ferúlico	4VG	<i>Sacharomyces cerevisiae</i>
Ácido ferúlico	4VG, Vainillina, ácido vainillico, ácido protocatecuico	<i>Bacillus coagulans</i> BK07
Ácido ferúlico	4VG, Vainillina, 4-ethylguayacol	<i>Enterobacter</i> sp. Px6-4
Ácido ferúlico	4VG, Vainillina, ácido vainillico y alcohol vainillico	<i>Debaryomyces hansenii</i> 539

3.1.17. Peroxidasas y reacciones de polimerización

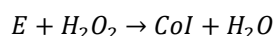
Las peroxidasas son hemo proteínas que se encuentran en bacterias, hongos, plantas y animales y que aprovechan la reducción de peróxido de hidrógeno para catalizar un conjunto de reacciones oxidativas, que involucran una gran diversidad de sustratos orgánicos e inorgánicos (Hollmann & Arends, 2012).

El ciclo catalítico de las hemo peroxidasas se basa en tres intermediarios (compuesto I y compuesto II) que llevan a cabo la oxidación de sustratos. Por lo tanto la termodinámica y cinética de las reacciones de estos ciclos catalíticos, están influenciadas por los correspondientes potenciales redox de las tres parejas. Compuesto I/Fe³⁺, Compuesto I/Compuesto II y el potencial Fe³⁺/ Fe²⁺. Las peroxidasas son un grupo de isoenzimas que se encuentran presentes en las células. Están involucradas en mecanismos de defensa, en la elongación celular, reacciones de polimerización y biosíntesis de lignina (Torres & Ayala, 2001).

Durante las reacciones de las peroxidasas el grupo hemo (Fe³⁺) es oxidado por el peróxido a una especie oxo (Fe⁵⁺) el cual se encuentra principalmente como una especie catión radical de hierro IV (compuesto I) a cambio de un oxígeno molecular y de un cosustrato, el cual transfiere 2 átomos de hidrógeno. De acuerdo al tipo de reacción que generan, se pueden dividir en cuatro categorías:

1. Deshidrogenación oxidativa (mecanismo 2a y 2b)
2. Halogenación oxidativa (mecanismo 3)
3. Reacción de catalasas (mecanismo 4)
4. Reacciones de transferencia de oxígeno (mecanismo 3 con sustrato orgánico)

De acuerdo al mecanismo de deshidrogenación oxidativa, se puede decir que el mecanismo de reacción de las peroxidasas es (Baez, 2005):



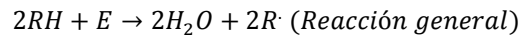
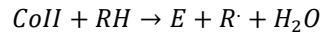
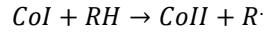


Figura 17. Mecanismo de generación de radicales libres por peroxidasa. (Baez, 2005)

En el caso del 4-vinil guayacol el mecanismo de reacción es:

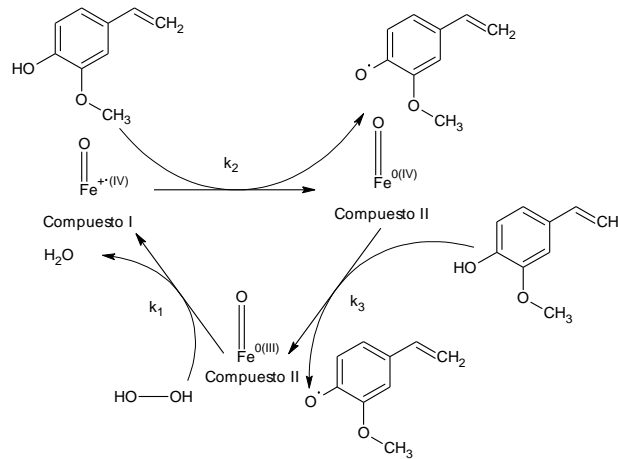


Figura 18. Mecanismo de reacción enzimática de la peroxidasa para los radicales del 4-VG. (Baez, 2005)

Para una catalasa con el paso cuatro o una peroxidasa con el mecanismo directo (uno), el sistema sería:

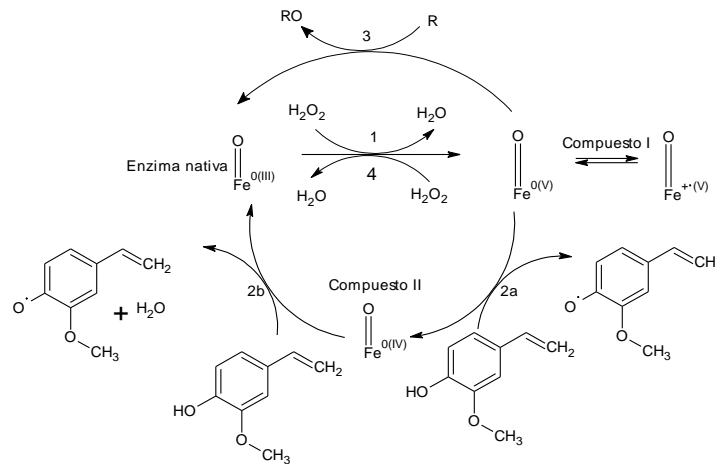


Figura 19. Mecanismo de reacción enzimática (peroxidasa (1) y catalasa (4)) para la generación de los radicales del 4-VG. Se incluye la inactivación de la enzima por exceso de peróxido. (Baez, 2005)

4. Materiales y Equipos

3.1 Material biológico

Se recolectó una muestra de maíz criollo del estado de Tlaxcala.

4.1.1. Reactivos

Ácido ferúlico ($C_{10}H_{10}O_4$) (Sigma Aldrich), Ácido p-cumárico ($C_9H_8O_3$) (Sigma-Aldrich), ácido clorhídrico concentrado, ácido acético concentrado, hidróxido de calcio ($Ca(OH)_2$).

4.1.2. Solventes

Agua destilada, agua desionizada, metanol (grado HPLC), acetonitrilio (grado HPLC), acetato de etilo, acetona, diclorometano, hexano, alcohol etílico.

4.1.3. Adsorbentes

Amberlita Amberlite XAD7HD (Sigma-Aldrich), gel de sílice, Sepabeads SP825, carbón activado.

4.1.4. Enzimas

Peroxidasa de rábano (EC 1.11.1.7, type II, 150-200 units/mg)

4.1.5. Reveladores para capa fina

Sulfato cérico (sulfato cérico 12.5 g con 350 g de hielo y 22.1 mL de H_2SO_4), solución metanólica de DPPH (0.1 g de DPPH y 50 mL de metanol), revalorador de azúcares (5mL de acetona, 0.1 mL de anilina, 0.1 g de difenilamina y 0.75 mL de H_3PO_4)

4.2. Equipos

4.2.1. Espectrofotómetro

Cintra 101 GBC. Modelo: cintra double beam UV-visible spectrometer. Software: Cintral

4.2.2. HPLC

Cromatógrafo de líquidos Water 1525, Bynary HPLC Pump Detector: Waters 2487, Dual λ Absorbance Detector Columna: Waters Symmetry C18 5 μm (3.9x150 mm) Software: breeze

4.3. Sonicador

Sonicador Cole Parmer Modelo 8892

5. Procedimiento experimental.

5.1. Diagrama general

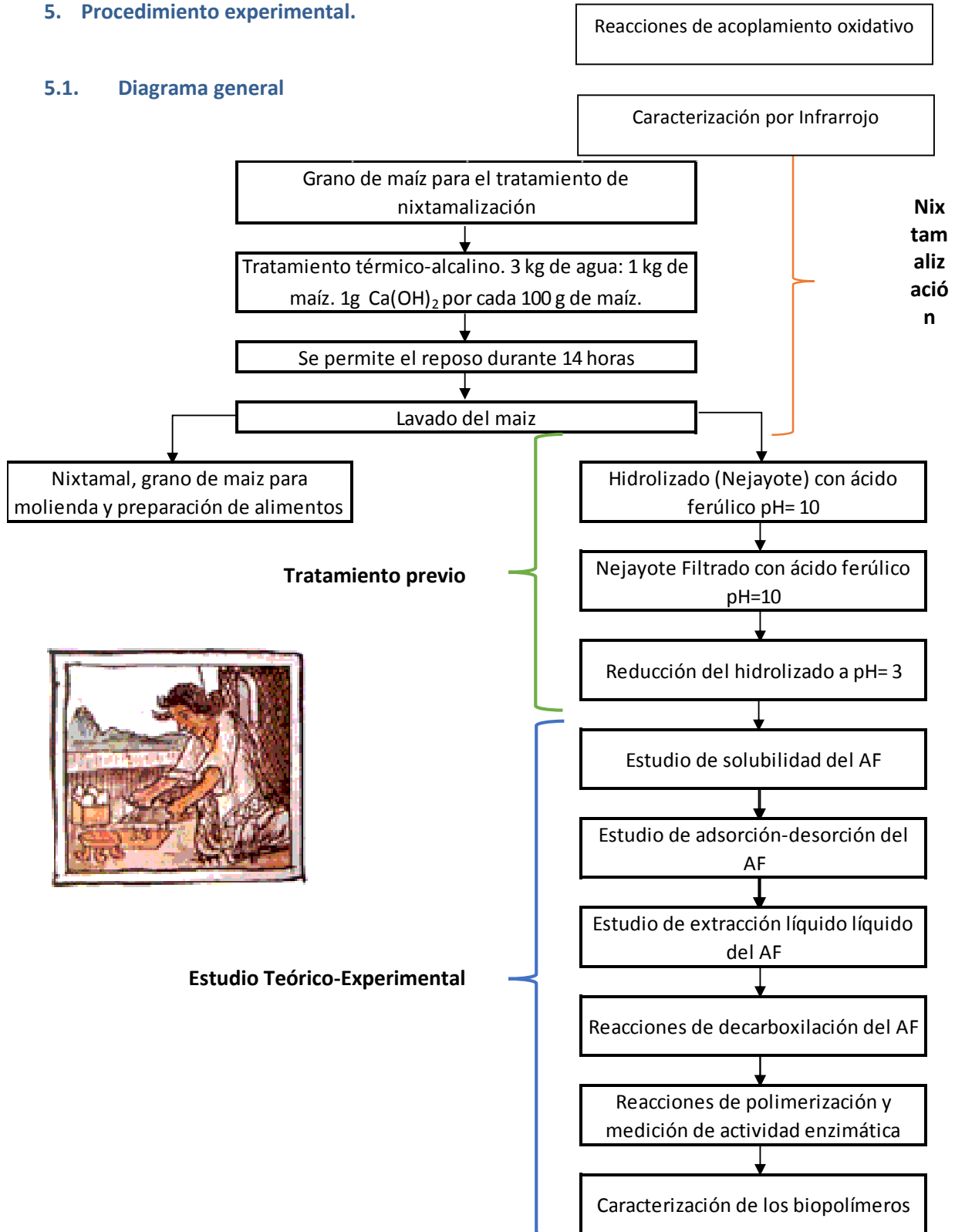


Figura 20. Diagrama general del procedimiento teórico-experimental.

Esta tesis fue desarrollada de manera teórica-experimental. Los ajustes teóricos realizados se representan con una línea, los datos experimentales con puntos. Los ajustes teóricos implementados fueron o predictivos o de ajuste. En el caso de ajustes predictivos, no se requirieron datos experimentales para realizar las curvas; sin embargo, en el caso de datos de ajuste se emplearon datos experimentales y se utilizó una ecuación para ajustar un resultado experimental a un modelo, asignando parámetros a una ecuación.

Para el desarrollo experimental se siguió el diagrama general presentado, el cual de manera desglosada abarcó:

- Estimación de propiedades termodinámicas del AF, con la obtención de propiedades fisicoquímicas del compuesto en análisis; a su vez los resultados permiten obtener valores que son usados en ecuaciones predictivas de estado, las cuales complementaron el estudio de solubilidad y de extracción.
- Estudios teóricos de solubilidad y su comparación en el caso de agua, con resultados experimentales previamente publicados. Este estudio nos permitió conocer de manera teórica cuantitativa la afinidad del AF a diferentes solventes.
- Estudios de extracción experimental líquido-líquido, el cual permitió determinar si el AF era extraíble, usando diclorometano y acetato de etilo. El ajuste se realizó de manera análoga con una ecuación de estado y una ecuación de coeficientes de actividad.
- Estudio de adsorción-desorción del ácido ferúlico en diferentes soportes, realización de isothermas, cinéticas y curvas de rompimiento. Las isothermas permiten determinar la cantidad de AF que se puede adsorber en los diferentes soportes. Las cinéticas de adsorción son fundamentales para conocer el comportamiento de la adsorción en función del tiempo y las curvas de rompimiento esquematizan el comportamiento de sistemas en columna; por ende, en un sistema en continuo.
- Identificación cualitativa de la producción de 4-vinil guayacol por cromatografía en capa fina, cuantificación del 4-vinil guayacol por HPLC.
- Estudio de reacciones de acoplamiento oxidativo y caracterización de los productos por infrarrojo.

5.2. Cuantificación del ácido ferúlico por espectrofotometría

El método se basa en la absorción de luz por parte del ácido ferúlico en la región UV. Para ello, se construyó una curva patrón empleando el estándar de ácido ferúlico. En primera instancia, se realizó un barrido del espectro de luz en la región de 200 nm a 400 nm y se determinó que una longitud de onda adecuada para la cuantificación de ácido ferúlico en agua era 380 nm.

Una vez seleccionada la longitud de onda, para la construcción de la curva, se pesaron diferentes cantidades de ácido ferúlico y se aforaron con agua desionizada usando matraces de 5mL, se sonicó durante cinco minutos y se tomaron medidas de la absorbancia contra un blanco de agua desionizada. Todo lo anterior se realizó por triplicado, se realizaron promedios y se trazó una gráfica de absorbancia en función de la concentración para obtener una ecuación de la recta.

5.3. Cuantificación del ácido ferúlico por HPLC

La curva fue construida diluyendo ácido ferúlico en diversas concentraciones en agua desionizada usando un matraz aforado de 5 mL, se sonicó durante cinco minutos y se inyectó la muestra.

5.4. Estudio de solubilidad teórico.

Las ecuaciones con las que se trabajó en el estudio de solubilidad teórico sólido-líquido son del tipo predictivas; por lo tanto, no se requieren datos experimentales para los cálculos; sin embargo, los resultados deben de ser validados de manera experimental.

Para el estudio de solubilidad teórico se empleó la ecuación UNIFAC estimando con ello coeficientes de actividad y el método de contribución de grupos publicado por Marrero para la determinación de la entalpía de fusión y temperatura de fusión. Para emplear el método UNIFAC, se requiere dividir a la molécula en partes, de tal manera que se determinen los grupos y subgrupos que contiene. Las partes de la molécula se deben relacionar con los publicados en las tablas correspondientes de datos UNIFAC. La metodología se realiza de manera análoga al uso de las tablas de resonancia magnética nuclear, en la cual se buscan los grupos y se les asigna cierto desplazamiento químico; sin embargo, en este caso se le asigna cierto valor de ponderación a la molécula que se encuentra en tablas, para una posterior determinación de la propiedad física.

Una vez que se cuenta con esta información, se deben realizar las matrices correspondientes a la frecuencia de cada grupo funcional en la molécula, factores de volumen relativo, área relativa y parámetros de interacción binarios obtenidos de tablas. Se tabulan los datos y se puede proceder a realizar la estimación de los coeficientes de actividad para la mezcla de interés a la temperatura y composición dadas de la disolución.

Para asegurar el equilibrio entre la fase líquida y sólida, se debe contar con la temperatura de fusión, entalpía de fusión y la diferencia en la capacidad térmica específica de sólido a líquido a presión constante del compuesto de interés. Se pueden usar los datos obtenidos de manera experimental por termogramas y/o estimaciones de estas propiedades termodinámicas.

De manera adicional, para realizar el cómputo de la estimación del coeficiente de actividad, se debe conocer la temperatura del sistema y una estimación inicial de la solubilidad del compuesto en la disolución, debido a que el coeficiente de actividad es función de la composición y de la temperatura. Por lo tanto, se ingresan valores estimados de la solubilidad del compuesto en la disolución, para obtener el coeficiente de actividad del sistema. Una vez que se cuenta con toda la información requerida, se puede usar un método numérico para hacer que la ecuación siguiente se cumpla:

$$x_2 = \left(\frac{1}{\gamma_2}\right) \left(\frac{\Delta h_{fusTt}}{RTt} \left(\frac{Tt}{T} - 1\right) - \frac{\Delta Cp}{R} \left(\frac{Tt}{T} - 1\right) + \frac{\Delta Cp}{R} \ln\left(\frac{Tt}{T}\right) \right)$$

En la sección de apéndices se esquematiza un cálculo correspondiente para la determinación teórica de solubilidad con el método UNIFAC, para un sistema de mezcla de ácido ferúlico-agua. Finalmente, se puede asociar un error relativo entre la primera estimación de solubilidad y el valor i-ésimo obtenido con

la ecuación anterior y minimizar el error. Por lo tanto la metodología se puede esquematizar de la siguiente manera:

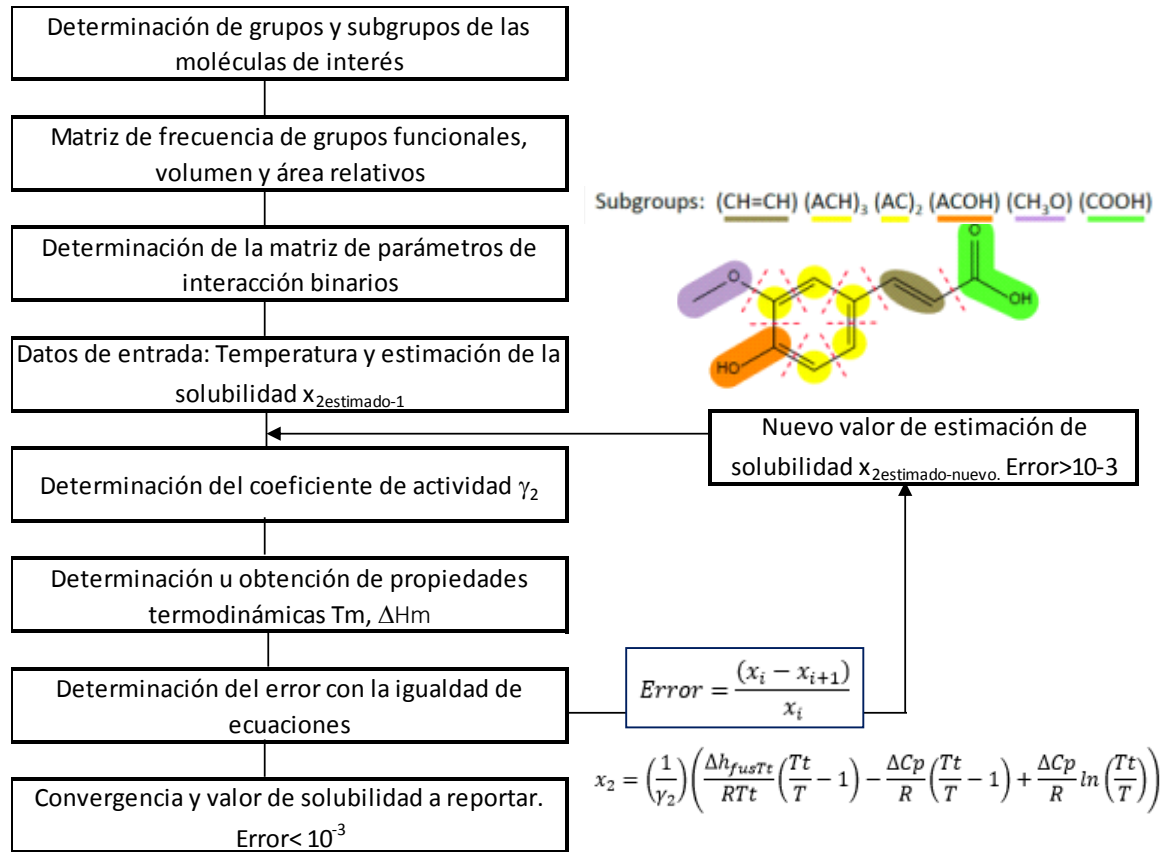


Figura 21. Procedimiento propuesto para la estimación de la solubilidad de manera teórica.

5.5. Estudio del equilibrio líquido-líquido para procesos de extracción líquido-líquido experimental

Con la finalidad de estudiar la extracción líquido-líquido del AF de manera experimental, se procedió a realizar un estudio del AF puro, con la finalidad de conocer el comportamiento de una operación unitaria de extracción como propuesta para la obtención de AF.

Para el estudio de extracción líquido-líquido experimental, se empleó una disolución con concentración conocida de ácido ferúlico en agua y se añadieron volúmenes conocidos de los disolventes en estudio, para obtener un sistema de relación de volúmenes, respecto al agua en tratamiento. Para asegurar el equilibrio fisicoquímico, se cuantificó la cantidad residual de ácido ferúlico en el agua por espectrofotometría, después de dos horas y se determinó la cantidad de ácido ferúlico extraída en el disolvente, por medio de un balance de materia.

A continuación se muestra la metodología empleada para la determinación del ácido ferúlico extraído del agua, con diferentes volúmenes de disolventes.

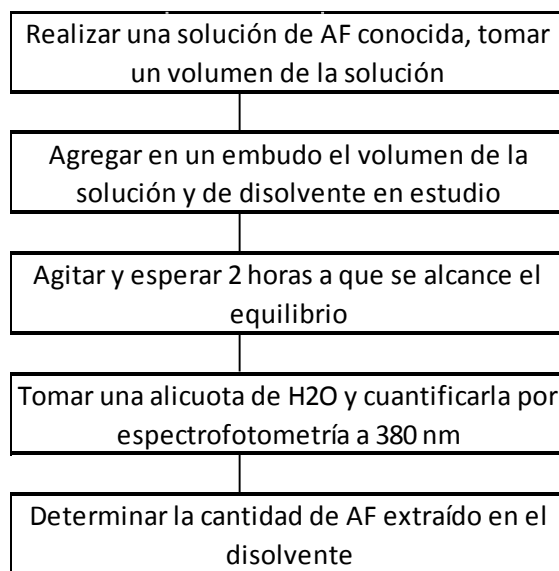


Figura 22. Metodología propuesta para el estudio de extracción líquido-líquido de ácido ferúlico.

5.6. Estudio del equilibrio líquido-líquido para procesos de extracción líquido-líquido teórico

Las ecuaciones con las que se trabajó de manera teórica en el estudio para la extracción líquido-líquido son predictivas; por lo tanto, no se requieren datos experimentales para el cómputo de datos. Sin embargo, se debe observar concordancia con los resultados experimentales para validar los resultados teóricos.

Para el estudio de extracción líquido-líquido se empleó la ecuación UNIFAC para la estimación de los coeficientes de actividad. Se debe proceder de manera análoga a la estimación de solubilidad, realizando las matrices correspondientes a la frecuencia de cada grupo funcional en la molécula, factores de volumen relativo, área relativa y parámetros de interacción binarios obtenidos de tablas. Se tabulan los datos y se puede proceder a realizar la estimación de los coeficientes de actividad para la mezcla de interés a la temperatura y composición dadas de la disolución para cada fase.

Para asegurar el equilibrio entre las dos fases líquidas se debe conocer la temperatura y una estimación inicial de la composición en cada fase, debido a que el coeficiente de actividad es función de la composición y de la temperatura. Con la finalidad de iniciar los cálculos se toma un valor estimado de composición de cada fase. Es normal tomar para el primer estimado una fase con alto contenido de disolvente orgánico y otra fase rica en fase acuosa.

Por lo tanto, se ingresan valores estimados de la composición en cada fase para obtener el coeficiente de actividad de cada compuesto en cada fase. Una vez que se estimaron los coeficientes de actividad, se procede a usar un método numérico para hacer que el balance de materia y la igualdad de actividades químicas se cumplan. Finalmente, se puede asociar un error relativo con las siguientes ecuaciones y minimizar el error en cada caso:

Igualdad de actividades químicas:

$$\gamma_i^\alpha x_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta$$

Balance de materia para la i-ésima especie química:

$$Lz_i = L^\alpha x_i^\alpha + L^\beta x_i^\beta$$

Balance de materia global:

$$L = L^\alpha + L^\beta$$

De manera análoga, se empleó un modelo de coeficientes de fugacidad, basado en la ecuación cúbica de Peng Robinson y que implica la siguiente ecuación:

Igualdad de fugacidades:

$$\varphi_i^\alpha x_i^\alpha = \varphi_i^\beta \gamma_i^\beta$$

Con la correlación que se observó entre datos experimentales y teóricos, se puede proponer simular una planta química basada en la extracción usando diclorometano y acetato de etilo, usando la función termodinámica exergía para realizar un análisis de segunda ley más detallado.

5.7. Estudio de adsorción

Para el estudio de adsorción se emplearon tres adsorbentes diferentes: carbón activado, Sepabeads SP825 y Amberlite XAD7HD. El procedimiento consistió en tener una solución de concentración conocida de ácido ferúlico y añadir cantidades de adsorbente, medir cada 5-10 min espectrofotométricamente la cantidad de ácido ferúlico residual en la mezcla y determinar por balance de materia la cantidad de sustancia adsorbida en el soporte en estudio. Finalmente se hace el ajuste de las isothermas y las cinéticas de adsorción con los modelos teóricos que se tienen.

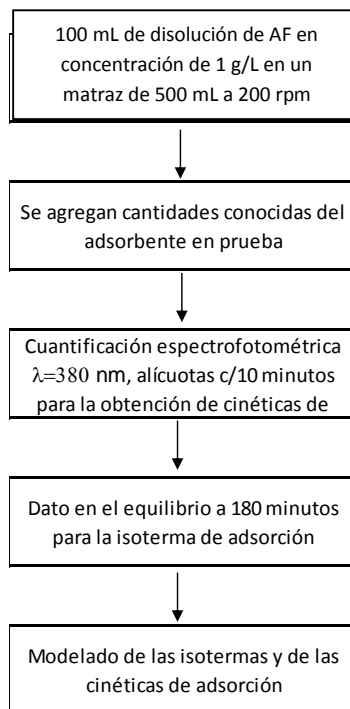


Figura 23. Metodología propuesta para el estudio de adsorción.

Las ecuaciones con las que se trabajó de manera teórica para estudios de adsorción son de ajuste; por lo tanto, sí se requieren datos experimentales para el ajuste de datos. Por ende, se procedió en la parte teórica a realizar la determinación de parámetros de las ecuaciones propuestas en la literatura, con la finalidad de describir comportamientos basados en ecuaciones.

5.8. Obtención de ácido ferúlico basados en la isoterma de adsorción, estudio en batch y análisis usando Excel como hoja de datos.

Usando las isotermas de adsorción, se puede determinar la cantidad de sólido requerido para una extracción sólido-líquido. Se deben saber los siguientes datos iniciales:

- Concentración inicial de ácido ferúlico
- Concentración final de ácido ferúlico
- Porcentaje de extracción
- Volumen de disolución

Con estos datos, se puede usar la siguiente ecuación:

$$q_{equilibrio} = \frac{V}{S} (C_{Entrada} - C_{equilibrio}) + q_{entrada}$$

Asumiendo que el sólido está limpio y por ende su capacidad de adsorción al inicio es cero, se tiene que la ecuación anterior queda definida como:

$$q_{equilibrio} = \frac{V}{S} (C_{entrada} - C_{equilibrio})$$

El término correspondiente a la capacidad de adsorción en el equilibrio, se obtiene por datos experimentales. Se observa de manera general que la isoterma de Freundlich muestra un comportamiento adecuado para el modelado matemático de nuestros sistemas. Por ende, se tiene que:

$$q_{equilibrio} = K(C_{equilibrio})^{1/n}$$

Igualando ambas ecuaciones se obtiene:

$$K(C_{equilibrio})^{1/n} = \frac{V}{S} (C_{entrada} - C_{equilibrio})$$

Asumiendo que se quiere llegar a cierto valor de concentración final respecto al inicial, cuando se logre el equilibrio, se asocia un % de extracción:

$$C_{equilibrio} = (100\% - \%_{extracción}) * C_{entrada}$$

Por lo tanto, despejando para la cantidad de sólido, se obtiene:

$$S = \frac{V}{K(C_{\text{equilibrio}})^{1/n}} (C_{\text{entrada}} - C_{\text{equilibrio}})$$

$$S = \frac{V}{K * ((1 - \%_{\text{extracción}}) * C_{\text{entrada}})^{1/n}} (C_{\text{entrada}} - (1 - \%_{\text{extracción}}) * C_{\text{entrada}})$$

$$S = \frac{V * C_{\text{entrada}} * \%_{\text{extracción}}}{K * ((100\% - \%_{\text{extracción}}) * C_{\text{entrada}})^{1/n}}$$

$$S = \frac{V * C_{\text{entrada}}^{1-1/n} * \%_{\text{extracción}}}{K * ((100\% - \%_{\text{extracción}}))^{1/n}}$$

$$S = \frac{V}{K} * C_{\text{entrada}}^{(n-1)/n} * \frac{\%_{\text{extracción}}}{(100\% - \%_{\text{extracción}})^{1/n}}$$

Donde se ha obtenido una expresión para la cantidad de sólido adsorbente requerido, basado en la concentración de entrada, el porcentaje de extracción, el volumen del sistema y las características de la isoterma de adsorción (en este caso se asumió que el comportamiento era modelado por la isoterma de Freundlich de manera adecuada).

Existen observaciones importantes de la expresión anterior, que a continuación se resumen:

- Si se desea aumentar el % de extracción se debe aumentar de manera considerable la cantidad de sólido, en el límite cuando el porcentaje de extracción tiende a 100%, se observa que matemáticamente la cantidad de sólido requerido tiende a infinito, lo cual es impráctico. Por lo tanto se debe definir un % de extracción y trabajar en función de este.
- Existe una clara dependencia de la cantidad de sólido requerido para la extracción, con las características de la isoterma de adsorción por los factores “K” y “n”; por ende, es vital la obtención de datos de la isoterma de adsorción para un proceso de obtención sólido-líquido.

5.9. Obtención de ácido ferúlico en columnas de adsorción. Estudio del proceso en continuo.

Para realizar el estudio en columnas de adsorción, se empacaron columnas cromatográficas con cierta cantidad de sólido con los soportes con mayor capacidad de adsorción del estudio en batch (Sepabeads y carbón activado) y pasaron volúmenes con concentración conocida de ácido ferúlico. Se cuantificó el ácido ferúlico adsorbido por espectrofotometría y se realizaron curvas de ruptura, para analizar el comportamiento de los adsorbentes en continuo. Finalmente, se empleó nejayote para utilizar una matriz real y se cuantificó por HPLC la cantidad de ácido ferúlico en la disolución.

Las ecuaciones con las que se trabajó de manera teórica en el estudio de adsorción en continuo son de ajuste. Por lo tanto, se requieren datos experimentales para el tratamiento de datos. Por ende, se procedió en la parte teórica a realizar la determinación de parámetros de las ecuaciones propuestas, con la finalidad de describir el comportamiento basado en parámetros de ajuste.

5.10. Estimación de propiedades fisicoquímicas del ácido ferúlico y el vinil guayacol

Para la estimación teórica de las propiedades de interés, se procedió a usar un método de segundo orden de contribución de grupos (Marrero & Gani, 2001) el cual es adecuado para compuestos polifuncionales, compuestos aromáticos y alifáticos con un anillo. Las propiedades termodinámicas que se pueden obtener a partir del procedimiento son:

- Temperatura de fusión (T_m)
- Temperatura de ebullición (T_b)
- Temperatura crítica (T_c)
- Presión crítica (P_c)
- Volumen crítico (V_c)
- Energía libre de Gibbs estándar a 298 K (G_f)
- Entalpía estándar de formación a 298 K (H_f)
- Entalpía estándar de vaporización a 298 K (H_v)
- Entalpía estándar de fusión (H_m)

Las ecuaciones correspondientes para el cálculo mostrando el procedimiento del mismo se presentan en la sección de apéndice. Las ecuaciones con las que se trabajó de manera teórica en la determinación de propiedades fisicoquímicas son predictivas y no requieren de datos experimentales para el tratamiento de datos, exclusivamente de la fórmula de cualquier compuesto químico. Por lo tanto, la metodología puede ser implementada para cualquier compuesto químico orgánico, cuyos grupos funcionales aparezcan en las tablas reportadas.

5.11. Identificación del 4-vinil guayacol y ácido ferúlico por capa fina

Los extractos de la reacción de decarboxilación se aplicaron sobre placas de aluminio con gel de sílice como fase estacionaria, con ayuda de un capilar para ser comparados entre sí. Se realizó una mezcla de hexano:acetato de etilo (6:4) con una gota de ácido acético, como eluyente. Las placas fueron observadas con luz UV a (254 y 366) nm. Las placas se revelaron con sulfato cérico y/o DPPH, los cuales son usados por un sistema de espray en la campana. Finalmente, se permite reposar a las placas para secar y comparar.

5.12. Reacción de decarboxilación con agua de coco

Para las reacciones de decarboxilación con agua de coco, se emplearon 100 mL de agua de coco, obtenido de manera local. Se agregaron 100 mg de ácido ferúlico y el sistema se dejó con agitación orbital de 200 rpm. La reacción procede totalmente después de 24-48 horas. Sin la necesidad de purificación posterior de acuerdo a los datos de cromatografía y a la cromatoplaqueta corrida con una mezcla de elución de 6:4 hexano:acetato de etilo. El 4-VG se extrajo por triplicado con diclorometano y se vaporizó el mismo para concentrar con el rotavapor.

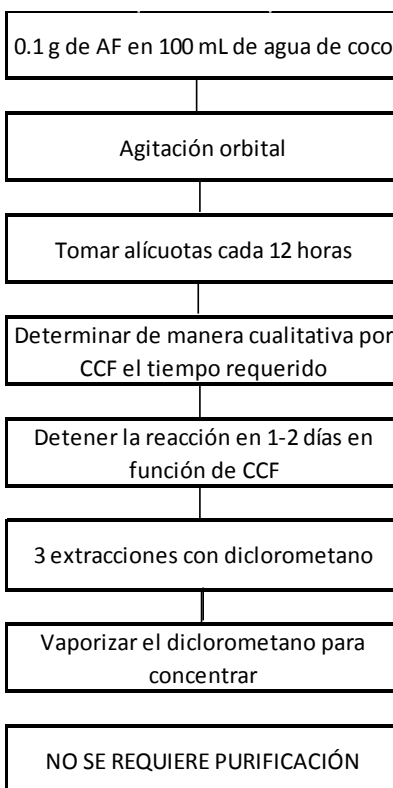


Figura 24. Metodología para la reacción de decarboxilación empleando agua de coco. (Fonseca, Monteal, Conceic, & Oliveira, 2009).

5.13. Reacción de decarboxilación con dimetil formamida

Para las reacciones de decarboxilación con dimetil formamida, se emplearon 10 mL de dimetil formamida, 0.1 g de acetato de sodio y 1 g de ácido ferúlico. La reacción se calentó a la temperatura de ebullición del sistema y se monitoreo por HPLC; a partir del cociente de áreas se determinó que 45 minutos era suficiente para que la reacción terminara. Posteriormente, al producto se le añadieron 90 mL de agua y se extrajo en tres ocasiones con diclorometano para concentrar. El producto de la reacción requiere purificación por lo cual es necesario usar la metodología de purificación.

5.14. Metodología de purificación del 4-vinil guayacol

Después de la reacción química se toma un mL del concentrado de la reacción química y se mezcla con una disolución 1:1 de diclorometano:hexano, la mezcla anterior se percola en una cama con 15 g de sílice en un embudo Buchner. El producto obtenido se debe observar transparente, posteriormente se vaporiza para concentrar el producto.

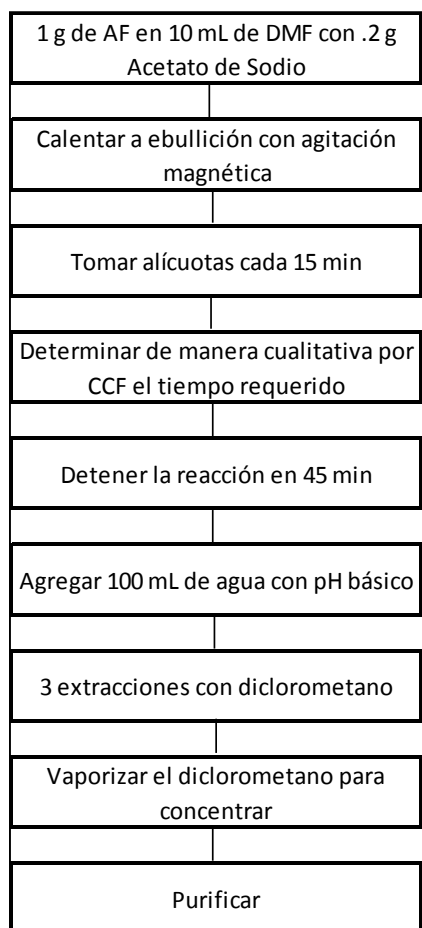


Figura 25. Metodología para la reacción de decarboxilación empleando DMF y acetato de sodio. (Terpnic, 2011).

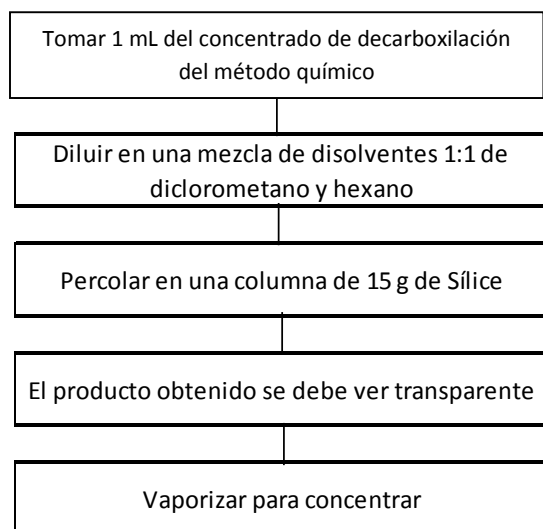


Figura 26. Metodología propuesta de purificación del 4-vinil guayacol.

5.15. Reacción con *Aspergillus niger*.

Para las reacciones con *Aspergillus niger*, se prepararon cajas de Petri con una mezcla estéril de 39 g de Papa Dextrosa Agar por litro de agua y se vertieron en las cajas de Petri. Se sembró por picadura central y por estriado *Aspergillus niger* en las cajas de Petri con PDA, se permitió el crecimiento del microorganismo por 72 horas. Posteriormente, se extrajo el microorganismo para realizar una disolución de esporas y se realizó el conteo de microorganismo en la disolución, empleando la cámara de Neubauer.

Se realizó un medio mínimo para el microorganismo que tenía la siguiente composición química:

- 24 g NaNO_3
- 6 g KH_2PO_4
- 2 g KCl
- 2 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Se utilizaron 8 matraces para el crecimiento del sistema, se inocularon los mililitros necesarios de la solución de esporas para tener en cada medio de cultivo 100 millones de esporas. Todos los matraces inoculados se realizaron con el siguiente medio a pH 6.

- 90 mL H_2O
- 10 mL de medio mínimo
- 10 mL de nejayote
- 0.5 g de glucosa

El orden de la preparación fue el siguiente:

- Dos matraces se inocularon directamente con el microorganismo durante 24 horas.
- Dos matraces se inocularon directamente el microorganismo durante 72 horas.
- Dos matraces se inocularon con una esponja de poliuretano durante 24 horas.
- Dos matraces se inocularon con una esponja de poliuretano durante 72 horas.

Después del crecimiento del microorganismo en el medio de cultivo, se procedió a recuperar la biomasa en el caso de micelio libre y de las esponjas con biomasa, en el caso de soporte. Se limpiaron tanto las esponjas como el micelio con la solución salina de Tween 80 (NaCl 0.9 % m/m Tween 80 0.05% m/m) por triplicado.

Para la bioconversión se prepararon cuatro matraces con alto contenido de nejayote y cuatro matraces con bajo contenido de nejayote. Las características del sistema con bajo contenido de nejayote son:

- 80 mL H_2O
- 10 mL de medio mínimo
- 10 mL de nejayote
- 0.1 g de glucosa
- 0.1 g de AF

Para el sistema con alto contenido de nejayote se realizaron los siguientes matraces:

- 55 mL H₂O
- 10 mL de medio mínimo
- 35 mL de nejayote
- 0.1 g de glucosa
- 0.1 g de AF

Una vez que se contaba con los medios de cultivo para la bioconversión con alto y bajo contenido de nejayote. En cuatro de ellos se inocularon con tres mililitros de biomasa directa y en otros cuatro se dejó una esponja con micelio soportado de la siguiente manera:

- 3 mL de biomasa de crecimiento de 24 horas (24B) micelio libre con bajo contenido de nejayote
- 3 mL de biomasa de crecimiento de 72 horas (72B) micelio libre con bajo contenido de nejayote
- Esponja de 24 horas (24B) con bajo contenido de nejayote
- Esponja de 72 horas (72B) con bajo contenido de nejayote
- 3 mL de biomasa de crecimiento de 24 horas (24B) micelio libre con
- 3 mL de biomasa de crecimiento de 72 horas (72B) micelio libre
- Esponja de 24 horas (24A)
- Esponja de 72 horas (72B)

Al finalizar la reacción se realizaron cromatoplasmas y se cuantificó la biomasa soportada y libre en el sistema. Posteriormente se realizaron otros ensayos en función de la observación de las cromatoplasmas.

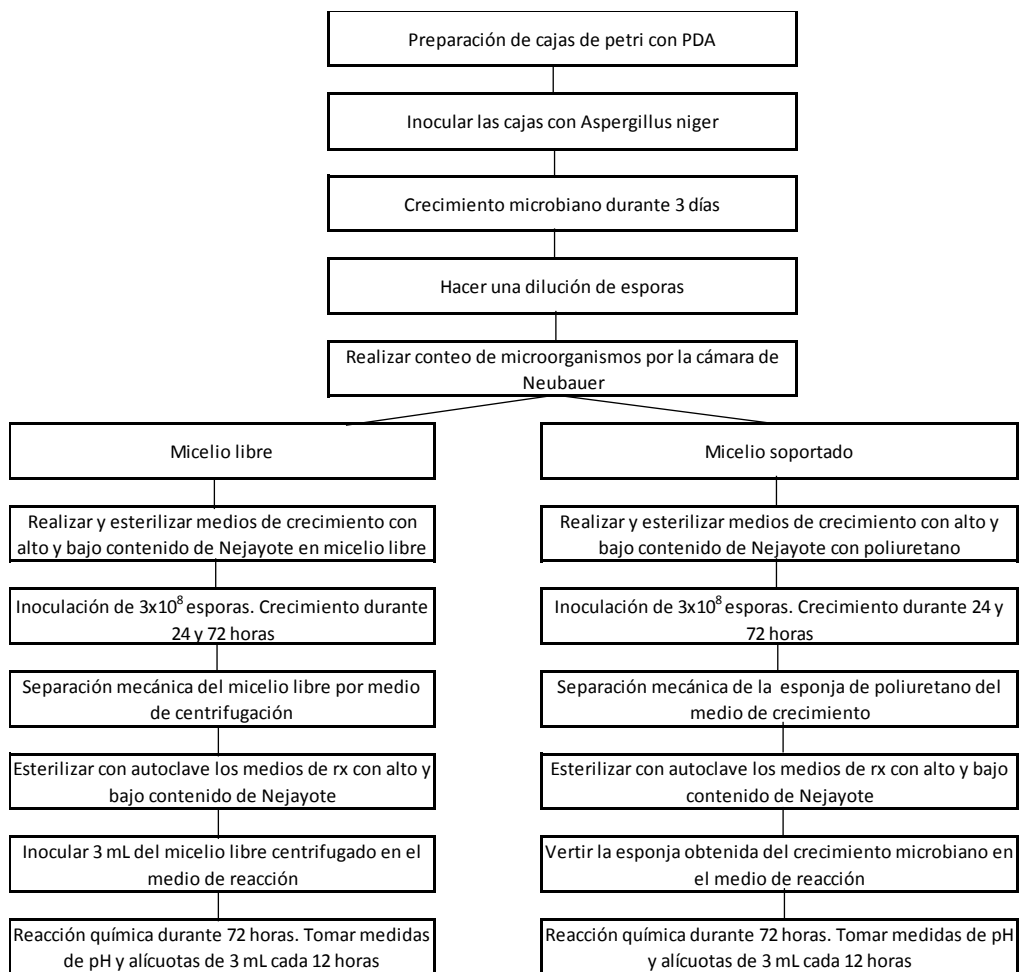


Figura 27. Metodología propuesta por el Dr. Guillermo Aguilar para la reacción de decarboxilación empleando *Aspergillus niger*.

5.16. Obtención de la peroxidasa de rábano.

Con la finalidad de realizar las reacciones de acoplamiento oxidativo, se procedió a obtener peroxidasa de rábano previamente pelada. El material vegetal, se licuó, se filtró con una gasa y con una cama de celita y se recibió la enzima en un sistema de baño de hielo. A continuación se muestra el diagrama del procedimiento experimental.

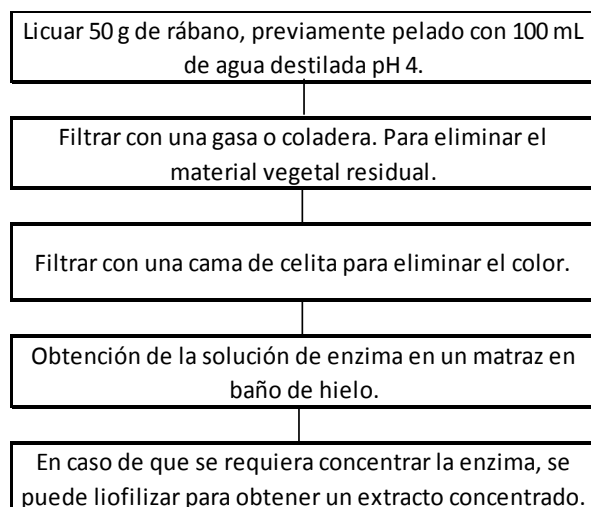


Figura 28. Obtención de la peroxidasa de rábano. Metodología propuesta en el manual de prácticas de tecnología enzimática.

5.17. Reacciones de acoplamiento oxidativo

Para las reacciones de acoplamiento oxidativo, se empleó el procedimiento reportado en las prácticas de laboratorio de tecnología enzimática para la síntesis de dímeros de la vainillina, pero en este caso se pretendía hacer una primera aproximación para la síntesis de compuestos derivados del vinil guayacol. El cual consiste en licuar el material vegetal con peroxidasa en agua destilada, filtrar la mezcla con una gasa, eliminar el residual con carbón activado, y usar la enzima con 1 g de 4-VG en 100 mL de agua con buffer de acetatos con pH de 4.5 y agregar 7.5 mL de H₂O₂ al 3%. Se permitió que la reacción se llevara a cabo durante 24 horas con agitación a 200 rpm. Se vaporizó el sistema y se tomaron los productos sólidos de la síntesis correspondiente.

6. Resultados y Discusión

6.1. Obtención de ácido ferúlico.

6.1.1. Solubilidad. Estimaciones teóricas.

Las ecuaciones empleadas en el cálculo de solubilidad son de carácter predictivo; por lo tanto, solamente se requiere la fórmula del compuesto y el disolvente en el cual se requiere realizar el estudio, para obtener valores teóricos que nos permitan describir tendencias. Hemos de mencionar que la importancia de estos valores, recae en la capacidad de permitir inferir tendencias y comportamientos de compuestos de interés sin la realización de los experimentos correspondientes, además de permitirnos visualizar en tipos de disoluciones en las cuales un compuesto es o no afín. A pesar de que los valores teóricos son de carácter predictivo, estos deben ser cotejados con resultados experimentales o tendencias experimentales.

Con la finalidad de observar la afinidad del AF en diferentes solventes, se procedió a resolver la ecuación de equilibrio sólido-líquido en diversos solventes. La finalidad de estos estimados, era obtener una aproximación de la solubilidad de AF en diversos solventes, se pretende además de que en un futuro puedan ser usados estos datos en sistemas de cristalización a nivel industrial para la purificación del ácido ferúlico. En primera instancia, se estudió el sistema de ácido ferúlico en agua, para el cual se cuentan con algunos datos reportados en la literatura (Lee, Volm, & Rosazza, 1998) (Mota, Queimada, Pinho, & Macedo, 2008). La ecuación empleada para la estimación es recursiva, predictiva y requiere un método numérico para ser resuelta. La ecuación que permite hacer el ajuste teórico es la siguiente:

$$x_2 = \left(\frac{1}{\gamma_2(x_2, T)} \right) \left(\frac{\Delta h_{fusTt}}{RTt} \left(\frac{Tt}{T} - 1 \right) \right)$$

El valor de la temperatura del punto triple se aproximó con el valor de la temperatura de fusión y la entalpía de fusión en el punto triple, se aproximó con la entalpía de fusión en condiciones estándar. Como se observa para el cálculo del coeficiente de actividad $\gamma_2(x_2, T)$ se requiere un valor de composición inicial como estimado inicial y la temperatura del sistema; por lo tanto, se debe resolver una ecuación no lineal de manera numérica, hasta que ambos lados de la ecuación sean iguales. Los datos para cada una de las curvas de solubilidad son los siguientes:

Tabla 5. Datos empleados para la determinación de la solubilidad de ácido ferúlico en agua.

	$\Delta H_{fusión}(\text{kJ/mol})$	$T_{fusión}(\text{K})$
Teórico (Mota, Queimada, Pinho, & Macedo, 2008)	31900	445.32
Teórico tésis	33264	445.32

En donde el resultado final de la composición es obtenido por un método numérico que minimiza el error entre la estimación y el nuevo valor de composición. En función de la observación que los datos teóricos se ajustan a los datos reportados para agua, se procedió de manera adicional, con la finalidad de observar

el comportamiento de la solubilidad de AF, en otros disolventes, a pesar de no contar con datos experimentales reportados en la literatura.

De los datos obtenidos, se observa que el AF es soluble tanto en diclorometano, acetato de etilo y etanol. En cuestión de gramo por litro, el ácido ferúlico es más soluble en diclorometano, que en etanol debido a la densidad del diclorometano; sin embargo, en porcentaje masa-masa, el AF es más soluble en etanol.

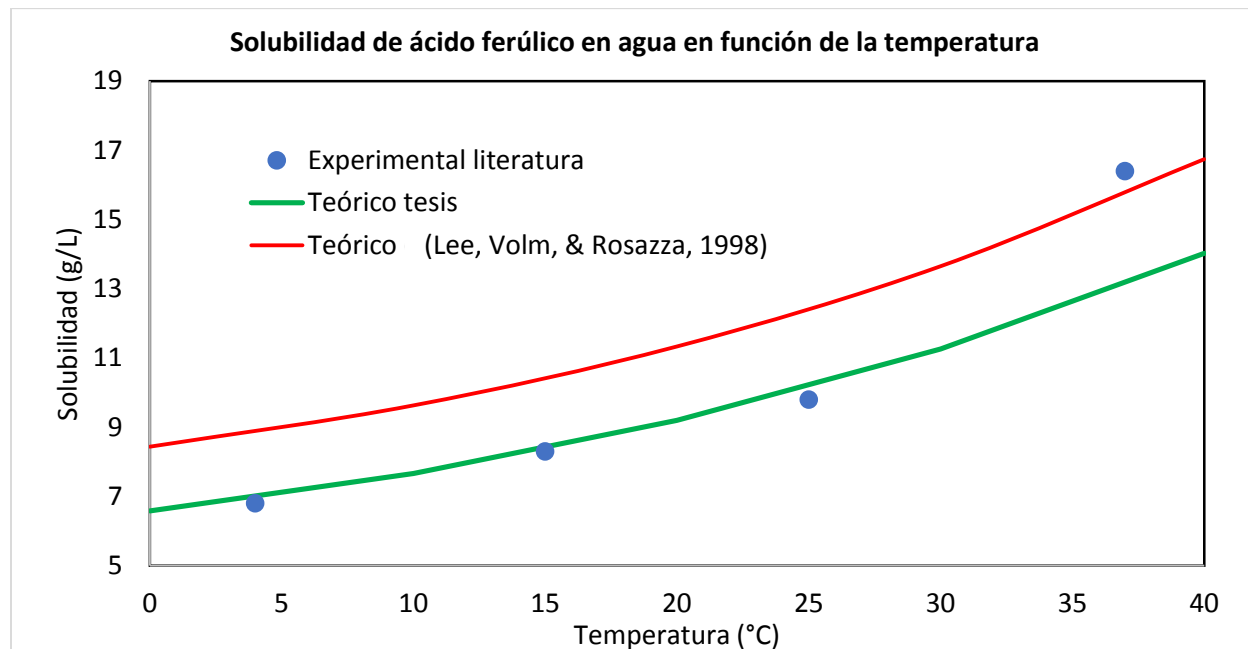


Figura 29. Datos de solubilidad de ácido ferúlico en agua. Los datos experimentales se obtuvieron a partir de la literatura (Lee, Volm, & Rosazza, 1998). Datos teóricos obtenidos a partir del modelo UNIFAC.

Los datos teóricos de solubilidad obtenidos son significativos, ya que permiten inferir que el AF es soluble en diclorometano y acetato de etilo. Los disolventes anteriores no son miscibles con agua y por ende se puede proponer que una extracción líquido-líquido con acetato de etilo o diclorometano es factible. Además de que una extracción con tratamiento etanol-agua de fuentes de ácido ferúlico permitiría obtener una mayor cantidad de ácido ferúlico, debido a un aumento en la solubilidad por efecto del etanol.

Es importante mencionar que no existe un estudio en la literatura que tome en cuenta al diclorometano como disolvente. Por lo tanto, en esta tesis se cuenta con datos teóricos no reportados de solubilidad en diclorometano de ácido ferúlico y que demuestran su potencial uso para tecnologías de obtención de ácido ferúlico. En el caso del acetato de etilo y etanol, es conocido y empleado su uso como solvente para la extracción y análisis HPLC del ácido ferúlico. Por lo tanto, se tiene concordancia con resultados reportados anteriormente.

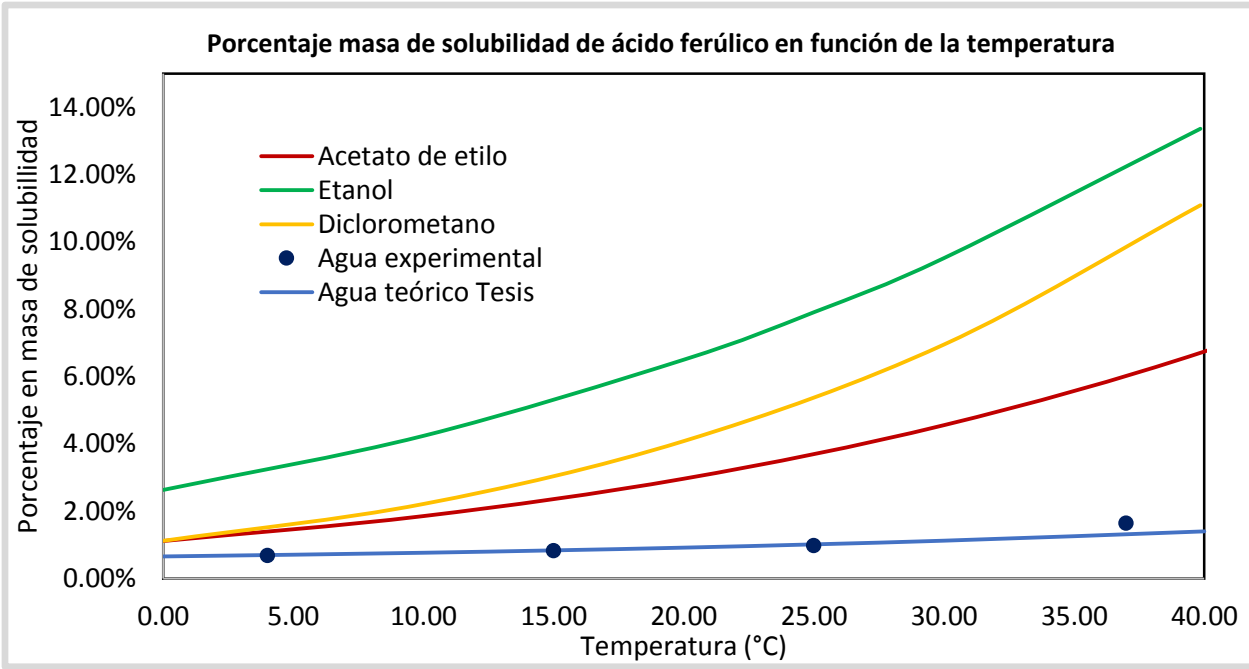
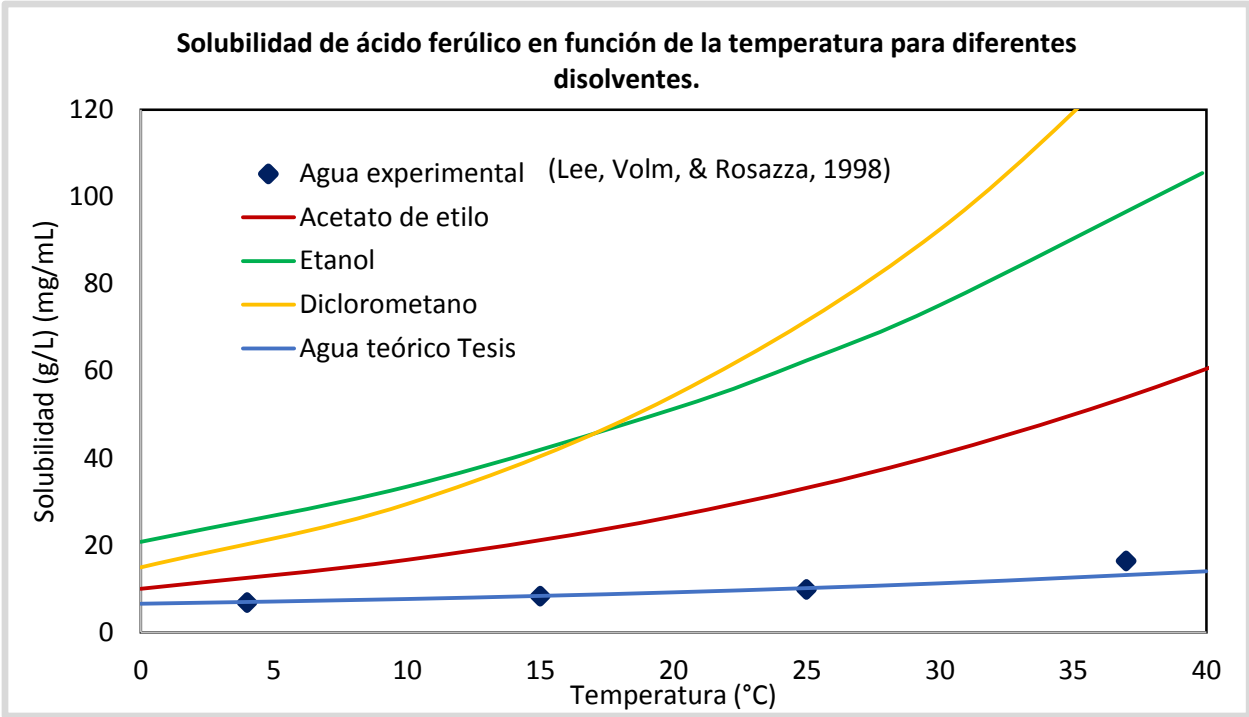
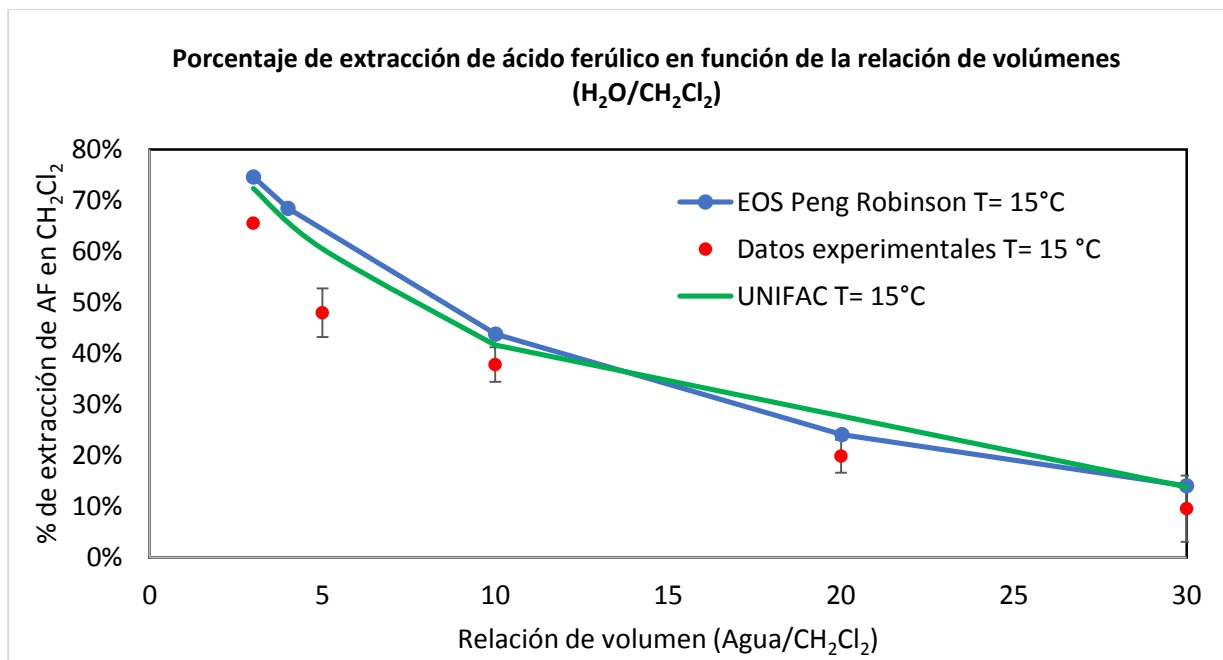


Figura 30. Solubilidad de ácido ferúlico en función de la temperatura para diferentes disolventes.

6.1.2. Datos de equilibrio líquido-líquido de ácido ferúlico

Las ecuaciones teóricas empleadas en el cálculo de porcentaje de extracción líquido-líquido y de diagramas ternarios son de carácter predictivo; por lo tanto, solamente se requiere la fórmula del compuesto y los disolventes en los cuales se requiere realizar el estudio, para obtener valores teóricos que nos permitan describir tendencias. Los valores teóricos que se obtuvieron en este caso fueron comparados de manera gráfica con resultados experimentales, con la finalidad de cotejarlos. Hemos de mencionar que la importancia de los valores de extracción, tanto teóricos como experimentales, se basa en el posterior análisis y diseño de procesos de extracción a nivel industrial.

Una de las metodologías propuestas para la obtención de ácido ferúlico es la extracción de una disolución acuosa con un equilibrio líquido-líquido, para ello se realizaron los experimentos correspondientes de extracción con acetato de etilo y con diclorometano. La correlación con datos teóricos se realizó con la ecuación de Peng Robinson (EOS ecuación cúbica de estado) y el procedimiento del método UNIFAC basado en modelos de coeficientes de actividad. A continuación se muestran las gráficas de porcentaje de extracción obtenidas en cada caso y el ajuste con una ecuación de estado (EOS-PR) y una ecuación de coeficientes de actividad (UNIFAC).



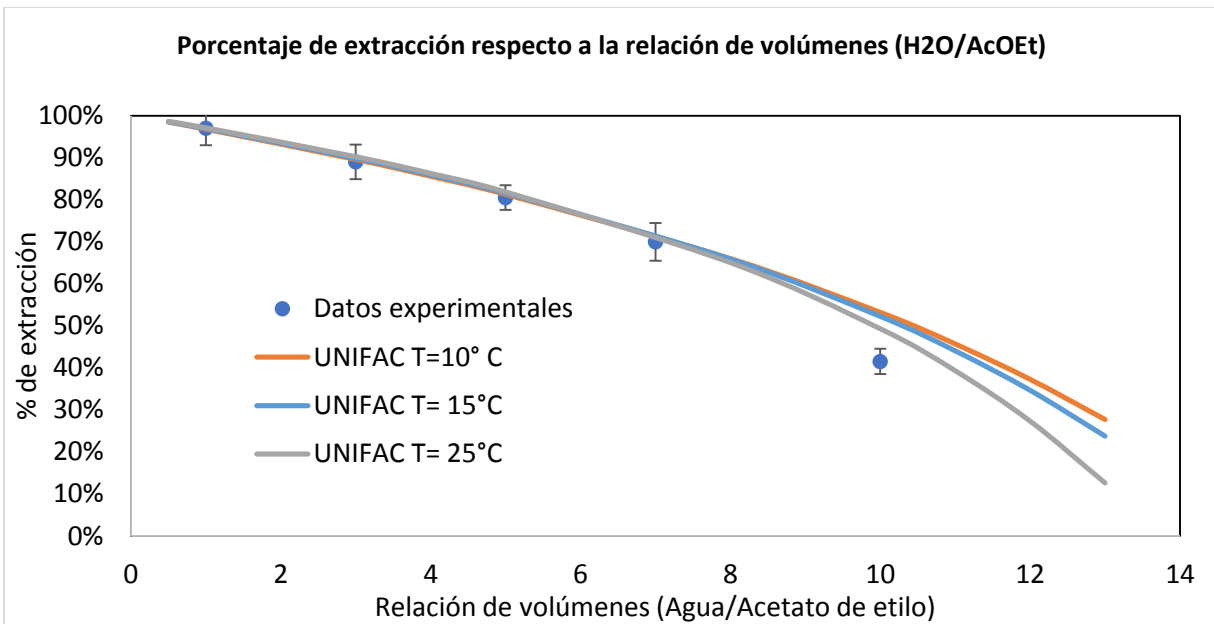


Figura 31. Datos de extracción líquido-líquido usando un sistema Agua/CH₂Cl₂ y Agua/Acetato de etilo.

Se observa que en cuestiones de extracción, el ajuste de la curva con acetato de etilo tiene una forma concava y en el caso del diclorometano la curva tiene una forma convexa. De manera adicional, se observa que el acetato de etilo extrae con mayor facilidad el ácido ferúlico; sin embargo, se observa que el diclorometano es también un disolvente que puede extraer el ácido ferúlico, lo cual abre la posibilidad de realizar un análisis de la extracción de ácido ferúlico con diclorometano, el cual no se ha reportado anteriormente en la literatura.

Los datos pueden ser estimados usando ecuaciones de estado o ecuaciones de actividad, lo cual permitirá emplear un simulador de proceso para realizar un análisis si se desea, del proceso de extracción, esto tiene importancia para la simulación de procesos y el diseño de diagramas de flujo de proceso. En el caso de las ecuaciones de estado se emplearon los valores de propiedades críticas, estimadas en el apéndice 7.6, con lo cual se puede inferir que los resultados de las estimaciones son adecuados para el uso de ecuaciones cúbicas de estado y se espera que estimaciones para análogos fenólicos tengan el mismo potencial de uso. Por lo tanto, se espera que tengan una validez similar resultados teóricos para otros hidroxicinámicos (cumárico, sinápico, caféico, cinámico) al pertenecer a una misma familia fenólica.

Una vez que se obtuvieron los valores de manera experimental de porcentaje de extracción en función de la relación de volúmenes, se procedió a realizar los diagramas ternarios para los dos sistemas de manera teórica con el modelo UNIFAC, bajo la justificación de que los valores teóricos se ajustaban de manera adecuada a los valores experimentales. Los diagramas ternarios, nos hablan del comportamiento de un sistema de tres componentes y nos permiten predecir la región de composición en la cual nuestro sistema tendrá dos fases, siendo predictiva la existencia de las dos fases y nos habla también de la distribución de cada uno de los componentes en cada una de las fases por medio de las líneas de unión.

El método para obtener los diagramas, fue completamente teórico y se basó en la igualdad de potenciales químicos en cada una de las fases y la conservación de la materia.

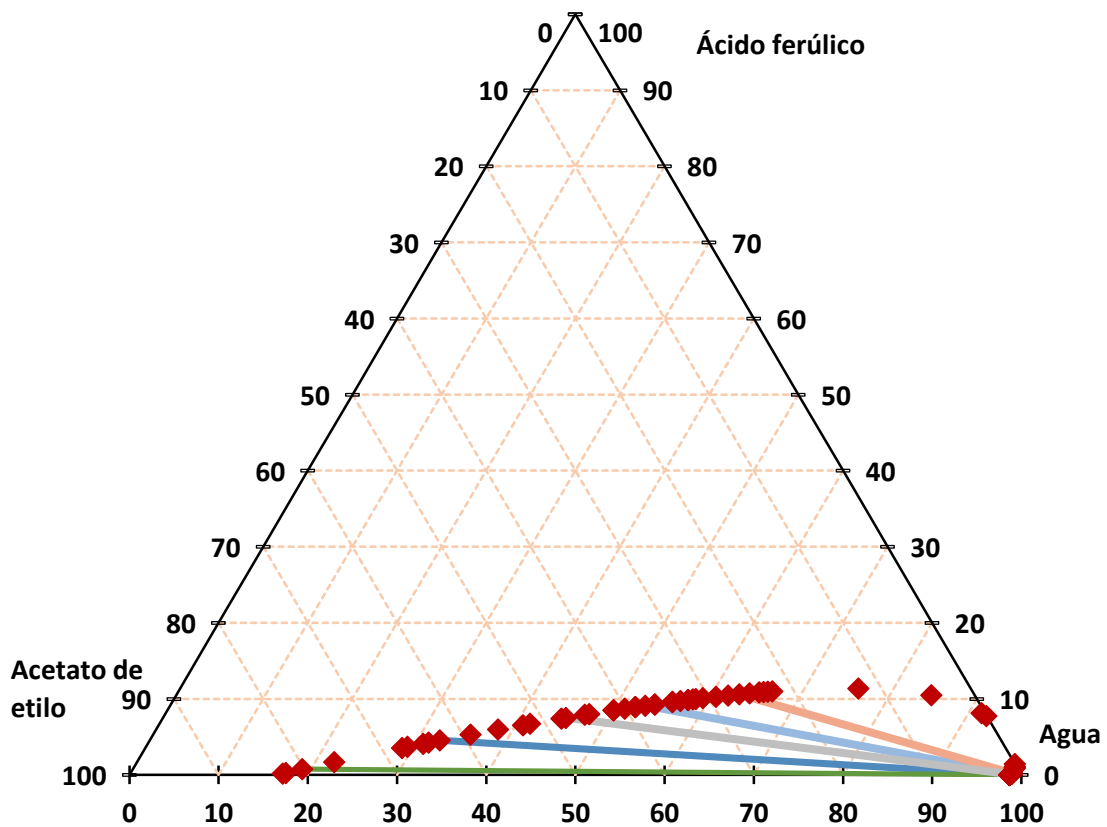
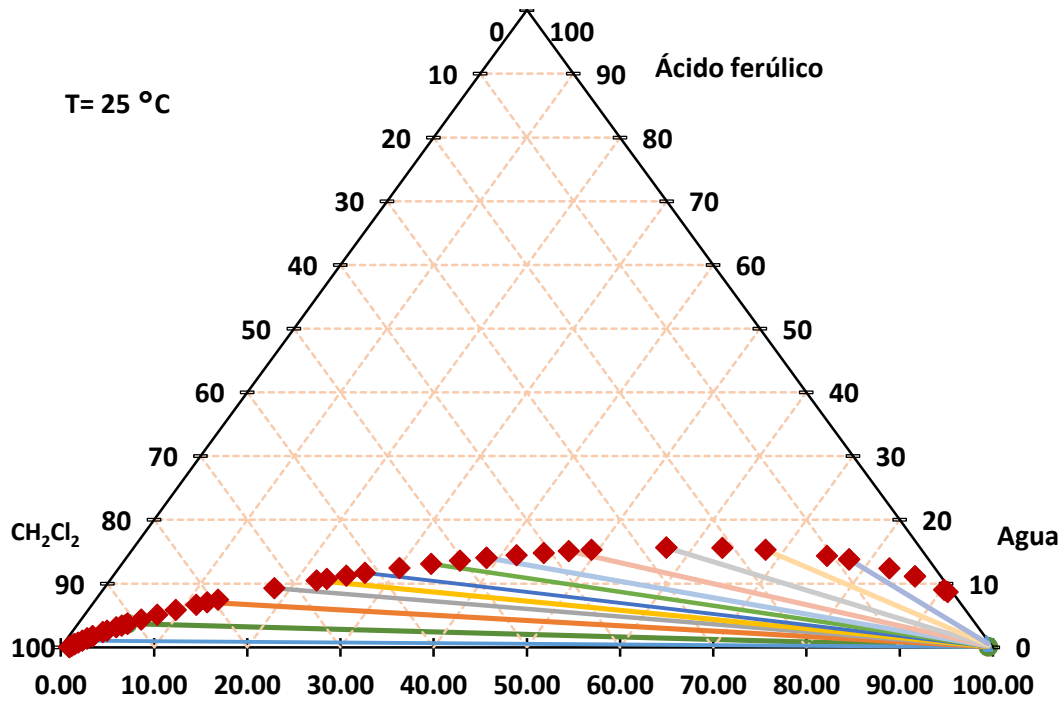


Figura 32. Diagrama triangular de extracción líquido-líquido para los sistemas (agua-diclorometano-ácido ferúlico) y (agua-acetato de etilo-ácido ferúlico).

A partir de los diagramas triangulares anteriores, se observa la existencia de una segunda fase, para una mayor área en el diagrama en el caso de diclorometano-agua que a comparación del área de acetato de etilo-agua; indicando que existe un mayor intervalo de concentraciones en la cual el sistema agua-diclorometano forma dos fases, siendo benéfico en el sentido de que esto permitirá una menor pérdida de diclorometano en la fase acuosa. Por lo tanto, a pesar de que el acetato de etilo extrae una mayor cantidad de ácido ferúlico para una misma relación de volumen, se espera que exista una mayor pérdida del acetato de etilo en la fase acuosa, a comparación de un sistema ternario con diclorometano.

Finalmente, si se desea implementar o analizar un proceso a nivel industrial de extracción, se deben contar con los datos obtenidos de porcentaje de extracción, los cuales consideran el equilibrio fisicoquímico entre las fases. Estos permitirán saber la limitante termodinámica de extracción y bajo estos criterios realizar el diseño de procesos.

6.1.3. Diseño factorial para la extracción de ácido ferúlico por hidrólisis del pericarpio del maíz.

Se decidió estudiar la extracción de ácido ferúlico del pericarpio de maíz, se observó a partir de publicaciones anteriores (Salleh, y otros, 2011), que los parámetros de importancia en el proceso de extracción eran: concentración de base, temperatura, uso de ultrasonido (US) y mezclas de etanol/disolución de sosa.

El uso de etanol, se empleó observando que el ácido ferúlico es más soluble en etanol que en agua, esto se puede observar a partir de los resultados de solubilidad. Con ello en mente, se propuso estudiar el uso de mezclas de etanol-disolución de sosa para la extracción de ácido ferúlico del pericarpio.

El efecto de la temperatura ya se ha estudiado con anterioridad (Zhao, y otros, 2013) y es por ello que no se consideró en este estudio; sin embargo, se sustituyó el calentamiento del sistema por la aplicación de ultrasonido, lo cual generará el fenómeno de cavitación que se pretende rompa la matriz sólida y permita una mayor extracción en un menor tiempo; por ende, se estudió en primera instancia la extracción con ultrasonido a tiempos cortos. Con ello en mente, se tienen el siguiente conjunto de experimentos.

Tabla 6. Condiciones empleadas para el procedimiento de extracción del diseño factorial.

	Concentración	Relación de disolventes	US	tiempo (hr)
---	0.5	3 sosa 7 etanol	T ambiente	0.5, 1.5, 3
--+	0.5	3 sosa 7 etanol	US	0.25, 0.5, 0.75
-+-	0.5	7 sosa 3 etanol	T ambiente	0.5, 1.5, 3
-++	0.5	7 sosa 3 etanol	US	0.25, 0.5, 0.75
+--	2	3 sosa 7 etanol	T ambiente	0.5, 1.5, 3
+-+	2	3 sosa 7 etanol	US	0.25, 0.5, 0.75
++-	2	7 Sosa y 3 etanol	T ambiente	0.5, 1.5, 3
+++	2	7 sosa y 3 etanol	US	0.25, 0.5, 0.75

A partir de las gráficas de extracción de ácido ferúlico, se observa que el procedimiento con ultrasonido a tiempos cortos presenta un pronunciado efecto en la extracción. A partir de las gráficas, se observa que a

tiempos cortos la extracción con ultrasonido es más eficiente que a temperatura ambiente. Por lo tanto es un factor que puede ser significativo en la obtención de ácido ferúlico.

En el caso de la concentración, se puede apreciar para ambos casos una marcada diferencia al emplear una mayor cantidad de sosa en la disolución básica, la tendencia implica que si la concentración de sosa aumenta, la cantidad de ferúlico extraído aumentará. Gráficamente, parece ser que no existe diferencia entre el uso de poca cantidad de etanol y un sistema con mayor cantidad de etanol. Con la finalidad, de hacer una comparación estadística más cuantitativa y menos cualitativa, se procedió a usar el software Minitab, para el análisis de los factores que tenían importancia.

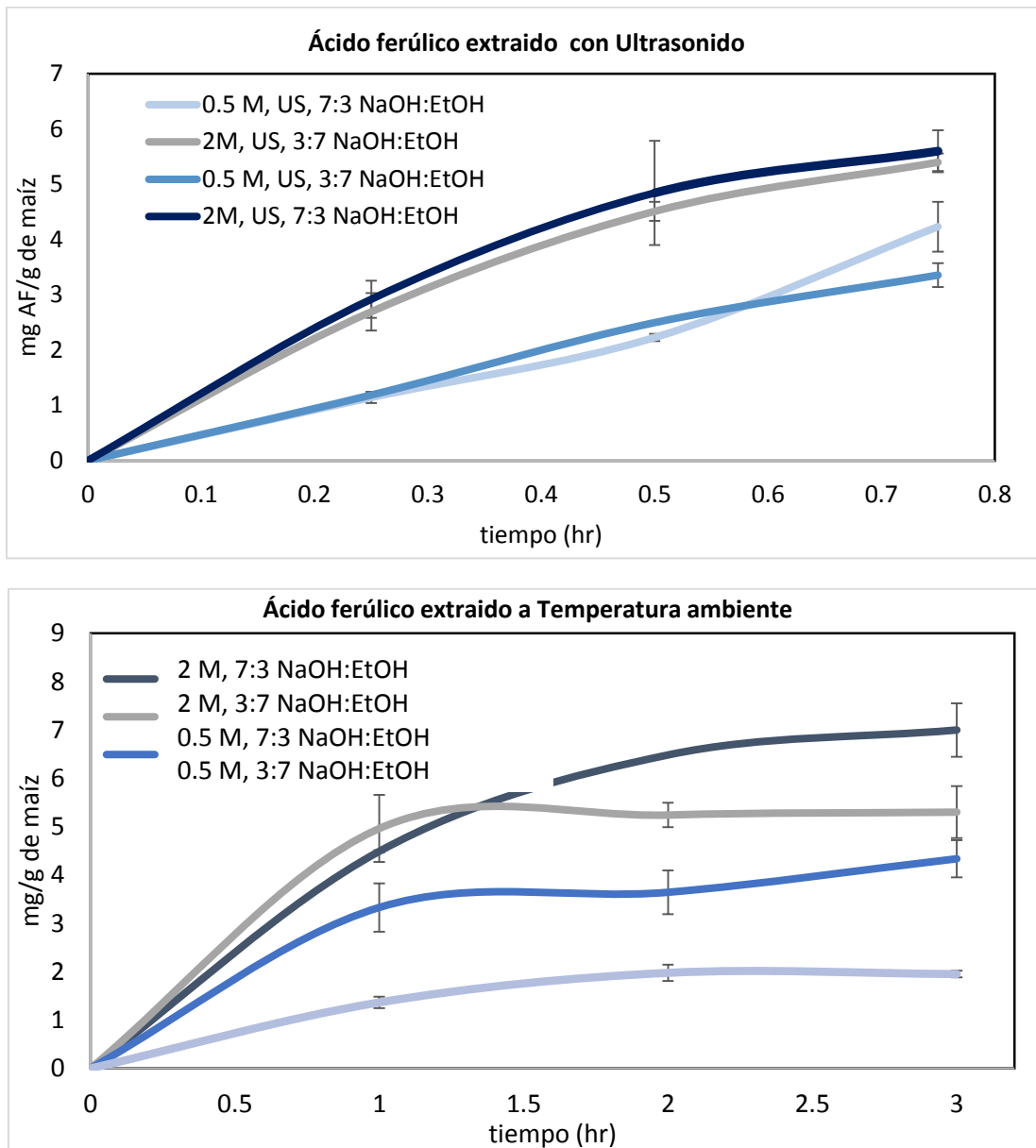


Figura 33. Extracción de ácido ferúlico a partir del pericarpio de maíz, usando diferentes condiciones de concentración de NaOH, relación EtOH/disolución, uso de US y tiempo de hidrólisis.

A continuación se muestran los resultados obtenidos del análisis del diseño factorial, con la comparación entre tres horas con agitación a 200 rpm y con US durante 45 min.

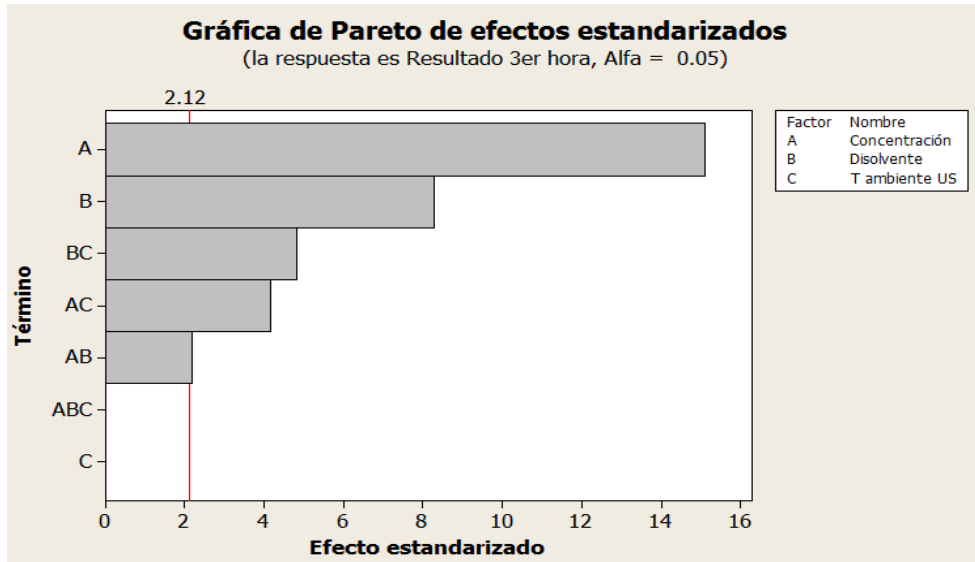


Figura 34. Gráfica de Pareto de la respuesta en función del efecto estandarizado.

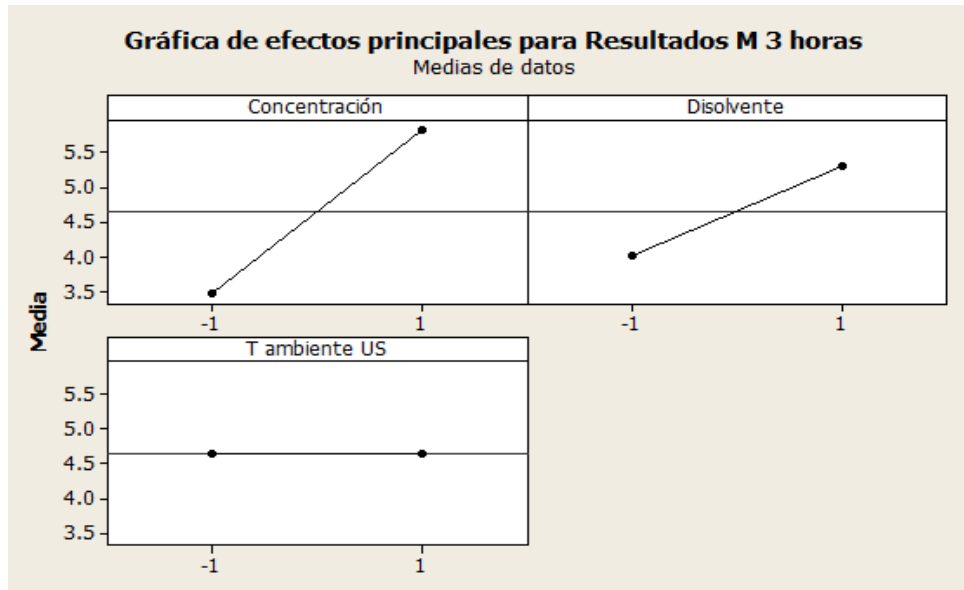


Figura 35. Gráfica de efectos principales en función de cada uno de los factores.

A partir de la gráfica de Pareto, se puede inferir que no existe diferencia significativa entre el uso de ultrasonido durante 45 minutos y la agitación a 200 rpm a temperatura ambiente. Esto último es relevante, ya que se tiene una extracción similar a tiempos cortos con el uso de ultrasonido, a diferencia del uso de tiempos largos de extracción con únicamente agitación. Por lo tanto, el uso de US disminuye el tiempo de extracción.

A partir de la gráfica de efectos de concentración, se confirma que a mayor concentración de sosa, se tendrá mayor cantidad de ácido ferúlico. Finalmente, se observa que si se aumenta la cantidad de relación (disolución de NaOH:EtOH) se tendrá una mayor cantidad de ácido ferúlico extraído; sin embargo, no se puede determinar si el sistema tiene un máximo entre estos dos puntos. Por lo tanto, se podrían realizar una mayor cantidad de puntos experimentales, con la finalidad de observar si existe curvatura en el sistema con respecto a la relación de disolventes.

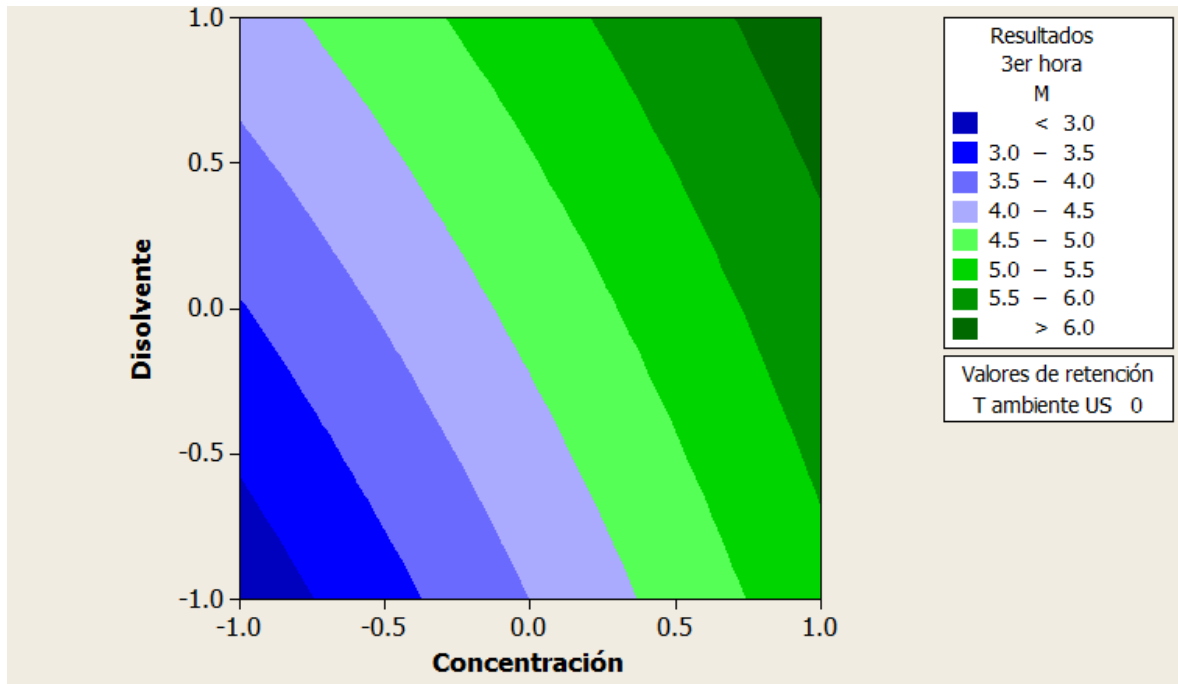


Figura 36. Gráfica de contorno de los resultados en función de la concentración y de la relación del disolvente.

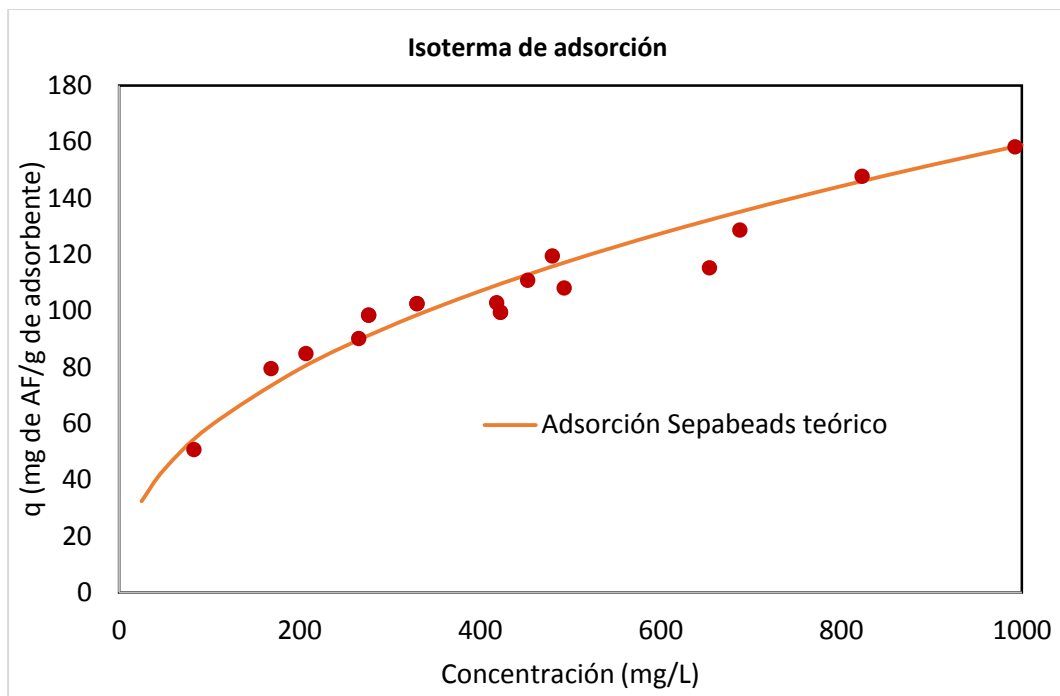
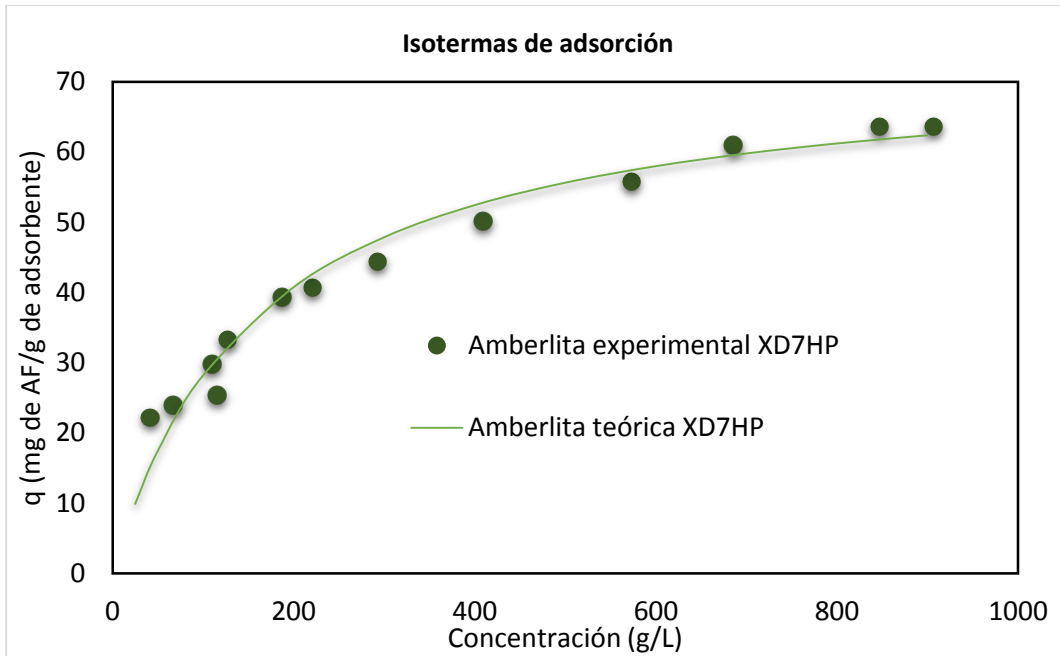
6.1.4. Adsorción

6.1.4.1. Obtención del ácido ferúlico a partir de experimentos de adsorción en lotes.

Los datos de las isothermas, permiten conocer la cantidad de materia que puede adsorber un gramo de adsorbente. Por lo tanto, la capacidad de un adsorbente de retirar una especie química de un medio acuoso, los datos deben ser obtenidos de manera experimental, ya que no existe un método predictivo para su estimación en medios acuosos. Los datos teóricos son del ajuste de ecuaciones usando resultados experimentales; entonces, no son predictivos; sin embargo, permiten tener un mayor entendimiento del proceso de adsorción.

Sabiendo que existe una gran gama de adsorbentes para la obtención de ácido ferúlico, se procedió a probar diferentes soportes para observar su capacidad de adsorción al AF, en un sistema con únicamente AF y agua. Con ello en mente se trabajó con adsorbentes con diferentes propiedades fisicoquímicas y texturales, probando su capacidad de adsorción en diversos rangos de concentración de ácido ferúlico. En

las siguientes figuras, se presenta la capacidad de adsorción en función de la concentración para los diferentes soportes empleados durante los experimentos en un sistema tipo batch. Los datos experimentales se representan con puntos y los teóricos de ajuste con líneas.



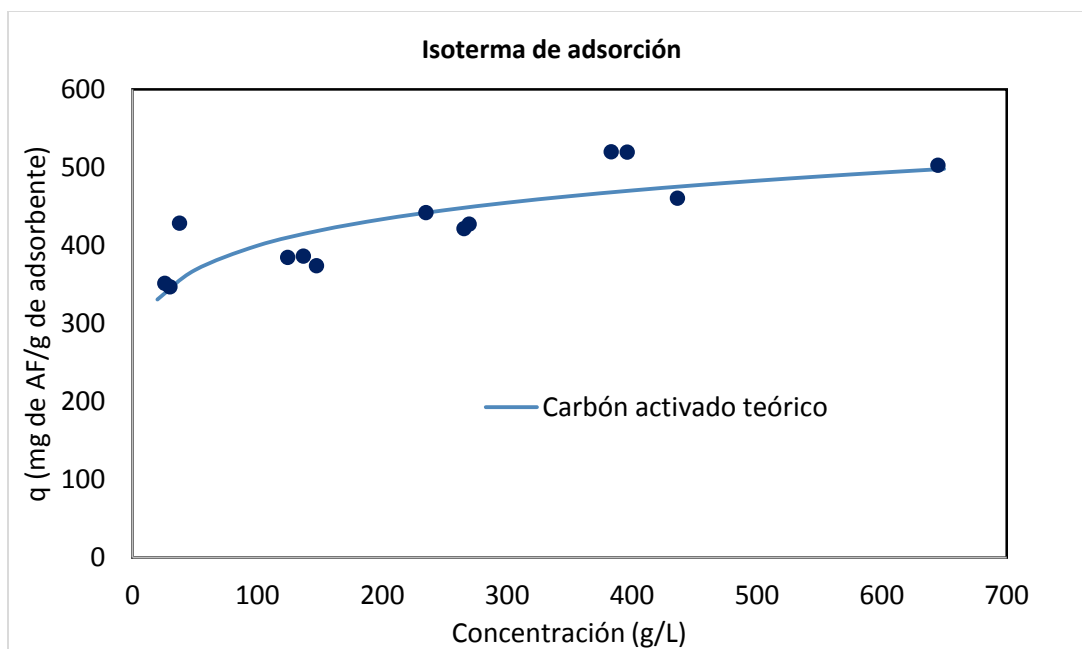


Figura 37. Isoterma de adsorción de los tres adsorbentes empleados.

A partir de las figuras anteriores, se muestra claramente que para todo el rango de concentraciones, la capacidad de adsorción de ácido ferúlico en carbón activado es mayor en comparación en los demás adsorbentes. Sin embargo, el comportamiento se asemeja a una isoterma de adsorción irreversible. Los valores ajustados se obtuvieron al hacer el procedimiento de mínimos cuadrados para el ajuste de las curvas con el modelo de la isoterma de Freudlinch, obteniendo los siguientes valores para las isotermas correspondientes.

$$q = K * C^{1/n} \dots C \left[\frac{mg}{L} \right], q \left[\frac{mg \text{ de AF}}{g \text{ de ads}} \right]$$

Tabla 7. Ecuación de la isoterma de Freudlinch. Área superficial de los diferentes adsorbentes empleados y valores de ajuste de la isoterma de Freudlinch.

Material	Área superficial (m ² /g)	K	n	% error del ajuste
Carbón activado	>1000	232.66	8.506	6.21%
Sepabeads SP825	1000	8.077	2.318	1.02%
Amberlite XADHP 16	300	5.98	2.841	4.01%

El modelado de las curvas con el modelo de Freundlinch tuvo un porcentaje de error del ajuste relativamente bajo (1-6)% para los tres casos; por lo tanto, el ajuste de los datos experimentales con la ecuación teórica de Freudlinch es adecuado. En el caso de las resinas hidrofóbicas, se observa que la capacidad de adsorción del Sepabeads SP825 es mayor que la Amberlite XADHP 16. Lo anterior se podría

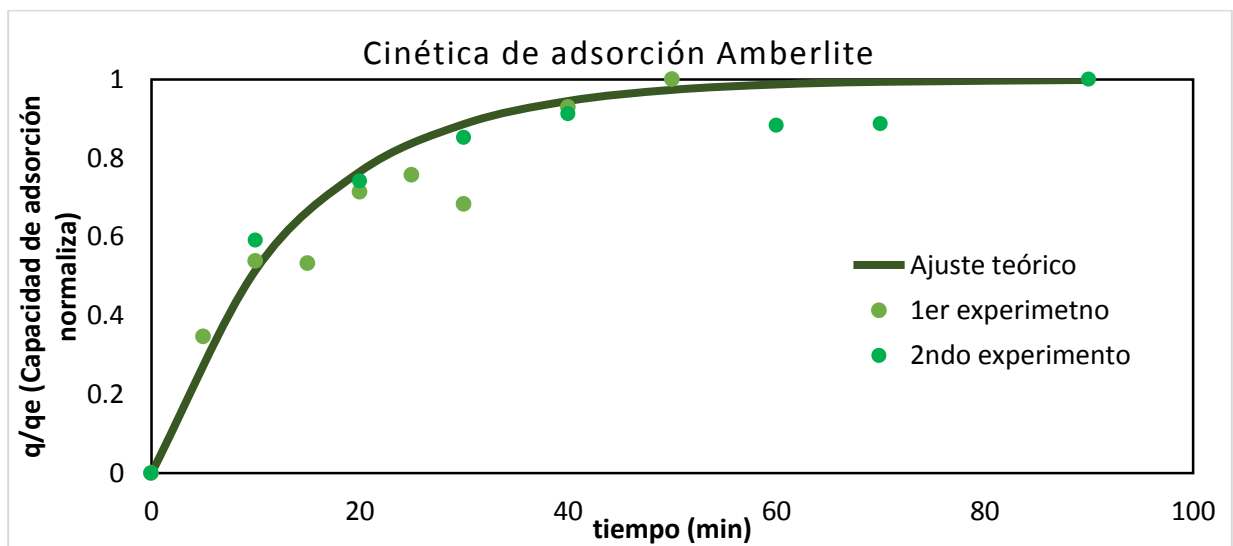
explicar debido al mayor área superficial por gramo de la Sepabeads SP825 y por las propiedades texturales de la resina.

Los valores obtenidos nos permiten inferir que la adsorción con carbón activado tiene una constante de dos orden de magnitud mayor “K”; sin embargo, el proceso con carbón activo es el menos sensible a la concentración al tener un valor de n mayor; lo cual generará que sea más constante en el intervalo de concentraciones de estudio.

En el caso de Amberlite y Sepabeads los valores de “K” son del orden de magnitud entre ellas; aunque, el valor de Sepabeads es mayor, lo cual implica una mayor capacidad de adsorción. En el caso del valor del exponente “n” para Amberlite es mayor, generando que sea menos sensible para todo el intervalo de concentraciones a comparación de Sepabeads.

6.1.4.2. Estudio de la rapidez de adsorción

Una vez observada la capacidad de adsorción de los tres adsorbentes, se procedió a realizar experimentos para evaluar la rapidez de adsorción. El ajuste se puede realizar con diversas ecuaciones que involucran diferentes términos, se optó por ajustar las curvas con el modelo más sencillo que considera un solo parámetro y el dato de equilibrio de la isoterma de adsorción; sin embargo, este modelo permite obtener un análisis de la rapidez de adsorción. Se ilustra a continuación la capacidad de adsorción en función del tiempo. Los datos experimentales se representan con puntos y los datos teóricos del ajuste de datos con líneas. Además se añade una curva de datos teóricos, para observar la tendencia de rapidez en los tres casos, en usa sola gráfica



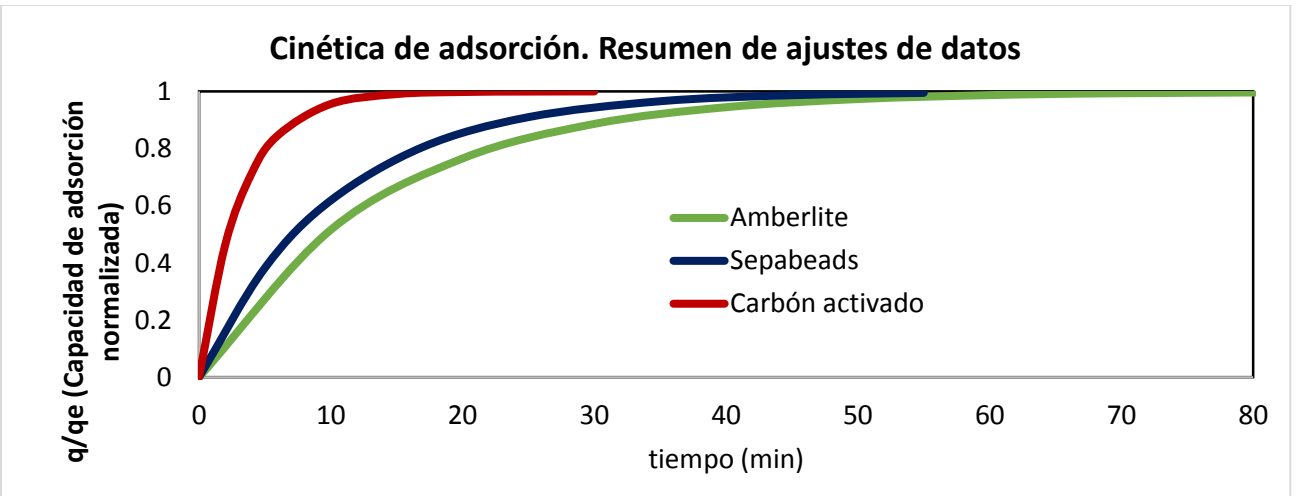
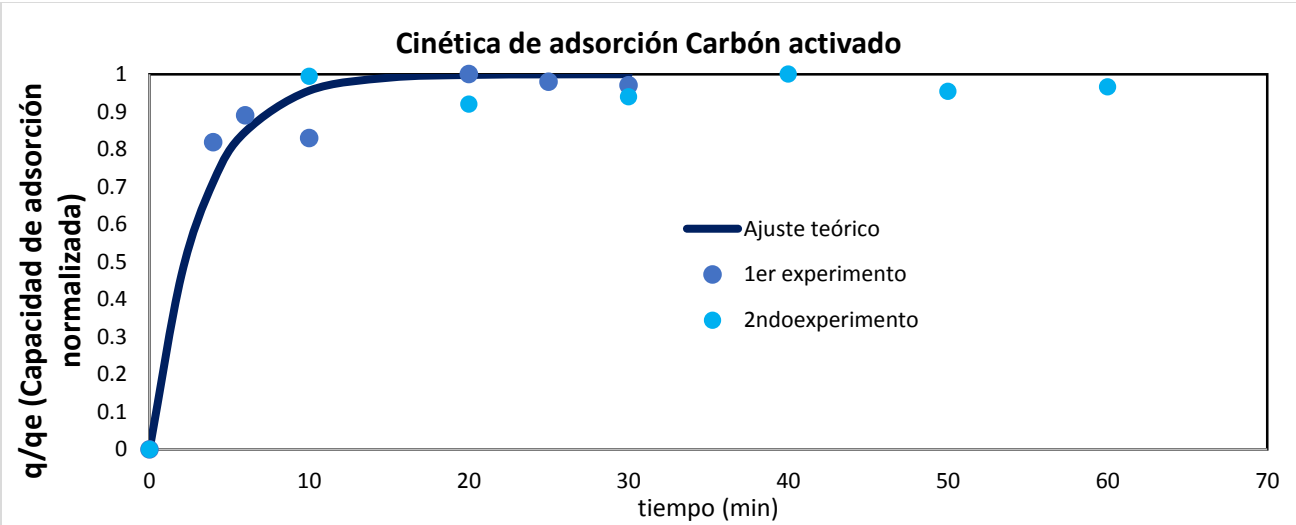
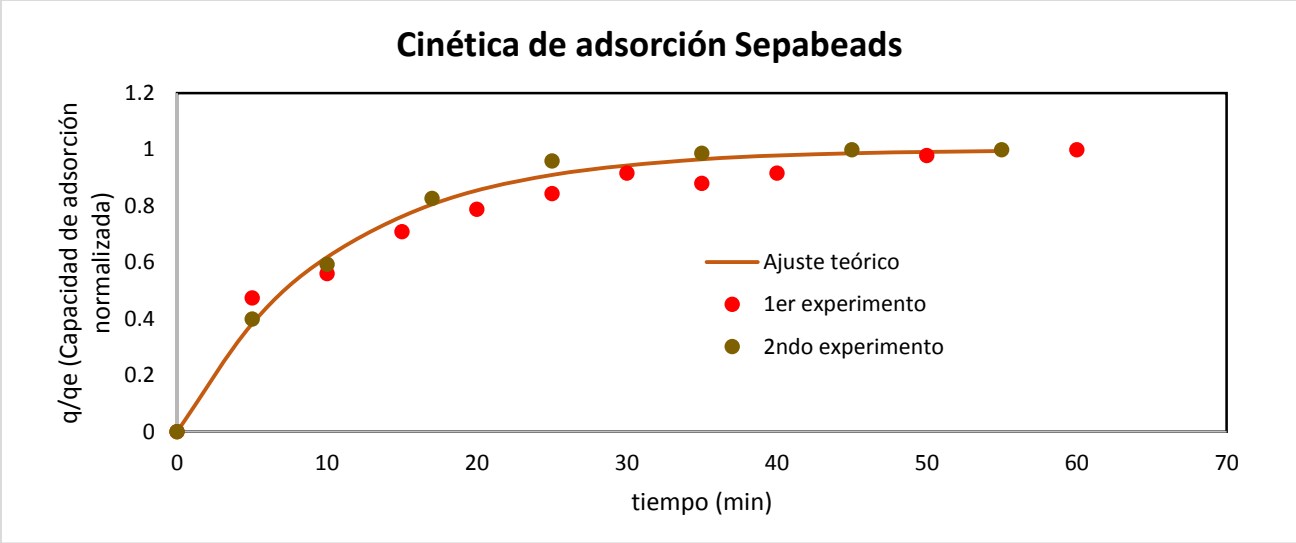


Figura 38. Cinética de adsorción de ácido ferúlico en los diferentes soportes empleados.

En la última gráfica, se resumen las tres curvas de datos teóricos, la finalidad es presentar una forma de comparar el comportamiento cinético de los tres soportes. El ajuste de los datos teóricos a partir de datos experimentales se realizó con la siguiente ecuación diferencial de primer orden:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q - q_e)$$

Cuya solución es:

$$q = q_e(1 - \exp(-k * t)) = q_e(1 - \exp(-t/\tau_c))$$

$$\frac{q}{q_e} = (1 - \exp(-k * t))$$

Este modelo teórico es de dos parámetros, considera por sí mismo la capacidad de adsorción en el equilibrio “ q_e ”; por lo tanto, el término puede ser sustituido por los datos teóricos, obtenidos en la isoterma de adsorción previa.

$$q = q_e(1 - \exp(-k * t)) = q_e(1 - \exp(-t/\tau_c)) = (1 - \exp(-t/\tau_c))$$

$$\frac{q}{KC_e^{\frac{1}{n}}} = (1 - \exp(-k * t))$$

A partir de las curvas de cinética de adsorción, se observa que en el carbón activado, no hay dependencia en la capacidad de adsorción en función del tiempo, lo cual da a entender que la adsorción se lleva a cabo en un intervalo menor a cinco minutos. Por lo tanto, no se puede definir en función de los datos obtenidos un valor de la constante de tiempo para el sistema de carbón activado y se puede retirar el carbón activado del sistema batch en 10 minutos después de ser agregado, ya que se logra el estado estacionario en un tiempo menor a cinco minutos. Más adelante, se mostrará un estimado del valor a partir de experimentos en columna.

En el caso de las resinas hidrofóbicas no iónicas, se observa curvatura en los datos experimentales de capacidad de adsorción en función del tiempo; por lo tanto, existe dependencia de la capacidad de adsorción en función del tiempo. Por ende, se puede asociar con la ecuación de un parámetro lineal el valor de la constante cinética.

Tabla 8. Parámetros de la ecuación de pseudo-primer orden para el proceso de adsorción. El valor de “ q_e ” se obtiene a partir de la isoterma de adsorción.

Adsorbente	k (min ⁻¹)	τ_c (min)
Carbón activado	0.312	3.197
Sepabeads SP825	0.0964	10.37
Amberlite XADHP 16	0.0725	13.79

Se observa que la constante “k” es mayor en el caso de Sepabeads SP825 que para Amberlite; por lo tanto, el inverso denominado constante de respuesta del sistema “ τ_c ” es menor; indicando que la adsorción para Sepabeads SP825 es más rápida. El significado físico de la constante de tiempo “ τ_c ” indica el tiempo en el cual se logra el 63.2% del valor del equilibrio.

En función de este análisis se puede afirmar que la adsorción en carbón activado llega al equilibrio en menos de 5 minutos y que la adsorción con Sepabeads es más rápida que para Amberlite; sin embargo, son del orden de magnitud. En función de las gráficas anteriores, y de los valores de las constantes se sugiere dejar el sistema batch durante 40 minutos con agitación para asegurar el equilibrio con las resinas hidrofóbicas Amberlite y Sepabeads SP825. Además se puede concluir que el carbón activado es el mejor adsorbente en cuanto a capacidad de adsorción y rapidez de adsorción.

6.1.4.3. Estimaciones batch-Análisis de la curva de operación basado en la curva de equilibrio.

Durante el proceso de adsorción en el sistema batch se debe cumplir con el balance de materia y con la limitación del equilibrio en la adsorción, se puede emplear la curva de equilibrio para poder predecir la cantidad de sólido que se requiere en el sistema para adsorber el AF, en un volumen dado de sistema “V” sabiendo su concentración inicial “Co” y el porcentaje de acercamiento al equilibrio, para poder escalar el sistema. La ecuación empleada en este caso corresponde al siguiente balance de materia y a la condición de equilibrio:

$$(C - C_e)V = (q_e - q)S$$

$$(C_2 - C_1)V = (q_2 - q_1)S$$

$$q_e = KC_e^{1/n}$$

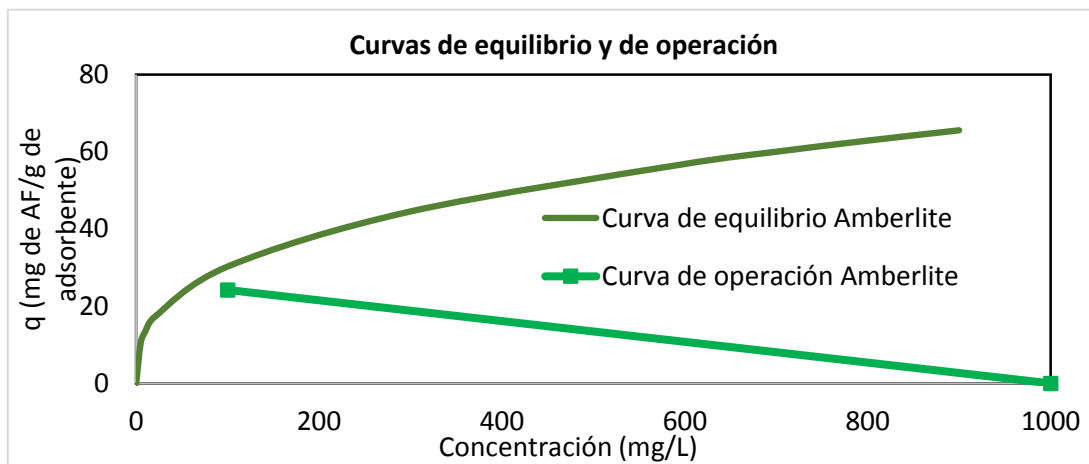
Con ello en mente, se procedió a realizar simulaciones en Excel que empleara la información del equilibrio y el balance de materia para ejecutar el programa “Solver” para resolver el conjunto de ecuaciones.

Se simuló un problema a escala piloto, se optó por tomar un volumen de 1000 L con una concentración de 1 g/L de ácido ferúlico, un porcentaje de extracción del 90% y un acercamiento al equilibrio del 80% para contabilizar las posibles interferencias y ruido que pueda existir en un sistema real. Se muestra a continuación los resultados obtenidos de cantidad de sólido, la capacidad de adsorción en cada caso en el punto de operación, junto con la curva de operación y de equilibrio en cada caso, adsorbiendo 900 g de ácido ferúlico en la simulación.

Tabla 9. Simulación con los datos teórico-experimentales de la cantidad de adsorbente requerido para cada curva de operación en modo batch con 1000 L de volumen, concentración inicial de 1 g/L, 90% de extracción y un acercamiento al equilibrio del 80%.

Material adsorbente	Cantidad de adsorbente (kg)	Capacidad de adsorción (mg AF/g adsorbente)
Carbón activado	2.81	319.86
Sepabeads SP825	19.10	47.11
Amberlite XADHP 16	37.2	24.19

A partir de los resultados de simulación, se sabe que el sistema con menor cantidad de adsorbente para cumplir con los requerimientos estipulados es el carbón activado, posteriormente el adsorbente Sepabeads y finalmente Amberlite. Lo anterior se puede entender en función de que la limitante a la curva de operación lo impone la curva de equilibrio. Cada gramo de carbón activado adsorberá más cantidad de ácido ferúlico que las otras resinas y es superior a los demás adsorbentes en un orden de magnitud, con lo cual se observa que la cantidad de sólido requerido, se disminuye de esta manera. Este procedimiento de estimación de cantidad de sólido requerido para una adsorción en batch puede ser empleado para cualquier compuesto químico, conociendo la isoterma de adsorción.



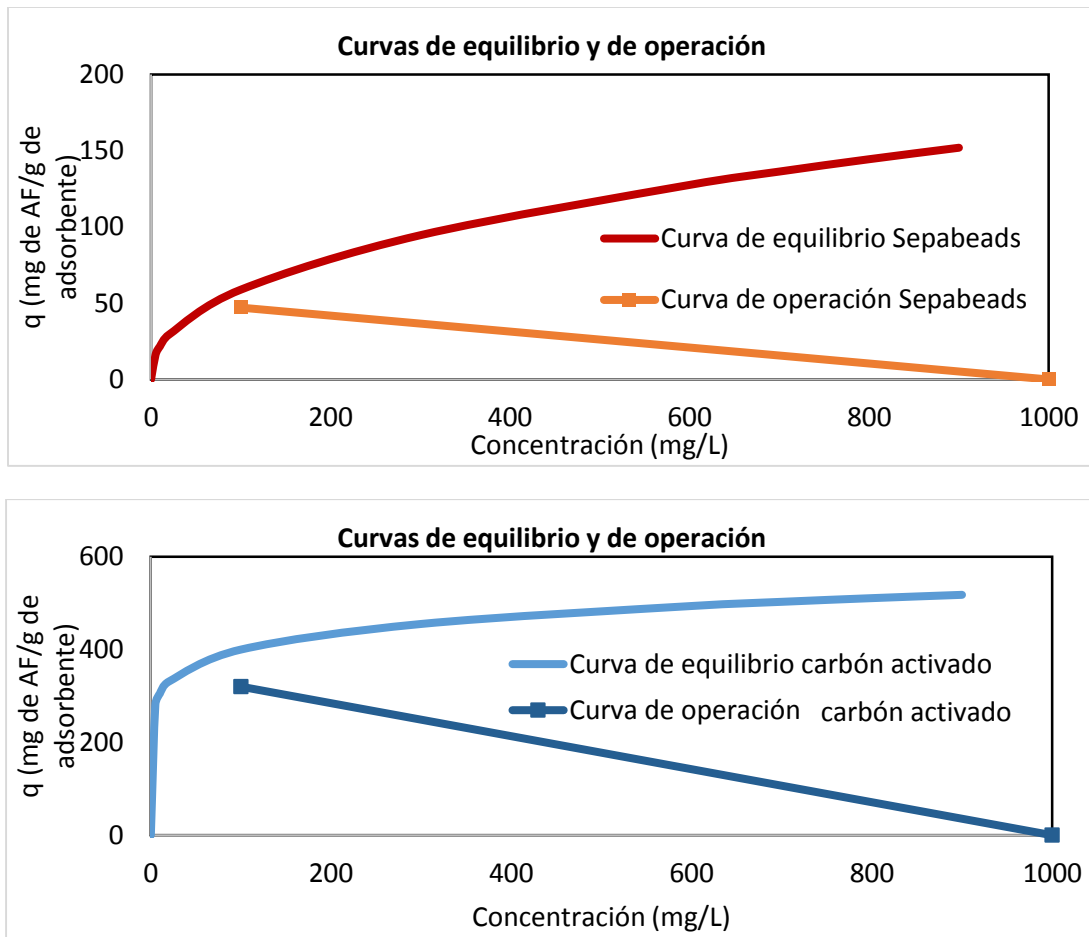


Figura 39. Simulación de las curvas de equilibrio y de operación para el proceso de adsorción de ácido ferúlico en los diferentes adsorbentes empleados.

Estas curvas nos marcan directamente la operación de adsorción en lotes por medio de la curva de operación, como observamos, las curvas de operación son líneas rectas que unen el punto inicial con el punto final del proceso. El punto inicial corresponde a la concentración de 1000 mg/L en la disolución y el punto final corresponde al punto de 100 mg/L en la disolución. Lo cual implica una disminución en la concentración de AF en la disolución; por ende, un aumento de AF adsorbido en cada uno de los sólidos. Las curvas de operación se encuentran delimitadas por la isoterma de adsorción; por lo tanto, las curvas de operación, no pueden sobrepasar el valor de capacidad de adsorción a una concentración dada, en la curva de equilibrio.

6.1.4.4. Obtención del ácido ferúlico a partir de experimentos en columna con carbón activado y resinas hidrofóbicas no iónicas.

Con la finalidad de optimizar de manera adicional la adsorción de ácido ferúlico, se optó por realizar y estudiar procesos en columna, para ello se montaron columnas con cantidad conocida de carbón activado y Sepabeads. Se optó por usar solamente la resina Sepabeads, en función de la observación que la resina Sepabeads ofrecía una mejor respuesta en la capacidad de adsorción en todos los intervalos de

concentración a diferencia de la Amberlite, siendo ambas resinas de la familia de los adsorbentes hidrofóbicos no iónicos.

Se estudió el sistema en continuo, ya que de esta manera se estarían realizando en lugar de cuatro operaciones (adsorción-filtración-desorción-filtración) dos operaciones unitarias (adsorción-desorción) ya que la filtración se realizaría en el mismo momento de la adsorción-desorción, durante el flujo continuo del disolvente. Con esto en mente se presentan a continuación los resultados experimentales, en función de que se tenían una gran cantidad de datos experimentales y teóricos se representaron con puntos; sin embargo, se hace la anotación correspondiente en cada caso. Para el ajuste, se tienen ecuaciones teóricas de ajuste; por lo tanto, se ajustaron parámetros a los datos experimentales.

En primera instancia se estudió un sistema en continuo de 0.5 g de carbón activado soportado en una columna de vidrio para cromatografía, de dos centímetros de diámetro. Los resultados de concentración en función del volumen que fluyó por la columna se presentan a continuación, junto con el ajuste de una ecuación teórica.

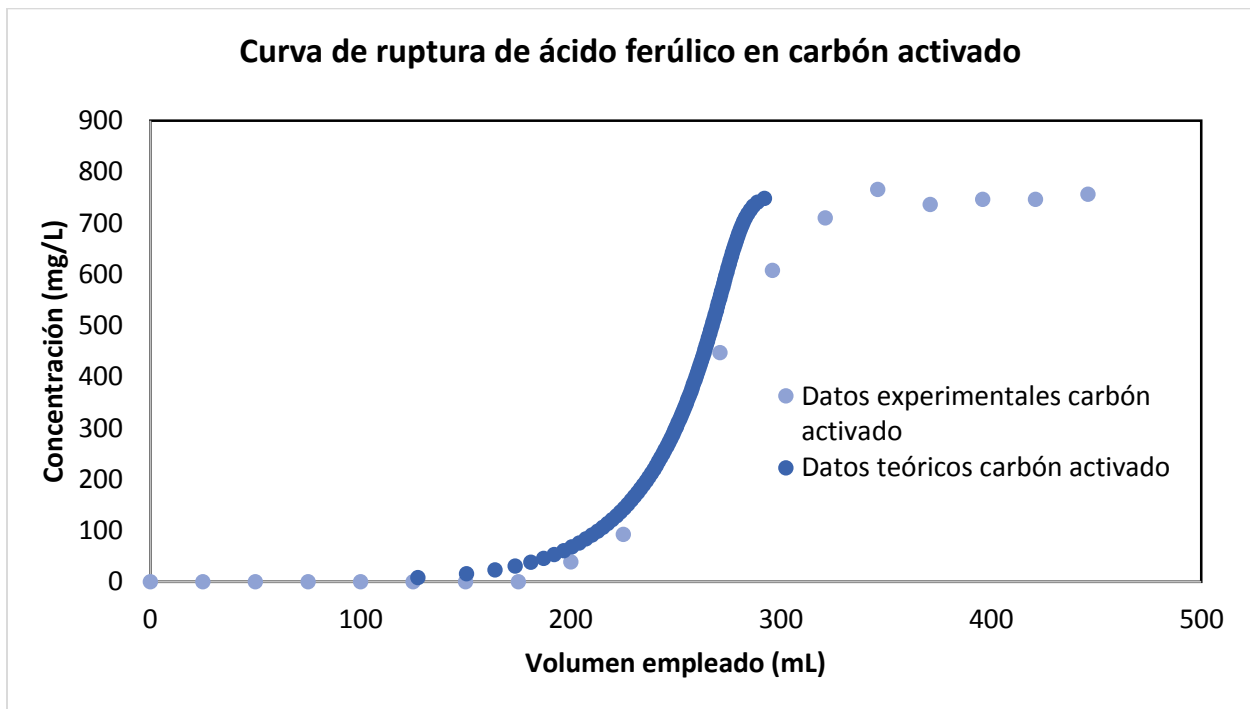


Figura 40. Curva de rompimiento de ácido ferúlico en 0.5 g de carbón activado soportado en una columna, flujo 3.6 mL/min. Curva teórica con $Da=0.03$.

A la figura 40 se le denomina de ruptura, debido a que el soporte se comienza a saturar hasta que no puede almacenar una mayor cantidad de adsorbente, en este punto se tiene la ruptura, se observa que la concentración del volumen tratado aumenta, debido a que el soporte está saturándose cada vez más, limitando la fuerza impulsora de transferencia de masa.

El ajuste de la curva se realizó empleando la siguiente ecuación diferencial adimensional:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \tau} + \frac{\partial \Phi}{\partial V} = Da \left((\Phi_{AF} - \Phi_{AF(eq)}) \right)$$

El primer término del lado izquierdo de la ecuación corresponde a la variación de la concentración adimensional debido a la variable temporal, el segundo término corresponde a la variable espacial, que considera las diferencias en cada uno de los puntos de la altura de la columna. Finalmente el lado derecho de la igualdad, nos habla de la fuerza impulsora que da origen a los cambios en la concentración del sistema, en este caso la fuerza impulsora se asumió con un modelo lineal entre la diferencia de la concentración en un punto y la concentración en el equilibrio en el mismo punto con el adsorbente. A continuación se vuelve a definir cada una de las variables:

$$\Phi = \frac{C}{C_0} \dots (\text{variable adimensional de concentración})$$

$$\Phi_{eq} = \frac{C_{eq}}{C_0} \dots (\text{variable adimensional de concentración en el equilibrio})$$

$$\tau = \frac{t * v}{L} = \frac{t * Q}{V} \dots (\text{variable adimensional de tiempo})$$

$$\xi = \frac{\theta * Q}{V} \dots (\text{variable adimensional espacial})$$

Donde: Q= flujo volumétrico

V= volumen de la cama total

C₀= Concentración inicial de la disolución

C_{eq}= Concentración de la disolución en equilibrio con el adsorbente

La cual es una ecuación análoga a una reportada anteriormente (XU, Cai, & Pan, 2013) ; sin embargo, en esta ocasión se obtuvo el número adimensional Damkholer, la resolución de la ecuación diferencial de derivadas parciales, se realizó de manera similar a lo ya publicado, obteniendo:

$$V(\phi, Da) = \frac{1}{Da} \int_{0.3967}^{\phi} \frac{d\phi}{\phi - \phi^{\frac{1}{n}}} + 250$$

$$Da = \frac{k_1 * V_{total}}{Q} = 0.03$$

A partir de los datos obtenidos de Damkholer “Da” del ajuste y de la definición del número adimensional, se puede hacer un estimado de la constante “k” de rapidez de adsorción para el proceso en lotes para el carbón activado, basada en experimentos en continuo. Obteniendo un estimado de 0.312 min⁻¹ y una constante de tiempo $\tau = 3.205 \text{ min}$. Por lo tanto, se ha obtenido un estimado de la constante de tiempo basado en experimentos de columna para la adsorción con carbón activado, el valor numérico de τ indica que el proceso se lleva a cabo en tiempos relativamente cortos.

Del comportamiento de la curva de ruptura se infiere que el sistema en columna en comparación con el batch es más eficiente, debido a que físicamente se tiene un equilibrio con la disolución que pasa con el sistema a altas concentraciones, a diferencia de la operación en batch donde se obtiene un sistema en equilibrio con una disolución a bajas concentraciones; por lo tanto, el sistema en columna aprovecha toda la capacidad de adsorción del sólido, por el tipo de equilibrio establecido.

Se intentó realizar experimentos adicionales usando una mayor cantidad de adsorbente; sin embargo, debido a que el carbón activado que se utilizó estaba en forma pulverizada, este mismo generaba un tapón en la columna, que no permitía que la disolución fluyera. Por lo tanto, se pueden seguir realizando estudios de adsorción en continuo, usando un sistema que tenga el carbón con otros empaques para intentar disminuir la caída de presión y con una bomba que provea al sistema de flujo con una mayor presión al sistema de flujo, controlando más el sistema.

La desorción del AF en carbón activado se estudió en experimentos en columna después de la adsorción, asegurando que la cantidad de adsorbente y AF quedaba en la columna; por lo tanto, no existiría pérdida de materia durante la filtración. Con esto en mente se empleó para la desorción acetato de etilo y etanol.

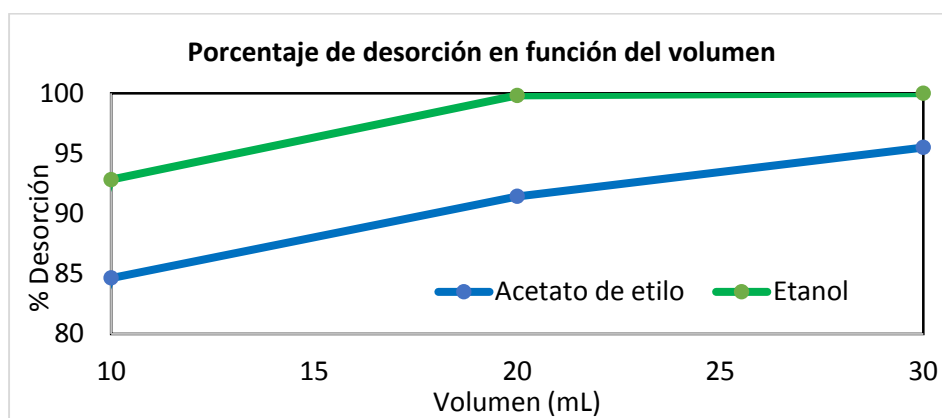


Figura 41. Porcentaje de desorción en función del volumen de cada disolvente a temperatura de ebullición.

Se observa que a partir de los datos presentados de porcentaje de desorción en función del volumen, que la desorción que se llevó a cabo de manera adecuada con más del 90% del material original, empleando 20 mL para ambos casos, siendo una décima parte del volumen de la disolución total usado (200 mL en la curva de ruptura). Por lo tanto, se puede recuperar el AF con ambos disolventes y posteriormente vaporizar el disolvente para obtener el sólido. Con esto se ha reducido la relación de disolventes de 1:3 usada en extracción líquido-líquido a un valor de 1:10 de acetato de etilo, para obtener el 90% del material original.

6.1.4.5. Obtención del ácido ferúlico a partir de experimentos en columna con Sepabeads y estudio de desorción.

De manera análoga se llevaron a cabo experimentos de adsorción para la columna de Sepabeads, en este caso los resultados obtenidos son los siguientes.

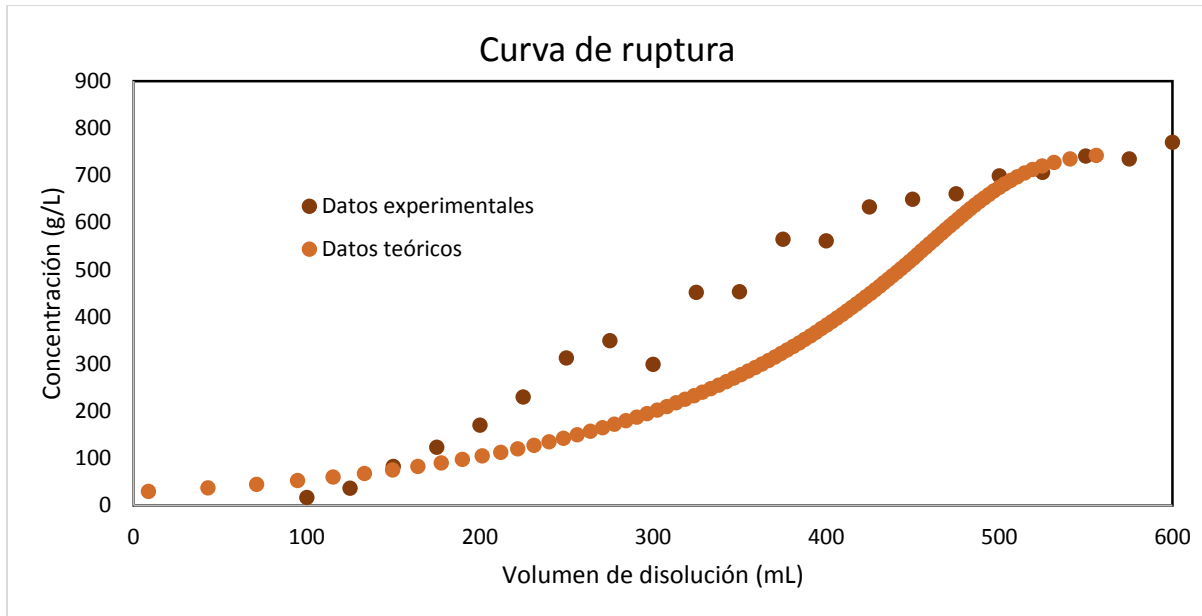


Figura 42. Curva de rompimiento de ácido ferúlico en 0.5 g de Sepabeads soportado en una columna. Curva teórica con $Da=0.0065$. El volumen de disolución es una solución de 800 mg/L de AF.

La curva de rompimiento es más horizontal que a comparación del carbón activado, indicando que es más lento el proceso de adsorción, teniendo concordancia con los experimentos previos en batch. El ajuste de la curva se realizó con la siguiente ecuación:

$$V(\phi, Da) = \frac{1}{Da} \int_{0.9}^{\phi} \frac{d\phi}{\phi - \phi^{\frac{1}{n}}} + 250$$

$$Da = \frac{k_1 * V_{total}}{Q} = 0.0065$$

El Damkohler del ajuste en este caso es menor al caso con carbón activado, para una misma cantidad de adsorbente. Lo cual confirma que la adsorción es más lenta en Sepabeads que en carbón activado, generando que la respuesta del sistema sea más lenta. Se observa que el sistema empieza a aumentar su concentración a partir de 100 mL; por lo tanto, se puede afirmar que 0.5 gramos de Sepabeads han adsorbido 0.09 gramos de ácido ferúlico. En este punto el adsorbente tiene adsorbido aproximadamente 180 miligramos de ácido ferúlico por gramo de adsorbente y por ende se confirma que se está saturando el adsorbente en experimentos en columna.

Adicionalmente, se utilizó una columna aumentando a seis gramos de adsorbente, para probar si se podía seguir escalando el sistema y no ocurría como con el taponamiento con carbón activado, los resultados de concentración en función del volumen que pasó por la columna, se muestran a continuación.

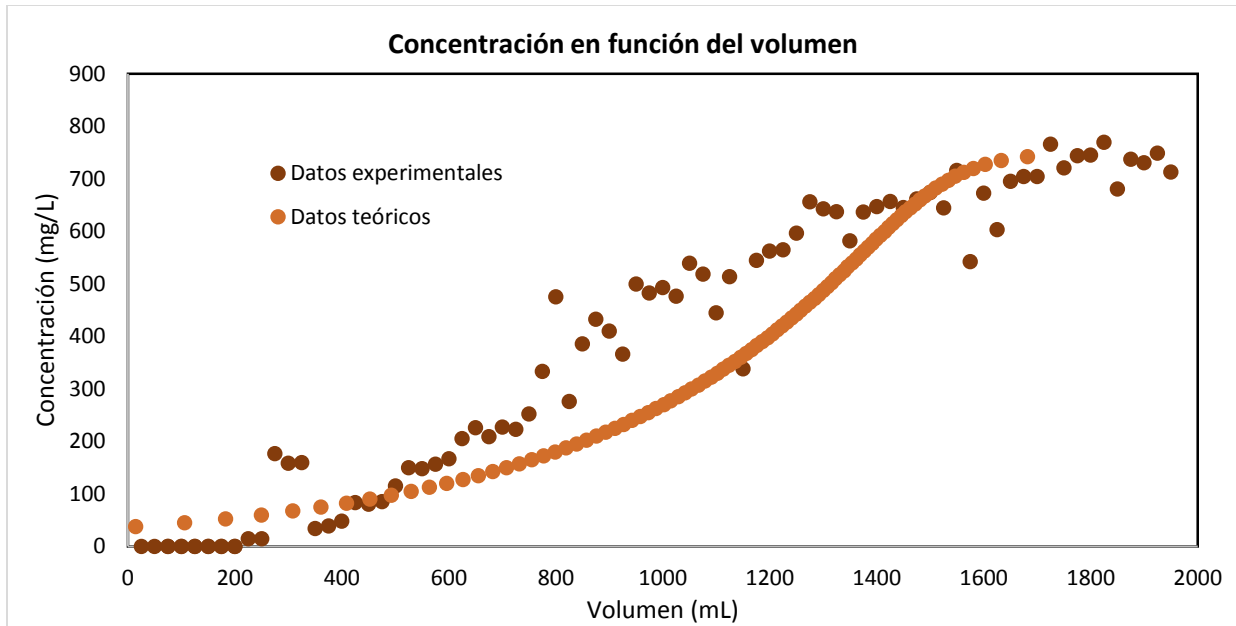


Figura 43. Curva de rompimiento de ácido ferúlico en 6 g de Sepabeads soportado en una columna. Curva teórica con $Da=0.002$.

El ajuste de la curva se realizó con la siguiente ecuación:

$$V(\phi, Da) = \frac{1}{Da} \int_{0.9\phi - \phi^{\frac{1}{n}}}^{\phi} \frac{d\phi}{\phi - \phi^{\frac{1}{n}}} + 1500$$

$$Da = \frac{k_1 * V_{total}}{Q} = 0.002$$

El Damkholer del ajuste en este caso es del orden de magnitud del caso anterior, con menor cantidad de adsorbente; debido a que se permitió que el flujo volumétrico fuera mayor. El sistema empieza a aumentar su concentración a partir de 600 mL; por lo tanto, 6 gramos de adsorbente han adsorbido 0.540 gramos de ácido ferúlico. En este punto el adsorbente tiene adsorbido aproximadamente 90-100 miligramos de ácido ferúlico por gramo de adsorbente y por ende se confirma que se está saturando el adsorbente en experimentos en columna; sin embargo, debido a la menor respuesta del sistema “Da” respecto al caso anterior, el sistema se comporta más lentamente, eso se puede mejorar disminuyendo el flujo volumétrico del sistema, para favorecer la adsorción.

Con los resultados obtenidos se puede ampliar y estimar la tabla propuesta para el proceso con 1000 L de disolución de nejayote en batch, incluyendo los datos en columna. La finalidad es comparar el proceso en batch y el proceso en continuo. Con ello en mente se obtienen los siguientes datos en forma de resumen.

Tabla 10. Comparación entre procedimiento de columna y en batch para Sepabeds para una misma cantidad de adsorbente

Material adsorbente	Cantidad de adsorbente (kg)	Capacidad de adsorción (mg AF/g adsorbente)	Volumen a tratar (L)	Ácido ferúlico adsorbido (g)
Sepabeads SP825 en lote	19.10	47.11	1000	900-1000
Sepabeads SP825 en columna	19.10	Depende del flujo volumétrico, se tiene un estimado entre (100- 180)	2000-2500	2000-2500

En función de los experimentos realizados y del resumen obtenido, se concluye que experimentos en columna duplicarán la cantidad de AF, adsorbido en Sepabeads. Debido al tipo de equilibrio sólido-líquido, establecido con la disolución-adsorbente en esta disposición y al mayor aprovechamiento de la capacidad de adsorción del adsorbente. Además de disminuirse el número de operaciones unitarias y por ende del manejo del adsorbente.

6.1.4.6. Obtención del ácido ferúlico en escala preparativa.

Finalmente, para probar los resultados anteriores en una matriz real, se procedió a realizar experimentos en columna utilizando 20 L de nejayote con una concentración de 0.5 g/L. Se estimó que se debían usar 100 g de adsorbente, siendo congruente que al final del proceso el adsorbente debía tener 100 mg de AF/g de adsorbente, en función de los resultados de la tabla 14. El flujo volumétrico se estableció en 2 L/hora, para permitir el contacto, relativamente prolongado de la disolución con el adsorbente, el flujo se puede aumentar, si se aumenta el tamaño de la cama de adsorción.

Se inyectaron en el HPLC alícuotas cada dos litros de los veinte tratados. Para todos los casos, se observó que no existía AF en la solución que había pasado por la cama de adsorción. Posteriormente, el sistema se conectó en vacío para permitir el secado de la columna.

En esta ocasión se probó la desorción del AF con diclorometano en forma batch, ya que se tuvo ruptura de las columnas de cristal, por el diclorometano que pasaba y generaba el fenómeno de cavitación, fracturando la columna. Se cuantificó la cantidad de AF que se desorbía en el sistema en función del volumen de diclorometano usado. La desorción del AF se logró con un porcentaje alto ~ 90% respecto al total, empleando dos litros de diclorometano. Este resultado es significativo, ya que se ha logrado desorber nuestro producto con una relación de volúmenes 1:10 (2L diclorometano: 20L nejayote) reduciendo el volumen de desorción significativamente respecto al caso con extracción líquido-líquido, el cual requiere tres lavados y una relación de 1:3 para lograr resultados similares. A continuación se presentan los resultados experimentos de procedimiento de desorción de forma gráfica.

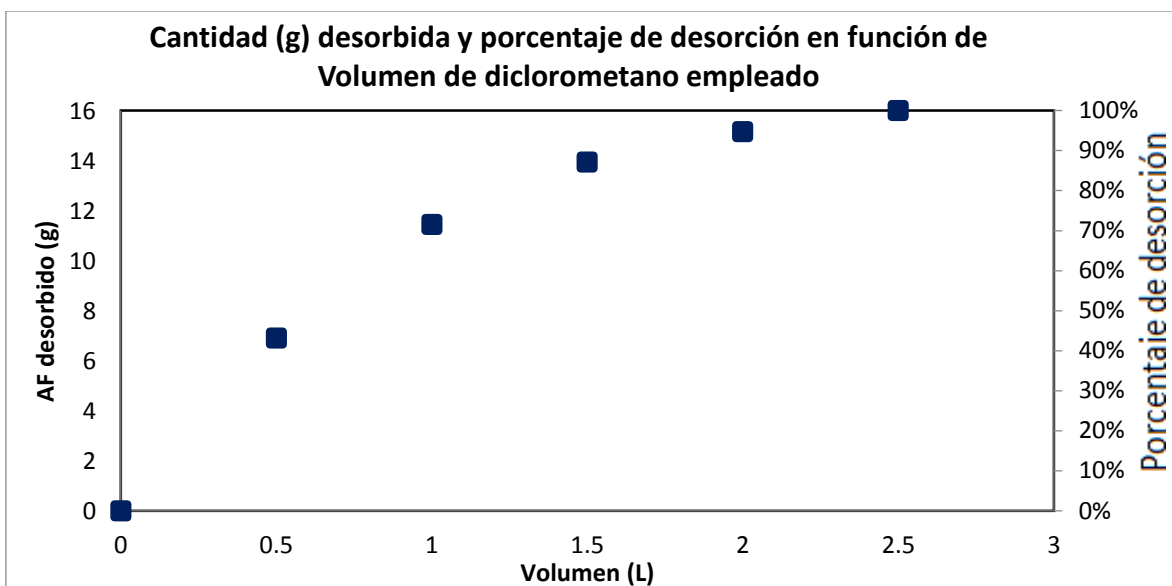


Figura 44. AF desorbido y porcentaje de la desorción de AF, empleando diferentes volúmenes de diclorometano.

Para probar la pureza del crudo de la desorción, se inyectó la muestra en el HPLC y se tomó la cromatoplaqa, correspondiente. Se obtuvieron los siguientes resultados.

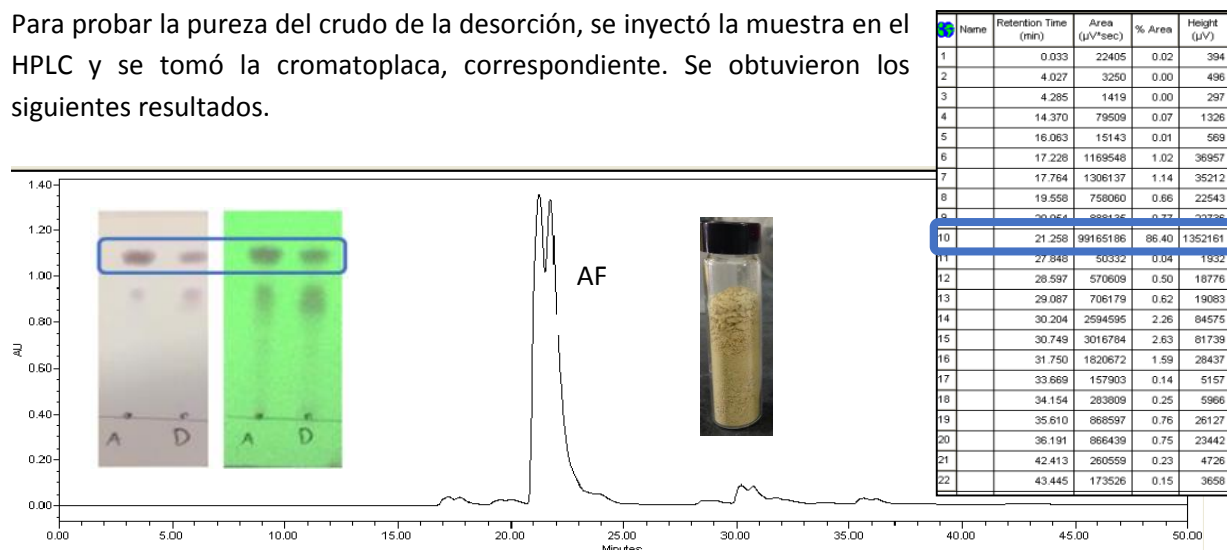


Figura 45. Cromatograma y datos de porcentaje en área del producto de desorción con diclorometano. Cromatoplaqa (5:5:1 diclorometano:cloroformo:ácido acético) revelada con ácido fórmico y en UV. El vial muestra el producto de desorción. "A" o "D" solamente muestran puntos de aplicación diferentes.

En función del cromatograma se aprecia que el pico correspondiente al AF tiene una pureza en área del 86%. La cromatoplaqa en sulfato cérico, que permite observar todos los compuestos orgánicos, da solamente al AF y dímeros en la parte inferior de la placa. Empero, en UV se aprecia una región adicional de compuestos fenólicos en la parte inferior de la placa. Se sabe que la banda inferior corresponde a dímeros debido a trabajos previos en el grupo de investigación (Salas Pérez, 2014).

Es importante mencionar que en el punto de aplicación de la muestra no se ven compuestos orgánicos; por lo tanto, el método es selectivo ya que no hay compuestos orgánicos de mayor polaridad o mayor peso molecular. En función de todo lo anterior, se puede inferir que el procedimiento de desorción con diclorometano es selectivo al AF y compuestos fenólicos análogos.

El punto de fusión del crudo registrado fue de 158 °C, el cual es relativamente bajo al del estándar puro, que es de 171°C. Consideramos que se debe a las impurezas presentes en el sistema, que se observan en la cromatopla y en el cromatograma. Se puede purificar de manera adicional el producto para intentar de aumentar la pureza del extracto obtenido por cristalización o columna cromatográfica.

6.2. Diversificación estructural del ácido ferúlico

6.2.1. Reacción de decarboxilación por procedimiento químico.

Se realizó la reacción de decarboxilación del ácido ferúlico con DMF y acetato de sodio, como se ha reportado anteriormente (Petra, 2011) para la obtención del 4-VG tiene importancia en la industria de alimentos al reportarse de manera inherente en el proceso de producción de cerveza, tratamientos térmicos y enzimáticos de jugos de frutas. Con la finalidad de reproducir los resultados ya publicados, y estudiar la cinética con dependencia en función del tiempo. Se inyectaron cada quince minutos una alícuota del producto de decarboxilación en el HPLC, por el método químico, los resultados en porcentaje en área se resumen a continuación.

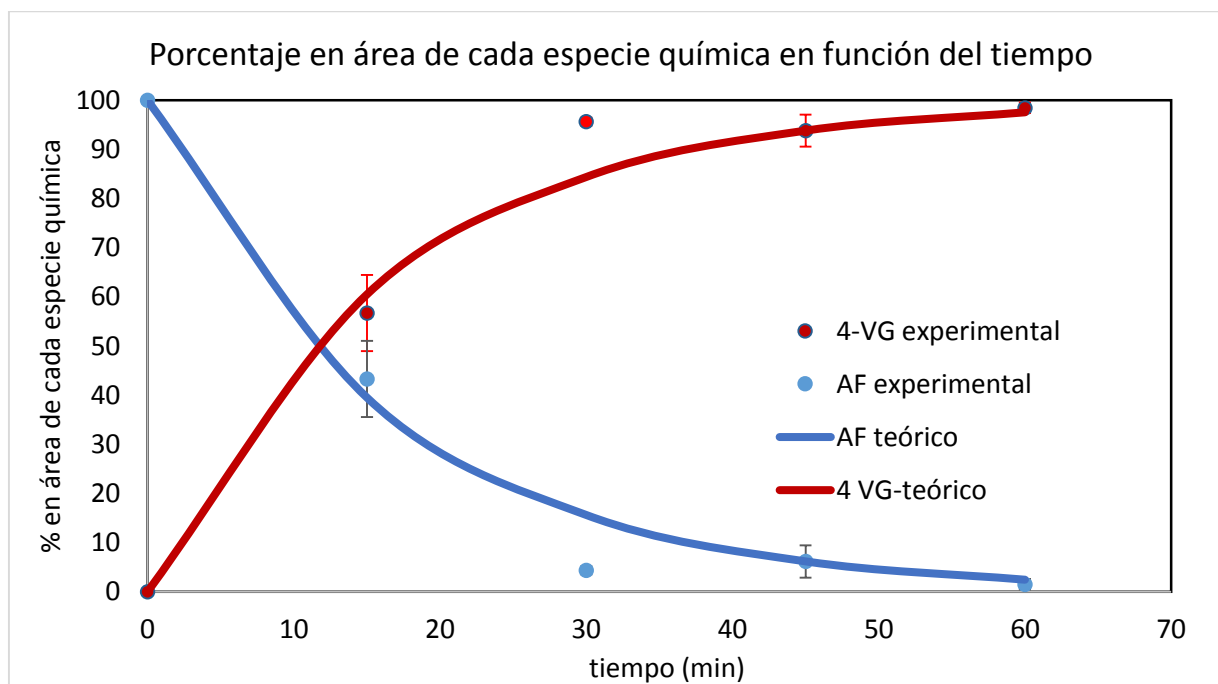


Figura 46. Porcentaje de área en función del tiempo para la reacción de decarboxilación usando DMF y acetato de sodio.

Para el ajuste de los datos teóricos, se empleó una cinética de primer orden, las ecuaciones diferenciales del ajuste del porcentaje en área del cromatograma con cuadrado del error, para el 4-VG y del AF son las siguientes:

$$[4 - VG] = (1 - \exp(-k_1 * t)) * 100 = (1 - \exp(-\tau * t)) * 100$$

$$[AF] = (\exp(-k_1 * t)) * 100 = (\exp(-\tau * t)) * 100$$

El parámetro cinético de ajuste fue $k_1 = 0.061917 \text{ min}^{-1}$ y la constante de tiempo fue $\tau = 16.15 \text{ min}$; por lo tanto, el 63.2% de la reacción química se habrá llevado a cabo en 16 minutos. Si se desea realizar en prácticamente su totalidad la reacción química, se debe dejar el sistema durante 45 minutos, lo que permitirá evitar la generación de productos secundarios (dímeros o trímeros) y se tendrá una conversión adecuada en el sistema. A continuación se ilustra un cromatograma ejemplo obtenido en 30 minutos de reacción química durante la decarboxilación de AF. El rendimiento obtenido después de la extracción y concentración fue del 80%.

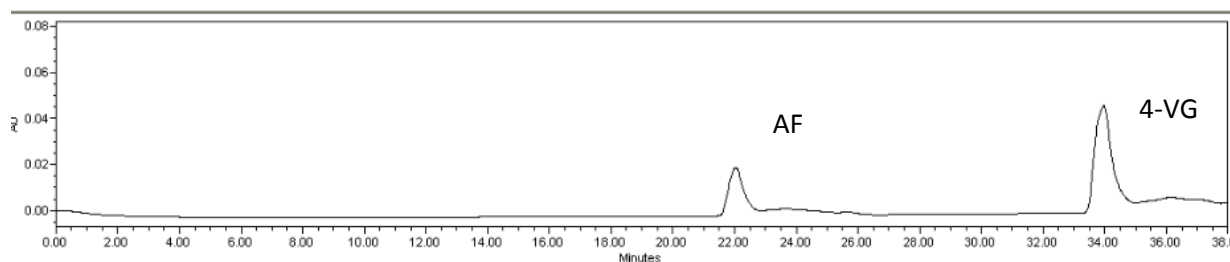


Figura 47. Perfil cromatográfico de la decarboxilación por método químico del AF produciendo 4-VG.

6.2.2. Reacción de oxidación con *Aspergillus niger*.

Se monitoreó el sistema de reacción con el hongo soportado y en forma de micelio libre, el medio de reacción es nejayote; por ende, el sistema era una matriz real y no de origen sintético, de ahí las demás impurezas en el HPLC de la figura 46 que no se identificaron. Se inyectaron alícuotas del sistema de reacción en promedio cada 12 horas. Se ilustra a continuación un cromatograma obtenido durante la producción de 4-VG y ácido vainillínico. Se obtuvieron de manera adicional los siguientes perfiles de concentración en función del tiempo para AF, ácido vainillínico y 4-VG.

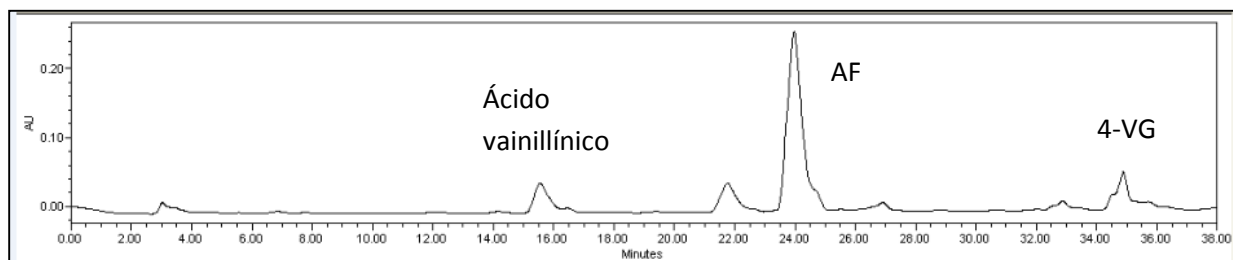


Figura 48. Perfil cromatográfico de la reacción de oxidación de AF produciendo 4-VG y ácido vainillínico.

A partir de los perfiles de concentración, se observa que el AF se metaboliza más rápidamente en el caso de micelio soportado en esponja de poliuretano que cuando se usa micelio libre, a las diferentes condiciones de concentración de nejayote. Pues este maximiza la producción de ácido vainillínico; por lo tanto, para producir 4-VG, no se debe usar el micelio libre.

De manera análoga, se observa que una mayor concentración de nejayote con micelio soportado, maximizará la producción de 4-VG y reduce la producción de ácido vainillínico; sin embargo, no se puede determinar si la minimización en la producción de ácido vainillínico sea consecuencia de la reacción química o un fenómeno de adsorción del ácido vainillínico en el soporte. Se observa que entre 40 y 50 horas está el máximo de producción de 4-VG y de ácido vainillínico. Es importante hacer notar que el máximo rendimiento observado de 4-VG no es mayor al 10% por este procedimiento.

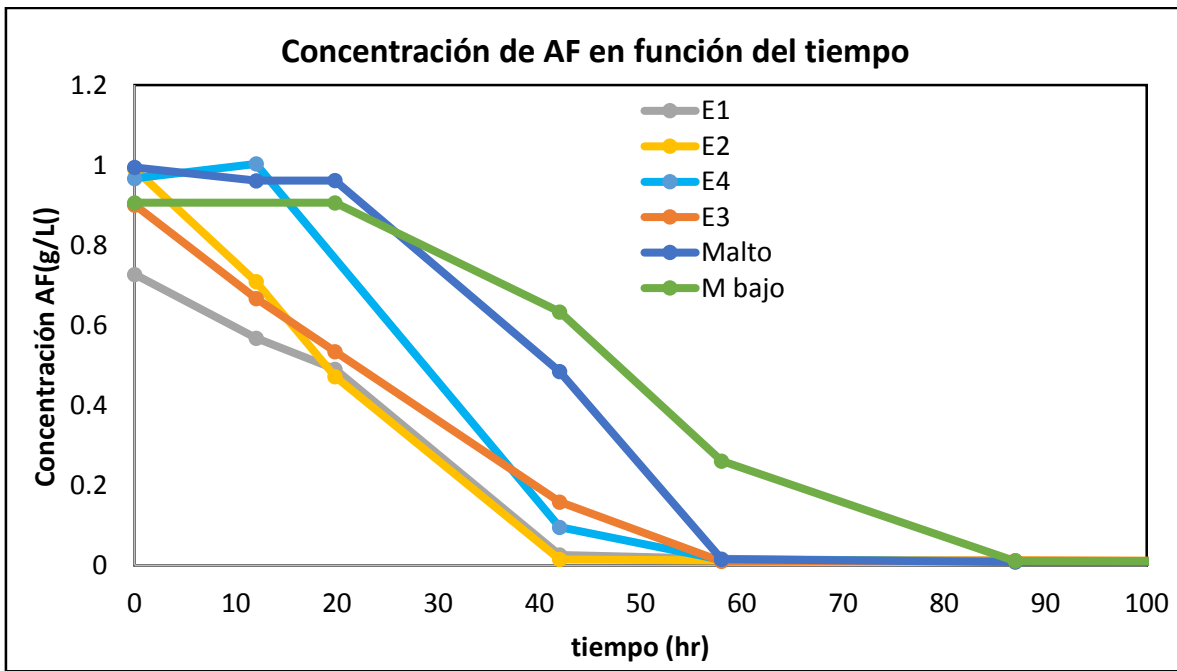


Figura 49. Perfil de concentraciones en función del tiempo del AF.

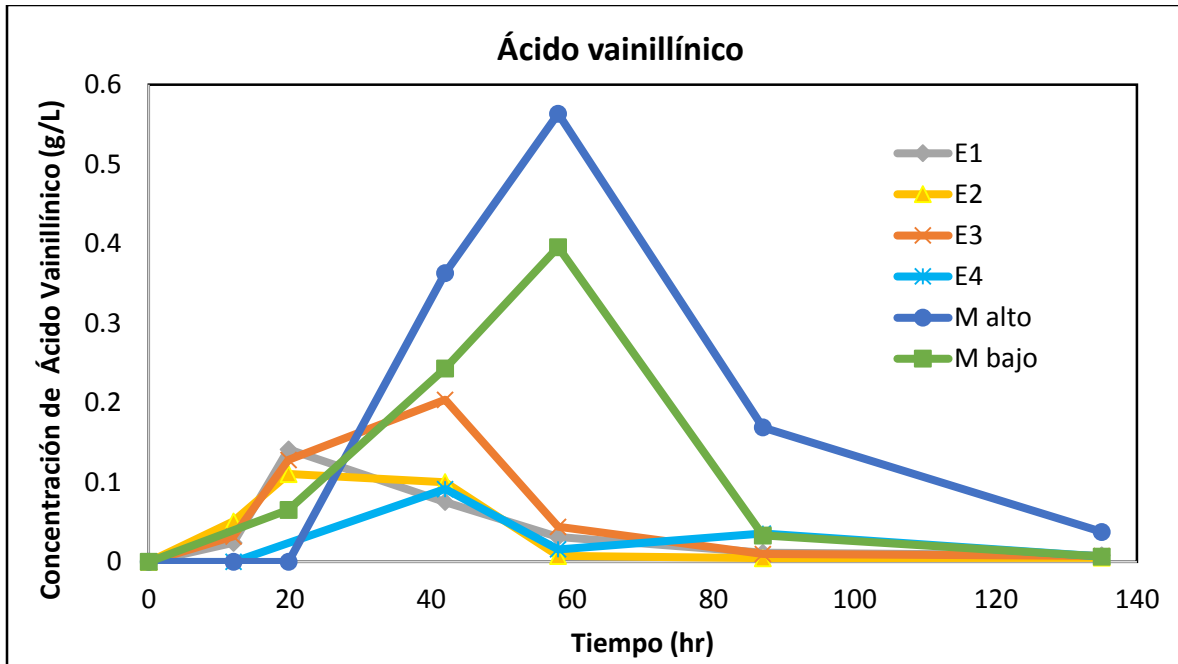


Figura 50. Perfil de concentraciones en función del tiempo del ácido vainillínico

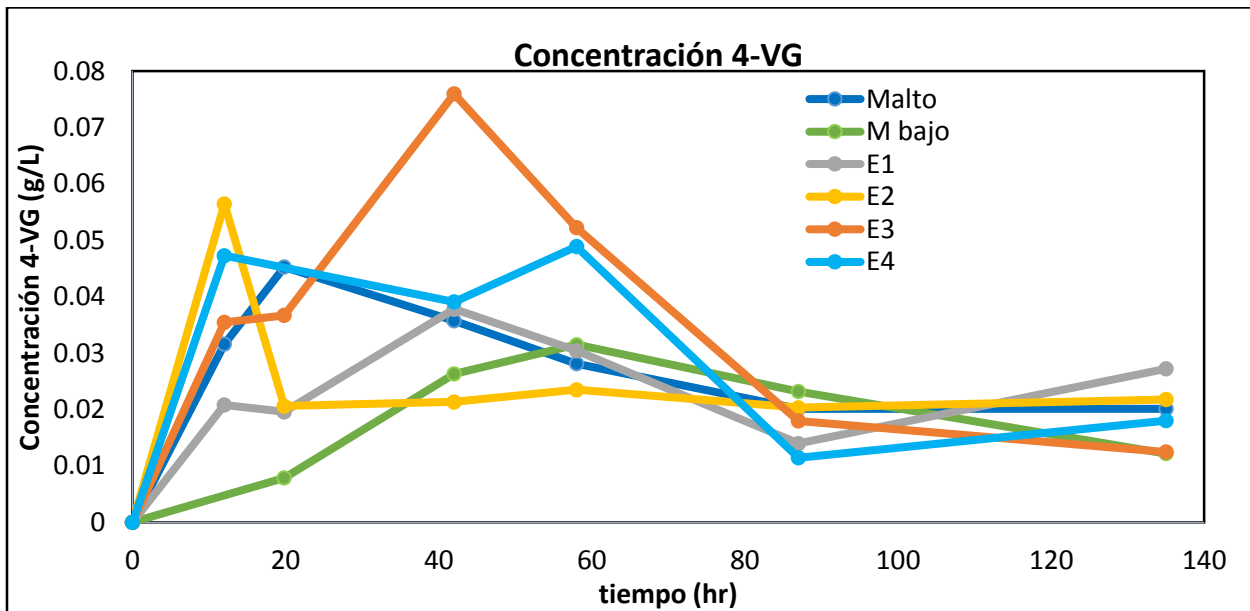


Figura 51. Perfil de concentraciones en función del tiempo del 4-VG

Se cuantificó la cantidad de biomasa en función de las condiciones de cultivo, para los sistemas con (10-35) mL de nejayote, con (24-72) horas de crecimiento y micelio libre o soportado; obteniendo ocho sistemas. Se obtuvieron los siguientes resultados de cantidad de biomasa en función de las condiciones de cultivo.

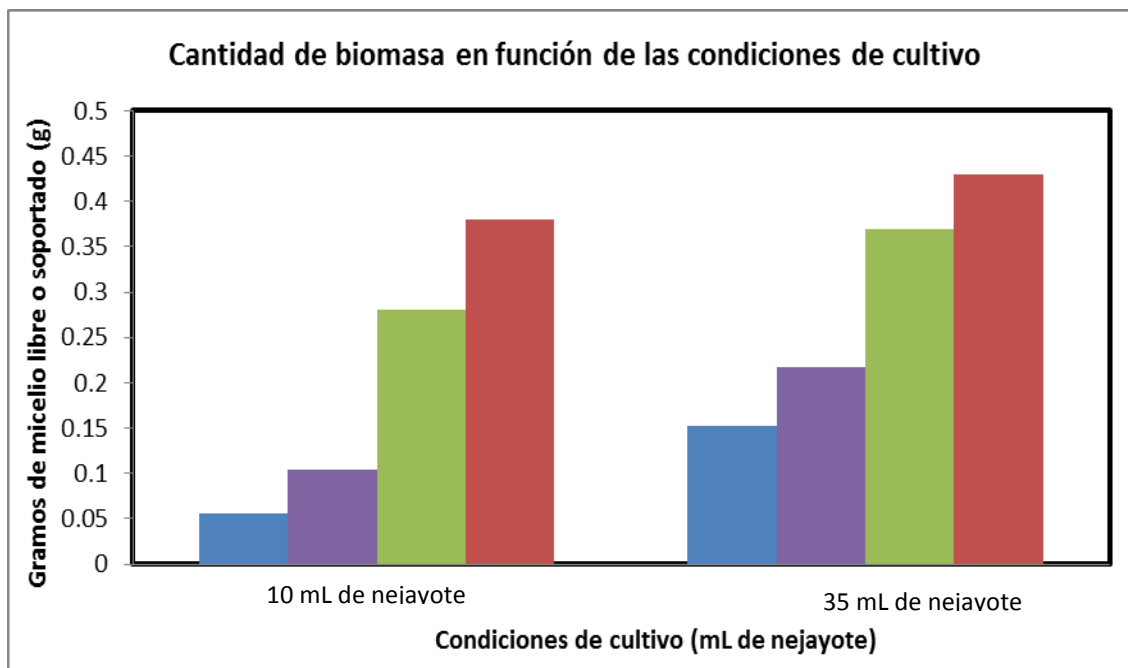


Figura 52. Condiciones de cultivo de *Aspergillus niger* y cantidad de biomasa obtenida.

En función de la gráfica anterior, se puede aseverar que un sistema con mayor cantidad de nejayote, tiempo de crecimiento y soportado; permitirá tener una mayor cantidad de biomasa. La cantidad de nejayote es empleado como sustrato y fuente de carbono. El tiempo permite un mayor crecimiento del hongo; sin embargo, se requieren un conjunto de experimentos adicionales para observar la curvatura en el crecimiento por la limitante del medio. Finalmente, el hongo soportado tiene una mayor cantidad de biomasa, ya que la inoculación en el medio de reacción acarreó todo el hongo y en el caso del micelio libre la inoculación en el medio de reacción fue usando 3 mL del hongo después de su crecimiento.

El que se tenga una mayor cantidad de biomasa en los medios de reacción con micelio soportado, explica que la cinética de consumo de AF sea más rápida, debido a que existe una mayor cantidad de centros biocatalíticos para la reacción química de consumo de AF. Para estos sistemas, se cuantificó las variaciones en el pH, se observó que los perfiles de pH se encontraban acotados entre 6 y 7. Debido a los resultados anteriores, se procedió a realizar un conjunto adicional de experimentos, en los cuales se soportaba únicamente al microorganismo en nejayote, usando para ello, un medio de cultivo real y no sintético, obteniendo los siguientes resultados.

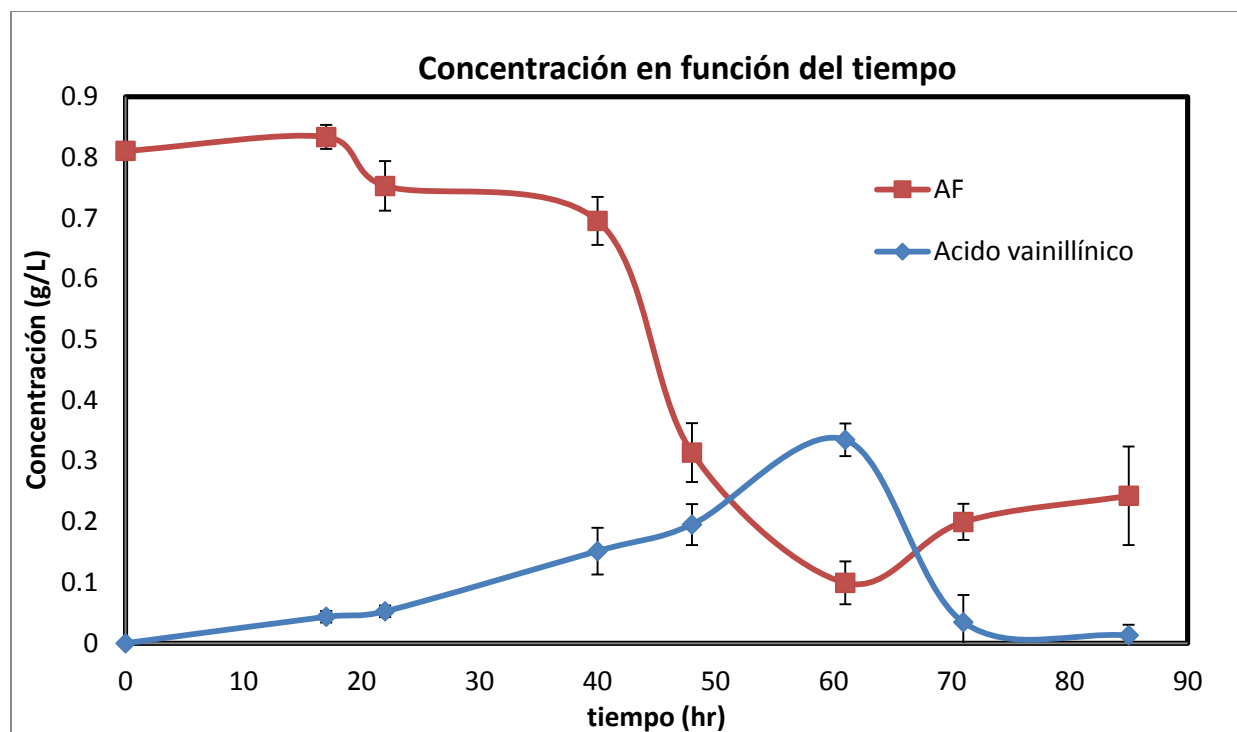


Figura 53. Perfil de concentraciones en función del tiempo para un cultivo en nejayote de *Aspergillus niger*.

A pesar de intentar optimizar las condiciones de obtención de 4-VG, se observó en este caso, únicamente la producción de ácido vainillínico usando nejayote y micelio soportado, es factible que haya existido sinergia entre la agitación a 300 rpm con oxidación química y la oxidación enzimática de 4-VG para producir únicamente ácido vainillínico. Si bien el procedimiento no produjo 4-VG, es un método de síntesis en condiciones suaves de producción de ácido vainillínico, siendo congruente con resultados previos en la literatura (Baqueiro-Peña, 2010) .

6.2.3. Reacción de decarboxilación con agua de coco.

Se obtuvieron las siguientes cromatoplasmas por el procedimiento con agua de coco. El rendimiento obtenido por el procedimiento de agua de coco, se obtuvo extrayendo con diclorometano en una relación 1:10 de diclorometano:agua y concentrando a sequedad, obteniendo 90% de rendimiento.

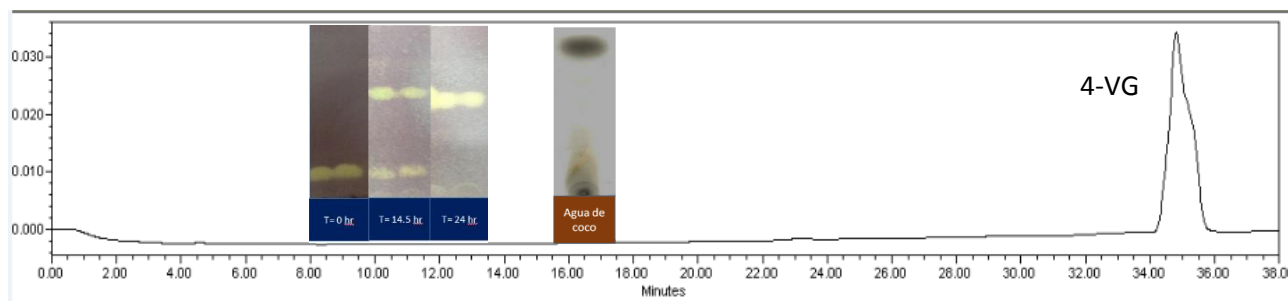


Figura 54. Cromatograma y cromatoplasmas de la decarboxilación de AF usando agua de coco.

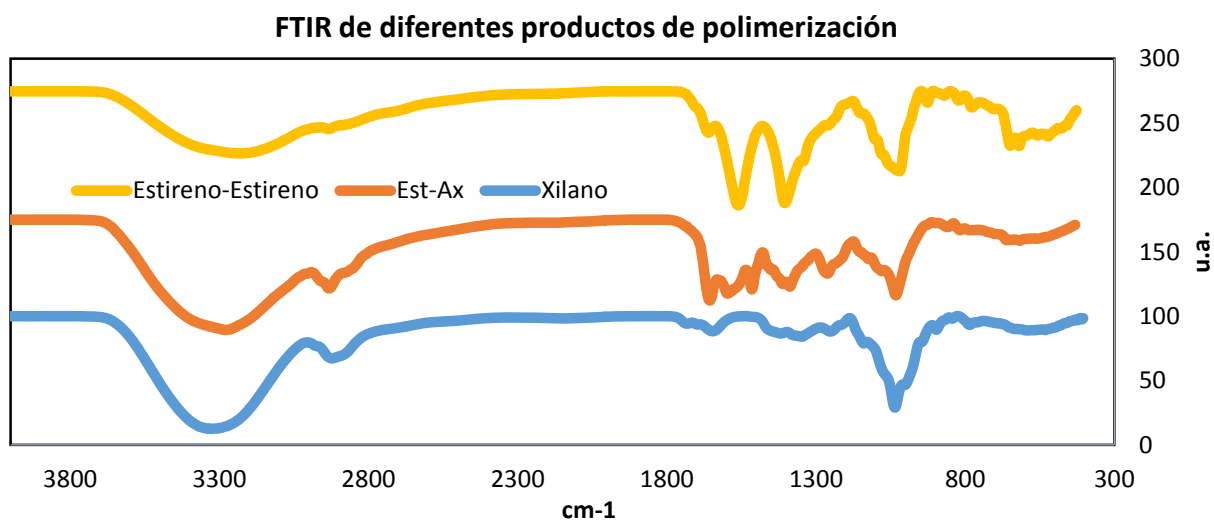
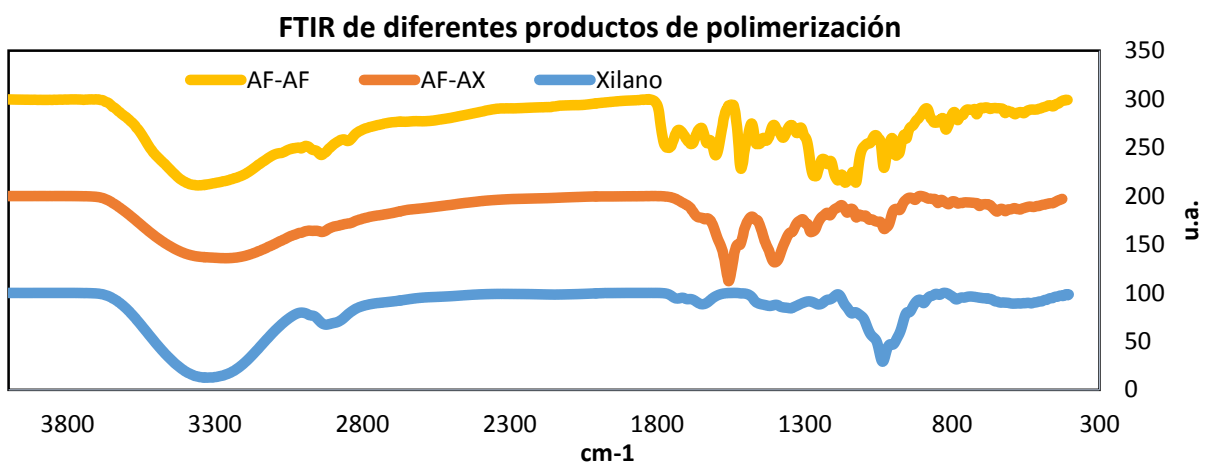
Se observa que la reacción como tal es altamente selectiva a la producción de 4-VG. A pesar de que la reacción se lleva a cabo en 24 horas, con la finalidad de asegurar la bioconversión, se puede dejar el sistema durante 48 horas, sin observar descomposición del 4-VG en el cromatograma.

6.2.4. Reacción de decarboxilación con hojas de teocintle.

En el caso de la decarboxilación con hojas de teocintle, se realizó la reacción química, motivados por publicaciones anteriores usando hojas similares de otras plantas (Luna, y otros, 2014) . El rendimiento promedio obtenido después de la extracción y concentrando a sequedad fue de 52.05% del producto de decarboxilación usando hojas de teocintle.

6.3. Reacciones de acoplamiento oxidativo.

Una vez obtenido el 4-VG se procedió a emplear peroxidasa como catalizador para la reacción de acoplamiento oxidativo del 4-VG con diferentes moléculas, entre ellas arabinoxilanos y ácido ferúlico. Los espectros de FTIR obtenidos, se presentan a continuación.



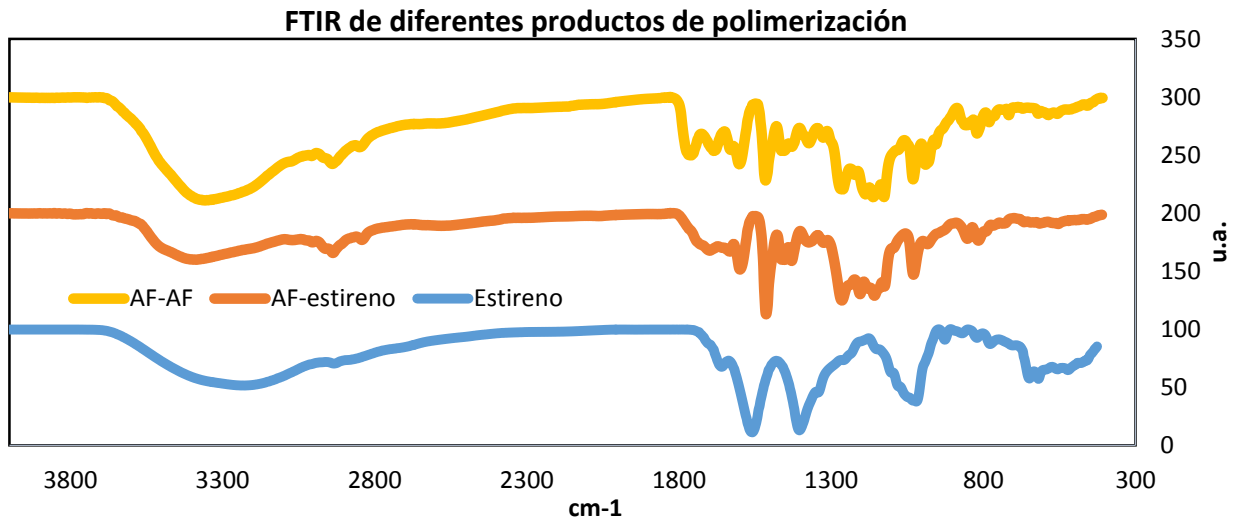


Figura 55. Espectro de infrarrojo de los diferentes productos de polimerización.

7. Conclusiones

- El modelo teórico de solubilidad empleando UNIFAC, permitió obtener estimados de la solubilidad del antioxidante en diversos disolventes. Se observó concordancia con datos de solubilidad de AF publicados para el agua y se pudo verificar que el AF era soluble en acetato de etilo y etanol. Se observó de manera teórica que el AF era soluble en diclorometano, lo cual no se había reportado en la literatura y permitió plantear la hipótesis de usarlo como disolvente para una extracción líquido-líquido y procedimientos de desorción. Los cálculos de solubilidad permitió tener un mayor entendimiento fisicoquímico del AF y amplió el espectro de posibilidades para la obtención de AF en cuestión de disolventes.
- Los datos experimentales de extracción líquido-líquido para diclorometano y acetato de etilo se ajustaron de manera adecuada con la ecuación de estado de Peng Robinson y con la ecuación de coeficientes de actividad UNIFAC. Lo cual es relevante, ya que se comprueba que la fisicoquímica tradicional aplicada comúnmente a sistemas de petroquímica, puede ser aplicada a nuestro antioxidante. Y por ende se pueden modelar los sistemas de estudio en un simulador de procesos y realizar ingeniería básica adicional a las diferentes propuestas de extracción para el antioxidante de estudio. Promoviendo el modelado para su posterior implementación a nivel industrial.
- Se estudiaron tres adsorbentes diferentes para la obtención de AF, con isothermas, cinéticas y curvas en continuo en dos casos. Se observó que el carbón activado ofrecía la mejor capacidad de adsorción en todo el intervalo de concentraciones a diferencia de las otras resinas. La cinética y capacidad de adsorción del carbón es superior, con respecto a la de los otros adsorbentes; sin embargo, debido a que el carbón activado manejado se encontraba en forma de polvo, se dificultó su separación y su manejo. En experimentos en columnas no se pudo implementar un sistema por la formación de un tapón del adsorbente que impedía el flujo de la solución con carbón activado. Es posible que combinando el carbón activado con otro tipo de soporte en columna, se obtengan mejores resultados.
- La resina hidrofóbica no iónica que tuvo una mejor respuesta a la adsorción fue Sepabeads, tanto en cinética como en capacidad de adsorción. Se logró la desorción con etanol y acetato de etilo. Se probó un procedimiento a escala preparativa de la adsorción de AF del nejayote con una columna de Sepabeads y desorción con diclorometano, obteniendo resultados prometedores para la implementación y estudio a escala piloto.
- Se obtuvo, purificó y caracterizó el 4-VG a partir del método químico y se siguió la cinética, obteniendo resultados adecuados en 45 minutos a ebullición y reflujo. El 4-VG se obtuvo de manera adicional con agua de coco y hojas de teocintle en procedimientos de dos días, los cuales pueden contribuir a ser métodos de síntesis en caso de aislar las enzimas correspondientes a la decarboxilación.
- La reacción del AF con *Aspergillus niger*; otorgó el ácido vainillínico. En congruencia con trabajos anteriores. Por ende, se ha reproducido un método de síntesis en condiciones suaves del ácido vainillínico a partir del ácido ferúlico.
- Se infiere que existe acoplamiento oxidativo por las bandas de los espectros de IR entre el AF-Arabinosilanos, 4-VG-Arabinosilanos y AF-4-VG. Por lo tanto se ha probado la unión entre los antioxidantes en estudio y arabinosilanos.

8. Anexos

8.1. Espectrofotometría

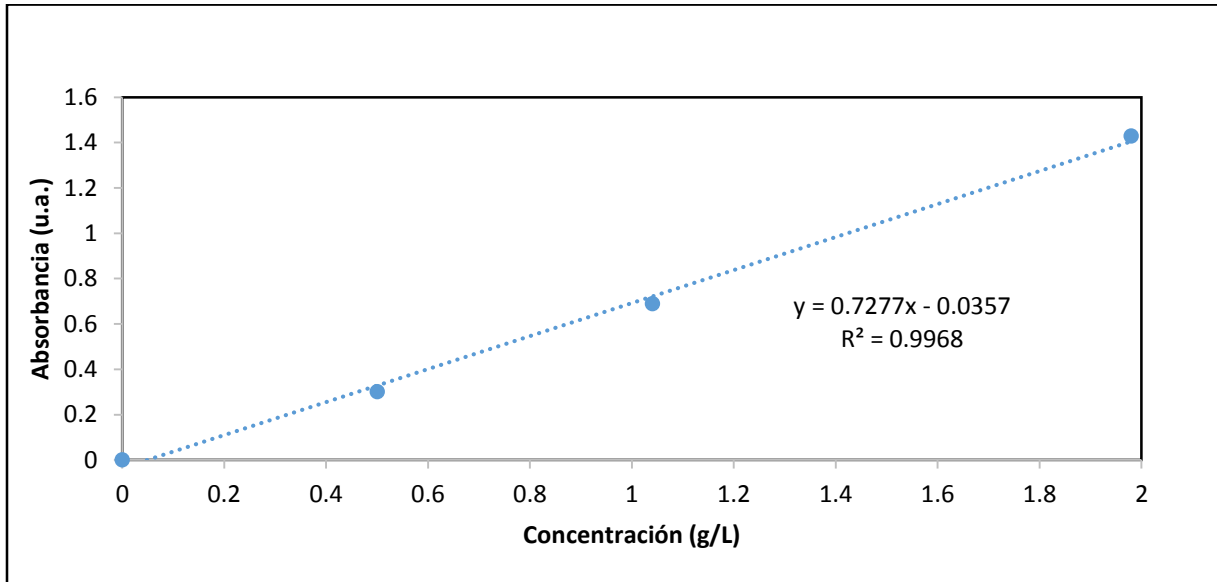


Figura A1. Curva patrón para la determinación espectrofotométrica en UV a 380 nm con agua.

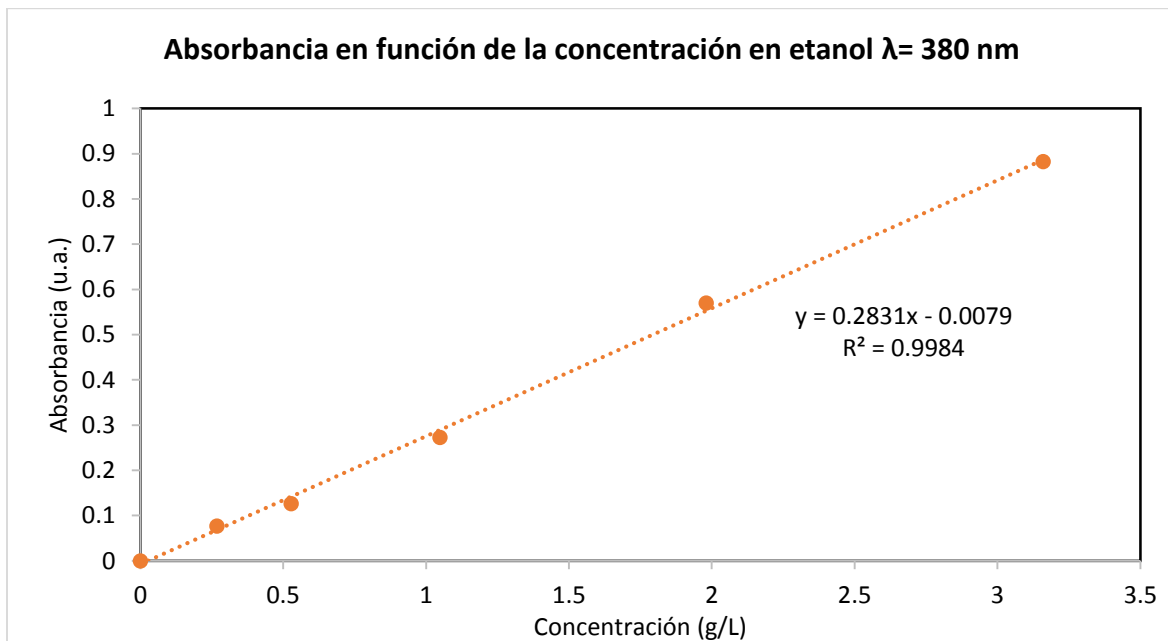


Figura A2. Curva patrón para la determinación espectrofotométrica en UV a 380 nm con etanol.

8.2. Curva de calibración cromatografía en columna HPLC ácido ferúlico

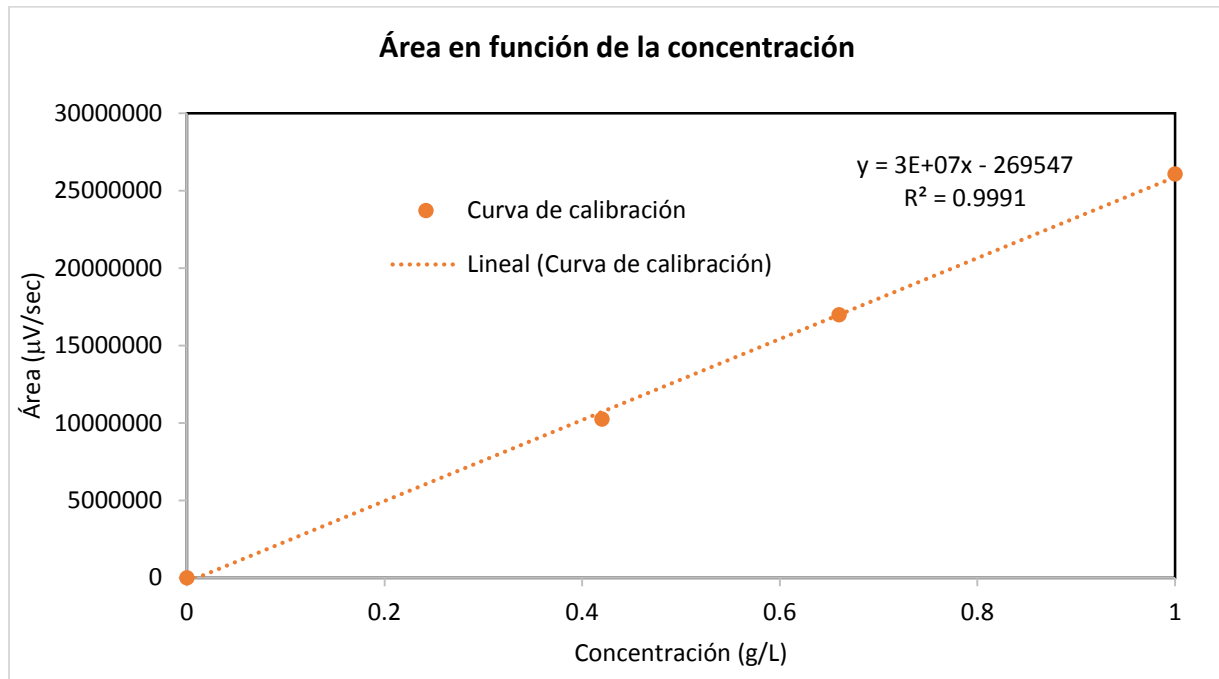
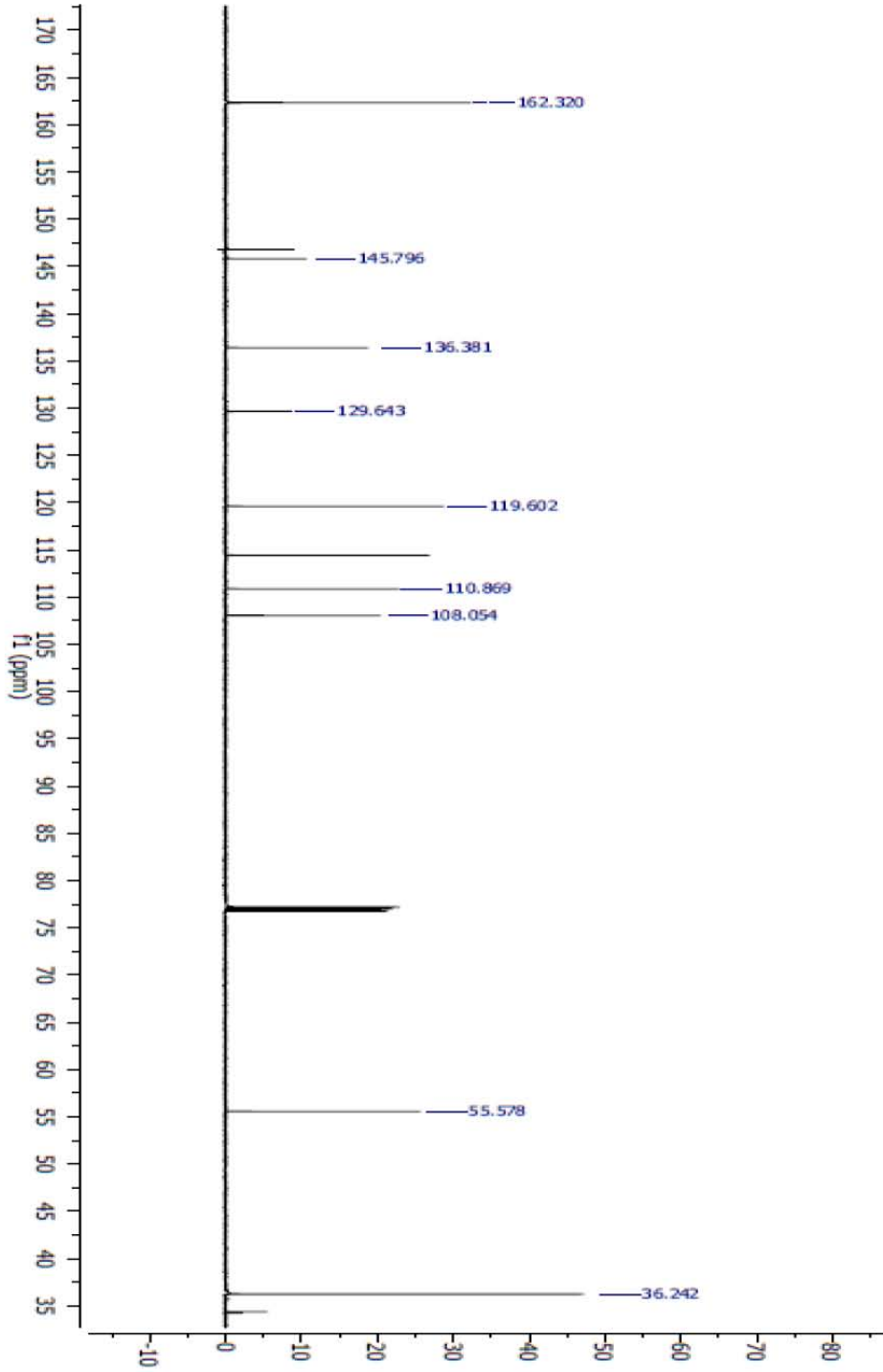


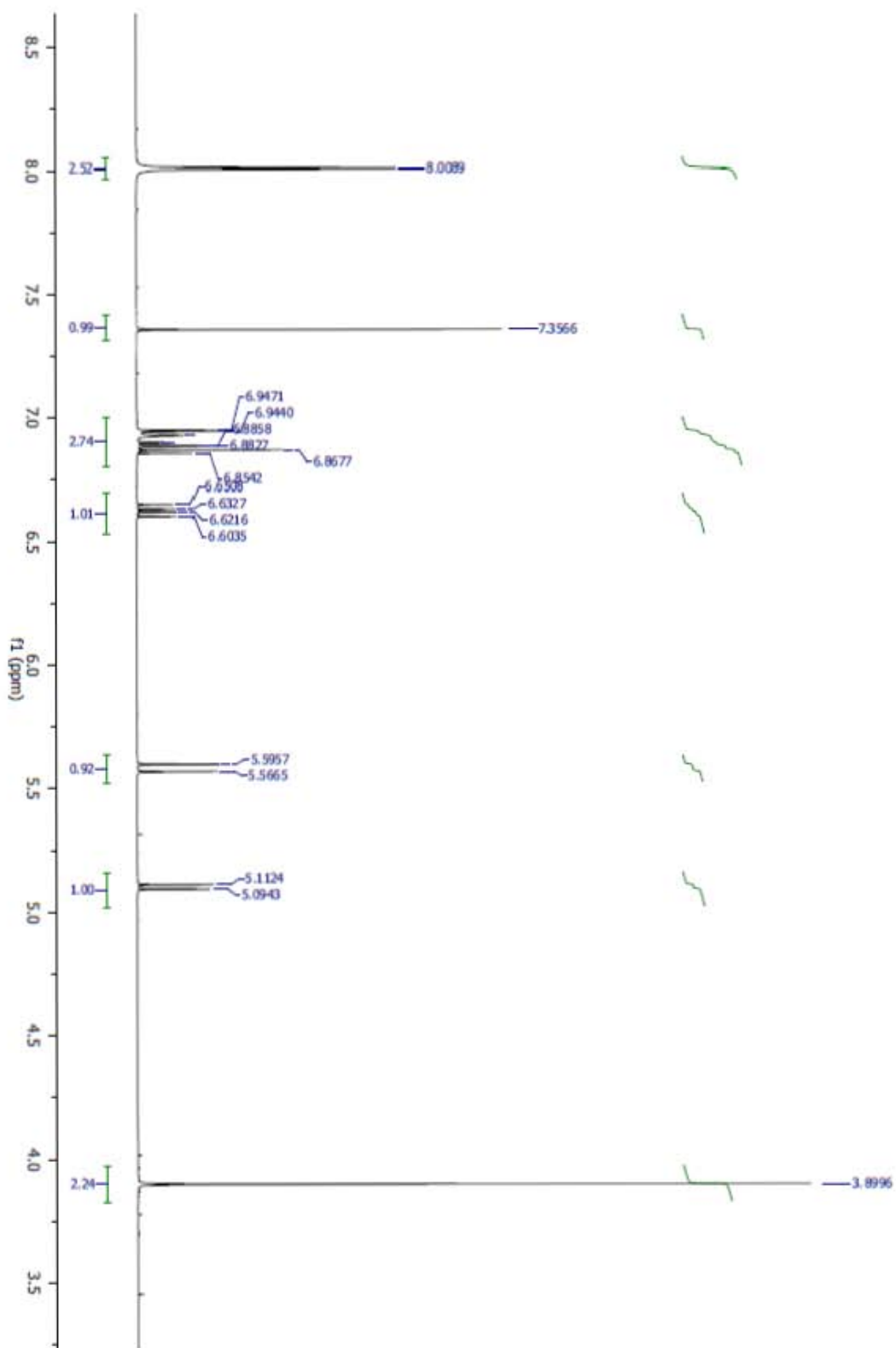
Figura A3. Curva patrón para la determinación con HPLC de la concentración.

8.3. Espectro de Resonancia Magnética Nuclear

8.3.1. Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de Carbono ^{13}C del 4-VG



Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de protón ^1H del 4-VG



8.4. Ejemplo de estimación de equilibrio sólido-líquido para determinación teórica de solubilidad.

Estimado inicial de solubilidad en fracción mol

$$x_f := 0.00060;$$

$$x := \begin{pmatrix} x_f \\ 1 - x_f \end{pmatrix}$$

Propiedades termodinámicas del ácido ferúlico

$$C_p := 73.7 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad \Delta H_{\text{fus}} := -33264.0000 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$T_m := 426.86 \text{K}$$

Matriz de frecuencia y de parámetros de interacción binarios

$$v := \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 3 & 0 \\ 2 & 0 \\ 1 & 0 \\ 1 & 0 \\ 1 & 0 \\ 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \alpha := \begin{pmatrix} 0 & 38.81 & 38.81 & 526.1 & 214.5 & 318.9 & 270.6 \\ 3.446 & 0 & 0 & 1329 & 32.14 & 537.4 & 903.8 \\ 3.446 & 0 & 0 & 1329 & 32.14 & 537.4 & 903.8 \\ 217.5 & 24.34 & 24.34 & 0 & -162.9 & 408.9 & -601.8 \\ 26.51 & 52.13 & 52.13 & -178.5 & 0 & 664.6 & -314.7 \\ 1264 & 62.32 & 62.32 & -11 & -338.5 & 0 & -66.17 \\ 496.1 & 362.3 & 362.3 & 324.5 & 540.5 & -14.09 & 0 \end{pmatrix} \text{K}$$

Volumen parcial de cada grupo funcional es el valor ponderado del volumen de cada grupo funcional presente por su frecuencia

$$G_{k,i} := v_{k,i} \cdot Q_k \quad G = \begin{pmatrix} 0.867 & 0 \\ 1.2 & 0 \\ 0.24 & 0 \\ 0.68 & 0 \\ 1.088 & 0 \\ 1.224 & 0 \\ 0 & 1.4 \end{pmatrix}$$

ÁREA MOLECULAR RELATIVA es la suma de áreas parciales de c/grupo funcional

$$q_i := \sum_k G_{k,i} \quad q = \begin{pmatrix} 5.299 \\ 1.4 \end{pmatrix}$$

El **área en mezcla de grupo funcional** es la suma de áreas parciales del grupo funcional ponderadas por la concentración de c/especie:

$$\theta_k := \sum_i (G_{k,i} \cdot x_i)$$

$$\theta = \begin{pmatrix} 5.245 \times 10^{-4} \\ 7.26 \times 10^{-4} \\ 1.452 \times 10^{-4} \\ 4.114 \times 10^{-4} \\ 6.582 \times 10^{-4} \\ 7.405 \times 10^{-4} \\ 1.399 \end{pmatrix}$$

Los **volúmenes molares relativos** son valores ponderados del volumen de c/grupo funcional de cada molécula

$$r_i := \sum_k (v_{k,i} \cdot R_k) \quad r = \begin{pmatrix} 6.782 \\ 0.92 \end{pmatrix}$$

El **volúmen fraccionado evaluado en reparto** es el volumen molecular relativo sobre la suma ponderada de los volúmenes moleculares relativos por la concentración de cada especie

$$J_i := \frac{r_i}{\left[\sum_j (r_j \cdot x_j) \right]} \quad J = \begin{pmatrix} 7.344 \\ 0.996 \end{pmatrix}$$

El **área fraccionada evaluada en reparto** es el área molecular relativa sobre la suma ponderada de las áreas moleculares relativas por la concentración de cada especie

$$L_i := \frac{q_i}{\left[\sum_j (q_j \cdot x_j) \right]} \quad L = \begin{pmatrix} 3.779 \\ 0.998 \end{pmatrix}$$

La **energía funcional de mezcla** por interacción de grupos funcionales:

$$\Gamma_{kk,l} := \exp\left(\frac{-\alpha_{k,l}}{T}\right) \quad \Gamma = \begin{pmatrix} 1 & 0.876 & 0.876 & 0.166 & 0.481 & 0.337 & 0.397 \\ 0.988 & 1 & 1 & 0.011 & 0.896 & 0.16 & 0.046 \\ 0.988 & 1 & 1 & 0.011 & 0.896 & 0.16 & 0.046 \\ 0.476 & 0.92 & 0.92 & 1 & 1.743 & 0.248 & 7.79 \\ 0.914 & 0.837 & 0.837 & 1.838 & 1 & 0.104 & 2.926 \\ 0.013 & 0.808 & 0.808 & 1.038 & 3.173 & 1 & 1.253 \\ 0.184 & 0.291 & 0.291 & 0.331 & 0.158 & 1.049 & 1 \end{pmatrix}$$

La **energía parcial por grupo funcional en cada especie**: es la suma de productos de la energía funcional de mezcla por el área parcial de grupo funcional:

$$s_{kk,i} := \sum_l (G_{l,i} \Gamma_{l,k})$$

$$s = \begin{pmatrix} 3.624 & 0.258 \\ 4.726 & 0.407 \\ 4.726 & 0.407 \\ 4.111 & 0.463 \\ 7.865 & 0.222 \\ 2.028 & 1.469 \\ 10.425 & 1.4 \end{pmatrix}$$

La **energía de mezcla** por especie se obtiene al ponderar con la composición de la mezcla la energía parcial por grupo funcional en cada especie

$$\eta_k := \sum_i (s_{k,i} x_i) \quad \eta = \begin{pmatrix} 0.26 \\ 0.409 \\ 0.409 \\ 0.465 \\ 0.226 \\ 1.469 \\ 1.405 \end{pmatrix}$$

Coefficiente de actividad residual

$$\ln \gamma R_i := q_i \cdot (1 - \ln(L_i)) - \sum_k \left[\theta_k \cdot \left(\frac{s_{k,i}}{\eta_k} \right) - G_{k,i} \cdot \ln \left(\frac{s_{k,i}}{\eta_k} \right) \right] \quad \ln \gamma R = \begin{pmatrix} -0.623 \\ 9.388 \times 10^{-6} \end{pmatrix}$$

$$\ln \gamma C_i := 1 - J_i + \ln(J_i) - 5 \cdot q_i \cdot \left(1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \left(\frac{J_i}{L_i} \right) \right)$$

Coefficiente de actividad combinatorio

$$\ln \gamma C = \begin{pmatrix} 3.043 \\ 8.99 \times 10^{-6} \end{pmatrix}$$

Determinación de coeficiente de actividad

$$\ln \gamma_i := \ln \gamma R_i + \ln \gamma C_i \quad \ln \gamma = \begin{pmatrix} 2.42 \\ 1.838 \times 10^{-5} \end{pmatrix}$$

$$\gamma_i := \exp(\ln \gamma_i) \quad x = \begin{pmatrix} 6.05 \times 10^{-4} \\ 0.999 \end{pmatrix}$$

$$\gamma = \begin{pmatrix} 11.24052 \\ 1.00002 \end{pmatrix}$$

Determinación en el error de la estimación de solubilidad

$$\text{Producto} = \begin{pmatrix} 6.801 \times 10^{-3} \\ 0.999 \end{pmatrix} \quad \text{Producto}_i := x_i \cdot \gamma_i$$

$$\text{Error} := \frac{(\text{Producto}_0 - f(T))}{f(T)} \quad \text{Error} = -3.38 \times 10^{-3}$$

Por lo tanto, el método converge a la solución requerida; al tender el error a cero.

8.5. Ejemplo de estimación de equilibrio líquido-líquido para determinación teórica de coeficientes de reparto

Debido a que el cálculo para la estimación de equilibrio líquido-líquido, requiere hacer que las iteraciones minimizaran los errores entre las diferentes de actividades en cada fase para cada componente (tres componentes para cada mezcla) y se cumplieran el balance de materia. Se procedió a realizar el cálculo de las propiedades usando Excel, para usar el método numérico "Solver" ya integrado a Excel en la parte de complementos.

En primera instancia se debe contar con un estimado de las composiciones en cada fase, se supuso que una fase era rica en un disolvente y la otra fase, era rica en el otro componente. Además de que se trabajó con una temperatura en el sistema a 20°C (298.15K).

	x^α	x^β
AF	0.001061	3.04 E-05
H2O	0.00740	0.995
CH2Cl2	0.9915	0.0044

Se realizaron de manera análoga la **matriz de área molecular relativa, volumen molecular relativo, matriz de frecuencia de cada grupo y matriz de parámetros de interacción binarios.**

	R	Q
CH=CH	1.1167	0.867
ACH	0.5313	0.4
AC	0.3652	0.12
ACOH	0.8952	0.68
CH3O	1.145	1.088
COOH	1.3013	1.224
H ₂ O	0.92	1.4
CH ₂ Cl ₂	2.2564	1.988

Matriz de coeficientes de interacción binarios α_{ij} siendo una matriz de interacción entre partes de la molécula

	CH=CH	ACH	AC	ACOH	CH3O	COOH	H ₂ O	CH ₂ Cl ₂
CH=CH	0	38.81	38.81	526.1	214.5	318.9	270.6	58.55
ACH	3.446	0	0	1329	32.14	537.4	903.8	-144.4
AC	3.446	0	0	1329	32.14	537.4	903.8	-144.4
ACOH	217.5	24.34	24.34	0	-162.9	408.9	-601.8	0
CH3O	26.51	52.13	52.13	-178.5	0	664.6	-314.7	137.8
COOH	1264	62.32	62.32	-11	-338.5	0	-66.17	-44.7

H ₂ O	496.1	362.3	362.3	324.5	540.5	-14.09	0	370.4
CH ₂ Cl ₂	-23.5	121.3	121.3	0	-197.7	543.3	708.7	0

Matriz de frecuencia de cada grupo funcional en cada molécula (el número de veces que aparece cada grupo funcional en la matriz) ($v_{k,i}$)

	Ácido ferúlico	Agua	Diclorometano
CH=CH	1	0	0
ACH	3	0	0
AC	2	0	0
ACOH	1	0	0
CH ₃ O	1	0	0
COOH	1	0	0
H ₂ O	0	1	0
CH ₂ Cl ₂	0	0	1

Se determina el área parcial por grupo funcional en cada molécula

	Ácido Ferulico	Agua	Diclorometano
CH=CH	0.867	0	0
ACH	1.2	0	0
AC	0.24	0	0
ACOH	0.68	0	0
CH ₃ O	1.088	0	0
COOH	1.224	0	0
H ₂ O	0	1.4	0
CH ₂ Cl ₂	0	0	1.988

$$G_{k,i} := v_{k,i} \cdot Q_k$$

El área molecular relativa

	q		qi*xi
Ácido ferúlico	5.299		0.00382
Agua	1.4		0.01001
Diclorometano	1.988		1.972
		Suma	1.986

$$q_i = \sum_k v_{k,i} \cdot Q_k$$

El volumen molecular relativo

$$r_i := \sum_k (v_{k,i} \cdot R_k)$$

	r		ri*xi
Ácido ferúlico	6.7825		0.000257
Agua	0.92		0.916
Diclorometano	2.2564		0.008
		Suma	0.924

Área parcial de cada grupo funcional entre el área molecular relativa de cada especie

Subgrupo	$e_{k,i}$		
CH=CH	0.163	0	0
ACH	0.226	0	0
AC	0.045	0	0
ACOH	0.128	0	0
CH3O	0.205	0	0
COOH	0.2309	0	0
H ₂ O	0	1	0
CH ₂ Cl ₂	0	0	1

$$e_{k,i} := \frac{G_{k,i}}{q_i}$$

Se determina el valor de la **matriz teta** que considera la fracción de la superficie total de cada subgrupo en la mezcla.

Subgrupo	Teta _k
CH=CH	2.344E-05
ACH	3.244E-05
AC	6.489E-06
ACOH	1.838E-05
CH3O	2.941E-05
COOH	3.309E-05
H ₂ O	0.994
CH ₂ Cl ₂	0.00503

$$Teta_k := \frac{\sum_i (x_i q_i \cdot e_{k,i})}{\sum_i (x_i q_i)}$$

El **volúmen fraccionado evaluado en reparto**: es el volumen molecular relativo sobre la suma ponderada de los volúmenes moleculares relativos por la concentración de cada especie

Compuesto	J
Ácido ferúlico	7.332
H ₂ O	0.994
CH ₂ Cl ₂	2.439

$$J := \frac{r_i}{\left[\sum_j (r_j \cdot x_j) \right]}$$

El **área fraccional evaluada en reparto**: es el área molecular relativa sobre la suma ponderada de las áreas moleculares relativas por la concentración de cada especie

Compuesto	L
Ácido ferúlico	3.778
Agua	0.998
Diclorometano	1.417

$$L := \frac{q_i}{\left[\sum_j (q_j \cdot x_j) \right]}$$

La **energía funcional de la mezcla**: Se define como la matriz que toma en consideración la temperatura del sistema en los coeficientes de interacción binarios, y la interacción de grupos funcionales:

	CH=CH	ACH	AC	ACOH	CH3O	COOH	H ₂ O	CH ₂ Cl ₂
CH=CH	1.000	0.870	0.870	0.151	0.462	0.318	0.378	0.810
ACH	0.988	1.000	1.000	0.008	0.891	0.145	0.039	1.681
AC	0.988	1.000	1.000	0.008	0.891	0.145	0.039	1.681
ACOH	0.458	0.916	0.916	1.000	1.796	0.230	8.702	1.000
CH3O	0.909	0.829	0.829	1.900	1.000	0.092	3.100	0.609
COOH	0.011	0.799	0.799	1.040	3.377	1.000	1.269	1.174
H ₂ O	0.168	0.272	0.272	0.311	0.143	1.052	1.000	0.264
CH ₂ Cl ₂	1.088	0.647	0.647	1.000	2.036	0.142	0.078	1.000

$$\Gamma_{k,l} := \exp\left(\frac{-\alpha_{k,l}}{T}\right)$$

Se define la **matriz Beta** basada en la matriz de coeficientes de interacción binarios.

$$\text{Beta}_{i,k} := \sum_l (e_{l,i} \Gamma_{l,k})$$

0.680	0.886	0.886	0.786	1.534	0.371	2.119	1.114
0.168	0.272	0.272	0.311	0.143	1.052	1.000	0.264
1.088	0.647	0.647	1.000	2.036	0.142	0.078	1.000

Y de manera análoga se define la **matriz Sart** basada en el número de subgrupos y al valor de la matriz teta que considera la fracción de la superficie total de cada subgrupo en la mezcla.

Subgrupo	Sart _i
CH=CH	0.172
ACH	0.273
AC	0.273
ACOH	0.314
CH3O	0.152
COOH	1.047
H ₂ O	0.995
CH ₂ Cl ₂	0.267

$$\text{Sart}_i := \sum_k (\text{Teta}_k \cdot \Gamma_{k,i})$$

Se determina el **coeficiente de actividad residual** en la mezcla

Compuesto	Ln γ_{Residual}
Ácido ferúlico	-5.35E-1
Agua	4.33E-04
Diclorometano	1.31E-03

$$\ln R_1^2 := q_i \cdot \left[1 - \sum_k \left[\text{Teta}_k \cdot \left(\frac{\text{Beta}_{i,k}}{\text{Sart}_k} \right) - e_{k,i} \cdot \ln \left(\frac{\text{Beta}_{i,k}}{\text{Sart}_k} \right) \right] \right]$$

Se determina el **coeficiente de actividad combinatorio**

Compuesto	Ln $\gamma_{\text{Combinatorio}}$
Ácido ferúlico	-0.704
Agua	0.569

$$\ln \gamma_{C_i} := 1 - J_i + \ln(J_i) - 5 \cdot q_i \cdot \left(1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \left(\frac{J_i}{L_i} \right) \right)$$

Diclorometano	1.442E-5
---------------	----------

Finalmente, se determina el **coeficiente de actividad final** por la suma de los logaritmos y aplicando la exponencial de la función correspondiente:

$$\ln \gamma_i := \ln R_i + \ln C_i \quad \gamma_i := \exp(\ln \gamma_i)$$

Compuesto	Ln $\gamma_{Combinatorio}$	Ln $\gamma_{Residual}$	Suma Ln γ_i^α	γ_i^α	x_i^α
Ácido ferúlico	-0.704	-5.35E-01	-1.239	0.289	0.00106
Agua	0.569	4.33E+00	4.901	134.46	0.007405
Diclorometano	1.422E-05	1.31E-03	0.00132	1.0013	0.9915

La determinación del coeficiente de actividad se debe realizar para cada una de las fases. En el ejemplo mostrado, el cálculo se realizó para la fase rica en diclorometano, para el caso de la fase rica en agua se tiene el mismo procedimiento anterior y se obtuvo la siguiente información:

Compuesto	Ln $\gamma_{Combinatorio}$	Ln $\gamma_{Residual}$	Suma Ln γ_i^β	γ_i^β	x_i^β
Ácido ferúlico	2.998	-6.85E-01	2.313	10.105	3.0411e-5
Agua	5.385E-05	1.67E-04	0.000220	1.000	0.995
Diclorometano	1.216	4.20E+00	5.415	224.904	0.00441

La condición de equilibrio físico implica la igualdad de actividades químicas que queda resumida como: Igualdad de actividades químicas:

$$\gamma_i^\alpha x_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta$$

Por lo tanto, para cumplir con la condición de equilibrio físico, se tabula la gráfica del producto del coeficiente de actividad por su composición en cada una de las fases y se determina el error correspondiente por medio de la diferencia porcentual.

Compuesto	x_i^α	γ_i^α	$\gamma_i^\alpha x_i^\alpha$	x_i^β	γ_i^β	$x_i^\beta \gamma_i^\beta$	$\gamma_i^\alpha x_i^\alpha - \gamma_i^\beta x_i^\beta$
Ácido ferúlico	0.00106	0.289	3.07E-04	3.041e-5	10.105	3.07E-04	6.36E-09
Agua	0.007405	134.46	9.96E-01	0.995	1.000	9.96E-01	9.53E-10
Diclorometano	0.9915	1.0013	9.93E-01	0.00441	224.904	9.93E-01	-8.90E-12

Se observa que la diferencia de actividades tiende a cero para cada uno de los componentes; por lo tanto, se tiene equilibrio físico entre las dos fases con la composición propuesta. El método de solución implicó el uso de la herramienta de análisis "Solver" de Excel para la solución y minimización de la diferencia de actividades.

8.6. Método de estimación de grupos para la determinación de propiedades fisicoquímicas

Para el método de estimación de grupos se usó una aproximación de estimación de segundo orden la cual es adecuada para compuestos polifuncionales tanto aromáticos como alifáticos con un anillo publicado por Marrero y Gani (Marrero, 2001).

El modelo propuesto para la estimación se basa en la siguiente ecuación

$$f(x) = \sum_i N_i C_i + w \sum_i M_j D_j + z \sum_i O_k E_k$$

Las propiedades que se pueden obtener a partir del método de estimación de grupo son las siguientes:

Propiedad(x)	f(x)	Lado derecho de la ecuación	Parámetro de ajuste
Temperatura de fusión (T _m)	exp(T _m /T _{m0})	$\sum_i N_i T_{m1i} + \sum_j M_j T_{m2j} + \sum_k O_k T_{m3k}$	T _{m0} = 147.45K
Temperatura de ebullición (T _b)	exp(T _b /T _{b0})	$\sum_i N_i T_{b1i} + \sum_j M_j T_{b2j} + \sum_k O_k T_{b3k}$	T _{b0} = 222.543 K
Temperatura crítica (T _c)	exp(T _c /T _{c0})	$\sum_i N_i T_{c1i} + \sum_j M_j T_{c2j} + \sum_k O_k T_{c3k}$	T _c = 231.239K
Presión crítica (P _c)	$(P_c - P_{c1})^{-0.5} - P_{c2}$	$\sum_i N_i P_{c1i} + \sum_j M_j P_{c2j} + \sum_k O_k P_{c3k}$	P _{c1} = 5.9827bar P _{c2} = 0.108998 bar ^{-0.5}
Volumen crítico (V _c)	V _c - V _{c0}	$\sum_i N_i V_{c1i} + \sum_j M_j V_{c2j} + \sum_k O_k V_{c3k}$	V _{c0} = 7.95 cm ³ /mol
Energía libre de Gibbs estándar de formación (G _f)	G _f - G _{f0}	$\sum_i N_i G_{f1i} + \sum_j M_j G_{f2j} + \sum_k O_k G_{f3k}$	G _{f0} = -34.967 kJ/mol
Entalpía estándar de formación a 298 K (H _f)	H _f - H _{f0}	$\sum_i N_i H_{f1i} + \sum_j M_j H_{f2j} + \sum_k O_k H_{f3k}$	H _{f0} = 5.549 kJ/mol
Entalpía estándar de vaporización a 298 K (H _v)	H _v - H _{v0}	$\sum_i N_i H_{v1i} + \sum_j M_j H_{v2j}$	H _{v0} = 11.733 kJ/mol
Entalpía estándar de fusión a 298 K (H _{fus})	H _{fus} - H _{fus0}	$\sum_i N_i H_{fus1i} + \sum_j M_j H_{fus2j} + \sum_k O_k H_{fus3k}$	H _{fus0} = -2.806 kJ/mol

Por lo tanto las ecuaciones correspondientes para cada propiedad, sustituyendo valores y despejando se obtiene que:

Temperatura de fusión:

$$\exp(T_m/147.45) = \sum_i N_i T_{m1i} + \sum_j M_j T_{m2j} + \sum_k O_k T_{m3k}$$

$$T_m = 147.45K * \ln(\sum_i N_i T_{m1i} + \sum_j M_j T_{m2j} + \sum_k O_k T_{m3k})$$

Temperatura normal de ebullición

$$\exp\left(\frac{T_b}{T_{b0}}\right) = \sum_i N_i T_{b1i} + \sum_j M_j T_{b2j} + \sum_k O_k T_{b3k}$$

$$T_b = 222.543K * \ln(\sum_i N_i T_{b1i} + \sum_j M_j T_{b2j} + \sum_k O_k T_{b3k})$$

Temperatura crítica

$$\exp\left(\frac{T_c}{T_{c0}}\right) = \sum_i N_i T_{c1i} + \sum_j M_j T_{c2j} + \sum_k O_k T_{c3k}$$

$$T_c = 231.239 * \ln(\sum_i N_i T_{c1i} + \sum_j M_j T_{c2j} + \sum_k O_k T_{c3k})$$

Presión crítica

$$(P_c - P_{c1})^{-0.5} - P_{c2} = \sum_i N_i P_{c1i} + \sum_j M_j P_{c2j} + \sum_k O_k P_{c3k}$$

$$P_c = \frac{1}{(\sum_i N_i P_{c1i} + \sum_j M_j P_{c2j} + \sum_k O_k P_{c3k} + 0.108998 \text{ bar}^{-0.5})^2} + 5.9827 \text{ bar}$$

Volumen crítica

$$V_c - V_{c0} = \sum_i N_i V_{c1i} + \sum_j M_j V_{c2j} + \sum_k O_k V_{c3k}$$

$$V_c = \sum_i N_i V_{c1i} + \sum_j M_j V_{c2j} + \sum_k O_k V_{c3k} + 7.95 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

Energía libre de Gibbs estándar de formación (G_f)

$$G_f - G_{f0} = \sum_i N_i G_{f1i} + \sum_j M_j G_{f2j} + \sum_k O_k G_{f3k}$$

$$G_f = \sum_i N_i G_{f1i} + \sum_j M_j G_{f2j} + \sum_k O_k G_{f3k} - 34.967 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Entalpía estándar de formación a 298 K (H_f)

$$H_f - H_{f0} = \sum_i N_i H_{f1i} + \sum_j M_j H_{f2j} + \sum_k O_k H_{f3k}$$
$$H_f = \sum_i N_i H_{f1i} + \sum_j M_j H_{f2j} + \sum_k O_k H_{f3k} + \frac{5.549 \text{ kJ}}{\text{mol}}$$

Entalpía estándar de vaporización a 298 K (H_v)

$$H_v - H_{v0} = \sum_i N_i H_{v1i} + \sum_j M_j H_{v2j}$$
$$H_v = \sum_i N_i H_{v1i} + \sum_j M_j H_{v2j} + 11.733 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Entalpía estándar de fusión a 298 K (H_{fus})

$$H_{fus} - H_{fus0} = \sum_i N_i H_{fus1i} + \sum_j M_j H_{fus2j} + \sum_k O_k H_{fus3k}$$
$$H_{fus} = \sum_i N_i H_{fus1i} + \sum_j M_j H_{fus2j} + \sum_k O_k H_{fus3k} - 2.806 \text{ kJ/mol}$$

8.7. Determinación de propiedades fisicoquímicas del AF y el 4-VG.

Se determinaron propiedades fisicoquímicas del ácido ferúlico y del 4-vinilguayacol, con el método de Marrero y Gani (Marrero & Gani, 2001) con la finalidad de obtener datos que puedan ser posteriormente usadas en simuladores de procesos, ecuaciones de estado y ecuaciones de coeficientes de actividad.

Las ecuaciones reportadas corresponden al anexo 7.6, realizando una aproximación de segundo orden. En la estimación de segundo orden se considera los grupos funcionales de la molécula y los efectos de proximidad, esta aproximación es adecuada para compuestos polifuncionales y para diferenciar entre isómeros, los resultados obtenidos son los siguientes:

	T_m (°C)	T_c (K)	P_c (bar)	V_c (cm ³ /mol)	G_f (kJ/mol)	H_f (kJ/mol)	H_{vapor} (kJ/mol)	$H_{fusión}$ (kJ/mol)
Ácido ferúlico	172.17	854.12	36.47	5551.60	-382.25	-557.08	90.25	33.26
Vinil guayacol	69.12	759.06	38.14	5462.43	-52.04	-186.46	73.25	17.02

Tabla 11. Propiedades fisicoquímicas obtenidas a partir de métodos de contribución de grupos

Los datos de temperatura de fusión y de ebullición, son de particular interés, debido a que nos permiten describir en que intervalos de temperatura nuestras especies químicas, serán sólidos, líquidos o gases. Por ende, nuestros compuestos son sólidos a 25°C (298 K). Los datos de T_c , P_c , V_c , corresponden a propiedades críticas de estado, que se emplean en ecuaciones cúbicas de estado, éstas a su vez describen el comportamiento fisicoquímico de las especies químicas de interés.

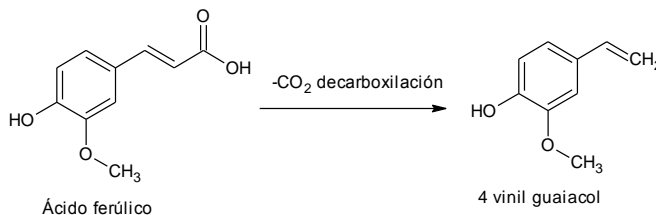
Los valores de entalpía de forma y energía libre de Gibbs de formación, son la entalpía y la energía libre de Gibbs requerida para formar un mol de un compuesto en su estado más estable a 298K a partir de sus elementos. Finalmente, los valores de entalpía de vaporización y fusión, nos permiten describir la energía en forma de calor requerida para vaporizar y derretir un mol del compuesto a presión constante, respectivamente. En la literatura se cuenta con datos experimentales de temperatura de fusión y de entalpía de fusión del AF; por lo tanto, se pueden comparar los resultados del método de estimación de grupos con datos reportados en la literatura, como se muestra a continuación:

	T_m (K)	$H_{fusión}$ (kJ/mol)
AF tesis estimación de grupos	445.32	33.26
AF experimental	444.9	32.96
Error	0.09%	0.92%

Tabla 12. Comparación entre datos estimados en esta tesis por métodos de contribución de grupos y los reportados de manera experimental.

Se observa que los valores de las estimaciones permiten dar una aproximación con un error menor al 1%, lo cual es remarcable. Se espera que la aproximación para la determinación de las propiedades fisicoquímicas sea de un orden similar para compuestos de la familia de los hidroxicinámicos (ácido cinámico, cumárico, sinápico, caféico) y análogos fenólicos.

Además de obtener estimados de datos termodinámicos, se pueden predecir a partir de los datos anteriores, cambios de entalpía, entropía y de energía libre de Gibbs. Estos datos cuantifican si una reacción es exotérmica/endotérmica y si es espontánea o no, se procedió a calcular el cambio de entalpía, entropía y de energía libre de Gibbs para la reacción de decarboxilación de ácido ferúlico.



Diferencia de la función de estado	Valor	Unidades
ΔH_{rx}	-22.89	kJ/mol
ΔG_{rx}	-64.139	kJ/mol
ΔS_{rx}	0.138	kJ/K* mol

Tabla 13. Diferencia de funciones de estado para la reacción química de decarboxilación del ácido ferúlico a 4-vinilguaiacol.

En función de la diferencia de entalpía, se puede decir que la reacción es exotérmica y que liberará energía química. De la diferencia de la energía libre de Gibbs se puede afirmar que la reacción, es espontánea a temperatura y presión constante. Finalmente, el valor de la diferencia de entropía es congruente con la ruptura de la molécula y una mayor generación de entropía durante la reacción química.

9. Bibliografía

- Acosta-Estrada, B. A., Gutiérrez-Urbe, J. A., & Serna-Saldívar, S. O. (2014). Bound phenolics in foods, a review. *Food Chemistry*, 46-55.
- Ahmaruzzaman, M. (2008). Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* 143, 48-67.
- Altine Adamu, H., Iqbal, S., Wei, K., & Ismail, M. (2012). Biotransformation of ferulic acid to 4-vinylguaiacol by *Lactobacillus farciminis*. *Afr. J. Biotechnol*, 1177-1184.
- Amarasekara, A. S., Wiredu, B., & Razzaq, A. (2012). Vanillin based polymers: I. An electrochemical route to polyvanillin. *Green Chemistry*, 2395-2397.
- Arrieta-Baez, D., Dorantes-Álvarez, L., Martínez-Torres, R., Zepeda-Vallejo, G., Jaramillo-Flores, M. E., Ortiz-Moreno, A., & Aparicio-Ozores, G. (2011). Effect of thermal sterilization on ferulic, coumaric and cinnamic acids: dimerization and antioxidant activity. *SOCI*.
- Ayala-Soto, F. E., Serna-Saldívar*, S. O., García-Lara, S., & Pérez-Carrillo, E. (2014). Hydroxycinnamic acids, sugar composition and antioxidant capacity of arabinoxylans extracted from different maize fiber sources. *Food Hydrocolloids*, 471-475.
- Baez, D. A. (2005). *Tesis de doctorado: Acoplamiento oxidativo de 9,10-antraquinonas catalizada por peroxidasas*. México D.F.
- Balasundram, N., Sundram, K., & Samman, S. (2006). Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses. *Food Chemistry*, 191-203.
- Baqueiro-Peña. (2010). Biotransformation of ferulic acid to 4-vinylguaiacol by a wild and a diploid strain of *Aspergillus niger*. *Bioresources Technology* 101, 4721-4724.
- Baqueiro-Peña, I., Rodríguez-Serrano, G., & González-Zamora, E. (2010). Biotransformation of ferulic acid to 4-vinylguaiacol by a wild and diploid strain of *A. Niger*. *Bioresource Technology* 101, 4721-4724.
- Barbosa-Cánovas, G. V. (2003). *Unit Operations in Food Engineering*. Washington State University: CRC Press.
- Barragan-Aroche, J. F., & Bazúa-Rueda, E. R. (2005). A local composition extension of the van der Waals mixing rule for PR cubic equation of state. *Fluid Phase Equilibria* 227, 97-112.
- Battistuzzi, G., Bellei, M., Bortolotti, C. A., & Sola, M. (2010). Redox properties of heme peroxidases. *Archives of Biochemistry and Biophysics* 500, 21-36.
- Benamrouche, S., Cronier, D., P., D., & Chabbert, B. (2002). Chemical and Histological Study on the Effect of (1→4)-endo-xylanase Treatment on Wheat Bran. *Journal of Cereal Science* 36, 253-260.

- Bermúdez, E., Ventura, O. N., & Saenz Méndez, P. (2010). Mechanism of the Organocatalyzed Decarboxylative Knoevenagel-Doebner Reaction. A Theoretical Study. *J. Phys. Chem*, 13086–13092.
- Bernini, R., Mincione, E., Barontini, M., Provenzano, G., & Setti, L. (2007). Obtaining 4-vinylphenols by decarboxylation of natural 4-hydroxycinnamic acids under microwave irradiation. *Tetrahedron* 63, 9663–9667.
- Bruce, P. E., & Praunitz, J. M. (2001). *The properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill.
- Buranov, A. U., & Mazza, G. (2009). Extraction and purification of ferulic acid from flax shives, wheat and corn bran by alkaline hydrolysis and pressurised solvents. *Food Chemistry*, 1542–1548.
- Carocho, M., & Ferreira, I. C. (2013). A review on antioxidants, prooxidants and related controversy: Natural and synthetic compounds, screening and analysis methodologies and future perspectives. *Food and Chemical Toxicology*, 15-25.
- Castellan. (1987). *Fisicoquímica*. Pearson Addison Wesley.
- Cerón, I., Higuera, J., & Cardona, C. (2012). Design and analysis of antioxidant compounds from Andes Berry fruits (*Rubus glaucus* Benth) using an enhanced-fluidity liquid extraction process with CO₂ and ethanol. *The Journal of Supercritical Fluids*, 96-101.
- Cheng, W., & Harper Jr, W. F. (2012). Chemical kinetics and interactions involved in horseradish peroxidase-mediated. *Enzyme and Microbial Technology*, 204-208.
- Cohen, L. A., & Jones, W. I. (1959). A Study of pH Dependence in the Decarboxylation of p-Hydroxycinnamic Acid. 1907-1911.
- Costa Moraes, C., Mazutti, M. A., Rodrigues, M. I., Mauger Filho, F., & Kalil, S. J. (2009). Mathematical modeling and simulation of inulinase adsorption in expanded bed column. *Journal of Chromatography A*, 4395–4401.
- Dávila-Guzman, N., Cerino-Córdova, F., Diaz-Flores, P., & Rangel-Mendez, J. (2012). Equilibrium and kinetic studies of ferulic acid adsorption by Amberlite XAD-16. *Chemical Engineering Journal* 183, 112-116.
- Dharmendra, K. M., & Asir Devasagayam, T. P. (2010). Antioxidant and prooxidant nature of hydroxycinnamic acid derivatives ferulic. *Food and Chemical Toxicology*, 3369–3373.
- Figueroa-Espinoza, M., & Rouau, X. (1996). Attempt to cross-link feruloylated arabinoxylans and proteins with a fungal laccase. *Food Hydrocolloids* 13, 65-71.
- Fonseca, A. M., Monteal, F. J., Conceic, M. d., & Oliveira, F. d. (2009). Coconut water (*Cocos nucifera* L.)—A new biocatalyst system for organic synthesis. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 78-82.

- Gírio, F., Fonseca, C., Carvalheiro, F., Duarte, L., Marques, S., & Bogel-Lukasik, R. (2010). Hemicelluloses for fuel ethanol: A review. *Bioresource Technology*, 4775-4800.
- Graf, E. (1992). Antioxidant potential of ferulic acid. *Free Radical Biology & Medicine* 13, 435-448.
- Gutiérrez-Urbe, J. A., Rojas-García, C., García-Lara, S., & Serna-Saldivar, S. O. (2010). Phytochemical analysis of wastewater (nejayote) obtained after lime-cooking. *Journal of Cereal Science*, 410-416.
- Hinojosa-Gómez, H., Barragán-Aroche, J. F., & Bazúa-Rueda, E. R. (2010). A modification to the Peng–Robinson-fitted equation of state for pure substances. *Fluid Phase Equilibria*, 12-23.
- Ho, Y., & McKay, G. (2002). Application of Kinetic Models to the Sorption of Copper(II) on to Peat. *The Hong Kong University of Science and Technology*.
- Hollmann, F., & Arends, I. W. (2012). Enzyme Initiated Radical Polymerizations. *Polymers* 4, 759-793.
- Jiang, H., Chen, Q., Ge, J., & Zhang, Y. (2014). Efficient extraction and characterization of polymeric hemicelluloses from hybrid poplar. *Carbohydrate Polymers*, 1005– 1012.
- Kabir, M., Wang, H., Lau, K., & Cardona, F. (2012). Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview. *Composites: Part B* 43, 2283-2292.
- Khalfaoui, M., Knani, S., Hachicha, M., & Lamine, A. B. (2003). New theoretical expressions for the five adsorption type isotherms classified by BET based on statistical physics treatment. *Journal of Colloid and Interface Science* 263, 350-356.
- Lee, I.-Y., Volm, T. G., & Rosazza, J. P. (1998). Decarboxylation of ferulic acid to 4-vinyguaiacol by *Bacillus pumilus* in aqueous-organic solvent two phase system. *Enzyme Microb. Technol*, 261-266.
- Li, T., Huoa, L., Pulley, C., & Liu, A. (2012). Decarboxylation mechanisms in biological system. *Bioorganic Chemistry*, 2-14.
- Luna, H., Hernández-Vázquez, L., Reyo, A., Arias, L., Manjarrez, N., & Navarro-Ocana, A. (2014). Banana and maize leaf wastes as a green alternative for the preparation of benzyl alcohols used as starting materials for fragrances. *Industrial Crops and Products* 59, 105-108.
- Mancuso, C., & Santangelo, R. (2014). Ferulic acid: Pharmacological and toxicological aspects. *Food and Chemical Toxicology*, 185-195.
- Manic, M. S., Villanueva, D., Fornari, T., J. Queimada, A., & Maced, E. A. (2012). Solubility of high-value compounds in ethyl lactate: Measurements and modelling. *J. Chem. Thermodynamics*, 93-100.
- Marrero, J., & Gani, R. (2001). Group-contribution based estimation of pure component properties. *Fluid Phase Equilibria*, 183-208.
- Mc Cabe, W. (2004). *Unit Operations of Chemical Engineering*. Mc Graw Hill.

- Méndez-Montealvo, G., & García-Suárez, F. J. (2008). Effect of nixtamalization on morphological and rheological characteristics of maize starch. *Journal of Cereal Science* 48, 420-425.
- Misra, K., Maity, H. S., Chanda, S., & Nag, A. (2012). New greener alternatives for bioreduction of aromatic aldehydes and decarboxylation of aromatic acids using juice of fruits. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 92-95.
- Mota, F. L., Queimada, A. J., Pinho, S. P., & Macedo, E. A. (2008). Aqueous Solubility of Some Natural Phenolic Compounds. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 5182-5189.
- Mustaffa, A. A., Gani, R., & Kontogeorgis, G. M. (2014). Development and analysis of the Original UNIFAC-CI model for prediction of vapor–liquid and solid–liquid equilibria. *Fluid Phase Equilibria* 336, 24-44.
- Nandini, C. D., & Salimath, P. V. (2001). Structural features of arabinoxylans from sorghum having good roti-making quality. *Food Chemistry*, 417-422.
- Nicholson, D., & Parsonage, N. G. (1982). *Computer simulation and the statistical mechanics of adsorption*. Academic Press.
- Niño-Medina, G., Carvajal-Millán, E., Lizardi, J., & Rascon-Chu, A. (2009). Maize processing waste water arabinoxylans: Gelling capability and cross-linking content. *Food chemistry*, 1286-1290.
- Nomura, E., Hosoda, A. M., & Taniguchi, H. (2005). Rapid base-catalyzed decarboxylation and amide-forming reaction of substituted cinnamic acids via microwave heating. *Green Chemistry*, 863-866.
- Noor Hasyierah, M. S., Zulkali, M. M., & Syahidah, K. I. (2008). Ferulic Acid from Lignocellulosic Biomass: Review. *MUCET 2008*.
- Ou, J., & Sun, Z. (2013). Feruloylated oligosaccharides: Structure, metabolism and function. *Journal of functional foods*.
- Ou, S., & Kwok, K.-C. (2004). Review: Ferulic acid: pharmaceutical functions, preparation and applications in foods. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 1261-1269.
- Pedroza-Islas, R. (1990). Aerobic Treatment of Maize-Processing Wastewater in a 50-Liter Rotating Biological Reactor. *Biological Wastes* 32, 17-27.
- Perry, R. H. (2013). *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. Mc Graw Hill.
- Prausnitz, J. M. (1999). *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. Prentice Hall.
- Qiu, H., LV, L., Pan, B.-c., Zhang, Q.-j., Zhang, W.-m., & Zhang, Q.-x. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, 716-724.

- Salas Pérez, L. (2014). *Tesis de licenciatura Recuperación y cuantificación de los ácidos dehidrodiferúlicos mas abundantes de nejayotes de diferentes maíces /*. México, DF.: UNAM.
- Saleh Shafeeyan, M., Ashri Wan Daud, W. M., & Shamiri, A. (2013). A review of mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption. *Chemical Engineering Research and Design*.
- Salgado, J. M., Maxa, B., Rodríguez-Solana, R., & Domínguez, J. M. (2012). Purification of ferulic acid solubilized from agroindustrial wastes and further conversion into 4-vinyl guaiacol by *Streptomyces setonii* using solid state. *Industrial Crops and Products* 39, 52-61.
- Salleh, M., Hasyierah, N., Mohamed, D., Zulkali, M., Arbain, D., Syarhabil Ahmad, M., . . . Ismail, K. (2011). Optimization of alkaline hydrolysis of paddy straw for ferulic acid extraction. *Industrial Crops and Products*, 1635-1640.
- Sanders, J., Clark, J., Harmsen, G., Heeres, H., Heijnen, J., & Kerstene, S. (2012). Process intensification in the future production of base chemicals from biomass. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 117-136.
- Sebastian, S., Sundaraganesan, N., & Manoharan, S. (2009). Molecular structure, spectroscopic studies and first-order molecular hyperpolarizabilities of ferulic acid by density functional study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 312-323.
- Shawn, W. (1998). Of genes and genomes and the origin of maize. *Trends in Genetics, Volume 14, Issue 8*, 327-332.
- Shi, Y., Kong, X., Zhang, C., Chen, Y., & Hua, Y. (2013). Adsorption of soy isoflavones by activated carbon: Kinetics, thermodynamics and influence of soy oligosaccharides. *Chemical Engineering Journal*, 113-121.
- Sindhu, M., & Abraham, E. (2006). Bioconversions of Ferulic Acid, and Hydroxycinnamic Acid. *Critical Review in Microbiology*, 115-125.
- Song, M., Zhang, Z., Fan, C., Li, D., Xu, Q., & Zhang, S. (2013). A theoretical study on ethylenediamine catalyzed decarboxylation of oxolacetic acid. *Computational and Theoretical Chemistry*, 29-34.
- Song, Y., Wu, T., Yang, Q., & Ou, S. (2014). Ferulic acid alleviates the symptoms of diabetes in obese rats. *Journal of functional foods* 9, 141-147.
- Soto, M. L., Moure, A., Domínguez, H., & Parajó, J. C. (2011). Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption. *Journal of Food Engineering*, 1-27.
- Terpinc, P., Polak, T., Šegatin, N., Hanzlowsky, A., Ulrih, N. P., & Abramovic, H. (2011). Antioxidant properties of 4-vinyl derivatives of hydroxycinnamic acids. *Food Chemistry* 128, 62-69.
- Torres, E., & Ayala, M. (2001). *Biocatalysis Based on Heme Peroxidases*. Springer Link.

- Urbaniak, A., Szela, M., & Molski, M. (2013). Theoretical investigation of stereochemistry and solvent influence on antioxidant activity of ferulic acid. *Computational and Theoretical Chemistry*, 33-40.
- Valderrama-Bravo, C., Gutiérrez-Cortez, E., & Rodríguez-García, M. (2012). Constant pressure filtration of lime water (nejayote) used to cook kernels in maize processing. *Journal of Food Engineering*, 478-486.
- Vanbeneden, N., Gils, F., Delvaux, F., & Delvaux, F. R. (2008). Formation of 4-vinyl and 4-ethyl derivatives from hydroxycinnamic acids: Occurrence of volatile phenolic flavour compounds in beer and distribution of Pad1-activity among brewing yeasts. *Food Chemistry* 107, 221-230.
- Vela, E. (2011). El maíz. *Arqueología Mexicana*, 38, 7-17.
- XU, Z., Cai, J.-g., & Pan, B.-c. (2013). Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems*. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*, 155-176.
- Yang, R., Zhang, C., Feng, H., & Yang, W. (2006). A Kinetic Study of Xylan Solubility and Degradation during Corncob Steaming. *Biosystems Engineering*, 375-382.
- Yan-Ying, Y., Wei, Z., & Shu-Wen, C. (2007). Extraction of Ferulic Acid and Caffeic Acid with Ionic Liquids. *Chinese journal of analytical chemistry*, 1726-1730.
- Zhao, J., & Tanaka, M. (2014). Ferulic acid enhances the vasorelaxant effect of epigallocatechin gallate in tumor necrosis factor-alpha-induced inflammatory rat aorta. *Journal of Nutritional Biochemistry* 25, 807-814.
- Zhao, S., Yao, S., Ou, S., Lin, J., Wang, Y., Peng, X., . . . Yu, B. (2013). Preparation of ferulic acid from corn bran: Its improved extraction and purification by membrane separation. *Food and Bioproducts Processing*.
- Zhao, Z., & Moghadasian, M. H. (2008). Chemistry, natural sources, dietary intake and pharmacokinetic properties of ferulic acid: A review. *Food Chemistry*, 691-702.
- Zhe, X., Cai, J. G., & Pan, B. C. (2013). Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*, 155-176.