



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**APROVECHAMIENTO DE CÁSCARAS DE TUNA PARA LA  
PRODUCCIÓN DE BIOPLÁSTICOS MEDIANTE UN  
INJERTO DE ANHÍDRIDO OLEICO EN LA MATRIZ  
LIGNOCELULÓSICA.**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO**

**P R E S E N T A:**

**ALAN VIDAL VERA**



**CIUDAD DE MEXICO**

**2019**



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: Rodolfo Ruiz Trejo

**VOCAL:** Profesor: Oscar Hernández Meléndez

**SECRETARIO:** Profesor: Ileana Rodríguez Castañeda

**1er. SUPLENTE:** Profesor: Miguel Ángel Pimentel Alarcón

**2° SUPLENTE:** Profesor: Eva Patricia Bermúdez Gracia

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**LABORATORIO DE INGENIERIA QUÍMICA (LABORATORIO DE  
INGENIERIA AGROINDUSTRIAL) FACULTAD DE QUÍMICA,  
UNAM.**

**ASESOR DEL TEMA:**

---

**DR. OSCAR HERNÁNDEZ MELÉNDEZ**

**SUSTENTANTE (S):**

---

**ALAN VIDAL VERA**

# Índice

<b>Resumen.....</b>	<b>1</b>
<b>1.-Introducción.....</b>	<b>1</b>
<b>2.-Antecedentes.....</b>	<b>2</b>
2.1.-Tuna ( <i>Opuntia ficus</i> ).....	2
2.2.- Residuos Lignocelulósicos .....	3
2.3.- Estructura y composición química de los materiales lignocelulósicos.....	3
2.4.- Reacción entre anhídrido acético y ácidos grasos sin catalizador. ....	6
2.5.- Reactividad de la celulosa con anhídridos carboxílicos. ....	7
2.6.- Espectroscopía ATR-FTIR. ....	8
2.7.- Cromatografía de gases. ....	8
<b>3.-Objetivos: .....</b>	<b>10</b>
3.1.-Objetivo principal: .....	10
3.2.-Objetivos Particulares:.....	10
<b>4.-Metodología. ....</b>	<b>11</b>
4.1.-Metodología Global. ....	11
4.2.- Caracterización Cáscara de tuna. ....	12
<b>4.2.1.-Método Van Soest-Wine Modificado.....</b>	<b>13</b>
<b>4.2.2.-Cuantificación de azúcares reductores totales. ....</b>	<b>14</b>
<b>4.2.3.-Cuantificación de proteína. ....</b>	<b>15</b>
4.3.- Estudio de la reacción anhídrido acético (AA) ácido oleico (AO). ....	15
<b>4.3.1.- Sistema de reacción.....</b>	<b>16</b>
4.4.-Análisis de la reacción AA-AO.....	16
<b>4.4.1.-Cromatografía de gases.....</b>	<b>16</b>
<b>4.4.2.-Cromatografía en capa fina. ....</b>	<b>16</b>
<b>4.4.3.-Búsqueda de las mejores condiciones de reacción. ....</b>	<b>17</b>
4.5.-Obtención de la matriz lignocelulósica. ....	18
4.6.-Funcionalización de la matriz lignocelulósica.....	19
<b>4.6.1.-Sistema de reacción funcionalización de la matriz lignocelulósica.....</b>	<b>20</b>
<b>4.6.2.-Caracterización por espectroscopia de infrarrojo.....</b>	<b>21</b>
<b>5.-Resultados y análisis:.....</b>	<b>21</b>

5.1.-Caracterización cáscara de tuna. ....	21
<b>5.1.1.-Análisis de resultados caracterización cáscara de tuna. ....</b>	<b>22</b>
5.2.-Reacción Anhídrido Acético-Ácido Oleico .....	23
<b>5.2.1.-Gráficas de superficie y contorno. ....</b>	<b>23</b>
<b>5.2.2.-Cromato placas.....</b>	<b>26</b>
<b>5.2.3.-Análisis de resultados reacción Anhídrido Acético-Ácido Oleico.....</b>	<b>27</b>
<b>6.-Funcionalización matriz lignocelulósica. ....</b>	<b>28</b>
6.1.-Análisis de resultados funcionalización matriz lignocelulósica. ....	28
<b>7.-Formación de comprimidos. ....</b>	<b>35</b>
<b>8.-Conclusiones:.....</b>	<b>36</b>
<b>9.-Comentarios.....</b>	<b>37</b>
<b>10.-Referencias. ....</b>	<b>38</b>

## Índice de ilustraciones, tablas y gráficas.

Ilustración 1 Opuntia Ficus .....	2
Ilustración 2 Matriz lignocelulósica. ....	3
Ilustración 3 La celulosa es un polímero de la $\beta$ -D- glucosa.....	4
Ilustración 4 Estructura de una hemicelulosa. ....	5
Ilustración 5 Estructura de la lignina. ....	6
Ilustración 6 Reacciones consecutivas entre anhídrido carboxílicos y ácidos carboxílicos. ....	6
Ilustración 7 Esquema de reacción de anhídrido acético con ácido oleico. ....	7
Ilustración 8 Metodología global .....	11
Ilustración 9 Cáscara de tuna seca (izquierda) y húmeda (derecha) .....	12
Ilustración 10 Cáscara de tuna molida.....	12
Ilustración 11 Método Van Soest-Wine Modificado. ....	13
Ilustración 12 Curva de Glucosa .....	14
Ilustración 13 Diseño experimental Rxn AA-AO .....	15
Ilustración 14 Sistema de reacción optimizado. ....	18
Ilustración 15 Reacción de funcionalización .....	19
Ilustración 16 Sistema de extracción Soxhlet. ....	20
Ilustración 17 Cromato placa base.....	26
Ilustración 18 Cromato placas 1:2(izquierda) 1:3(derecha). 1- Anhídrido oleico-oleico, 2-Anhídrido acético-oleico, 3- Ácido oleico.....	27
Ilustración 19 Espectro Matriz lignocelulósica obtenida después de NDF. ....	28
Ilustración 20 Espectro 120°C de temperatura de reacción.....	29
Ilustración 21 Espectro 140°C de temperatura de reacción.....	30
Ilustración 22 Espectro 160°C de temperatura de reacción.....	31
Ilustración 23 Espectro 160°C de temperatura de reacción.....	32
Ilustración 24 Espectro patrón celulosa .....	33

Ilustración 25 Espectro ácido oleico (rosa) y mezcla de reacción (negro) .....	34
Ilustración 26 Comprimidos de Bioplásticos de cascara de Tuna.....	35

Tabla 1 Puntos de ebullición mezcla de reacción. ....	17
Tabla 2 Matriz de funcionalización de la matriz lignocelulósica de tuna obtenida tras la extracción con disolución NDF.....	19
Tabla 3 Comparación teórico-experimental de la caracterización cascara de tuna .	22
Tabla 4 % de hidroxilos perdidos .....	33

Gráfica 1 Componentes cáscara de tuna.....	21
Gráfica 2 % Ácido Acético Vs T y AA/AO .....	23
Gráfica 3 % Anhídrido acético Vs T y AA/A. ....	24
Gráfica 4 % Ácido Oleico Vs T y AA/AO .....	24
Gráfica 5 Contorno Ácido acético .....	25
Gráfica 6 Contorno Anhídrido acético.....	25
Gráfica 7 Contorno Ácido oleico. ....	26

## Resumen.

Los residuos agroindustriales han pasado de ser solo considerados como un tipo de desechos orgánicos a ser una potencial fuente de materia prima para una infinidad de usos, desde la producción de bio combustibles como bioetanol y biometano hasta alternativas al plástico que son más amigables con el ambiente.

Teniendo eso en mente este trabajo aborda a los residuos provenientes de la tuna (*Opuntia Ficus Indica*) como una fuente de material lignocelulósico para la producción de bioplásticos, al cual se le realizó la caracterización proximal para conocer la composición de este. Posteriormente se obtuvo la matriz lignocelulósica a partir de la cáscara de tuna mediante un tratamiento con un detergente neutro NDF.

También se realizó el estudio de la reacción en equilibrio entre el ácido oleico y el anhídrido acético para la obtención del anhídrido oleico, encontrando condiciones (temperatura y relación molar de reactivos) en donde el equilibrio de la reacción se ve desplazado hacia la formación de productos así obtenido la mayor cantidad de producto posible.

Tras tener la matriz lignocelulósica y el precursor para la reacción de funcionalización (anhídrido oleico) se estudió el efecto de la temperatura y el uso o ausencia de  $K_2CO_3$  como catalizador en la reacción de funcionalización, proponiendo un barrido de temperaturas: 120°C hasta 180°C (en intervalos de 20°C).

A los materiales obtenidos mediante la reacción de funcionalización se les caracterizo mediante un estudio de espectroscopia de infrarrojo para poder obtener la cantidad de grupos metilos sustituidos en el material base y así saber la cual es la mejor temperatura de reacción de las analizadas y como afecta el uso de catalizador a la misma.

Por último, con los materiales obtenidos se formaron comprimidos que pueden servir como base para recubrimientos hidrofóbicos, las características de estos comprimidos ya no fueron estudiados en este trabajo.

# 1.-Introducción.

La producción en toneladas de materia orgánica derivadas de procesos fotosintéticos en la tierra oscila alrededor de 155 billones/año, sin embargo, solo una mínima fracción puede ser consumida de manera directa por el hombre, en su mayoría esta materia orgánica se transforma en residuos no comestibles que se constituyen en una fuente de contaminación ambiental. (Cury, 2017)

Partiendo de lo anterior se ha tratado de obtener un mayor aprovechamiento de estos residuos dándoles un valor agregado y una utilidad a nivel industrial, una forma de agregar valor a estos subproductos es el tratamiento químico para modificar su estructura dando propiedades nuevas al subproducto.

El material del cual se va a partir es la cáscara de tuna, la cual constituye cerca del 54% del peso total del fruto (Gallardo, 2016), este desperdicio puede ser utilizado para la producción de fibras biodegradables o películas plásticas con propiedades hidrofóbicas.

Se sabe que la tuna y su cáscara cuentan con pectina, celulosa, hemicelulosa y lignina como sus principales constituyentes (Kassori, 1998), los cuales pueden ser aprovechados para su funcionalización, dándole las características tan deseadas a la biomasa residual inicial.

Siendo que México es el primer productor a nivel mundial de tuna (*Opuntia Ficus indica*) con 20 mil productores del fruto, quienes cosechan 48 mil hectáreas y obtienen alrededor de 352 mil toneladas anuales (Fideicomiso de riesgo compartido, 2017), dando una gran área de oportunidad para el aprovechamiento más eficiente de este cultivo gracias al valor agregado que se le puede dar a los residuos del mismo.

Por otro lado, tenemos la acumulación en vertederos, mares y océanos de plásticos tradicionales como el PET o PVC que tardan en degradarse de entre 300 a 1000 años, lo cual es un problema que va aumentando día con día, debido al aumento en la demanda de éstos (Rojo-Nieto, 2017), lo cual ha desembocado en la búsqueda de nuevas alternativas que sean más amigables con el medio ambiente, como es el caso del PLA (ácido poli-láctico) el cual solo tarda dos años en degradarse (Cruz Zúñiga, 2011), pero aún se buscan opciones que puedan ser asimiladas por el medio ambiente en un tiempo menor.

Con todo lo anterior en mente se plantea una ruta para el aprovechamiento de un residuo (el cual no está estudiado) y tiene un gran potencial para la producción de plásticos biodegradables, los cuales, al estar constituidos a base de polisacáridos naturales como la celulosa o pectina, pueden tener tiempos de degradación de semanas, en lugar de años.



## 2.-Antecedentes.

La producción de plástico ha mantenido un crecimiento constante desde 1950. En dicho año se registró una producción de 1.7 millones de toneladas; luego tuvo un incremento de 13.6% promedio anual durante 26 años (Góngora, 2014). La gran mayoría de estos plásticos son de un solo uso, por lo que terminan en vertederos, ríos lagos e incluso mares y océanos.

### 2.1.-Tuna (*Opuntia ficus*)

La tuna, fruto del nopal -*Opuntia sp.*-, con más de 25 000 años de existencia, en México es fácil encontrar nopales tuneros, principalmente en las zonas áridas del altiplano, donde muchos pobladores dependen en gran medida de la tuna, consumiéndolo o vendiendo la fruta silvestre colectada o producida bajo cultivo. (Olvera, et al, 2000)

La composición proximal de la pulpa, cáscara y semillas de la tuna (*Opuntia ficus*) de acuerdo a una base seca ya ha sido investigada. El componente más abundante de la pulpa y la cáscara son los carbohidratos solubles en etanol. La pulpa contiene glucosa en un 35% y fructosa en un 29%, mientras que la cascara contiene esencialmente glucosa en un 21%. El contenido de proteínas es de un 5.1% para la pulpa, 8.3% para la cáscara y 11.8% para las semillas. Se encontró almidón en cada una de las tres partes de la fruta. Las fibras de la pulpa son ricas en pectina (14.4%), la cáscara y las semillas son ricas en celulosa (29,1 y 45,1%, respectivamente). La cáscara fue notable por su contenido de calcio (2.09%) y potasio (3.4%) (Kassori, 1998).

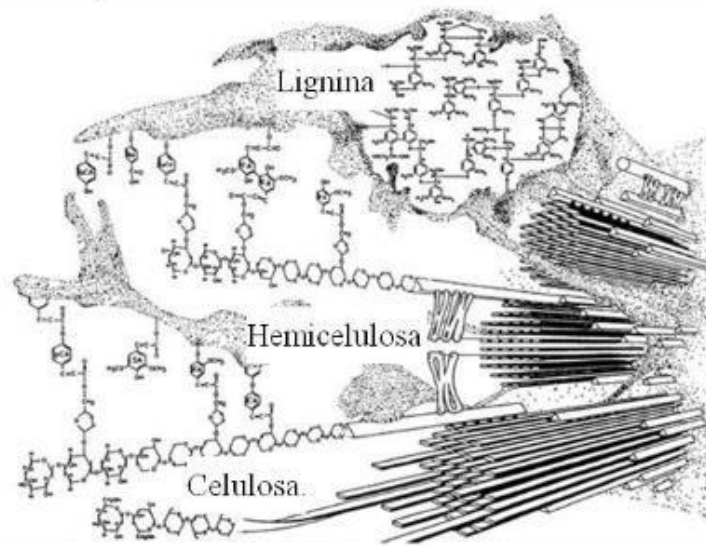
Teniendo en cuenta lo anterior la cáscara es una opción interesante para la obtención de materiales lignocelulósicos para la producción de bioplásticos.



Ilustración 1 *Opuntia Ficus*

## 2.2.- Residuos Lignocelulósicos

Los residuos lignocelulósicos son los biopolímeros más abundantes sobre la Tierra ya que comprenden cerca del 50% de la biomasa existente y su producción anual se encuentra entre 10-50 mil millones de toneladas (Sánchez y Cardona, 2008). Esta biomasa puede ser aprovechada para un sinnúmero de usos donde el más común es la producción de bioetanol. Pero los componentes de ésta: celulosa, hemicelulosa y lignina pueden ser aprovechados en otras áreas, no solo para la producción de azúcares para fermentación.



*Ilustración 2 Matriz lignocelulósica. Fuente Bildalck, y cols., 1992*

## 2.3.- Estructura y composición química de los materiales lignocelulósicos.

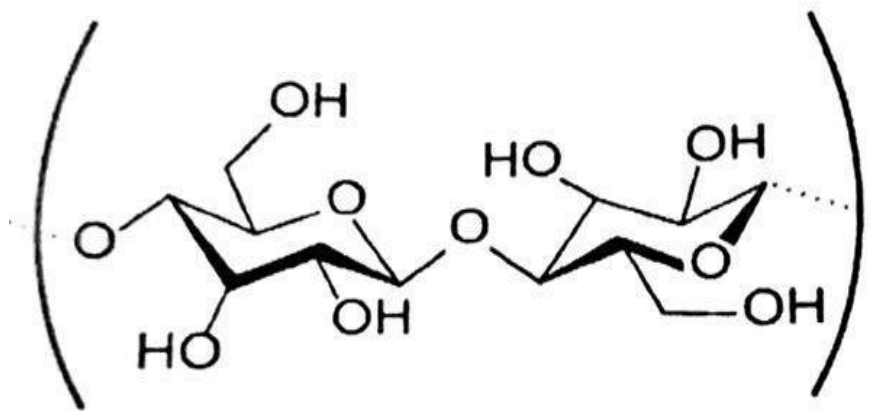
La biomasa lignocelulósica tiene una proporción aproximada en peso del 48% de carbono, 6% de hidrógeno y 45% de oxígeno y menos del 1% de materia inorgánica como componente minoritario, aunque dicha composición depende de la procedencia y factores medioambientales (Molina-Sabio y Rodríguez-Reinoso, 2004). Los residuos lignocelulósicos presentan una estructura rígida compuesta por una matriz polimérica (Ilustración 2) donde los principales elementos que la forman son: celulosa ( $(C_6H_{10}O_5)_n$ ), hemicelulosa ( $(C_5H_8O_4)_n$ ) y lignina [ $C_9H_{10}O_3(OCH_3)_{3,9-1,7}n$ ] (Balat, 2011)

La celulosa es uno de los biopolímeros más abundantes en la Tierra. La celulosa es un polímero de unidades de D-glucopiranosas. Estas unidades monoméricas (AGU por sus siglas en inglés) se invierten de forma alternada en el plano del anillo. Las AGU se unen entre sí por enlaces glucósidos β (1-4) formando el polímero lineal de

la celulosa (Peydecastaing, 2008).

Las moléculas de celulosa tienen tendencia a formar puentes de hidrógeno intra e intermoleculares, como resultado de esto la formación de microfibrillas (paquetes de aproximadamente 10x10 moléculas de celulosa). Cuando este tipo de empaquetamiento aumenta se forman regiones cristalinas, estas formas cristalinas y amorfas pueden ser detectadas usando una variedad de métodos como: difracción de rayos X, resonancia magnética nuclear y espectroscopia de infrarrojo (Peydecastaing, 2008).

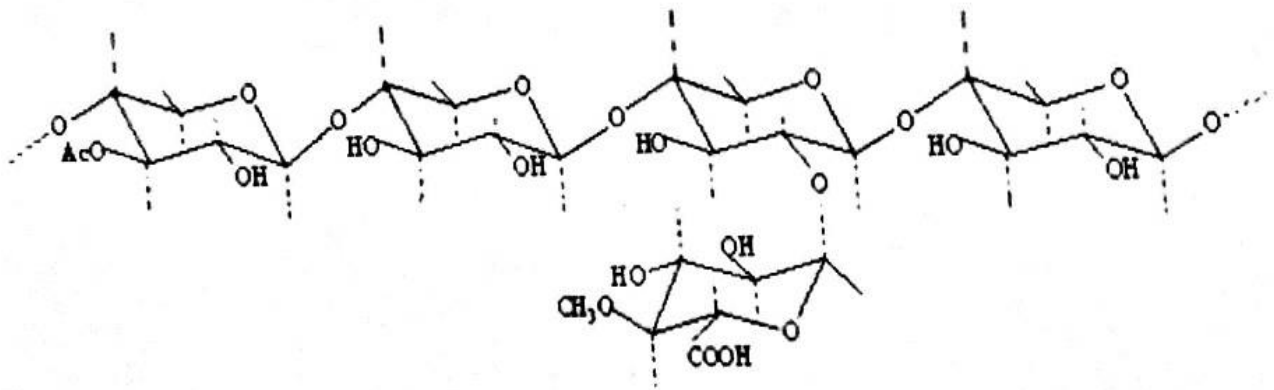
Debido a esta estructura cristalina, la celulosa es relativamente poco reactiva y estable térmicamente. La dificultad de aislar celulosa pura de cualquier materia prima radica a que está asociada íntimamente a la lignina y hemicelulosa.



*Ilustración 3 La celulosa es un polímero de la  $\beta$ -D- glucosa. Fuente Peydecastaing. 2008*

La hemicelulosa es el segundo polímero más abundante en la Tierra formando parte de los residuos lignocelulósicos. Las hemicelulosas son heteropolisacáridos con un grado de polimerización menor que la celulosa rondando los 100-300 AGU. Las hemicelulosas son menos ordenadas que la celulosa, pero en algunas ocasiones puede formar estructuras cristalinas. También es común encontrar en sus estructuras grupos carboxilo, acetilo y metilo sustituidos (Peydecastaing, 2008).

Estos heteropolímeros están formados por pentosas, como la D-xilosa y L-arabinosa, hexosas como la D-glucosa, D-manosa, D-galactosa; 2desoxi-D-glucosa, L-ramnosa, L-fucosa, ácidos urónicos, como el D-glucurónico, D-galacturónico y el 4-O-metilglucurónico (Fajardo, 2016).



*Ilustración 4 Estructura de una hemicelulosa. Fuente Fajardo A., 2016*

La lignina es un complejo polímero fenólico amorfo de peso molecular intermedio. Esta es la responsable de proporcionar rigidez a la pared celular y también sirve para unir células individuales en la región laminar media. Los precursores para la biosíntesis de lignina son los alcoholes *p*-cumarílico, *p*-coniferílico y *p*-sinapílico (Peydecastaing, 2011).

La lignina, de la misma manera que la hemicelulosa, se solubiliza en agua a una temperatura de 180 °C bajo condiciones neutras. Su solubilidad en medios ácidos, neutros o alcalinos depende de los precursores que la forman, de las propiedades del disolvente y de las concentraciones de éstos (Hendricks, 2009).

La rigidez estructural que otorga la lignina provoca que no se pueda modificar químicamente toda la estructura lignocelulósica. Los procesos de modificación química y derivatización de los compuestos lignocelulósicos generan nuevos materiales con mayor firmeza y resistencia a la degradación química y biológica (Hernández-Meléndez, 2009).

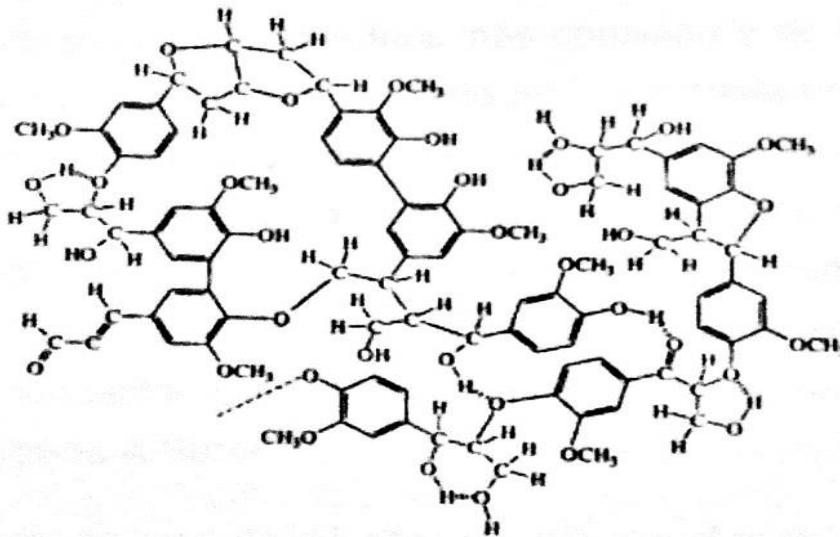


Ilustración 5 Estructura de la lignina. Fuente Fajardo A., 2016

## 2.4.- Reacción entre anhídrido acético y ácidos grasos sin catalizador.

Los anhídridos de ácidos grasos no son productos comerciales, no solo porque sus aplicaciones en la industria son limitadas sino también por la dificultad que suponen los procesos de purificación. Éstos deben de ser sintetizados *in situ* previo a su uso. (Peydecastaing, 2011).

Para producir anhídridos mixtos de ácidos grasos industrialmente, se utilizan tres procesos: la reacción de un ácido carboxílico con acetona, la reacción entre el cloruro de acilo con la sal del ácido carboxílico y la reacción del anhídrido simétrico con el ácido carboxílico. Cuando se sintetizan anhídridos mixtos por el proceso anterior es obtenido un complejo medio de reacción. El anhídrido mixto vuelve a reaccionar de forma espontánea para formar el anhídrido simétrico correspondiente al segundo ácido graso (Peydecastaing, 2011).

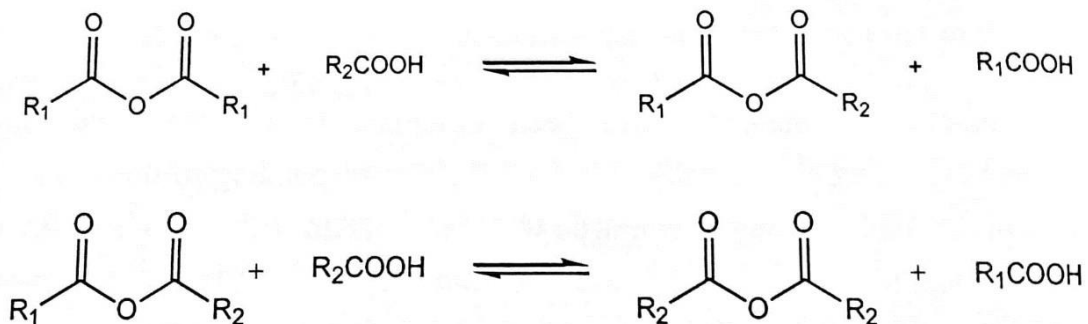
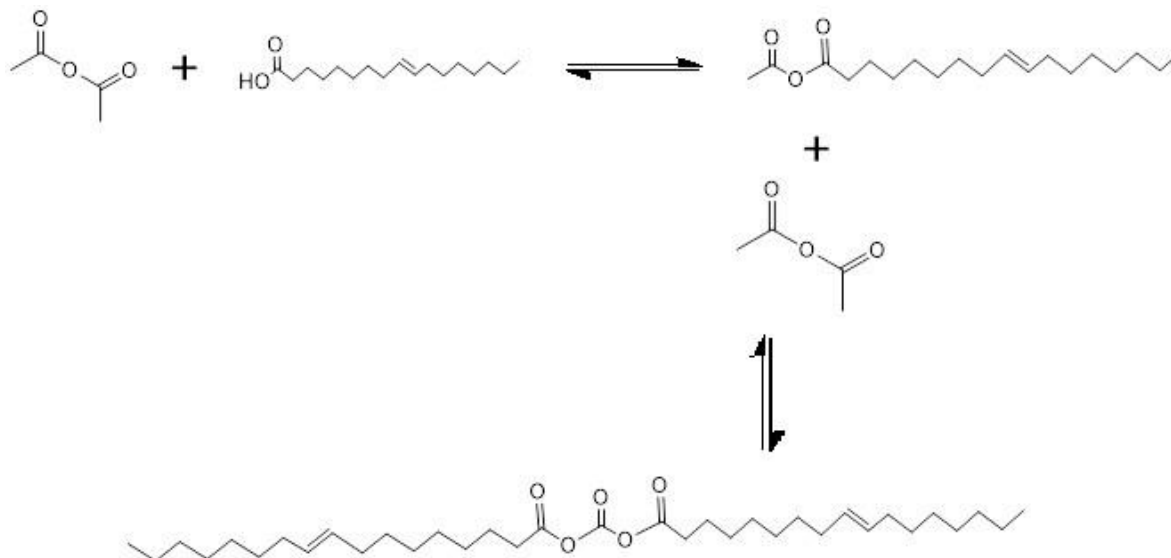


Ilustración 6 Reacciones consecutivas entre anhídrido carboxílicos y ácidos carboxílicos. Fuente Peydecastaing, 2008

Cuando se mezcla anhídrido acético y ácido oleico, dos reacciones consecutivas toman lugar. La primera de ellas tiene como productos anhídrido acético-oleico y ácido acético. En la segunda, una molécula de ácido oleico reacciona con el anhídrido acético-oleico para formar anhídrido oleico en un 5% de la mezcla de reacción cuando la relación molar inicial es 1:1.



*Ilustración 7 Esquema de reacción de anhídrido acético con ácido oleico.*

## 2.5.- Reactividad de la celulosa con anhídridos carboxílicos.

En el caso particular de la modificación de una matriz lignocelulósica con un anhídrido es la esterificación de los grupos hidroxilo en todos los constituyentes principales de esta: celulosa, hemicelulosa y lignina (Peydecastaing, 2011).

El producto de esta reacción son los ésteres de celulosa los cuales son polímeros ya bien conocidos, después de muchos años de investigación y uso industrial, que presentan un gran potencial para futuras aplicación considerando la abundante fuente renovable de recursos de donde provienen y su propiedades físicas y químicas (Peydecastaing, 2011).

Las aplicaciones para los ésteres de celulosa incluyen la farmacéutica, textiles, plásticos, revestimientos y productos para fotografía. Los acetatos de celulosa son por mucho los compuestos más estudiados y desarrollados a nivel industrial. (Peydecastaing, 2011).

## **2.6.- Espectroscopía ATR-FTIR.**

La espectroscopía ATR-FTIR (reflexión total atenuada, por sus siglas en inglés) es simple, directa, flexible y especialmente adecuada para un estudio superficial de la celulosa y sus derivados. La técnica consiste en el paso de un haz de radiación infrarroja (IR) a través de un cristal transparente con un alto índice de refracción, sobre el que se coloca la muestra. El haz de radiación incidente se refleja varias veces y la superficie de la muestra absorbe parte de la radiación a frecuencias características. Con la técnica de ATR-FTIR es posible tener un estudio más completo de las propiedades estructurales y supramoleculares de la celulosa, no es necesario moler la muestra y en consecuencia no se modifica o destruye la estructura cristalina. La técnica de ATR-FTIR es idónea para el análisis químico de fibras celulósicas modificadas superficialmente, además lo hace a una profundidad de unas cuantas micras (Contreras, 2010).

## **2.7.- Cromatografía de gases.**

La cromatografía de gases es una técnica analítica que puede ser utilizada para separar compuestos orgánicos basada en sus volatilidades. También provee información cualitativa y cuantitativa de los componentes presentes en una mezcla. Los componentes son separados por sus diferencias de partición entre la fase móvil gaseosa y la fase estacionaria en la columna, permitiendo que sean separados en tiempo y espacio.

Un cromatógrafo de gases consiste de:

1. Fase móvil: puede ser gaseosa, líquida o fluido supercrítico (potencia disolvente de los fluidos a temperaturas y presiones superiores al punto crítico). Estas fases son generalmente gases inertes como Helio, Argón o Nitrógeno. El gas portador lleva las moléculas del analito a través de la columna, este movimiento es inhibido por la adsorción que presenta el analito tanto en las paredes de la columna como en los materiales empaquetados en la misma.
2. Puerto de inyección: es un dispositivo que permite la introducción de la muestra en la corriente del gas portador. Existe cierta variedad de diseños según el tipo de muestra que se trata de analizar.

El más común es el inyector de líquidos, que puede utilizarse para sólidos (en disolución) y gases (mediante jeringas especiales). El inyector se trata de una cámara situada a la entrada de la columna y calentada independientemente de ésta (a temperatura superior del punto de ebullición del componente más volátil de la muestra, generalmente), que suele tener una membrana de caucho a través de la cual se introduce la muestra con la ayuda de una micro jeringa.

Inyección de la muestra evaporada e introducirla a la columna a través de un septo de plástico (estable a la temperatura de inyección, debe ser reemplazado periódicamente).

Temperatura de inyección debe ser de 10° a 50° mayor a la temperatura de la columna. Jeringas: varios estilos disponibles. Aguja fija, removible. Varios tamaños y ángulos. Volúmenes de la muestra desde 1 µl, líquidos de 0.1-10 µl y gases 0.5-5 ml.

3. Horno de la columna: En el interior del horno de columna se sitúa la columna, donde se debe tener una buena regulación de la temperatura. Dentro del horno la columna se conecta en un extremo al puerto de inyección, y en el otro al detector. La columna debe estar en el centro del horno sin tener contacto con las paredes.
4. Columnas: están hechas de cobre, acero inoxidable o tubos de vidrio, dobladas o enrolladas. Excepto para las de vidrio, las columnas son empacadas mientras se están doblando. Las columnas analíticas tienen una longitud de 1-6 m. de longitud y de 2-4 mm. de diámetro. Según se encuentre en ella distribuida la fase estacionaria y el valor que alcance la relación de fases se originan los diferentes tipos de columnas. La separación de la mezcla se realiza dentro de la columna, por lo tanto, es la parte más importante del cromatógrafo.
5. Fase estacionaria: es la encargada de separar los componentes de la muestra. Esta puede ser un sólido o un líquido, dispuestos sobre un sólido que actúa como soporte (columna). El sólido de la fase estacionaria puede ser de aluminio, sílica gel, carbón o tierra de diatomeas; y el líquido de la fase estacionaria debe tener una baja viscosidad y una alta y diferencial solubilidad. Cuando la fase estacionaria es un sólido, la interacción que puede tener con la fase móvil se puede clasificar en: Adsorción, intercambio iónico y de filtración sobre geles porosos. Cuando es un líquido, la interacción con la fase móvil recibe el nombre de reparto, esta última es la forma más usual de hacer cromatografía de gases.
6. Detector: son dispositivos que indican y miden los solutos en la corriente del gas acarreador, convirtiendo una señal no medible directamente en una señal elaborable de una propiedad física. Esta señal es elaborada por una comparación entre el gas acarreador puro (blanco) y el mismo gas llevando cada uno de los componentes previamente separados en la columna, esto es traducido en una señal eléctrica que es amplificada y registrada al momento de salir de la columna.
7. Sistema de registro de datos.



## 3.-Objetivos:

### 3.1.-Objetivo principal:

Producción de un bioplástico a partir de cáscara de tuna mediante la formación de un éster de celulosa con anhídrido oleico su aplicación como recubrimiento hidrofóbico.

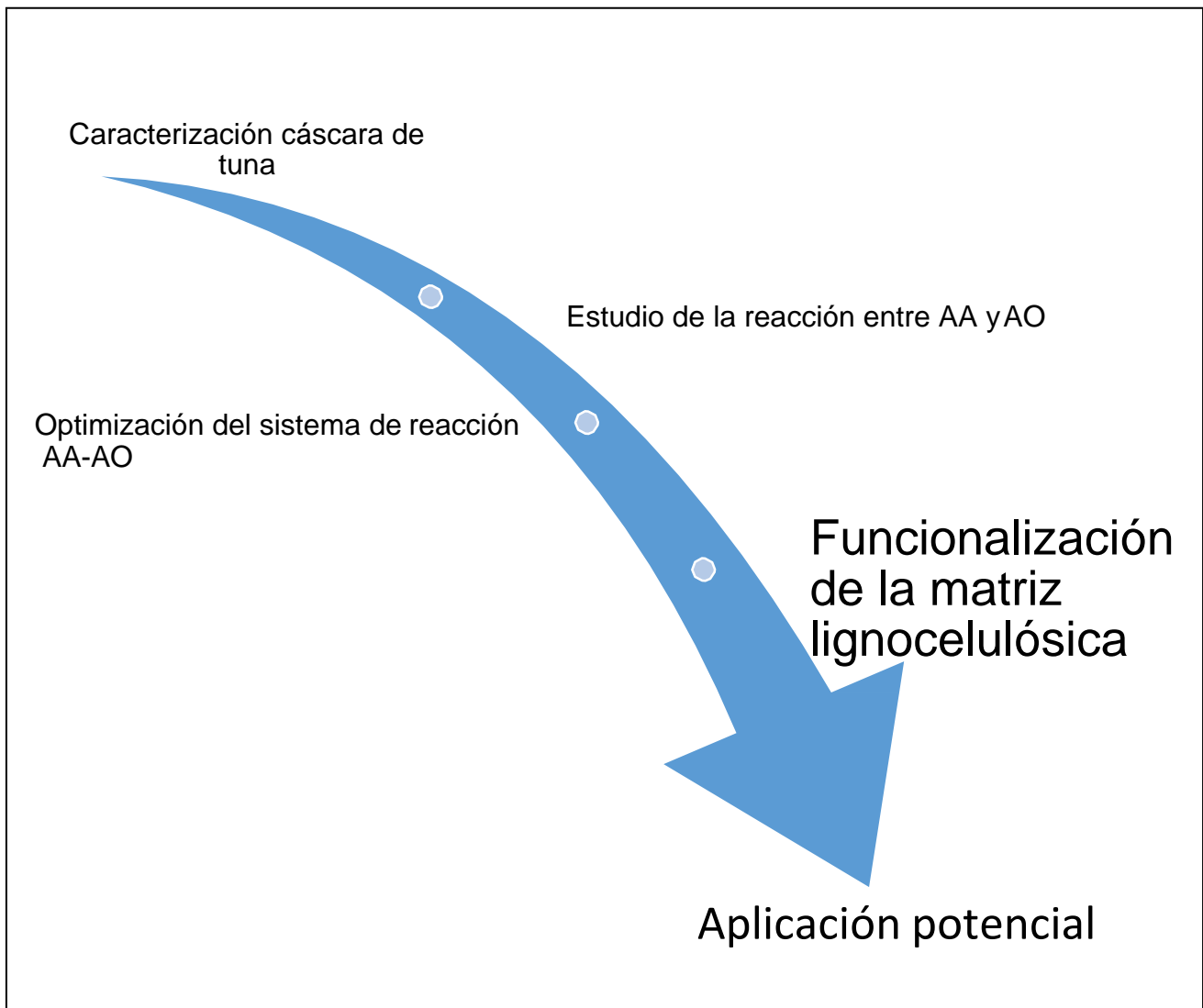
### 3.2.-Objetivos Particulares:

- Realizar una caracterización de la composición de la cáscara de tuna.
- Aislar la matriz lignocelulósica de la cáscara de tuna.
- Estudio de la reacción entre anhídrido acético (AA) y ácido oleico (AO) a diferentes condiciones de temperatura y relación molar inicial AA/AO.
- Encontrar las mejores condiciones de reacción entre AA y AO para obtener el mayor rendimiento posible de ésta.
- Mejora del sistema de reacción AA y AO para su posterior inclusión en reacciones de derivatización de una matriz lignocelulósica.
- Realizar una funcionalización de la matriz lignocelulósica con los productos de la reacción entre AA y AO.

## 4.-Metodología.

### 4.1.-Metodología Global.

El diagrama que se muestra a continuación contiene el orden en el cual se llevó a cabo cada etapa de este trabajo comenzando por la caracterización de la cáscara de tuna para conocer los componentes de ésta, y finalmente con la búsqueda una aplicación llamativa del producto sintetizado el cual se espera obtener como producto final del trabajo.



*Ilustración 8 Metodología global*

## 4.2.- Caracterización Cáscara de tuna.

La materia prima fue obtenida de un puesto de cocteles de fruta la cual no tuvo costo ya que es desperdicio del mismo, posteriormente el material se puso a secar a 80°C durante 48 hr.



*Ilustración 9 Cáscara de tuna seca (izquierda) y húmeda (derecha)*

Una vez teniendo el material seco se molió en un molino para café lo más fino posible para facilitar el proceso de caracterización, para retirar las partículas de mayor tamaño fueron retirados por medio de un tamiz U.S Standard Sieve Series de 850 micras.



*Ilustración 10 Cáscara de tuna molida*

La metodología a emplear es una modificación del método de Van Soest-Wine; el cual se basa en un procedimiento de análisis con detergente neutro (NDF) y detergente ácido (ADF), no requiere de equipos especializados para llevar acabo

la disolución y filtración. Este método permite obtener un estimado de la proporción principal de cada componente de la fibra vegetal: celulosa, hemicelulosa y lignina.

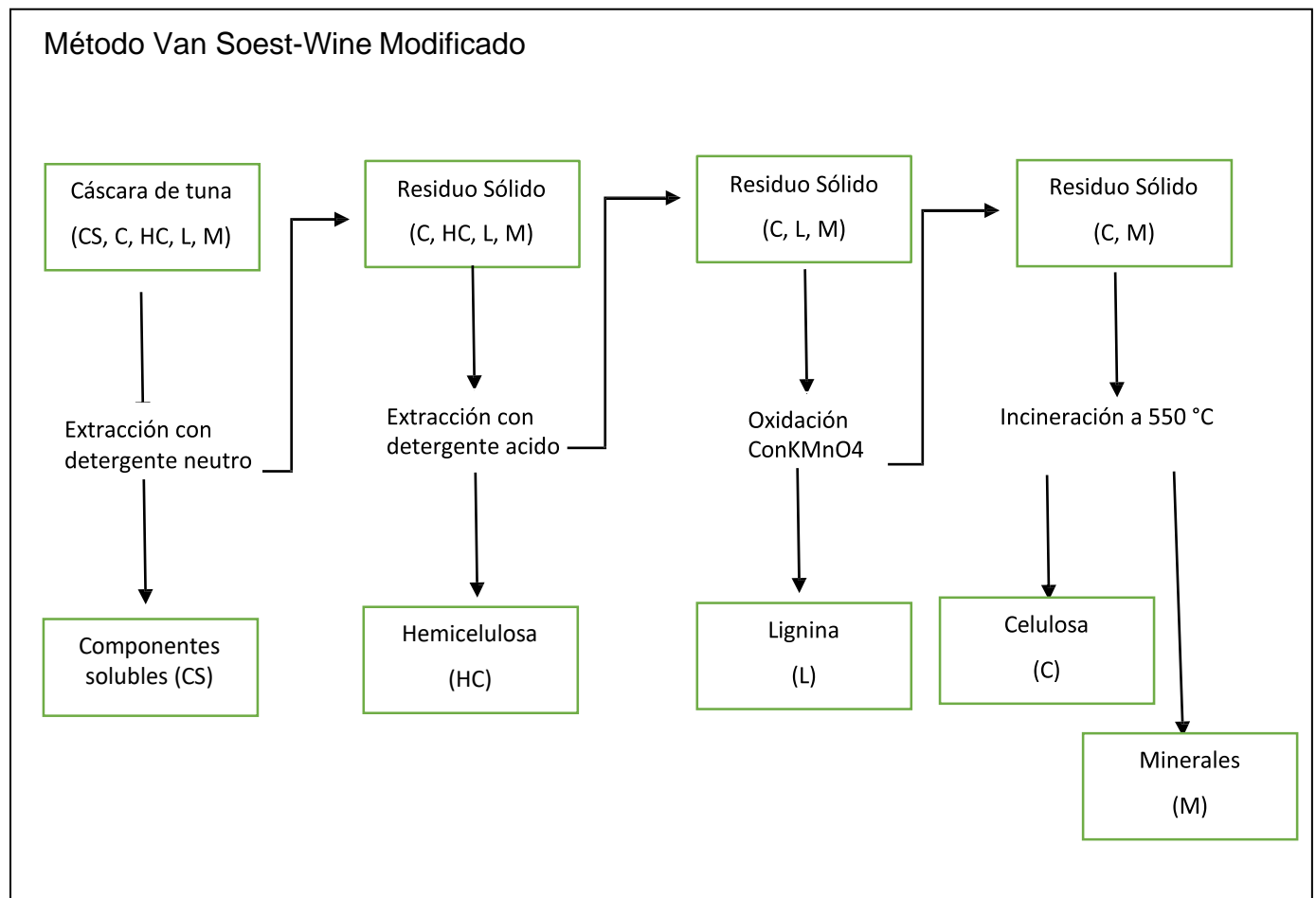


Ilustración 11 Método Van Soest-Wine Modificado. Fuente Fajardo A., 2016

#### 4.2.1.-Método Van Soest-Wine Modificado.

Es importante que después de cada tratamiento el residuo sólido sea secado a 100 °C y se pese.

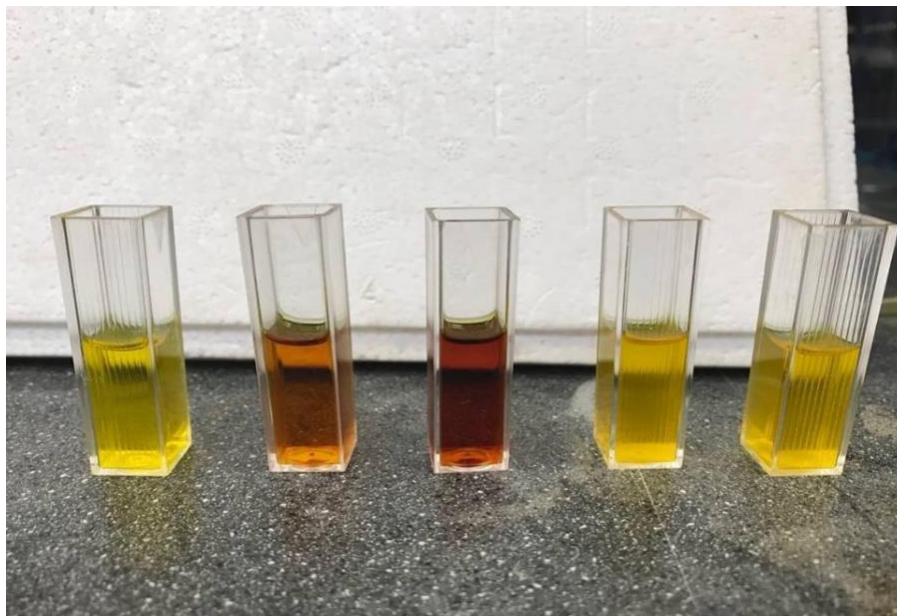
1.-Se seca la cáscara de la tuna a 60°C durante 4 días. Se determina contenido de humedad.

- 2.-Se aplica el detergente neutro a 100°C y se filtra. El líquido recuperado será utilizado para precipitar y recuperar la pectina. Se realizan lavados con agua destilada en ebullición al sólido recuperado en la filtración.
- 3.-Se aplica el detergente ácido a 100°C y se filtra. Se realizan lavados con agua destilada en ebullición.
- 4.-Se vierte la disolución de  $\text{KMnO}_4$  sobre el sólido recuperado en la etapa previa y se deja reaccionar durante 90 minutos a temperatura ambiente. Se repite este paso hasta que la disolución resultante queda color púrpura.
5. Se calcina el remanente de la muestra a 550°C.

#### 4.2.2.-Cuantificación de azúcares reductores totales.

Para cuantificar la concentración de azúcares en la muestra, se construyó una curva patrón a partir de 4 disoluciones de glucosa con las siguientes concentraciones: 5, 10 ,15 y 20 mg/mL. Posteriormente, se agrega 300 microlitros de DNS (ácido 3,5 dinitrosalicílico) a 50 microlitros de cada disolución y se calentó en un baño María a 100°C por 5 minutos para lograr un cambio de color. Se diluye la muestra con 3 mL de agua destilada y se mide su absorbancia a una longitud de onda de 540 nm (Miller, 1959).

A continuación, se tomó una muestra conocida de la cáscara y se disolvió en un volumen conocido de agua fría. Se tomaron 50 microlitros de la disolución, a esta alícuota se le realizó el mismo el procedimiento que a las concentraciones de la curva patrón. Con esto es posible conocer la cantidad de azúcares adheridos en la cáscara de tuna, para evaluar su potencial.



*Ilustración 12 Curva de Glucosa*

#### 4.2.3.-Cuantificación de proteína.

Se diluyó el reactivo de Bradford (Bio-Rad) 1:4 en agua destilada. Se preparó una curva patrón con albumina de suero bovino en concentraciones de 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1 mg/mL. Se tomaron 100 microlitros de la muestra problema o de los patrones y se le agregan 5 mL del reactivo de Bradford. Finalmente, se mide la absorbancia de la muestra problema y de las disoluciones patrón de proteína a 595 nm.

#### 4.3.- Estudio de la reacción anhídrido acético (AA) ácido oleico (AO).

Para el estudio de la reacción AA con AO se propuso un diseño experimental  $3^2$  el cual consta de dos variables (temperatura y relación molar inicial AA/AO) con tres niveles diferentes para la temperatura: 80, 100 y 140°C y para la relación molar inicial AA/AO: 1, 2 y 3, dando como resultado 9 experimentos mediante el siguiente arreglo.

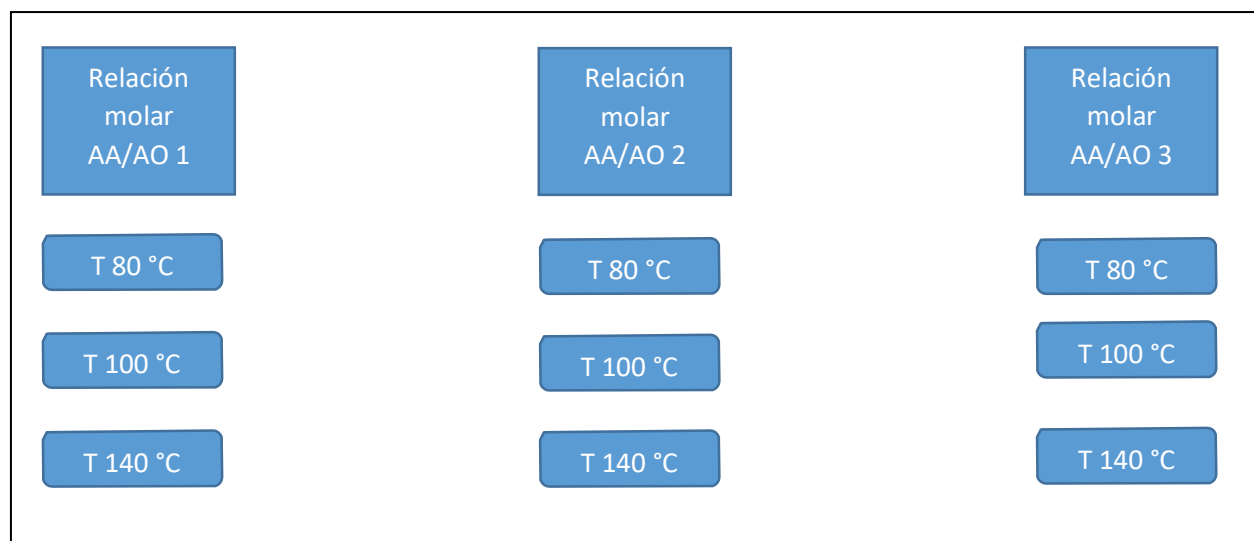


Ilustración 13 Diseño experimental Rxn AA-AO

Se propuso este diseño experimental con el fin de conocer las condiciones experimentales donde la reacción se vea más favorecida para la formación de anhídrido acético-oleico (Peydecastaing y cols., 2011).

### **4.3.1.- Sistema de reacción.**

Para todas las reacciones se montó un sistema cerrado, el cual consistió en un matraz de bola de 25 mL al cual se le agregó la cantidad correspondiente de cada reactivo, el sistema contaba con un condensador de vidrio al cual se le colocaba un globo con helio para garantizar una atmósfera inerte, el sistema fue calentado por un baño de glicerina en una parrilla con agitación magnética y control de temperatura.

El tiempo de reacción fue de 1h para toda la reacción, una vez terminada la reacción se tomaron muestras de 1ml de todas las reacciones, las cuales fueron almacenadas en un refrigerador a una temperatura de 10°C para su posterior análisis por dos métodos: 1) cromatografía de gases y 2) cromatografía en capa fina.

## **4.4.-Análisis de la reacción AA-AO.**

### **4.4.1.-Cromatografía de gases.**

Para la cromatografía de gases se inyectó un volumen de 1 microlitro en un cromatógrafo marca GOW-MAC Series 580 con una columna CHROMOSORB 101 80/100 Mesh con diámetro de ¼" Serial 4070, una temperatura del inyector y detector de 220°C, temperatura del horno de 160°C y un tiempo de barrido de 120 min, con este método se hizo la determinación cuantitativa de la cantidad de reactivos y productos de cada muestra.

La información obtenida de los cromatogramas fue tratada para poder conocer a cantidad de reactivos y productos en cada reacción.

### **4.4.2.-Cromatografía en capa fina.**

Para la cromatografía en capa fina se realizaron cromato placas de aproximadamente 2.5 cm de ancho por 5 cm de largo, la mezcla de elución ocupada fue 1 parte de acetato de etilo por 1.5 partes de xileno. Se preparó un patrón de ácido oleico, el cual se diluyó en acetato de etilo.

Para la preparación de las muestras se procedió de igual manera que con el patrón de ácido oleico, es decir, se diluyó una gota de muestra en 0.5 mL de acetato de etilo, en cada cromato placa se colocaron 4 puntos, un patrón de ácido oleico y una serie de tres muestras problema obtenidas bajo una misma relación molar inicial.

Las cromato placas fueron reveladas con ayuda de una disolución saturada de permanganato de potasio en la cual era sumergida la cromato placa y posteriormente fueron secadas a 50°C.

La finalidad de realizar el cromato placas fue poder corroborar de manera cualitativa si estaba ocurriendo una reacción mediante el seguimiento del ácido oleico en ésta, además de una serie de productos de menor polaridad como son el anhídrido acético-oleico y el anhídrido oleico-oleico. (Peydecastaing, 2011).

#### 4.4.3.-Búsqueda de las mejores condiciones de reacción.

Concluido el análisis de la reacción entre el ácido oleico y el anhídrido acético, se determinaron las mejores condiciones de reacción y se propuso realizar una destilación simple del coproducto ácido acético y el anhídrido acético sin reaccionar, gracias a su cercanía en los puntos de ebullición de ambos compuestos presentes en la mezcla resultado de la reacción.

Puntos de ebullición mezcla de reacción.	
Compuesto	Punto de ebullición °C
<b>Anhídrido acético</b>	118
<b>Ácido acético</b>	139
<b>Ácido Oleico</b>	360
<b>Anhídrido oleico/oleico- acético</b>	400 aprox.

Tabla 1 Puntos de ebullición mezcla de reacción.

Esta destilación tiene dos ventajas adicionales, la primera, el desplazamiento del equilibrio de la reacción hacia los productos, debido a la remoción del ácido acético y anhídrido acético del medio de reacción. Segundo, prevenir que el excedente de anhídrido acético se pueda injertar en la matriz lignocelulósica en vez de los reactivos creados *in-situ*: anhídrido acético-oleico y el anhídrido oleico- oleico, durante la reacción de derivatización.

Tras haber determinado el tiempo de reacción se procedió a montar el sistema de destilación sobre el mismo matraz donde ocurrió la reacción.



La destilación ocurrió a una temperatura constante de  $\sim 140^{\circ}\text{C}$  (ilustración 11), hasta que cesara la ebullición del medio de reacción, lo cual ocurrió aproximadamente al completarse 1 hora iniciada la destilación. Durante esta operación se colocó un recipiente con agua para que el anhídrido acético destilado reaccionara y formara ácido acético.



*Ilustración 14 Sistema de reacción optimizado.*

Concluida la reacción el producto final fue almacenado en un matraz de bola cubierto con papel aluminio, colocando un globo con nitrógeno para controlar la entrada de humedad.

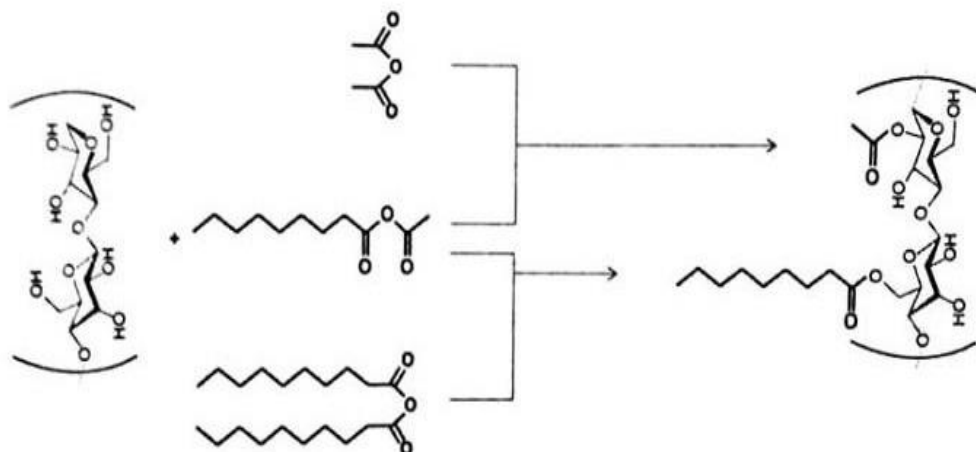
#### **4.5.-Obtención de la matriz lignocelulósica.**

Para la obtención de la matriz lignocelulósica se realizó un lavado con disolución NDF a una escala mayor, el cual consistió en colocar 10 gramos de cáscara de tuna molida con 100 mL de detergente neutro (en un matraz de 250 mL). Se colocó un reflujo durante 1 hora a  $100^{\circ}\text{C}$ . Al terminar la reacción el sólido se filtró y se lavó con agua destilada en ebullición, para su posterior secado a  $100^{\circ}\text{C}$  durante 12 h.

Este proceso se realizó dos veces para garantizar material suficiente para poder realizar todas las reacciones de funcionalización.

## 4.6.-Funcionalización de la matriz lignocelulósica

Se llevó a cabo la siguiente reacción para la funcionalización de la matriz lignocelulósica ejemplificada solo con celulosa en el diagrama 5.



*Ilustración 15 Reacción de funcionalización Fuente Peydecastaing, 2006*

La reacción de derivatización de la celulosa tiene como subproductos al ácido oleico y ácido acético, los cuales no fueron agregados en el diagrama de la misma, ya que no son suficientemente reactivos para poder reaccionar con la celulosa, pero sí son útiles como medio de dispersión.

Para la funcionalización de la matriz lignocelulósica obtenida a partir de la cáscara de tuna se estudió el efecto de la temperatura y el uso o ausencia de  $K_2CO_3$  como catalizador, proponiendo un barrido de temperaturas:  $120^\circ C$  hasta  $180^\circ C$  (en intervalos de  $20^\circ C$ ), dando como resultado una matriz de 8 experimentos, como se muestra a continuación.

También se realizaron dos controles con celulosa pura a  $140^\circ C$  y  $160^\circ C$  en presencia de catalizador  $K_2CO_3$ .

Matriz de funcionalización de la matriz lignocelulósica de tuna obtenida tras la extracción con disolución NDF.		
T°C/Cat	SI	No
120	120 CC	120 SC
140	140 CC	140 SC
160	160 CC	160 SC
180	180 CC	180 SC

*Tabla 2 Matriz de funcionalización de la matriz lignocelulósica de tuna obtenida tras la extracción con disolución NDF*

#### 4.6.1.-Sistema de reacción funcionalización de la matriz lignocelulósica.

Para todas las reacciones se montó un sistema cerrado, el cual consistió en un matraz de bola de 10 mL al cual se le agregó 0.25g de matriz lignocelulósica y 3.75 mL del medio de reacción AA/AO destilado. Para las reacciones que contaron con presencia de catalizador se agregó 12mg de  $K_2CO_3$  (5% m/m con respecto a la matriz lignocelulósica), el sistema contaba con un condensador de vidrio al cual se le colocaba un globo con nitrógeno para garantizar una atmósfera inerte, el sistema fue calentado con un baño de glicerina y una parrilla con agitación magnética y control de temperatura.

El tiempo de reacción fue 2h para todas las reacciones (Peydecastaing y cols., 2011). Concluida la reacción se dejó enfriar el sistema para una posterior filtración y lavado con alcohol etílico para las muestras sin catalizador. Las muestras en las cuales se empleó catalizador fueron lavados con agua destilada (para remover exceso de  $K_2CO_3$ ) y un posterior lavado con alcohol etílico.



*Ilustración 16 Sistema de extracción Soxhlet.*

Para remover trazas de AO adherido a la matriz lignocelulósica se realizó una extracción Soxhlet con alcohol etílico por 3 horas, posteriormente se secó el material a  $100^{\circ}C$  durante 12 h.

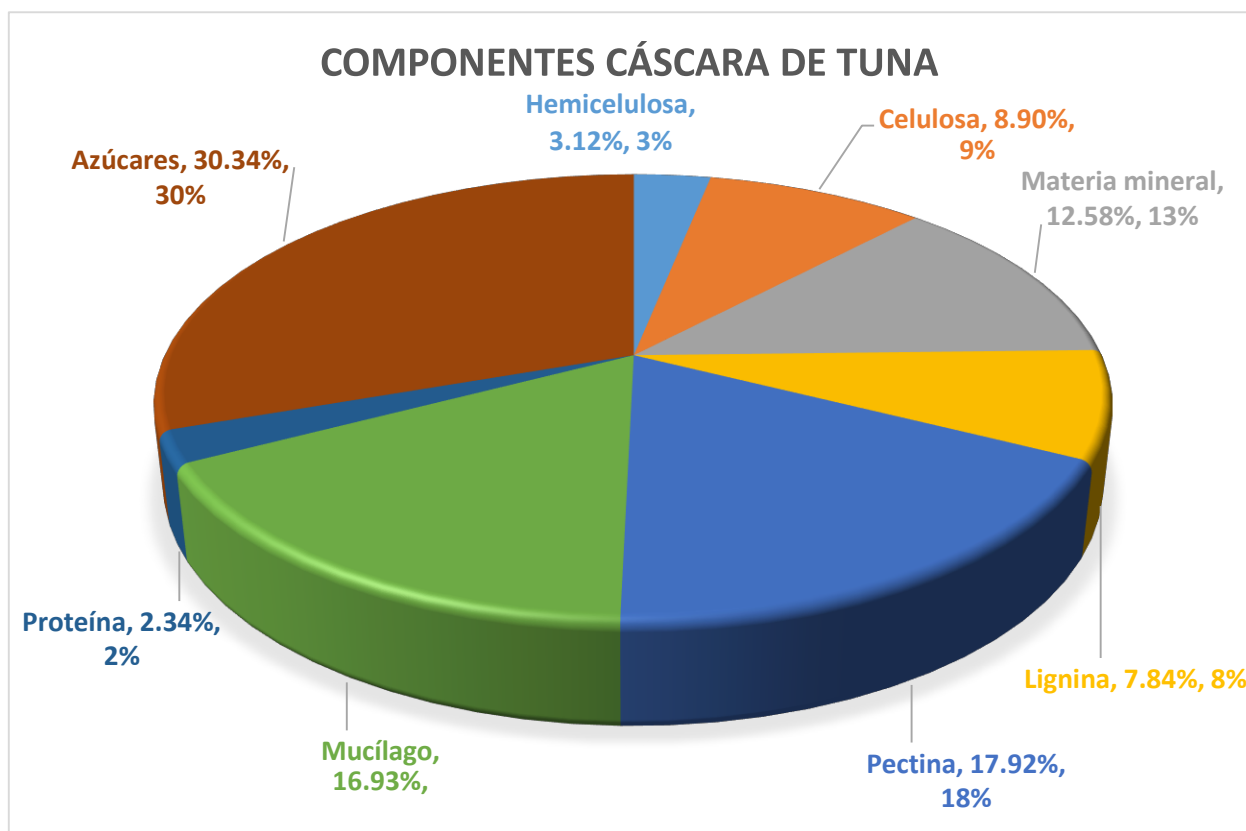
Posteriormente las muestras fueron pesadas para determinar la ganancia en peso y preparadas para su análisis por medio de espectroscopia infrarrojo.

#### 4.6.2.-Caracterización por espectroscopia de infrarrojo.

En la USAII de la Facultad de Química se analizaron las muestras de la matriz lignocelulósica nativa y los productos de la reacción entre ésta y los anhídridos acético-oleico u oleico doble. Se utilizó el software *Essential-FTIR* para poder interpretar los resultados y compararlos entre sí. Fue necesario buscar en la literatura tablas sobre las interpretaciones y posición de las bandas presentes en los espectros.

### 5.-Resultados y análisis:

#### 5.1.-Caracterización cáscara de tuna.



Gráfica 1 Componentes cáscara de tuna.

<b>Comparación teórico-experimental de la caracterización cascara de tuna</b>		
	Resultado teórico	Resultado experimental
<b>Celulosa</b>	29.13%	8.90%
<b>Hemicelulosa</b>	8.48%	3.12%
<b>Pectina</b>	3.14%	17.93%
<b>Lignina</b>	0.06 %	7.84%
<b>Azúcar</b>	27.60%	30.34%
<b>Materia mineral</b>	12.10%	12.58%
<b>Proteína</b>	8.30%	2.34%
<b>Mucilago</b>	-----	16.93%
<b>Fibra total</b>	40.8%	37.79%

*Tabla 3 Comparación teórico-experimental de la caracterización cascara de tuna*

### **5.1.1.-Análisis de resultados caracterización cáscara de tuna.**

Los análisis proximales del residuo estudiado permiten corroborar que el material cuenta con las características necesarias para los fines del trabajo, cuenta con aproximadamente 20% de fibra, material que se va a funcionalizar.

El porcentaje tan alto de azúcares (cerca del 30%) en la muestra plantea la posibilidad de la extracción y recuperación de estos azúcares para su posterior fermentación alcohólica para la producción de bioetanol.

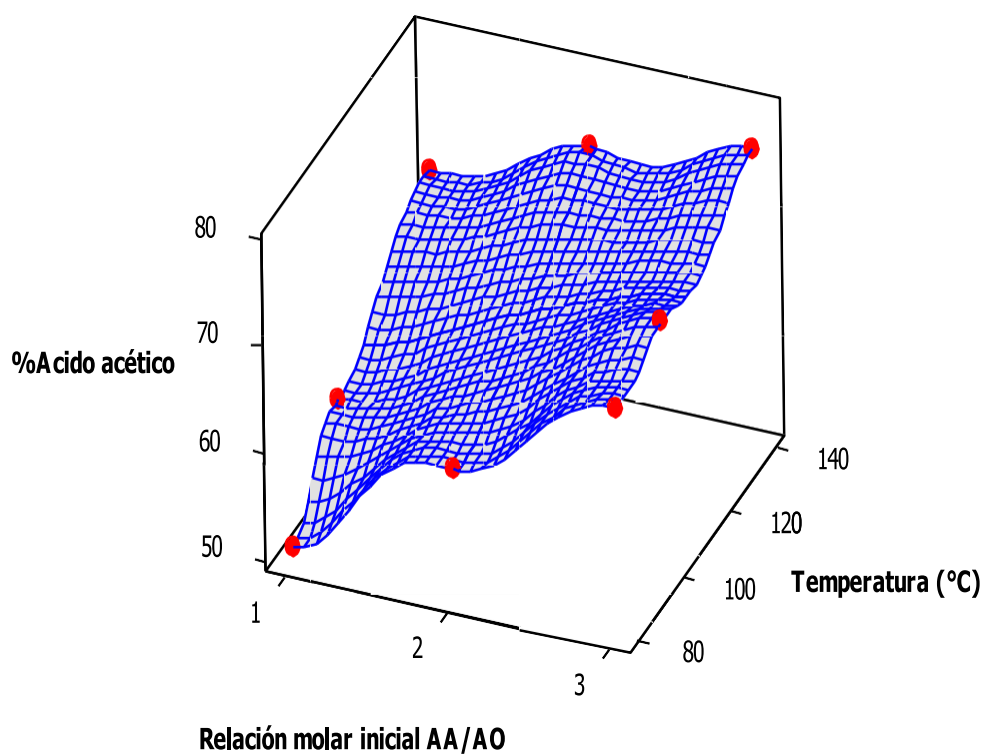
El porcentaje de pectina (17%) en la muestra es suficiente para plantear la recuperación de ésta como pectina útil en la producción de biopolímeros.

Se puede observar cómo los resultados obtenidos de la caracterización son similares en algunos puntos como cantidad de azúcares y materia mineral, pero en los resultados correspondientes a las fibras son diferentes, pero en el resultado global de fibras las que se encuentran en color verde en la tabla 40.8 (teoría) y 37.79 (experimental) son muy similares, lo que nos puede indicar que los resultados son obtenidos de diferentes variedades y cultivadas en diferentes locaciones lo que nos da esos cambios en los valores obtenidos.

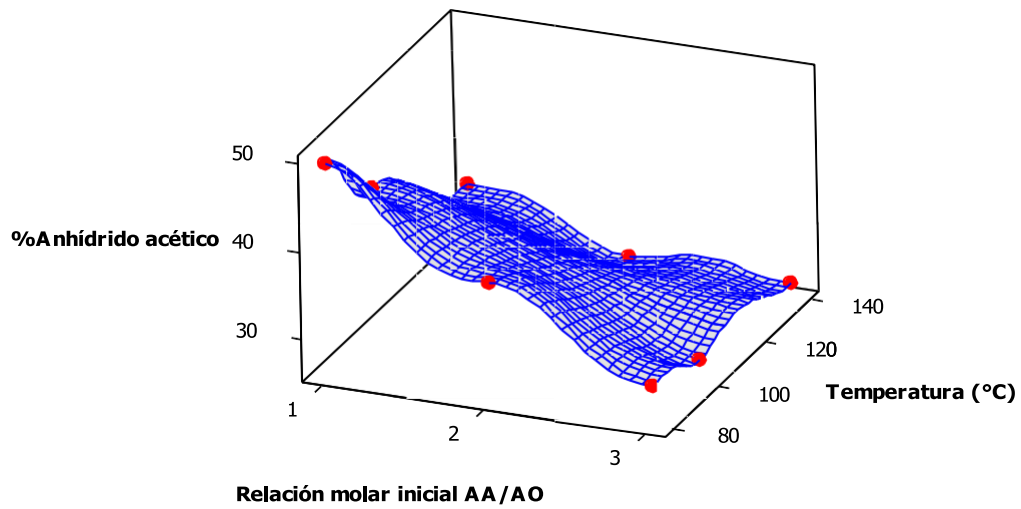
## 5.2.-Reacción Anhídrido Acético-Ácido Oleico

Los resultados de los cromatogramas fueron tratados con el programa Minitab16 para generar dos tipos de gráficas: 1) las de superficie, que permiten localizar puntos óptimos de la reacción en el cual se consume mayormente ácido oleico, y 2) las gráficas de contorno, las cuales permiten conocer en qué rango nos podemos mover para conseguir los resultados deseados.

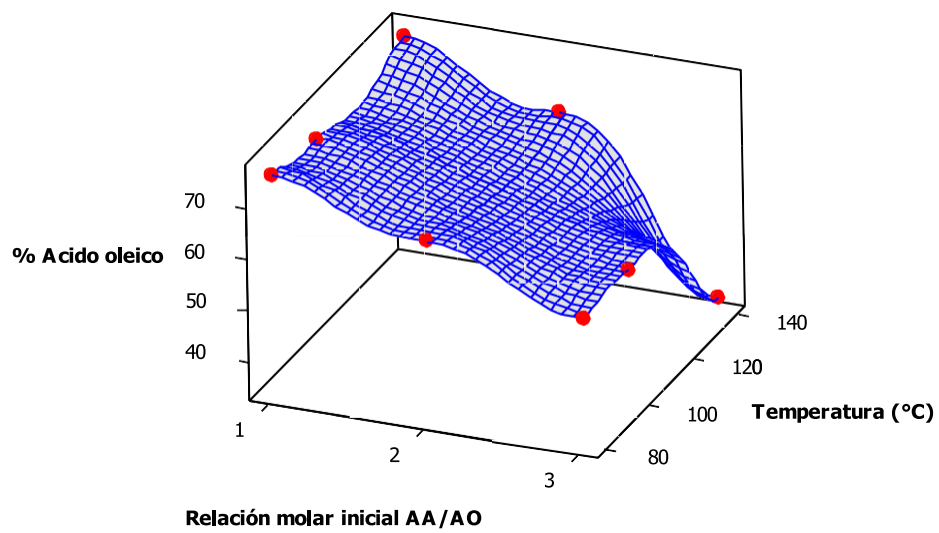
### 5.2.1.-Gráficas de superficie y contorno.



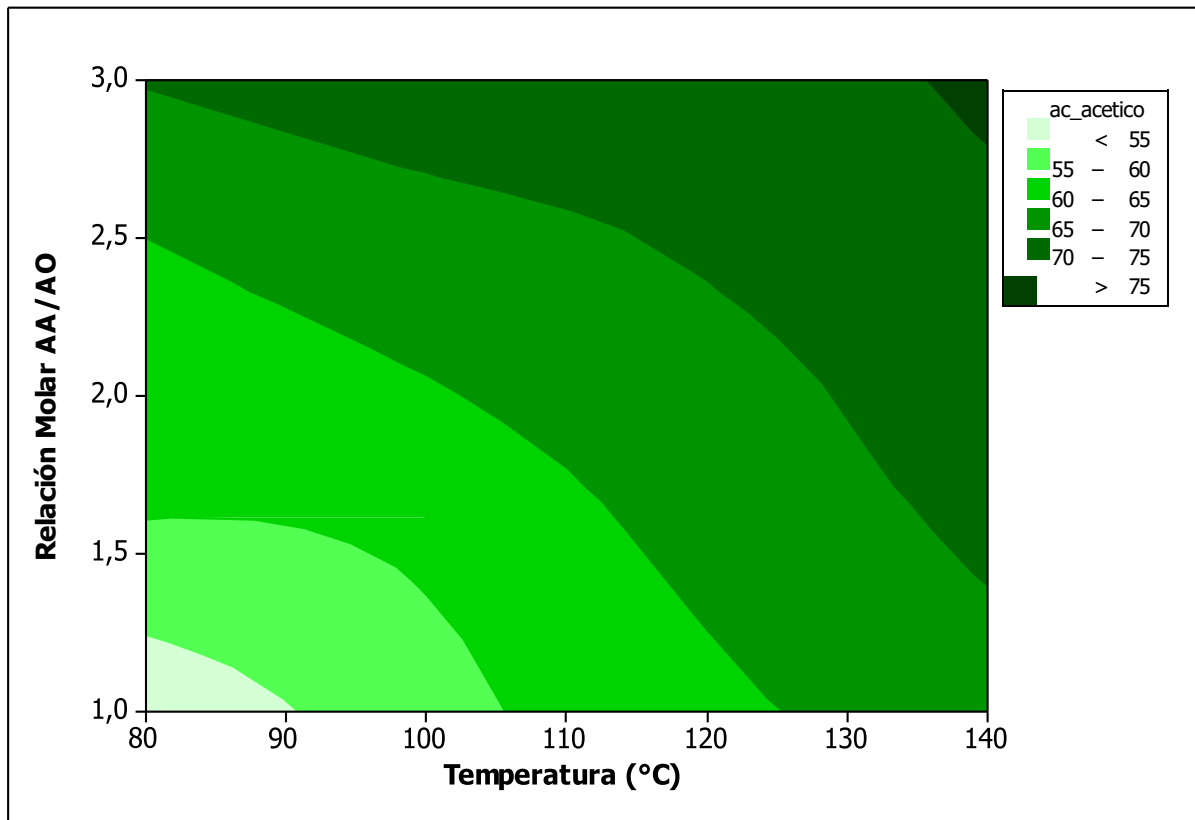
Gráfica 2 % Ácido Acético Vs T y AA/AO



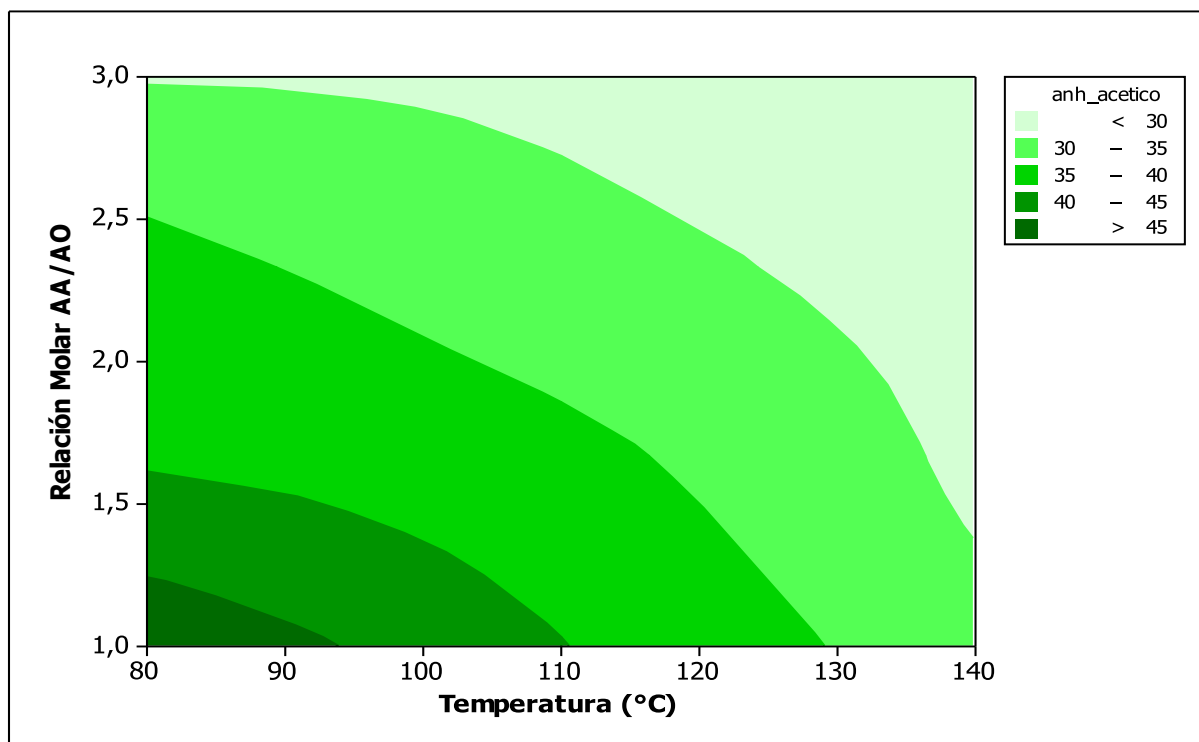
Gráfica 3 % Anhídrido acético Vs T y AA/A.



Gráfica 4 % Ácido Oleico Vs T y AA/AO

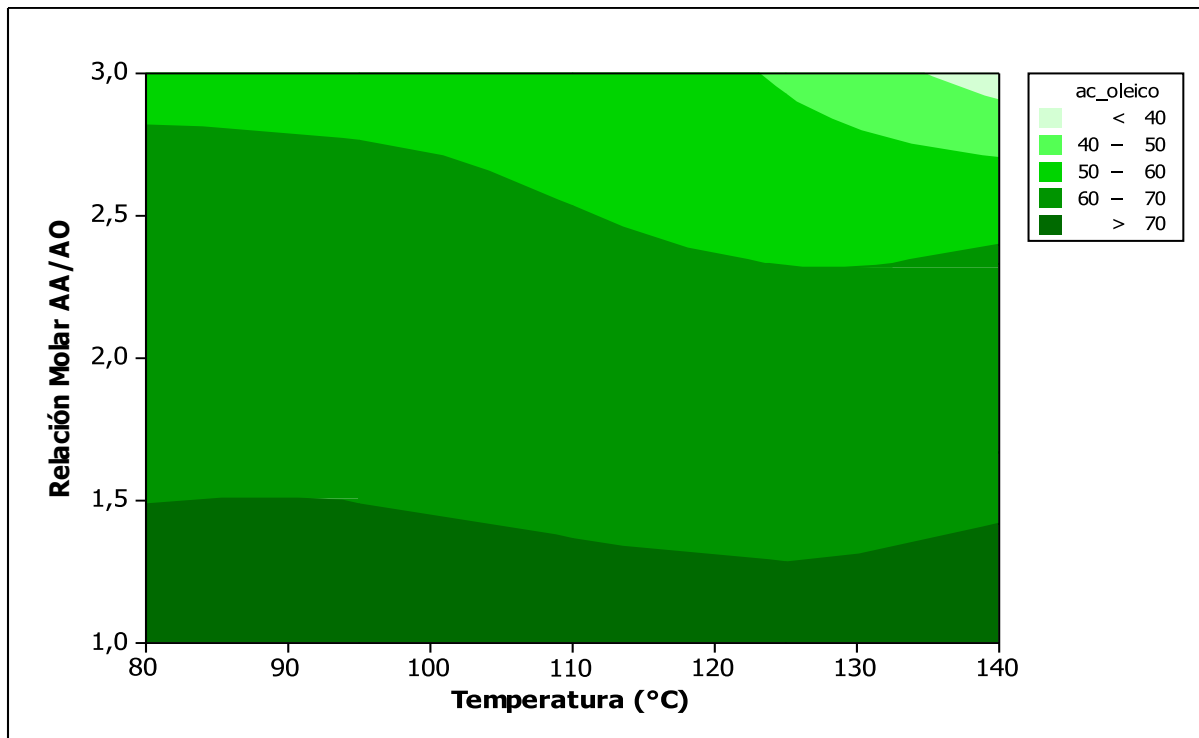


Gráfica 5 Contorno Ácido acético



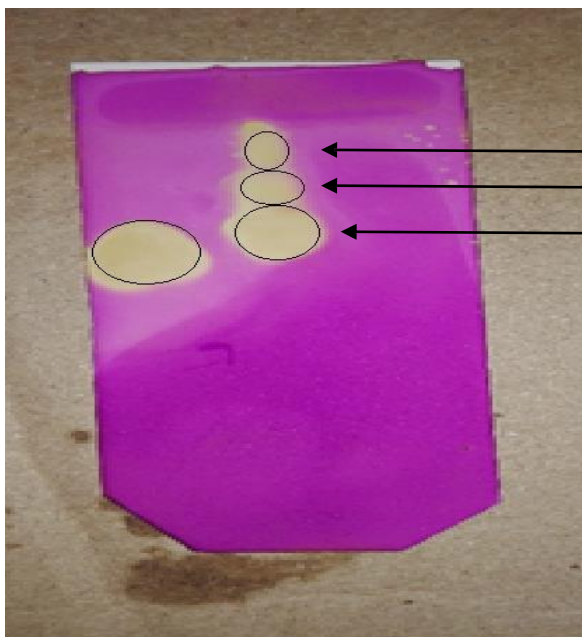
Gráfica 6 Contorno Anhídrido acético





Gráfica 7 Contorno Ácido oleico.

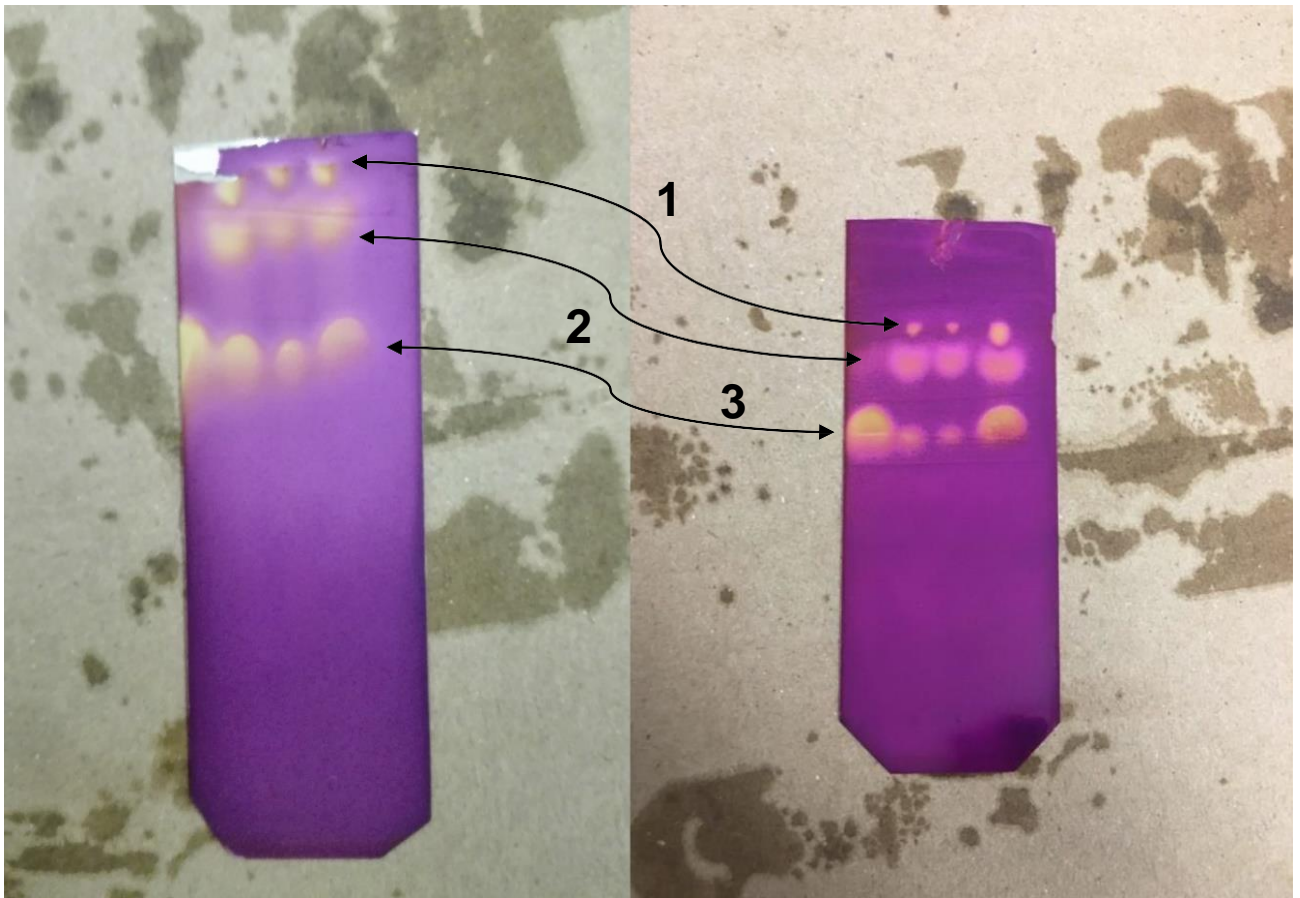
### 5.2.2.-Cromato placas.



Anhídrido oleico-oleico  
 Anhídrido oleico- acético  
 Ácido oleico

Cromato placa base en la cual se puede observar el ácido oleico de lado izquierdo y la muestra de reacción de lado derecho con la separación de los productos: ácido oleico remanente, anhídrido acético-oleico y anhídrido oleico-oleico.

Ilustración 17 Cromato placa base



*Ilustración 18 Cromato placas 1:2(izquierda) 1:3(derecha). 1- Anhídrido oleico- oleico, 2-Anhídrido acético-oleico, 3- Ácido oleico*

### 5.2.3.-Análisis de resultados reacción Anhídrido Acético-Ácido Oleico.

Se encontró que las condiciones óptimas de la reacción entre el AA y el AO son: una temperatura de 140°C y una relación molar inicial AA/ AO de 3, en la cual se muestra una conversión de AO cercana al 50%.

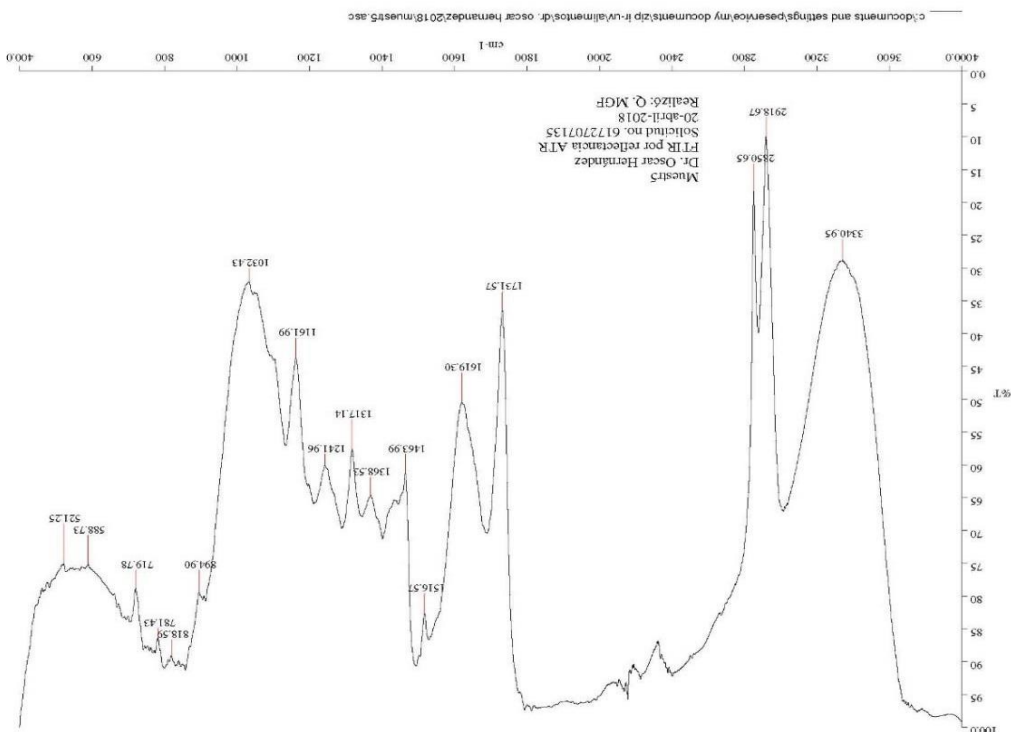
Se puede observar cómo mientras mayor es la temperatura, el efecto de la relación molar AA/AO sobre el equilibrio de la reacción es menor, mientras que en temperaturas más bajas es más notable el efecto de la relación molar.

Asimismo, la cromatografía en capa fina se puede ver la presencia de 2 productos poco polares, los cuales son el anhídrido oleico doble y el anhídrido acético-oleico. Por su parte se corroboró que el ácido acético y el anhídrido acético no son visibles en estas cromato placas debido a su volatilidad.

## 6.-Funcionalización matriz lignocelulósica.

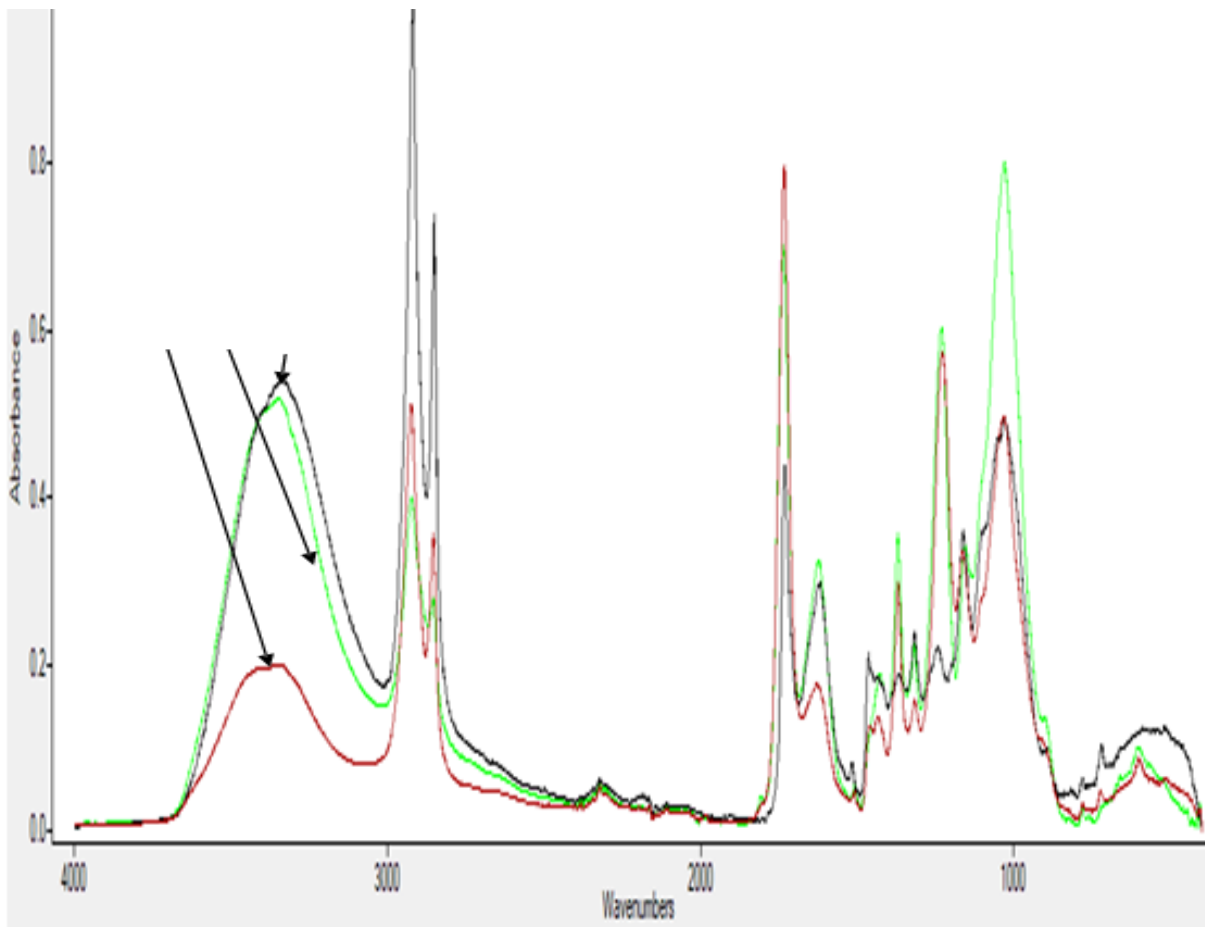
### 6.1.-Análisis de resultados funcionalización matriz lignocelulósica.

Primeramente, se analizó el espectro de la matriz lignocelulosa, el cual se muestra a continuación:



*Ilustración 19 Espectro Matriz lignocelulósica obtenida después de NDF.*

Los picos más importantes a seguir en la matriz lignocelulósica (Ilustración 19) durante esta experimentación son los picos en 3340 y 1740 cm<sup>-1</sup>, ya que el primero representa los grupos hidroxilos que serán sustituidos por los injertos de anhídrido oleico y el segundo corresponde al éster que se formará en la celulosa una vez que la reacción ocurra. Por lo que el análisis en esta sección será con base en la diferencia de áreas (integral bajo la curva) para ambos grupos (hidroxilo y éster) en la matriz lignocelulósica y en cada una de las reacciones. También se puede observar picos de gran tamaño en 2918 y 2850 cm<sup>-1</sup> lo cual nos indica la existencia de grupos metilenos en el material, los cuales están relacionados con la lignina presente en la muestra cruda.



*Ilustración 20 Espectro 120°C de temperatura de reacción.*

Para realizar la comparación es conveniente usar unidades de absorbancia en los espectros para validar la Ley de Beer y Lambert y hacer cuantitativa el área debajo de la curva de cada señal. En estos primeros espectros (ilustración 20) se puede ver como los hidroxilos apenas disminuyen (sin presencia de catalizador), aun así, aumenta significativamente la presencia del grupo éster y se puede observar la aparición de un par de bandas en 1365 y 1230  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales pueden corresponder a la presencia de la cadena alifática (del ácido graso) en el material, por último, se puede observar un crecimiento del pico de 1030  $\text{cm}^{-1}$  (en ausencia de catalizador), lo cual puede explicarse como una posible solubilización de lignina por parte del ácido graso/ácido acético recién formado y que magnifica la presencia de celulosa, haciendo más fuerte sus vibraciones características en esa región. Por último, se puede apreciar una disminución notable en las bandas 2918 y 2850  $\text{cm}^{-1}$  en ambas reacciones, las cuales están relacionadas directamente con la lignina, que como ya se comentó muy posiblemente resultó parcialmente solubilizada.

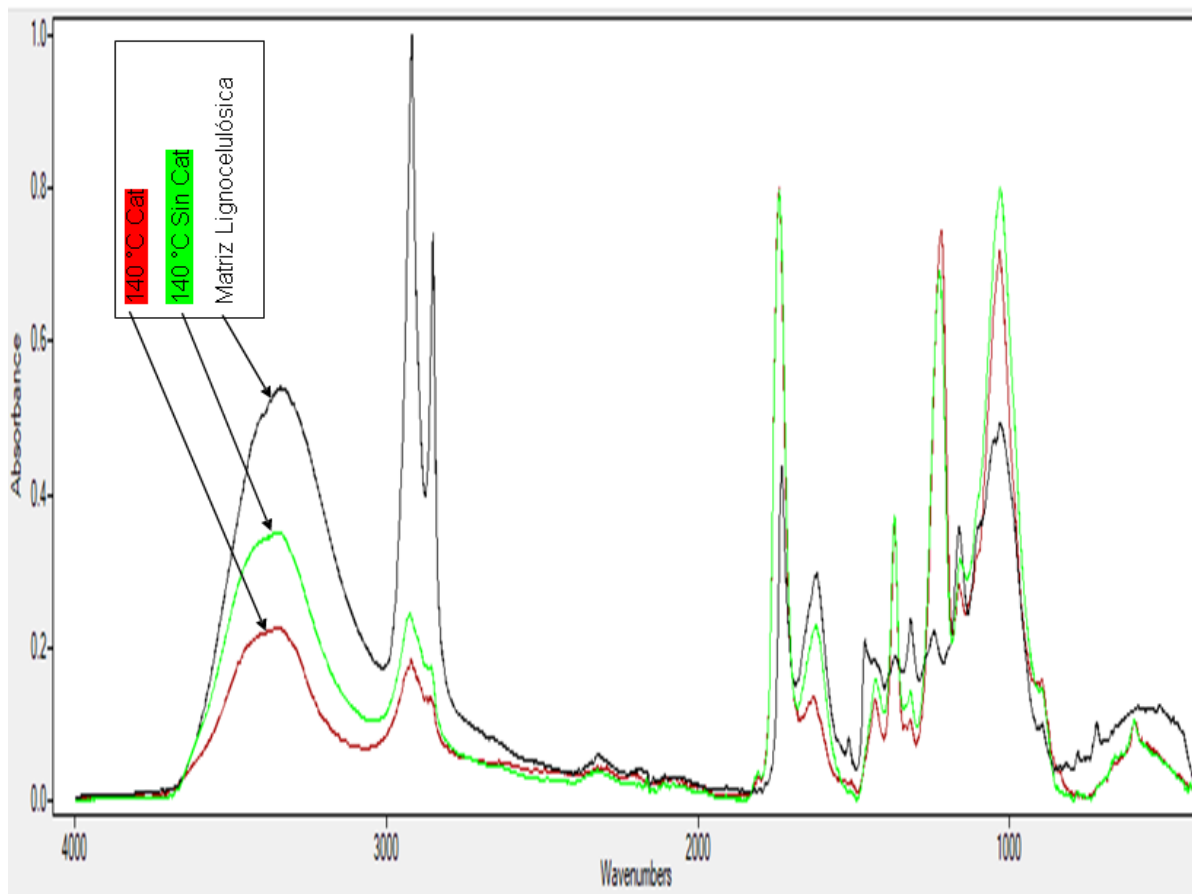


Ilustración 21 Espectro 140°C de temperatura de reacción.

En la ilustración 21 se puede corroborar que existe reacción entre la matriz lignocelulósica y los anhídridos presentes en el medio de reacción, se puede observar como el catalizador tiene un efecto importante en la disminución de los grupos hidroxilo, y también existe una gran disminución en la cantidad de grupos metilenos (pérdida parcial de lignina, como ya se comentó), en cuanto a la formación de ésteres, en ambos se alcanza un nivel muy similar. Se aprecia un crecimiento en las bandas cercanas a  $1030\text{ cm}^{-1}$  y que están relacionadas con la cadena del ácido graso injerto. Esta banda crece de manera muy similar en ambos casos para esta temperatura. Esta situación se presentó solo en este experimento. Para esta temperatura de reacción la presencia de catalizador no fue significativa. Se puede observar la aparición de las bandas  $1365$  y  $1230\text{ cm}^{-1}$ , relativas a la cadena del ácido graso en el material.

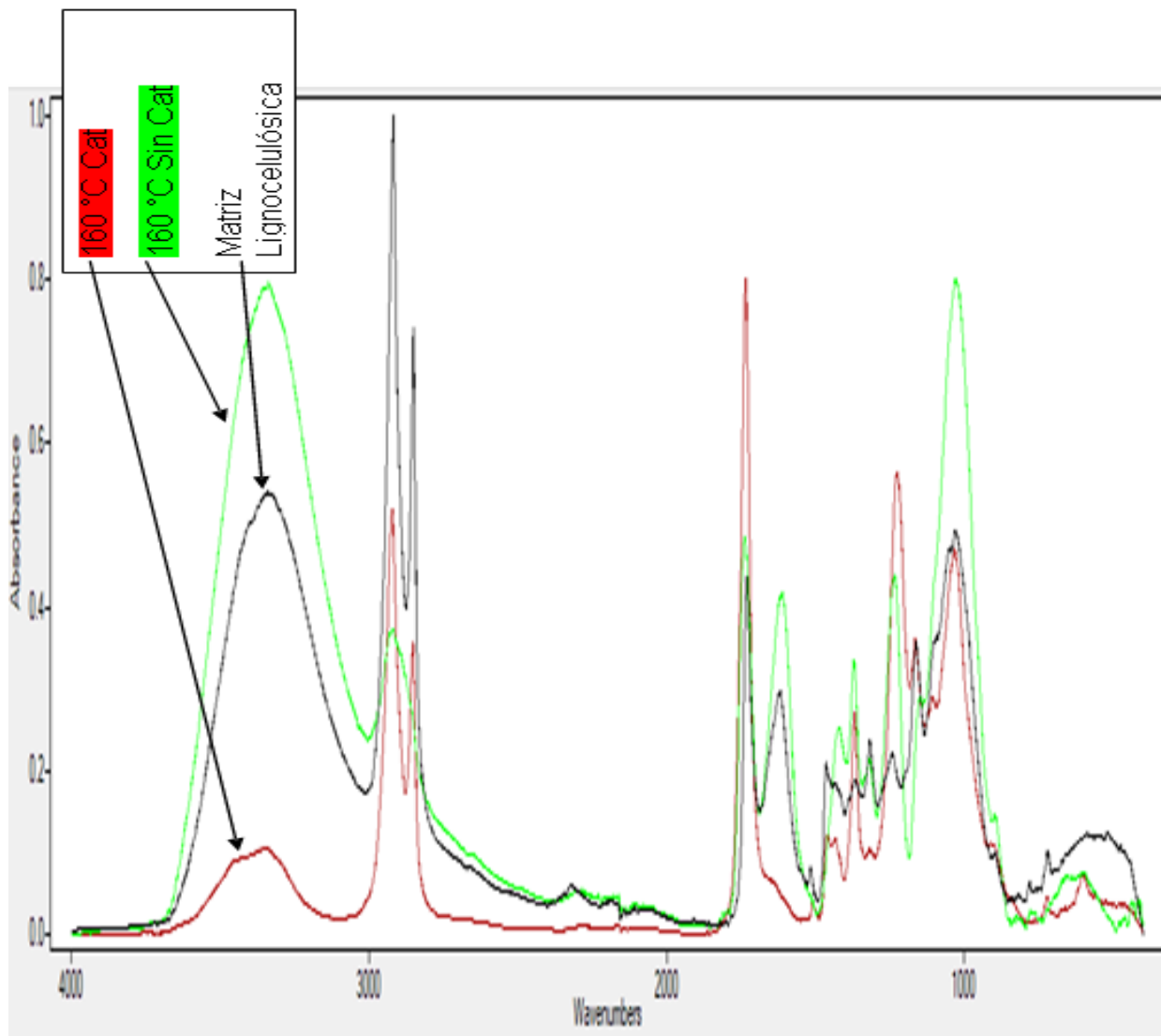


Ilustración 22 Espectro 160°C de temperatura de reacción.

En este espectro obtenido a una temperatura de 160°C (Ilustración 18) se puede observar un comportamiento extraño, donde (sin catalizador) hubo un aumento en la cantidad de grupos hidroxilos presentes en la muestra, hay un crecimiento notable de la banda de 1030  $\text{cm}^{-1}$ , relativo a la exposición de la celulosa y solubilización de la lignina. Se puede observar un par de bandas en 1365 y 1230  $\text{cm}^{-1}$  (ácido graso) en el material. También se aprecia un cambio en las bandas desde 1600  $\text{cm}^{-1}$  hasta 1130  $\text{cm}^{-1}$ , lo cual puede significar que la muestra se contaminó (presencia posible de papel filtro), para el caso de la reacción con catalizador se puede observar una disminución muy fuerte en los grupos hidroxilo, de igual manera creció la banda del grupo éster (1740  $\text{cm}^{-1}$ ), las bandas pertenecientes a la cadena del ácido graso también se hacen nota

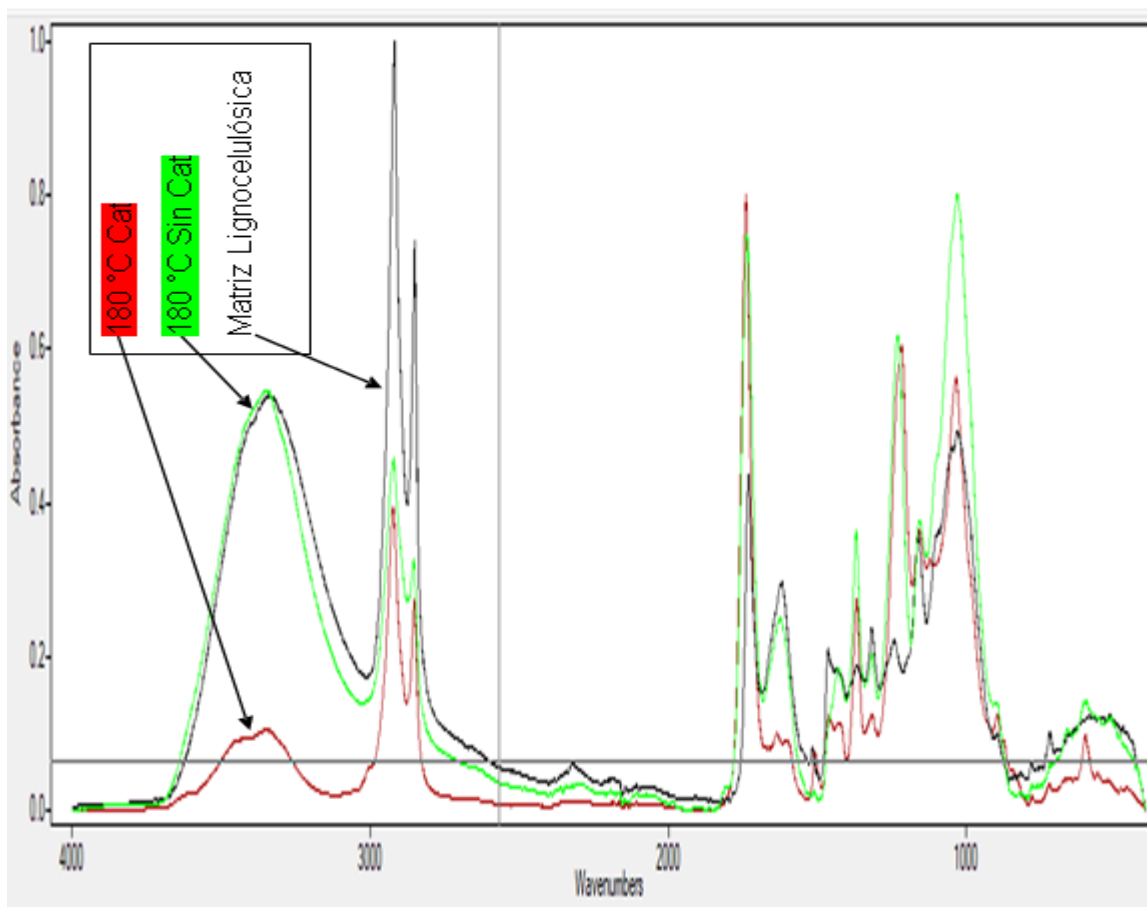


Ilustración 23 Espectro 160°C de temperatura de reacción

Para realizar un análisis más fino sobre el efecto de la temperatura de reacción de derivatización se calculó el porcentaje de disminución de los grupos hidroxilos con respecto a su valor inicial del material base (ilustración 15), se utilizó nuevamente el software *Essential-FTIR* con una herramienta que permite integrar el área bajo la curva para un pico definido y con ello conocer el área de una sección seleccionada y tener un análisis cuantitativo. Se realizó un análisis para determinar el porcentaje de sustitución de los grupos hidroxilos originales.

La disminución de hidroxilo se calculó a partir de la siguiente expresión:

$$\% \text{ de hidoxilo} = \frac{\text{Área } OH_{in} - \text{Área } OH_{polimero}}{\text{Área } OH_{in}}$$

Donde  $\text{Área } OH_{in}$  corresponde al área bajo la curva de los grupos hidroxilo ( $3340 \text{ cm}^{-1}$ ) en la muestra sin funcionalizar (ilustración 15) y  $\text{Área } OH_{polimero}$  corresponde al área bajo la curva de los grupos hidroxilos ( $3340 \text{ cm}^{-1}$ ) propia de cada materia realizado.

% de hidroxilos perdidos		
T°C/Cat	Si Catalizada	No Catalizada
120	68%	3%
140	62%	35%
160	83%	-53%
180	83%	6%

Tabla 4 % de hidroxilos perdidos

Con este cálculo se puede afirmar que la reacción de derivatización sin catalizador no es tan fiable, al no presentarse un patrón definido en función de la temperatura de reacción, en cambio la reacción con catalizador presenta una tendencia más definida, con un máximo de remoción de hidroxilo del 83%.

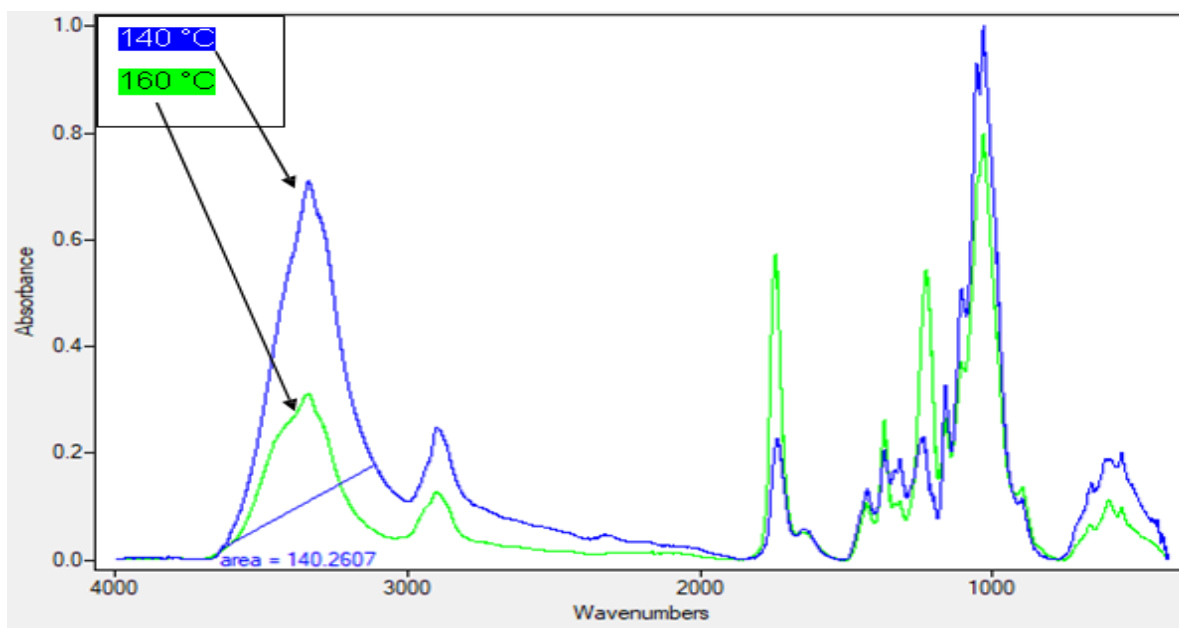
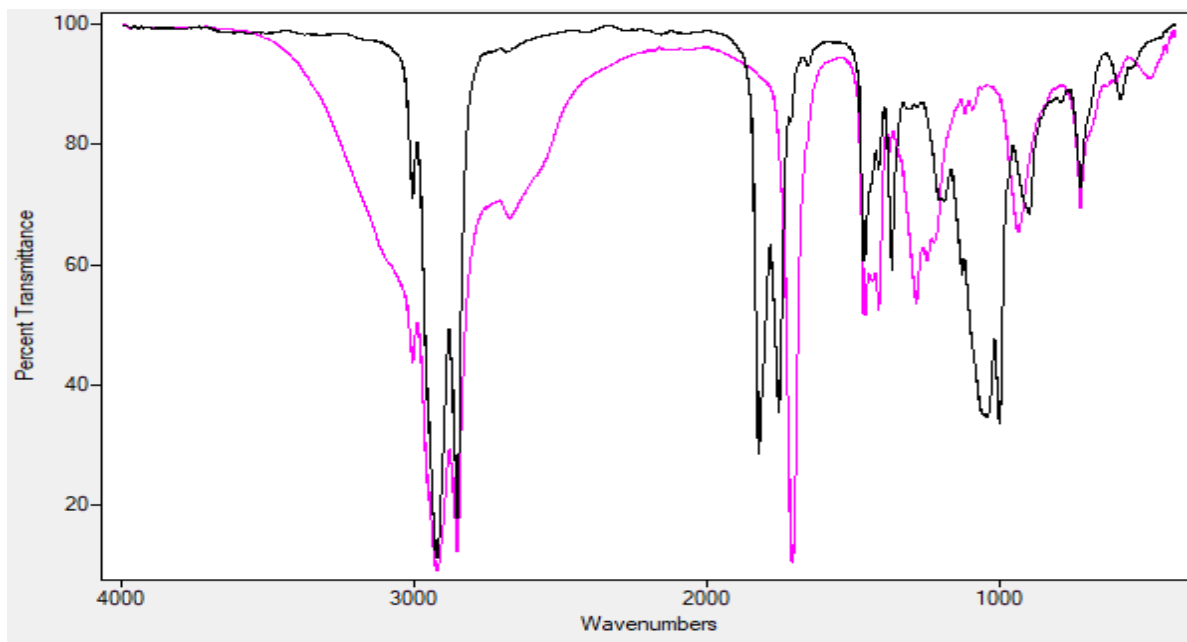


Ilustración 24 Espectro patrón celulosa

De manera adicional se funcionalizó celulosa pura amorfa disponible en el laboratorio (Ilustración 24) donde se aprecia el efecto de la temperatura de reacción de una manera muy clara. En la ilustración 25 se aprecian las bandas características ( $1740\text{ cm}^{-1}$  éster y  $1030\text{ cm}^{-1}$  cadena alifática) de los productos de la reacción entre el AA y AO (posterior a la destilación del ácido acético y anhídrido acético), es decir:



anhídrido oleico-oleico, poniendo en evidencia su formación



*Ilustración 25 Espectro ácido oleico (rosa) y mezcla de reacción (negro)*

## 7.-Formación de comprimidos.

Tras terminar la caracterización de los materiales obtenidos se procedió a realizar comprimidos de 1cm de diámetro y aprox. 2mm de grosor estos comprimidos fueron hechos a una presión de 25 atm en una prensa hidráulica en el laboratorio de espectroscopia Infrarrojo UV-visible ubicado en el edificio "Mario Molina".

Las pastillas presentan una buena estabilidad mecánica, al no romperse después del proceso de formación, de igual manera parece ser que no absorben la humedad del ambiente. Estos comprimidos pueden ser la base para un empaquetado de una columna para separación selectiva de compuestos.

De igual manera el producto final parece tener las cualidades para crear un recubrimiento hidrofóbico para superficies planas.



*Ilustración 26 Comprimidos de Bioplásticos de cascara de Tuna*

## 8.-Conclusiones:

La cáscara de tuna tiene un gran número de componentes aprovechables desde azúcares, pectina y fibras. Estos componentes pueden ocuparse para un gran número de utilidades como fermentación para producir bioetanol en el caso de las azúcares y producción de plásticos de diferentes propiedades como es el caso de pectinas y fibras.

La reacción entre ésteres y ácidos orgánicos (de bajo costo ambos) es una gran herramienta para la creación de sustratos muy diversos (no disponibles en los catálogos de productos finos) como puede ser el caso del anhídrido oleico para la funcionalización de materiales lignocelulósicos o cualquier otro polisacárido. Esta reacción muestra una mayor dependencia con la relación molar que con la temperatura.

La funcionalización de los materiales lignocelulósicos se ve altamente favorecida con el empleo de un calzador básico como el  $K_2CO_3$ , al igual que con temperaturas altas.

El biopolímero sintetizado presenta propiedades hidrofóbicas que serán aprovechadas para la retención de contaminantes hidrofóbicos presentes en efluentes acuosos.

## 9.-Comentarios

- Debido al alto costo de los anhídridos de ácidos grasos (materia prima para realizar la funcionalización de la celulosa) se optó por la producción *in-situ* del anhídrido de alto valor (anhídrido acético-oleico y oleico doble) a partir de materias primas muy baratas, como el ácido oleico y el anhídrido acético.
- Se planteó un método alternativo para la extracción de pectina, el cual se basaba en el uso de ácido cítrico, el cual daba rendimientos mucho menores que el método de solubilización/precipitación usando una disolución detergente neutro, por la cual se desechó esa opción.

## 10.-Referencias.

Radia Lamghari El Kossori, Christian Villaume, Essadiq El Boustani, Yves Sauvaire, Luc Méjea. (1998) "Composition of pulp, skin and seeds of prickly pearsruit (*Opuntia ficus indica* sp.)" *Plant Foods for Human Nutrition* 52: 263–270 Países Bajos.

Cury R. Katia, Aguas M. Yelitza, Martínez. Ana, Olivero V. Rafael, (2017). Residuos agroindustriales su impacto, manejo y aprovechamiento. *REVISTA COLOMBIANA DE CIENCIA ANIMAL*

Cruz Zúñiga J. (2011) "difusión de rutina y sus productos de descomposición en una película de ácido poli-láctico (Pla) hacia simulantes de alimentos" (Tesis de maestría) Centro de Investigación en Alimentación y Desarrollo, Hermosillo Sonora, México.

Fideicomiso de riesgo compartido. (2017) "La TUNA, una fruta muy mexicana"

Gallardo Jhoany, Terán Yanira, Mujica Yelitza, Rodríguez Elimar, Barazarte Humberto, Petit Deysi y D'Aubeterre Ramón (2016) "Análisis de las características físico-químicas de lapulpa del fruto de *Opuntia elatior*" Universidad Centroccidental Lisandro Alvarado, Decanato de Agronomía, Programa de Ingeniería Agroindustrial. Barquisimeto, Estado Lara-Venezuela.

Fajardo A. (2016). Derivatización de residuos lignocelulósicos para la obtención de nuevos materiales de tipo éster a base de anhídridos, sustentados a la producción de alcoholes. (Tesis de licenciatura) Universidad Nacional Autónoma De México, Ciudad de México, México.

AMYD UNAM., "Tablas de IR para el curso de química analítica instrumental I" [http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/TablasIR\\_15427.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/TablasIR_15427.pdf)

Balat M., "Production of bioethanol from lignocellulosic materials via biochemical pathway: A review." (2011). *Energy Conversion and Management* 52, 858-875.

Pimentel M. (2013). Pretratamiento de residuos lignocelulósicos mediante expansión de dióxido de carbono en estado supercrítico. (Tesis de maestría) Universidad Nacional Autónoma De México, Ciudad de México, México.

Contreras Q., Héctor J.; Trujillo P., Hugo A.; Arias O., (2010) "Espectroscopia ATR-FTIR de celulosa; aspecto instrumental y tratamiento matemático de espectros" e-Gnosis, vol. 8, 1-13

Majdoub, H., Roudesli, S. and Deratani, A. (2001). Polysaccharides from prickly pear peel and nopals of *Opuntia ficus-indica*: extraction, characterization and polyelectrolyte behaviour. *Polymer International*, 50(5), pp.552-560.

Rojo-Nieto E., Montoto T., (2017) "Basuras marinas, plásticos y micro plásticos: orígenes, impactos y consecuencias de una amenaza global"

Terán, Yanira; Navas, Dilmery; Petit, Deysi; Garrido, Elba; D'Aubeterre,(2015) Ramón ANÁLISIS DE LAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO--QUÍMICAS DEL FRUTO DE *Opuntia ficus--indica*(L.) Miller, COSECHADOS EN LARA, VENEZUELA *Revista Iberoamericana de Tecnología Postcosecha*, vol. 16, núm. 1, pp. 69-74 Asociación Iberoamericana de Tecnología Postcosecha, S.C. Hermosillo, México

Hendriks G., Zeeman G. (2010) "Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass." *Bioresource Technology* 100, 10-18.

Hernandez-Melendez O., Peydecastanig J., Barzana E., Vaca-Garcia C., Hernández-Luna M., Borredon M.E. (2009) "Grast polymerization of Wood sawdust and peat with ethylene carbonato. A novel method for preparation of supports with enhanced mechanical properties to be used in bio filtración of organic vapors." *Bioresource Technology*. Vol 100, 737-743.

Hernandez-Melendez O., Barzana E., Arriaga S., Hernández-Luna M., Reva S. (2008) "Fungal Removal of Gaseous Hexane in Biofilters Packed with Poly (Ethylene Carbonate) Pine Sawdust or Peat Composites." *Bioresource Technology*. Vol 100, 864-871.

Molina-Sabio M., Rodriguez-Reinoso F. (2004) "Role of chemical activation in the development of carbon porosity." *Colloids and Surfaces a Physicochemical and Engineering Aspects* 241, 15-25.

Peydecastanig J., Vaca-Garcia C., Borredon M.E. (2008) "Quantitative análisis of mixtures of various linear anhydrides and carboxylic acids" *Chromatographia*. Toulouse, Francia

Peydecastanig J., Vaca-Garcia C., Borredon M.E. (2008) "Consecutive reactions in an oleic acid and acetic anhydride reaction medium" *European Journal of lipid science and technology*. Toulouse, Francia

Peydecastanig J., Vaca-Garcia C., Borredon M.E. (2006) "Accurate determination of the degree of substitution (DS) of long chain cellulose esters (LCCE)" *Cellulose*. Toulouse, Francia.

Peydecastanig J., Vaca-Garcia C., Borredon M.E., El Kasmi S. (2008). "Mixed acetic-fatty cellulose esters with extremely low fatty degree of substitution. Part I. Synthesis" *Cellulose*. Toulouse, Francia.

Peydecastanig J., Vaca-Garcia C., Borredon M.E., El Kasmi S. (2008). "Mixed acetic-fatty cellulose esters with extremely low fatty degree of substitution. Part II. Hydrophobicity" *Cellulose*. Toulouse, Francia.

Dabrio, M.V. (1971). *Cromatografía de gases*. Vol. I. Ed. Alhambra, S.A. España. 182pp.

Dabrio, M.V. (1971). *Cromatografía de gases*. Vol. II. Ed. Alhambra, S.A. España. 223pp.

Guntuzweiny, J.S. (2000). *Handbook of chromatography, general data and principles*. Press Ed, USA. p. 1-25

Jennings, W. (1987). Analytical Gas Chromatography. Academic Press, Inc. Canada, Japan, USA. 259pp



