



# UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BIOLÓGICAS Y DE LA SALUD  
DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS Y  
TECNOLÓGICAS

POSGRADO EN BIOCENCIAS

---

**USO DEL ENDOCARPIO DE LA NUEZ (*Carya  
illinoensis*) COMO FUENTE DE ANTIOXIDANTES Y  
FIBRAS DE RELLENO EN POLÍMEROS.**

**TESIS**

que para obtener el grado de:

**DOCTORA EN BIOCENCIAS**

presenta:

**SARAI AGUSTIN SALAZAR**

Hermosillo, Sonora, México

Agosto de 2017

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

## **DERECHOS DE AUTOR**

El presente trabajo de tesis se presenta como uno de los requisitos parciales para la obtención del grado de **Doctora en Biociencias** de la Universidad de Sonora.

Se deposita en la biblioteca de Ciencias Biológicas y de la Salud para ponerla a disposición de los interesados. Se permiten citas breves del material contenido en la tesis sin permiso del autor, siempre y cuando se otorgue el crédito correspondiente. Para reproducir, o en su caso referirse a este documento en forma parcial o total, se deberá solicitar la autorización al Coordinador del Programa del Posgrado.

Bajo cualquier otra circunstancia se debe solicitar permiso directamente al autor.

Atentamente

---

**Saraí Agustín Salazar**

Autor

---

**Dra. Nohemí Gámez Meza**

Coordinadora del Programa de Doctorado en Biociencias

USO DEL ENDOCARPIO DE LA NUEZ (*Carya illinoensis*) COMO FUENTE DE  
ANTIOXIDANTES Y FIBRAS DE RELLENO EN POLÍMEROS

TESIS

Que para obtener el grado de:  
DOCTOR EN BIOCENCIAS

Presenta:

SARAI AGUSTIN SALAZAR

Hermosillo, Sonora, México.

Agosto de 2017.

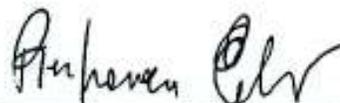
## APROBACIÓN

Los miembros del Comité designado para revisar la tesis titulada “Uso Del Endocarpio De La Nuez (*Carya Illinoensis*) Como Fuente De Antioxidantes Y Fibras De Relleno En Polímeros” presentada por la M.C. Sarai Agustin Salazar, la han encontrado satisfactoria y recomiendan que sea aceptada como requisito parcial para obtener el grado de Doctor en Biociencias.



---

Dra. Nohemí Gámez Meza  
Directora de Tesis



---

Dr. Pierfrancesco Cerruti  
Co-Director de Tesis



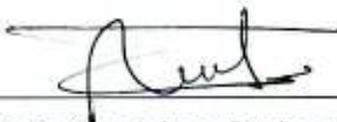
---

Dr. Luis Ángel Medina Juárez  
Asesor



---

Dra. Herlinda Soto Valdez  
Asesora



---

Dra. María Guadalupe Burboa Zazueta  
Sinodal Interno

**“Si necesitan sabiduría, pídanla a nuestro generoso Dios, y él se la dará;  
no los reprenderá por pedirla”**

**Santiago 1:5 (NTV)**

**“En cambio, la sabiduría que desciende del cielo es ante todo pura, y  
además pacífica, bondadosa, dócil, llena de compasión y de buenos frutos,  
imparcial y sincera”**

**Santiago 3:17 (NVI)**

**“Más bien, como está escrito: Cosas que ojo no vio ni oído oyó, que ni han  
surgido en el corazón del hombre, son las que Dios ha preparado para los  
que lo aman”**

**1 Corintios 2:9 (RVA 2015)**

## **DEDICATORIA**

A mi madre: **María Salazar**

*Por la valentía que me ha inspirado a continuar soñando, creyendo y actuando.*

A mis hermanos: **Eliezer y Otoniel**

*Mis mejores amigos y más grande motivo de vivir.*

*A quien encuentre en este libro una inspiración de vida.*

## **AGRADECIMIENTOS**

A aquel que todo lo llena en todo, **EL OLAM**, a Él mi primer y más grande agradecimiento, porque hasta aquí me ha sostenido.

A **mi familia**, que me enseñó a perseverar y creer.

Al **Departamento de Investigaciones Científicas y Tecnológicas** de la **Universidad de Sonora (DICTUS)**, por la formación y la oportunidad de superación dentro de sus instalaciones.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)**, por el apoyo brindado para la realización de este proyecto.

Al **Istituto per i Polimeri Compositi e Biomateriali (IPCB)**, por el apoyo brindado en personas y recursos durante mi estancia.

A mis directores de tesis, la **Dra. Nohemí Gámez Meza**, por su apoyo, amistad y confianza, por dar madurez a mis jóvenes ideas; al **Dr. Pierfrancesco Cerruti**, por ser un compañero de aventuras en la ciencia y en la vida.

Al **Dr. Luis Ángel Medina Juárez**, por su gran apoyo y disposición para la culminación de este proyecto.

A la **Dra. Herlinda Soto Valdez** y la **Dra. Guadalupe Burboa**, por sus consejos atinados hacia este trabajo.

Al personal de investigación y de servicios del IPCB, los doctores **Cosimo Carfagna, Mario Malinconico, Barbara Immirzi, Gennaro Scarinzi, Veronica Ambrogi, Mario Abbate, Cristina Cocca, Maria Laura Di Lorenzo, Giovanna Gomez, Irene Bonadies, Roberto Avolio**, la Q. **Gabriella Santaga**, así como a los técnicos **Vincenzo Di Liello y Antonio**

**Lahoz**, y los administrativos **Manuel Nisi** y **Ana Principe** por la disposición y apoyo.

Al **Rev. Carlos Mejía** y la congregación **Sendero de Vida**, por sus oraciones y cuidados, trascendentales en mi vida.

Al **Rev. Michelle Romeo** y al **Ministerio de Secondigliano**, por la hospitalidad y fortaleza.

A las **familias Romeo (Gianluca y Loredana)** y **Fierro**, por su incondicional amor y amistad.

A **Valentina**, por la amistad que oportunamente fue sembrada y ha florecido con grandes bendiciones.

A **Rachele**, por tu calidez e incondicional amistad, por ser la parte que faltaba a mi corazón.

A mis compañeros y amigos de **DICTUS**, **Dulce Molina**, **Ramón Flores**, **Alfonso García**, **Pablo Lovio**, **Claudia Molina** y **Ramón Dórame**, con quienes he compartido trabajo pero también muchas alegrías.

A mis compañeros y amigos del **IPCB**, **Giuseppe Lama**, **Giovanni Dal Poggetto**, **Angela Marotta**, **Federica Zuppari**, **Francesca de Falco**, **Maria Pia Gullo**, **Antonella Marra**, **Roberta Sanmarco**, **Valentina Bizarro**, **Giuseppe Nasti** y **Adolfo Renzi**, por la amistad, el compañerismo y la complicidad.

Y finalmente a todos aquellos, maestros, compañeros y amigos que han formado parte de mis días, no solo durante este período que se puede medir en años pero sobre todo en experiencias, sino también a lo largo de la vida y han contribuido mucho o poco para este presente.

A todos, con todo el corazón, gracias.

## **RINGRAZIAMENTI**

All' **Eterno**, colui che porta a compimento ogni cosa in tutti, **EL OLAM**.

Alla **mia famiglia**, per insegnarmi a credere sempre.

Al **Departamento de Investigaciones Científicas y Tecnológicas** de la **Universidad de Sonora (DICTUS)**, per la formazione e l'opportunità di eccellere nelle loro strutture.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)**, per il loro supporto in questo progetto.

All' **Istituto per i Polimeri Compositi e Biomateriali (IPCB)**, per il sostegno in persone e risorse durante il mio soggiorno a Napoli.

Ai miei relatori, la **Dott.ssa. Nohemí Gámez Meza**, per il sostegno, l'amicizia e la fiducia, per dare maturità ai miei giovani idee; al **Dott. Pierfrancesco Cerruti**, per essere una spalla nella scienza e nella vita.

Al **Dott. Luis Ángel Medina**, per il sostegno e la disponibilità per la realizzazione di questo progetto.

Alle **Dott.sse Herlinda Soto e Guadalupe Burboa**, per la consulenza nei confronti di questo lavoro.

Al personale di ricerca e servizi dell'IPCB, i dottori **Cosimo Carfagna, Mario Malinconico, Barbara Immirzi, Gennaro Scarinzi, Veronica Ambrogi, Mario Abbate, Cristina Cocca, Maria Laura Di Lorenzo, Giovanna Gomez, Irene Bonadies, Roberto Avolio, Ch. Gabriella Santaga**, così come ai tecnici **Vincenzo Di Liello e Antonio Lahoz**, e agli amministratori **Manuel Nisi e Ana Principe** per il grande supporto.

Al **Rev. Carlos Mejía e Sendero de Vida**, per le vostre preghiere e la cura, trascendentali nella mia vita.

Al **Rev. Michelle Romeo** e al **Ministero di Secondigliano**, per l'ospitalità e la forza.

Alle famiglie **Romeo (Gianluca e Loredana)** e **Fierro**, per il loro amore incondizionato e l'amicizia.

A **Valentina** per l'amicizia che oportunamente fu seminata ed è fiorita con grandi benedizioni.

A **Rachele**, per l'amicizia incondizionata, per essere il pezzo mancante al mio cuore.

Ai miei colleghi e amici del DICTUS, **Dulce Molina, Ramón Flores, Alfonso García, Pablo Lovio, Claudia Molina e Ramón Dórame**, con i quali ho condiviso lavoro, ma anche molte gioie.

Ai miei colleghi e amici dell'IPCB, **Giuseppe Lama, Giovanni Dal Poggetto, Angela Marotta, Federica Zuppari, Francesca de Falco, Maria Pia Gullo, Antonella Marra, Roberta Sanmarco, Valentina Bizarro, Giuseppe Nasti** ed **Adolfo Renzi**, per l'amicizia, compagnia e la complicità.

E, infine, a tutti quegli, insegnanti, compagni di classe e amici, che hanno fatto parte dei miei giorni, non solo durante questo periodo che può essere misurato in anni ma anche in esperienza, che hanno contribuito molto o poco per questo momento.

A tutti, con tutto il cuore, grazie.

## RESUMEN

La cáscara de nuez (EN) es el subproducto no comestible de la nuez comercial (50% p/p). EN contiene sustancias funcionales no utilizadas eficientemente. La recuperación de dichas sustancias es un enfoque atractivo para la reducción de residuos y obtención de fitoquímicos antioxidantes con valor agregado. En este estudio se describe el potencial del EN (*Carya illinoensis*) como fuente de fibra y antioxidantes para la obtención de compósitos. El análisis proximal demostró que la fibra y los carbohidratos son los principales componentes del EN. La holocelulosa (HC) y la lignina (LIA), fueron aisladas y caracterizadas. LIA mostró mayor estabilidad térmica que HC y un efecto antioxidante. Se obtuvo un extracto hidroalcohólico del EN (EE) y se investigó su efecto sobre la estabilidad térmica y foto-oxidativa del ácido poliláctico (APL) y del polietileno (PE). Veintiséis componentes fenólicos se identificaron en EE y se evaluó su capacidad antioxidante. EE actuó como un estabilizador térmico para películas de APL y PE, tanto en un entorno agotado en oxígeno como en presencia de oxígeno durante la vida útil del polímero. Bajo irradiación con luz UV, el EE fue más eficaz en la protección de PE. EN y sus fracciones mostraron un gran potencial como relleno en APL. Finalmente, se realizó una evaluación económica de la obtención del EE lo que demuestra que el proceso es económicamente viable. Estos resultados hacen hincapié en el potencial de EN como un relleno de refuerzo de bajo costo, seguro y sostenible en compósitos de base polimérica, así como un aditivo para la estabilización de películas poliméricas para envases y otras aplicaciones.

## **ABSTRACT**

Nutshell (EN) is the inedible byproduct of commercial nut (50% wt.). EN contains functional substances not efficiently utilized. Recovery such substances is an appealing approach to waste reduction, and to obtain safe and value-added phytochemicals. On the other hand, more information about the operational costs is needed for a successful industrial scale-up. In this study, the potential of pecan EN (*Carya illinoensis*) as a source of fiber and antioxidants in composite materials is disclosed. Proximate analysis has shown that fiber and carbohydrates are the main compounds of EN. Holocellulose (HC) and lignin (LIA) were successfully isolated and characterized. LIA showed higher thermal stability than HC, and displayed an antioxidant effect. A hydroalcoholic EN extract (EE) was characterized, and its effect on thermal and photo-oxidative stability of polylactic acid (PLA) and polyethylene (PE), was investigated. Twenty-six phenolic constituents were identified in EE, and its effective radical scavenging capacity was assessed. EE acted as a thermal stabilizer for PLA and PE films, both in an oxygen-depleted environment and in presence of oxygen during polymer service life. Under UV-light irradiation, EE was more effective in protecting PE. EN and its fractions showed great potential as an APL filler. Finally, an economic evaluation of batch and continuous mode EE manufacturing was performed, demonstrating that the process is economically viable. Overall, these results emphasize the potential of EN as a low-cost, safe and sustainable reinforcing filler in polymer-based composites as well as an additive for the stabilization of polymer films in packaging and other applications.

## ÍNDICE GENERAL

	<b>Página</b>
APROBACIÓN .....	<i>i</i>
DEDICATORIA .....	<i>iii</i>
AGRADECIMIENTOS .....	<i>iv</i>
RINGRAZIAMIENI .....	<i>vi</i>
RESUMEN .....	<i>viii</i>
ABSTRACT .....	<i>ix</i>
ÍNDICE DE FIGURAS .....	<i>xiii</i>
ÍNDICE DE TABLAS .....	<i>xv</i>
INTRODUCCIÓN .....	1
I. ANTECEDENTES .....	3
1.1 Generalidades del fruto de la nuez pecanera .....	3
1.2 Comercialización de la nuez mexicana .....	4
1.3 Residuos de la nuez .....	5
1.4 El endocarpio de la nuez .....	7
1.4.1 El material lignocelulósico .....	7
1.5 Fitoquímicos presentes en el endocarpio .....	12
1.5.1 Capacidad antioxidante (CA) .....	14
1.6 Utilización de los residuos agroindustriales .....	15
1.7 Matrices poliméricas .....	18
1.7.1 Propiedades de los polímeros .....	18
1.8 Uso de residuos agroindustriales en matrices poliméricas .....	22
1.9 Procesamiento de materiales poliméricos .....	28
1.10 El uso potencial del endocarpio de la nuez en polímeros .....	32
II. PREGUNTA DE INVESTIGACIÓN .....	34
III. HIPOTESIS .....	35
IV. OBJETIVOS .....	36
4.1 Objetivo general .....	36
4.2 Objetivos específicos .....	36
V. MATERIALES Y MÉTODOS .....	37
5.1 Materiales .....	37
5.1.1 Materia prima .....	37
5.1.2 Reactivos y solventes .....	37
5.2 Determinación de la composición del endocarpio .....	38
5.2.1 Análisis proximal .....	38
5.2.2 Extracción de las sustancias fenólicas (SF) .....	38
5.2.3 Determinación de las sustancias fenólicas .....	39
5.2.4 Cuantificación de flavonoides totales .....	39
5.2.5 Aislamiento del material lignocelulósico .....	39
5.3 Elaboración de las películas aditivadas .....	40
5.3.1 Foto-oxidación de las películas aditivadas .....	40

5.4	Elaboración de los compósitos de APL .....	41
5.5	Caracterización de los materiales .....	42
5.5.1	Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier .....	42
5.5.2	Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) .....	42
5.5.3	Espectrometría de masas .....	42
5.5.4	Evaluación de la capacidad antioxidante (CA) .....	43
5.5.5	Propiedades ópticas .....	44
5.5.6	Determinación de la estabilidad termooxidativa .....	45
5.5.7	Determinación de las propiedades mecánicas .....	46
5.5.8	Morfología .....	47
5.5.9	Permeabilidad al oxígeno .....	47
5.6	Análisis económico .....	48
5.6.1	Costo de fabricación de EE a escala de laboratorio .....	48
5.6.2	Simulación del proceso industrial .....	49
5.7	Diseño experimental y análisis estadístico .....	49
VI.	RESULTADOS .....	51
6.1	Caracterización química .....	51
6.1.1	Composición proximal .....	51
6.2	Caracterización de la fracción lignocelulósica .....	52
6.2.1	Espectroscopía del material lignocelulósico .....	53
6.2.2	Propiedades térmicas del material lignocelulósico .....	56
6.2.3	Morfología del material lignocelulósico .....	63
6.3	Caracterización de la fracción fenólica .....	65
6.3.1	Sustancias fenólicas (SF) y flavonoides totales (FT) .....	65
6.3.2	Espectroscopia de la fracción fenólica .....	65
6.3.4	Identificación de las sustancias fenólicas individuales .....	69
6.3.5	Capacidad antioxidante de EE .....	74
6.3.6	Estabilidad termo-oxidativa de EE .....	76
6.4	Caracterización de los compósitos .....	79
6.4.1	Estabilidad térmica de los compósitos .....	79
6.4.2	Propiedades mecánicas de los compósitos .....	84
6.4.3	Morfología de los compósitos .....	91
6.5	Caracterización de las películas poliméricas .....	91
6.5.1	Efecto del EE sobre el color de las películas .....	91
6.5.2	Estabilidad térmica de las películas aditivadas .....	94
6.5.3	Permeabilidad al oxígeno de las películas de APL .....	106
6.5.4	Estabilidad foto-oxidativa de las películas de PE y APL .....	107
6.6	Costos de fabricación de EE .....	121
6.6.1	Estimación de costos a escala semi-industrial .....	121
6.6.2	Estimación de costos a escala industrial .....	123
VII.	CONCLUSIONES .....	127
VIII.	RECOMENDACIONES .....	128
IX.	REFERENCIAS .....	129

ANEXO I	
REPORTE DE EVALUACIÓN ECONÓMICA: PROPORCIÓN 1:10	143
ANEXO II	
REPORTE DE EVALUACIÓN ECONÓMICA: PROPORCIÓN 1:4	152

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA		PÁGINA
1	Partes de la nuez pecanera ( <i>Carya illinoensis</i> ): a) pericarpio, b) endocarpio y c) semilla	4
2	Estructura de la hemicelulosa	8
3	Estructura de la celulosa	10
4	Precursores de las ligninas	11
5	Estructura general de los flavonoides	14
6	Estructura química del polietileno lineal	24
7	Estructura química del ácido poliláctico	27
8	Espectros de (a) IR-ATR y (b) <sup>13</sup> C RMN-CPMAS para el EN y sus fracciones (LIA y HC)	55
9	Termogramas para el EN y sus fracciones (LIA y HC) en a) N <sub>2</sub> y b) aire	57
10	Quimioluminigramas para EN, LIA y HC, en a) N <sub>2</sub> y b) aire. Las líneas continuas se refieren al calentamiento mientras que las líneas con símbolos al enfriamiento	62
11	Imágenes SEM de las observaciones morfológicas en EN (a y b), LIA (c y d) y HC (e y f)	64
12	Espectro IR del extracto de endocarpio (EE)	66
13	Espectros RMN del (a) extracto de endocarpio (EE) y de (b) EE en DMSO-d <sub>6</sub> (con la adición de unas gotas de D <sub>2</sub> O a la muestra)	68
14	Exploración completa FIA-ESI-IT-MS/MS del EE desde a) 50 a 500 m/z y b) 500 a 1 000 m/z	70
15	Principales estructuras fenólicas presentes en el EE	73
16	Mecanismo de estabilización de los radicales ABTS.+ y DPPH. con (epi) catequina	75
17	Curvas a) termogravimétrica y b) diferencial térmica de EE, bajo atmósferas de aire y N <sub>2</sub>	78
18	Termogramas de los compósitos de APL, en a) N <sub>2</sub> y b) aire	80
19	Curva de flujo calórico de los compósitos de APL	82
20	Módulos de (a) almacenamiento y (b) pérdida de los compósitos de APL	86
21	Fotografía de los compósitos de APL	88
22	Representación de la interacción entre los fragmentos de LIA y el APL	90
23	Microgramas de los compósitos de APL	92

24	Termogramas de las películas de APL y PE aditivadas, en N <sub>2</sub> (a y c) y aire (b y d)	97
25	Detalle del termograma de la película de PE en aire. Se muestra el aumento de peso debido a la quimisorción de oxígeno	99
26	Modelo de interacción de catequinas con APL mediante puentes de hidrógeno	100
27	Mecanismo de la actividad de eliminación de radicales de las catequinas por transferencia de hidrógeno. Los radicales peróxidos formados están representados con la letra P	101
28	Curvas no isotérmicas de QL de las películas de (a) APL y (b) PE en N <sub>2</sub> , y (c) APL y (d) PE en aire	104
29	Curvas isotérmicas de QL de las películas puras y aditivadas de PE en aire	105
30	Evolución de la región carbonílica de los espectros IR para a) PE0 y b) P0	108
31	Mecanismo simplificado de termo-foto-oxidación del polietileno.	110
32	Mecanismo simplificado de termo-foto-oxidación del ácido poliláctico con la formación de productos estables	111
33	Evolución del pico de estiramiento del doble enlace C-C en los espectros IR de: (a) PE0 y (b) P0	112
34	Aumento de los principales grupos funcionales en los espectros IR de las películas foto-oxidadas: a) grupos carbonilo en PE, (b) grupos vinilo en PE, (c) grupos anhídrido en APL y (d) grupos vinilo en APL	114
35	Evolución de la absorción del pico de vinilo en los espectros IR de PE0	115
36	Aumento de los grupos de ácido carboxílico en los espectros IR de APL tras la irradiación	117
37	Cambio en las propiedades de tracción de las películas durante la irradiación: a) deformación y b) esfuerzo en la rotura de PE; c) deformación y d) esfuerzo en la rotura de APL	120
38	Diagrama de flujo del proceso continuo de extracción	124

## ÍNDICE DE TABLAS

TABLA		PÁGINA
1	Fitoquímicos y capacidad antioxidante de extractos de los componentes de la nuez.	13
2	Estudios de aditivos utilizados en películas de polietileno.	26
3	Estudios de aditivos utilizados en películas de ácido poliláctico.	29
4	Análisis proximal (% p/p), contenido mineral (mg/g) y contenido de fibras (% p/p).	52
5	Datos termogravimétricos relativos a EN y sus fracciones celulósicas.	58
6	Sustancias identificadas del extracto del endocarpio (EE).	71
7	Datos relativos a la termogravimetría de los compósitos de APL.	81
8	Datos calorimétricos relativos a los compósitos de APL.	83
9	Propiedades de flexión e impacto de los compósitos de APL.	85
10	Parámetros de color y cambio total de color ( $\Delta E$ ) de las películas de APL y PE.	93
11	Parámetros térmicos calculados a partir de los termogramas de las películas.	95
12	Permeabilidad al oxígeno de las películas de APL aditivadas (barrer).	107
13	Propiedades mecánicas de las películas de APL y PE no envejecidas.	118
14	Costos estimados de fabricación de 1 kg de EE.	123
15	Parámetros económicos utilizados en la simulación del proceso continuo.	126

## INTRODUCCIÓN

El nogal pecanero pertenece a la familia Juglandácea, al género *Carya* y especie *illinoensis*. El fruto de la nuez está constituido por el pericarpio, el mesocarpio, el endocarpio y la semilla (Basurto-Sotelo, 2005). El endocarpio o la cáscara leñosa (debido a su constitución lignocelulósica) representan aproximadamente el 50% en peso del producto comercial.

En los últimos años, con la venta de subproductos especialmente para repostería, ha aumentado la demanda de nuez sin cáscara, por lo que las plantas procesadoras se han expandido.

Por lo tanto, la generación de residuos agroindustriales de ésta actividad productiva se ha visto incrementada. Del cultivo de nuez en el mundo, más de 500 000 Ton correspondieron al endocarpio (FAOSTAT, 2016).

En el Estado de Sonora se generaron aproximadamente 6 158.5 Ton en el año 2014 (SIAP, 2016). Esto representó un volumen significativo de desechos y graves problemas están asociados con su eliminación.

Recientemente se han realizado estudios dirigidos a desarrollar alternativas para el uso de estos subproductos que tienen un potencial químico y nutricional alto (Agustin-Salazar *et al.* 2014a; Martorana *et al.* 2013; Prado *et al.* 2013, 2014).

Particularmente, los residuos de la nuez han sido objeto de estudio debido a los compuestos antioxidantes. En el endocarpio se han encontrado cantidades importantes de compuestos fenólicos, como el ácido elágico, ácido protocatéquico, ácido siríngico y ácido *p*-hidroxibenzoico (De la Rosa *et al.*, 2011; John y Shahidi, 2010).

Aunque el mercado de la nuez está creciendo continuamente, el material lignocelulósico no tiene aplicaciones y no hay estudios actualizados y completos sobre este subproducto.

La fabricación de compósitos “verdes” formados por biopolímeros y fibras naturales, como la lignina y la celulosa, ha atraído un gran interés. Estos materiales fibrosos orgánicos son homólogos de los compósitos de fibra de vidrio.

Las fibras poseen varias ventajas potenciales, como baja densidad, carácter biorenovable, disponibilidad ubicua a bajo costo y baja abrasividad (Belgacem y Gandini, 2005). Haciendo posible la reducción de la dependencia de los combustibles fósiles y el impacto ambiental (John y Thomas, 2008; Mohanty *et al.*, 2000).

A diferencia de las fibras sintéticas, que se han utilizado durante décadas para mejorar las propiedades mecánicas de los compósitos poliméricos (Angelini *et al.*, 2014; Battagazzore *et al.*, 2014a), el uso de aditivos naturales en formulaciones de polímeros ha sido reportado recientemente (Ambroggi *et al.*, 2017; Valdés *et al.*, 2014).

También, se han incorporado compuestos fenólicos de origen natural en diferentes materiales de envasado, mostrando un efecto estabilizador (Agustin-Salazar *et al.*, 2014b; Ambroggi *et al.*, 2014; Hwang *et al.*, 2012; Iñiguez-Franco *et al.*, 2012; Jamshidian *et al.*, 2010); además del uso de extractos naturales (Panzella *et al.*, 2016; Valdés *et al.*, 2014) para aumentar su durabilidad.

En este sentido, el uso de residuos agroindustriales como fuente de antioxidantes y fibras naturales para la estabilización de polímeros, es una alternativa atractiva (Iyer *et al.*, 2016; Panzella *et al.*, 2016; Ambroggi *et al.*, 2011; Cerruti *et al.*, 2009).

Por lo tanto, en la búsqueda de tecnologías para la utilización de residuos agroindustriales, el objetivo de este estudio fue investigar el uso del endocarpio de nuez (*Carya illinoensis*) como fuente de antioxidantes y fibras de relleno en materiales poliméricos.

## I. ANTECEDENTES

### 1.1 Generalidades del fruto de la nuez pecanera

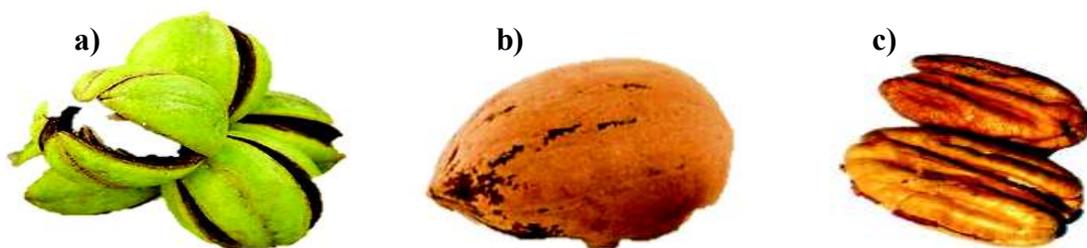
En el mundo se producen más de 40 tipos de nueces (semillas), dentro de las que destacan: la almendra (*Prunus amygdalus*), la avellana (*Corylus avellana*), la macadamia (*Macadamia spp*), el pistacho (*Pistachia vera* L.), la nuez de castilla (*Juglans regia*) y la nuez pecanera (*Carya illinoensis*) (Delgado, 2013).

El nogal pecanero pertenece a la familia Juglandácea, al género *Carya* y especie *illinoensis*, una planta arbórea cuyo fruto es una drupa. Los géneros más importantes de esta familia son *Juglans* y *Carya*, destacando en el primero el nogal de castilla y en el segundo el nogal pecanero (Fundación Produce, 2013).

Del fruto de la nuez, durante la fase de maduración, el pericarpio se seca y se separa del endocarpio y la semilla (Figura 1) (Basurto-Sotelo, 2005). El pericarpio está constituido por el epicarpio (capa delgada más externa de color verde) y el mesocarpio (cubierta suave y esponjosa). Es una estructura segmentada en cuatro partes (valvas) que al deshidratarse se abre dejando libre a la semilla (Fundación Produce, 2013; Ojeda-Barrios *et al.*, 2010).

El endocarpio es la parte intermedia del fruto, también se le denomina “cáscara leñosa” debido a su constitución lignocelulósica y es la parte no comestible que acompaña a la nuez comercial (Fundación Produce, 2013; Ojeda-Barrios *et al.*, 2010).

La semilla o almendra es la parte comestible de la nuez, se compone por dos cotiledones los cuales se separan por un tabique central. La semilla puede medir de 2 a 6 cm de largo y pesar entre 4 y 12 g cada una, y representa 55-60% en peso del fruto comercial (Fundación Produce, 2013; Basurto-Sotelo, 2005).



**Figura 1.** Partes de la nuez pecanera (*Carya illinoensis*): a) pericarpio, b) endocarpio y c) semilla.

## 1.2 Comercialización de la nuez mexicana

La nuez es comercializada como un producto primario (semilla con cáscara leñosa). Los grados comerciales de la nuez se establecen en función del porcentaje de semillas comestibles, color de la semilla y la apariencia de la cáscara. Las exigencias en este producto se centran en el color del grano (debe ser claro) y en el sabor. Sin embargo, en el mercado con mayor apertura comercial, el mayor volumen de nuez pecanera se comercializa sin cáscara, es decir solo la semilla (Ojeda-Barrios *et al.*, 2010).

En el proceso de comercialización de la semilla participan principalmente empresas comercializadoras de nuez y empresas procesadoras (Fundación Produce, 2013). Los consumidores en los países desarrollados se interesan en las nueces de alta calidad.

La calidad y por lo tanto los precios, es juzgada por las compañías consumidoras en base al color y tamaño de la semilla (sin daño por insectos y hongos). Las nueces, principalmente las de menor calibre, se utilizan para descascarar, destinando el grano principalmente a la repostería. Las semillas, ya sin cáscara, son normalmente empacadas al vacío o congeladas con nitrógeno líquido y pueden ser refrigeradas sin peligro alguno por largos períodos de almacenamiento (1 año) (FIRA, 2002).

En Estados Unidos, el precio de la nuez pecanera (sin cáscara) fluctúa entre 4 y 5 dólares la libra (FIRA, 2002), mientras que México vende su nuez en cáscara sin valor agregado, lo cual limita el incremento de ganancias en el cultivo del nogal, es por ello que se debe implementar el procesamiento, la quiebra y empaquetado de la nuez para mejorar la

comercialización y exportación de este producto y obtener subproductos que pueden ser aprovechados en otras industrias (Ojeda-Barrios *et al.*, 2010).

Del análisis de las preferencias de los consumidores, se pueden dilucidar líneas de actuación hacia el fortalecimiento de atributos que más se valoran, como es el origen, la presentación (con y sin cáscara) y el precio.

En este sentido, elaborar presentaciones que conserven durante más tiempo la calidad y vida de anaquel del producto puede ser una alternativa, así como también presentaciones donde el origen sea fácil y rápido de identificar, además de promociones atractivas para los consumidores (Camarena *et al.*, 2010).

Los consumidores identifican a la nuez como un producto saludable y consideran que tiene algunas propiedades nutricionales, aun cuando la información nutrimental de las nueces mexicanas es escasa.

No obstante, alrededor del 60% de las referencias encontradas en el mercado no disponen de etiqueta nutricional, así como información relativa a los beneficios asociados a su consumo. Una adecuada información en el etiquetado podría incentivar el consumo, sobre todo en aquéllos consumidores más proclives al consumo de alimentos sanos, que cuidan su salud y que más valor otorgan a los atributos nutricionales (Camarena *et al.*, 2010).

### **1.3 Residuos de la nuez**

Naturalmente, el pericarpio se seca hendiéndose en cuatro valvas para dar salida al endocarpio leñoso el cual encierra a la semilla. Sin embargo, debido a que el cultivo de nuez en Sonora es temprano, el fruto es recolectado antes de que se alcance la maduración total y por lo tanto el fruto es recolectado con el pericarpio.

El porcentaje mayor de ruezno es separado y desechado en las cadenas separadoras cuando el fruto entra a las plantas procesadoras, utilizándose el pericarpio como abono para las mismas plantas por medio de compostas (Basurto-Sotelo, 2005).

Los suelos donde se cultiva la nuez son ricos en minerales, esperándose así que las partes externas del fruto contengan concentraciones altas de los mismos, como nitrógeno,

fósforo, potasio, fierro, zinc, magnesio, calcio, manganeso, cobre y sodio (Basurto-Sotelo, 2005).

En las plantas procesadoras también se lleva a cabo la quiebra de la nuez para la comercialización de la almendra sin cáscara. La nuez mexicana se vende principalmente como producto primario, es decir, la almendra con cáscara; esto debido a que inicialmente la mayor parte de la producción se destinaba a Estados Unidos, donde las plantas procesadoras poseen mayor capacidad (Fundación Produce, 2013).

Sin embargo, una gran parte de la nuez que sale hacia Estados Unidos como producto primario, regresa al país como producto secundario, es decir, solo la almendra. Actualmente, en México se cuenta con plantas procesadoras que están en expansión (Fundación Produce, 2013).

De manera local, la Productora de Nuez S.P.R de R.I. es una Sociedad de Producción Rural de Responsabilidad Ilimitada constituida el 8 de agosto de 1980 con la participación de 60 productores. La Productora de Nuez es una integradora que proporciona servicios agrícolas a sus asociados, trabaja en el beneficiado y procesamiento de la nuez y ofrece servicios de empaque, almacenaje y comercialización de la nuez (Deschamps-Solórzano, 2010).

La productora cuenta con maquinaria especializada en el nogal (aspersores, podadoras, sacudidores o vibradores, barredoras y cosechadoras), una planta beneficiadora de nuez (para la limpieza, selección y envasado de nueces con y sin cáscara) y una bodega en la Central de Abastos de la Ciudad de México (Deschamps-Solórzano, 2010).

La productora es también socia de la empresa Agroprocesamientos de Sonora la cual trabaja en el quebrado de la nuez, dándole valor agregado con productos como el garapiñado en varias modalidades, nuez con chocolate en varios tipos y nuez tostada con sal (Deschamps-Solórzano, 2010).

Gracias al éxito que se ha obtenido en los últimos años con la venta de los subproductos con valor agregado de la nuez y con la creciente expansión de las plantas procesadoras (para la obtención de la semilla), existe una inquietud por parte de los productores locales, en cuanto a la cantidad de residuos que se generan cada año y por lo tanto la búsqueda del aprovechamiento de estos recursos es un tema de actual importancia.

La industria local ha solicitado apoyo para adquisición de plantas para descascarar para poder dar un valor agregado a la nuez al mezclarla con productos regionales. Por lo tanto, la cantidad de este residuo agroindustrial se verá incrementada con la adquisición de nuevas tecnologías (Fundación Produce, 2013). Por tal razón, es necesario el estudio sobre búsqueda de alternativas de uso, de lo contrario la acumulación de este residuo afectará al medio ambiente.

#### **1.4 El endocarpio de la nuez**

El material de desecho del procesamiento industrial representa un costo para las empresas agroalimentarias; estos residuos contienen sustancias químicas y materias primas que hasta ahora se han explotado sólo parcialmente (Cerruti *et al.*, 2009).

La cáscara leñosa o endocarpio representa aproximadamente el 45% en peso del producto comercial. Del cultivo de nuez en el mundo, más de 500 000 Ton corresponden a la generación del endocarpio de nuez como residuo (FAOSTAT, 2016). De éste, tan solo en el estado de Sonora se generaron aproximadamente 6 158.5 Ton en el año 2014 (SIAP, 2016). Esto representa un volumen significativo de desechos y graves problemas están asociados con su disposición y eliminación.

Los residuos generados por la industria local son destinados a la obtención de composta, siendo un proceso lento y la acumulación de los mismos se convierte en una problemática ambiental.

Recientemente se han realizado estudios dirigidos a desarrollar alternativas para el uso de subproductos y residuos agroindustriales que tienen potencial químico y nutricional alto (Agustin-Salazar *et al.*, 2014a; Martorana *et al.*, 2013; Prado *et al.*, 2013, 2014).

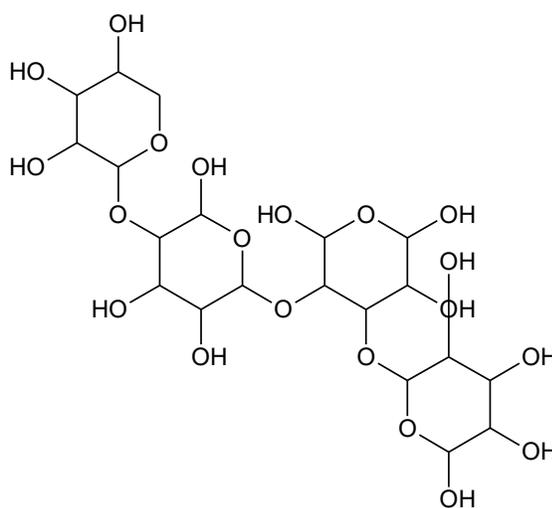
##### **1.4.1 El material lignocelulósico**

La biomasa vegetal contiene grandes cantidades de fibra, las cuales constituyen el tejido estructural de las plantas y representan la mayor fuente renovable de azúcares de hexosa y

pentosa para la conversión potencial para combustibles o en diversos productos químicos para la industria (Savy y Piccolo, 2014).

Los componentes primarios de la biomasa vegetal son celulosa, hemicelulosa y lignina. La holocelulosa es la porción polisacáridica total de las fibras, constituida por la hemicelulosa y celulosa. Las hemicelulosas son polisacáridos que se encuentran en las paredes celulares de las plantas, en su estructura tienen espigas dorsales unidas a unidades  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) con una configuración ecuatorial. Las hemicelulosas son sintetizadas por glicosiltransferasas (biosíntesis de xiloglucanos y mananos) localizadas en las membranas de Golgi (Scheller y Ulvskov, 2010).

Las hemicelulosas incluyen xiloglucanos, xilanos, mananos, glucomananos y  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 3, 1 $\rightarrow$ 4)-glucanos (Figura 2). Excepto por los  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 3, 1 $\rightarrow$ 4)-glucanos, estos tipos de hemicelulosas están presentes en las paredes celulares de la mayoría de las plantas terrestres, restringidos solo a las Poales (*Poaceae*) y algunos otros grupos (Scheller y Ulvskov, 2010).



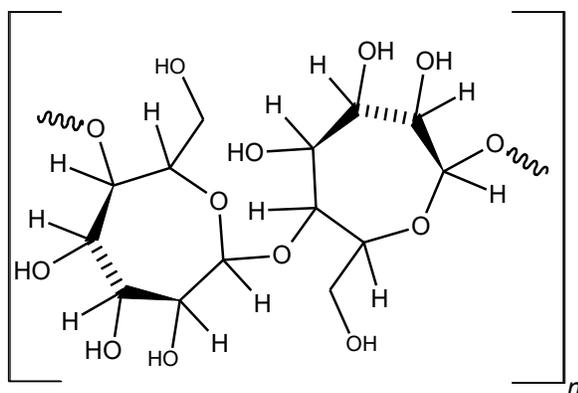
**Figura 2.** Estructura de la hemicelulosa.

La estructura detallada de las hemicelulosas y su abundancia varían ampliamente entre las diferentes especies y tipos de células. El papel biológico más importante de las hemicelulosas es su contribución al fortalecimiento de la pared celular por interacción con la celulosa y, en algunas paredes, con la lignina (Scheller y Ulvskov, 2010).

La hemicelulosa ha llevado al estudio de posibles alternativas para el uso de materiales como la paja de trigo, bagazo de caña de azúcar, pulpa Kraft, cáscara de arroz, entre otros, debido a que se caracterizan por altos contenido de hemicelulosa y lignina residual. Particularmente, los ésteres de hemicelulosa presentan temperaturas de degradación entre los 220-270°C (no aislados) y 250-290°C (aislados), siendo más estables que las hemicelulosas no esterificadas cuya degradación comienza en el intervalo de 180-210°C (Peredo *et al.*, 2016), lo cual le confiere alto potencial para el uso en compósitos.

La celulosa es un polímero polidisperso lineal de residuos de poli- $\beta$  (1,4)-D-glucosa (Figura 3) y se sabe que existe en seis formas cristalinas polimórficas diferentes, de las cuales la celulosa I (celulosa nativa) y la celulosa II (celulosa regenerada y mercerizada) han sido estudiadas más extensamente que los de cualquier otro sistema polimérico (Klemm *et al.*, 2005). La celulosa producida por la fotosíntesis se encuentra en las paredes de todas las células vegetales y en varios animales marinos (por ejemplo, los unicatos) ya que es el polímero más abundante en la naturaleza, con una producción anual de 75 GTon (Krishnamachari *et al.*, 2011).

La celulosa contiene tanto material cristalino como desordenado, debido a una compleja red de enlaces de hidrógeno inter e intra moleculares, las cadenas de celulosa tienen la capacidad de empaquetarse en una estructura cristalina apretada de alta resistencia y rigidez (Ou *et al.*, 2014). La celulosa nativa presente en fibras macroscópicas, por ejemplo fibras vegetales, consiste en una estructura jerárquica, construida por entidades más pequeñas y mecánicamente más fuertes que consisten en fibrillas de celulosa nativas. Las fibrillas contienen dominios celulósicos cristalinos situados en la superficie y a lo largo de su eje principal (Krishnamachari *et al.*, 2011).



**Figura 3.** Estructura de la celulosa.

Ésta estructura jerárquica es esencialmente desecha por métodos químicos o mecánicos para producir nuevos materiales ya que presenta una alta compatibilidad con materiales poliméricos por su única transición vítrea, característica de muestras homogéneas (Peredo *et al.*, 2016).

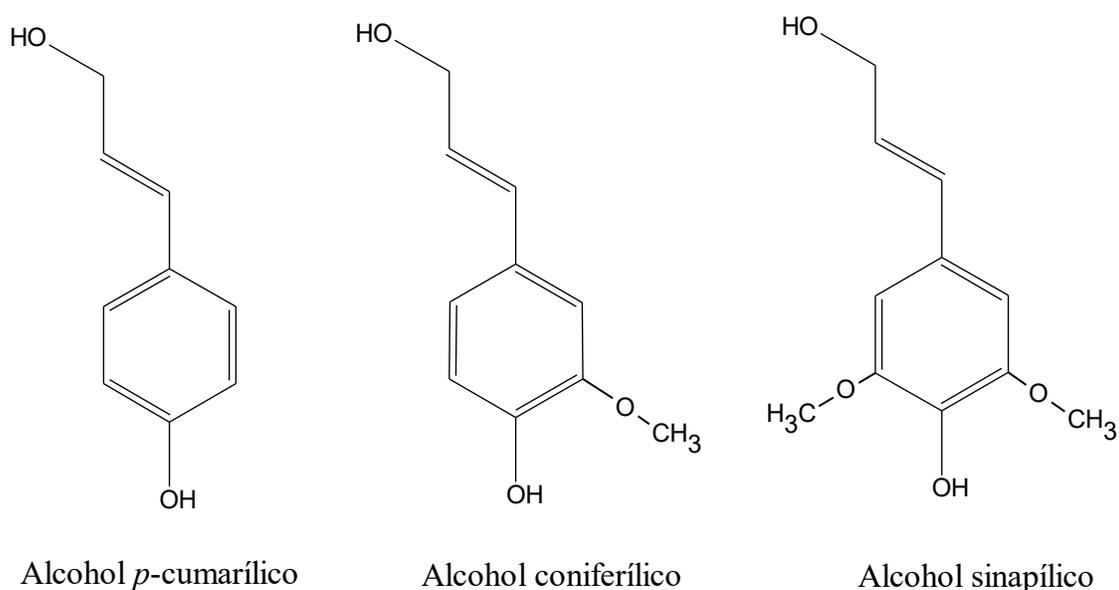
Además de las fibras vegetales, hay fuentes no-vegetales de celulosa, por ejemplo, las formas producidas por las bacterias y la celulosa producida por los tunicados. La celulosa bacteriana es producida por varias cepas de bacterias, como por ejemplo la bacteria gram negativa *Acetobacter xylinum*, que se produce en condiciones especiales de cultivo. La celulosa de túnica se utiliza para describir la celulosa producida por criaturas marinas (por ejemplo, *Microcosmus fulcatus*) y se encuentra típicamente en forma de cristales casi perfectos (Krishnamachari *et al.*, 2011; Klemm *et al.*, 2005).

Los materiales celulósicos son de interés debido a que exhiben una amplia gama de características, especialmente como materiales de relleno en polímeros, ya que el entrelazado y la posterior formación de células puede afectar significativamente la resistencia y las propiedades globales de un compuesto dado sin afectar materialmente la ordenación cromosómica o de corto alcance de la muestra (Krishnamachari *et al.*, 2011).

La lignina es un componente polifenólico complejo de las paredes celulares secundarias de las plantas, una fracción libre de carbohidratos de la fibra y es el segundo biopolímero más abundante en el planeta (Holladay *et al.*, 2007). Las ligninas son una familia

de polímeros complejos aromáticos de varias estructuras. La mayoría de las ligninas están dentro de las paredes celulares, donde están íntimamente entrelazadas con la hemicelulosa, formando así una matriz que rodea a las microfibrillas de celulosa.

Biosintéticamente, la lignina proviene de tres alcoholes precursores (Figura 4): alcohol *p*-hidroxicinamilo (cumaril), que da como resultado unidades *p*-hidroxifenilo; alcohol 4-hidroxi-3-metoxicinamilo (coniferil), que forman unidades guaiacilo, y alcohol 3,5-dimetoxi-4-hidroxicinamilo (sinapil), que se encuentra en las unidades siringilo.



**Figura 4.** Precursores de las ligninas.

La polimerización por radicales libres de estos precursores produce un polímero heterogéneo y polidisperso (Mottiar *et al.*, 2016). Gracias a su composición y estructura, se ha buscado explotar la plasticidad inherente de la biosíntesis de lignina. Recientemente, se ha intentado diseñar estratégicamente plantas para aumentar la degradabilidad mediante la incorporación de monómeros que conducen a un menor grado de polimerización, una menor hidrofobicidad, menos enlaces a otros constituyentes de la pared celular o nuevos enlaces químicamente lábiles en el esqueleto del polímero.

Además, la incorporación de estructuras de valor agregado podría ayudar a valorizar la lignina. Las ligninas de diseño pueden satisfacer el requisito biológico para la lignificación en las plantas, mejorando al mismo tiempo la eficiencia global de la utilización de la biomasa (Mottiar *et al.*, 2016).

Aunque hay escasos estudios, se sabe que la cáscara de nuez pecanera está constituida principalmente de fibra cruda (48-49 % p/p) y carbohidratos (29-34 % p/p), y una pequeña porción de proteína (2 % p/p) y lípidos (0.3-1 % p/p) (Prado *et al.*, 2013, 2009a), sin embargo, ninguna de estas fracciones del endocarpio ha sido propiamente caracterizada.

### **1.5 Fitoquímicos presentes en el endocarpio**

Las nueces son altamente nutritivas y proveen de grasa, proteína y carbohidratos, vitaminas, minerales y fitoquímicos (Alvarez-Parrilla *et al.*, 2011; Prado *et al.* 2009b, 2013, 2014). Los fitoquímicos que se encuentran en la semilla de la nuez, también están presentes en las partes no comestibles de la misma. En el pericarpio y endocarpio se han encontrado carotenoides, ácidos fenólicos, flavonoides como las proantocianidinas (taninos condensados), estilbenos entre otros (Bolling *et al.*, 2011; Prado *et al.*, 2009a, 2013, 2014).

La Tabla 1 presenta algunos estudios realizados en diversas partes del fruto de la nuez. La literatura muestra que la concentración de fitoquímicos totales presentes en la cáscara (endocarpio) puede ser de 6 a 18 veces mayor que en la semilla (Villarreal-Lozoya *et al.*, 2007). La concentración alta de fitoquímicos antioxidantes presentes en el endocarpio de la nuez le confieren una capacidad antioxidante (CA) importante. Como se observa, la CA de los fitoquímicos presentes en el endocarpio como en las otras partes del fruto de la nuez, ha sido estudiada en base a pruebas químicas como ABTS, DPPH y ORAC.

**Tabla 1.** Fitoquímicos y capacidad antioxidante de extractos de los componentes de la nuez.

Género especie	Materia prima	Condiciones de extracción	SF (mg/g)	FT/ TT (mg/g)	CA	Referencia
<i>Carya illinoensis</i>	cáscara	20g/L A @ 98/100°C	181 mgGAE/g	36 mgCE/g	1809 µmol TE/g ABTS; 612 mg TE/g DPPH	Prado <i>et al.</i> , 2014
		20g/L E @ 25°C	167 mgGAE/g	412 mgCE/g	1562 µmol TE/g ABTS; 524 mg TE/g DPPH	
<i>Carya illinoensis</i>	cáscara	20g/L A @ 98-100°C	94-590 mgGAE/g	36-49 mgCE/g	1333-4124 µmol TE/g ABTS; 346- 1210 mg TE/g DPPH	Prado <i>et al.</i> , 2013
<i>Carya illinoensis</i>	cáscara	15g / 150 mL AC 80% @50°C	65.3-92.5 mgGAE/g	26.1-36.1 mgCE/g	227-261 µmol TE/g ORAC; 102-108 µmol TE/g DPPH; 75-83 µmol TE/g ABTS	De la Rosa <i>et al.</i> , 2011
		10g / 100 mL AC 80% @50°C	11.7-12.5 mgGAE/g	5.8-6.4 mgCE/g	680-1350 µmol TE/g ORAC; 537-720 µmol TE/g DPPH; 518-644 µmol TE/g ABTS	

SF: Sustancias fenólicas; FT: Flavonoides; TT: Taninos totales; CA: Capacidad antioxidante; A: Agua destilada; AC: acetona; E: Etanol; M: Metanol; EAG: Equivalente de ácido gálico; EAC: Equivalente de ácido clorogénico; EC: Equivalente de catequina; EAA: Equivalente de ácido ascórbico; TE: equivalentes Trolox; DPPH: 2,2-Difenil-1-Picrilhidrazilo; ABTS: 2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolín)-6-sulfónico; ORAC: capacidad de absorción de radicales de oxígeno.

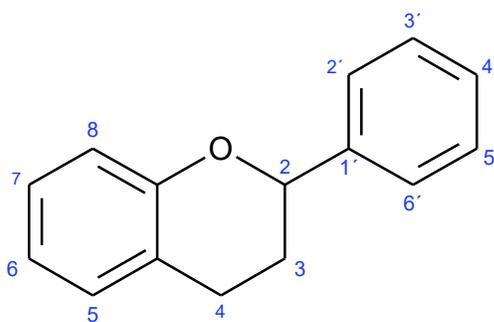
### 1.5.1 Capacidad antioxidante (CA)

La CA mostrada por los extractos de las diferentes partes de la nuez (en presencia del radical DPPH<sup>•</sup>) es comparable e inclusive mayor que la actividad antioxidante mostrada por el antioxidante comercial BHA (Akbari *et al.*, 2012) con extractos de diferentes cultivares de chiles cuando se ha utilizado metanol como solvente de extracción (Bae *et al.*, 2012).

Extractos de cáscara de nuez han mostrado ser tan potentes como la mejorana (*Origanum majorana* L., 272  $\mu\text{mol TE/g}$ ), tomillo (*Thymus* L. 1753, 274  $\mu\text{mol TE/g}$ ), e inclusive mayor que el jengibre (*Zingiber officinale* Roscoe, 148  $\mu\text{mol TE/g}$ ), la frambuesa (*Rubus idaeus* L., 50.65  $\mu\text{mol TE/g}$ ), ajo (*Allium sativum* L., 57  $\mu\text{mol TE/g}$ ) y la albahaca (*Ocimum basilicum* L., 48  $\mu\text{mol TE/g}$ ), cuando la CA ha sido medida utilizando la prueba de ORAC (Brewer, 2011).

Otros estudios, donde el ABTS<sup>•+</sup> ha sido utilizado, han mostrado que la CA de la cáscara de nuez se encuentra dentro del rango de valores reportado para semilla de uva (diversos cultivares, 76-649  $\mu\text{mol TE/g}$ ) (Xu *et al.*, 2010), también siendo mayor que los valores reportados para chiles jalapeño (*Capsicum annuum* L., 35-55  $\mu\text{mol TE/g}$ ) y serrano (*Capsicum annuum* L., 47  $\mu\text{mol TE/g}$ ) (Alvarez-Parrilla *et al.*, 2011).

El potencial neutralizador de radicales libres de los compuestos fenólicos parece depender del número y ubicación de los grupos-OH libres en el esqueleto de los flavonoides (Figura 5) donde el patrón de sustitución del anillo B es especialmente importante para la capacidad de captación de los radicales libres de flavonoles (Brewer, 2011).



**Figura 5.** Estructura general de los flavonoides.

La presencia de la estructura *orto*-3,4-dihidroxi incrementa la CA. Algunos fenoles pueden polimerizarse en polifenoles que pueden unirse a minerales, esta polimerización ocurre también en las proantocianidinas, formándose oligómeros o polímeros de los flavonoides monoméricos, polihidroxi-flavan-3-oles como [+]catequina y [-]epicatequina (Brewer, 2011).

Las procianidinas poliméricas muestran mejores propiedades antioxidantes que los monómeros correspondientes, catequina y epicatequina. La catequina y la epicatequina se pueden combinar para formar ésteres, tales como galato de catequina/epicatequina, o enlaces con azúcares y proteínas para rendir glucósidos y proteínas polifenólicas. La glucosilación de los flavonoides en los 3 grupos -OH por lo general disminuye la actividad antioxidante debido a la reducción del número de grupos fenólicos (Brewer, 2011).

Floegel *et al.* (2011) sugieren que los ensayos DPPH y ABTS proporcionan una buena estimación de la capacidad antioxidante de los frutos. Estos métodos tienen diferentes características y mecanismos de reacción. El ensayo de ABTS evalúa la capacidad antioxidante por la reacción colorimétrica del radical 2,2-azino-bis (3-etilbenzotiazolina-6-sulfónico), expresada como equivalentes trolox (análogo de la vitamina E), denominada también como TEAC (capacidad antioxidante total, por sus siglas en inglés), ya que puede ser estabilizado tanto por la donación de electrones individuales como por ganancia de un átomo de hidrógeno y es soluble en solventes orgánico y acuoso.

Mientras que el ensayo de DPPH se basa principalmente en la reacción normal de transferencia de un átomo de hidrógeno entre los antioxidantes y el radical peroxilo (Huang *et al.*, 2005).

## **1.6 Utilización de los residuos agroindustriales**

Los componentes químicos presentes en los subproductos agrícolas (desechos de tomate, nueces, uva, etc.) son principalmente compuestos fenólicos que representan la principal familia tanto de antioxidantes naturales como sintéticos, los cuales son análogos químicos de los estabilizadores sintéticos utilizados en la industria del plástico (Cerruti *et al.*, 2009).

Los estudios se han enfocado en mostrar la relación de los compuestos antioxidantes y los diferentes tipos de enfermedades degenerativas, conociéndose como promotores de la salud (Nishiumi *et al.*, 2012; Huntley, 2007; Yilmaz y Toledo, 2004). La utilidad de los compuestos fenólicos ha sido promovida principalmente en aplicaciones dentro de la industria alimentaria para la conservación de alimentos.

Sin embargo, el uso de los antioxidantes naturales no se limita a su aplicación en la industria alimentaria, ya que también son útiles en aplicaciones tales como estabilizador en combustibles y lubricantes para prevenir la oxidación, aditivos en gasolina para prevenir la polimerización que conduce a la formación de residuos en los motores, prevención de la degradación oxidativa de plásticos que causa una pérdida de la fuerza y flexibilidad de estos materiales, además de su uso en cosméticos a base de grasa tales como lápices labiales y cremas hidratantes para prevenir la rancidez (Mandal, 2013).

La capacidad antioxidante de extractos naturales se ha evaluado casi exclusivamente sobre la base de pruebas químicas *in vitro* y los trabajos en cuanto a la evaluación su capacidad antioxidante dispersados en matrices poliméricas son escasos, enfocándose al uso de los antioxidantes para la obtención de envases activos, es decir, con el fin de alcanzar el efecto antioxidante sobre el material envasado, pero no sobre la propia matriz polimérica (Hwang *et al.*, 2012; Manzanarez-López *et al.*, 2011; Ortiz-Vazquez *et al.*, 2011; Soto-Valdez *et al.*, 2011; Cerruti *et al.*, 2009).

Aunque el mercado de la nuez está creciendo continuamente, no hay estudios actualizados y detallados sobre la caracterización de este subproducto, aparte de su composición fenólica, el material lignocelulósico no tiene aplicaciones. La búsqueda de tecnologías alternativas es crucial para la utilización de residuos agroindustriales con el objetivo de desarrollar nuevos productos con valor agregado.

Del cultivo de nueces en el mundo, existe evidencia del uso de residuos de algunas variedades, como los residuos de avellana que son utilizados como combustible; la cáscara de la nuez de castilla es un residuo abrasivo con potencial uso industrial para limpiar y pulir metales, vidrio, fibra de vidrio, madera, plástico y piedra; la cáscara de la nuez Chandler ha sido utilizada como aditivo para yeso de recubrimiento. La utilización de residuos en la

construcción ofrece ventajas tecnológicas (aumento de la resistencia y durabilidad), económicas (menor inversión económica producto del uso de un residuo ecológico), disminución del consumo energético y reducción de emisiones CO<sub>2</sub> (Marte-Rosario, 2011).

La demanda de materiales y tecnologías más sostenibles en la sustitución de sus contrapartes sintéticas es cada vez mayor. Las preocupaciones de salud y medioambientales debido al uso de productos químicos sintéticos empleados en formulaciones de polímeros para obtener compósitos han subrayado la necesidad de enfoques más respetuosos con el medio ambiente, particularmente en la tecnología de envasado de alimentos (Panzella *et al.*, 2016; Ambrogi *et al.*, 2014).

En este aspecto, los compósitos pueden ofrecer importantes contribuciones al reducir la dependencia de los combustibles fósiles y el impacto ambiental (John y Thomas, 2008; Mohanty *et al.*, 2000).

El uso de aditivos naturales en formulaciones de polímeros ha sido reportado recientemente (Angelini *et al.*, 2014; Battegazzore *et al.*, 2014a) a diferencia de las fibras sintéticas, que se han utilizado durante décadas para mejorar las propiedades mecánicas de los compósitos poliméricos (Ambrogi *et al.*, 2017; Valdés *et al.*, 2014).

En particular, se han incorporado compuestos fenólicos de origen natural, tales como ácido cafeico,  $\alpha$ -tocoferol, resveratrol, quercetina y catequinas, en diferentes materiales de envasado y se ha documentado su efecto estabilizador (Agustin-Salazar *et al.*, 2014b; Ambrogi *et al.*, 2014; Hwang *et al.*, 2012; Iñiguez-Franco *et al.*, 2012; Jamshidian *et al.*, 2010); además del uso de extractos naturales que han sido utilizados en formulaciones de polímeros tradicionales y biodegradables para aumentar su durabilidad (Panzella *et al.*, 2016; Valdés *et al.*, 2014).

En este sentido, el uso de derivados de residuos biológicos como fuente de antioxidantes y fibras naturales para la estabilización de polímeros en envases y tecnologías relacionadas es una alternativa atractiva. Varios estudios han demostrado que los compuestos antioxidantes presentes en los desechos agroindustriales como el café molido, el orujo de uva y la lignina provocan una poderosa acción estabilizadora sobre varios materiales poliméricos (Iyer *et al.*, 2016; Panzella *et al.*, 2016; Ambrogi *et al.*, 2011; Cerruti *et al.*, 2009).

## 1.7 Matrices poliméricas

Los polímeros son macromoléculas en las que al menos mil átomos están unidos por medio de enlaces covalentes. Pueden formar una estructura lineal, cadenas ramificadas o redes tridimensionales. Muchas sustancias naturales, especialmente los materiales de constitución biológica, son macromoléculas. Las proteínas y celulosa se encuentran entre las más importantes (van Krevelen, 2009).

La celulosa, constituida de unidades de  $\beta$ -D-glucosa, tiene una relativamente simple estructura química, mientras que las proteínas están formadas con cuatro a veinticinco aminoácidos en una secuencia fija (van Krevelen, 2009).

En contraste con estas moléculas naturales complejas, existen macromoléculas sintéticas que poseen estructuras relativamente simples, ya que están constituidas de unidades repetitivas, llamadas unidades estructurales o monómeros, de ahí el nombre de polímeros (van Krevelen, 2009). Esencialmente, hay solo dos características fundamentales de los polímeros: su estructura química y su patrón de distribución de masa molecular.

Estas dos características determinan todas las propiedades del polímero. De manera directa determinan las fuerzas de cohesión, la densidad de empaquetamiento (y potencialmente la cristalinidad) y la movilidad molecular (con fases de transición). De manera indirecta estas características controlan la morfología y el fenómeno de relajación (van Krevelen, 2009).

### 1.7.1 Propiedades de los polímeros

Una molécula polimérica consiste en un “esqueleto” (el cual puede ser lineal, ramificado o en red). Cada polímero puede ser considerado como una suma de grupos estructurales. Las cadenas producidas en adición de las polimerizaciones pueden tener un número de ramificaciones cortas o largas unidas aleatoriamente a lo largo de sus ejes. La ramificación de la cadena afecta las propiedades de un polímero en su estado fundido y en solución (van Krevelen, 2009).

Los estudios de viscosimetría, resonancia magnética nuclear (RMN) y la absorción al infrarrojo (IR) han proporcionado los métodos más prometedores para la medición de las propiedades de un polímero en estado fundido y en solución. Los métodos para medir la ramificación de cadena son la viscosimetría, RMN, IR, cromatografía de permeación en gel/exclusión por tamaño (GPC/SEC), cromatografía de exclusión por tamaño/luz de laser de dispersión multiángulo (SEC/MALLS), entre otros.

Existen además otras propiedades de interés en los polímeros, tales como volumétricas, térmicas, cohesivas y de solubilidad, de energía interfacial, ópticas, eléctricas, magnéticas, mecánicas, acústicas, de transporte, reológicas en estado fundido y en solución, entre otras (van Krevelen, 2009).

La distribución de peso molecular (DPM) o distribución de masa molar (DMM) indican el promedio del tamaño molecular y describe que tan regular es la distribución del tamaño molecular. La DMM puede variar grandemente, dependiendo del método de síntesis del polímero. Normalmente, un producto polimérico tendrá moléculas con diferentes longitudes de cadena, que están probablemente distribuidas de acuerdo a una función, la cual está regida por el mecanismo de reacción de polimerización y por las condiciones bajo las cuales es llevada a cabo (van Krevelen, 2009).

El desarrollo del proceso así como las propiedades de uso final de los polímeros está influenciada no solo por el promedio de masa molar sino también por la amplitud y forma de la DPM o de la DMM. La razón básica es que algunas propiedades, incluyendo las de tensión y esfuerzo al impacto, son influenciadas específicamente por las moléculas cortas; para otras propiedades, como la viscosidad (fricciones internas y de resistencia al flujo) en solución y el esfuerzo de corte o cizalla con bajo flujo en estado fundido, la influencia de las cadenas de longitud promedio es predominante (van Krevelen, 2009).

Típicamente las propiedades mecánicas como la tensión, elasticidad y elongación, varían significativamente con el peso molecular y con el rango real de macromoléculas (van Krevelen, 2009).

Las propiedades físicas de los polímeros están relacionadas con las características térmicas de éstos materiales, debido a que la temperatura ejerce particulares acciones en los

polímeros (propiedades termofísicas). El desarrollo de los procesos industriales se ha incrementado de manera importante para obtener información acerca de las propiedades de los materiales, incluyendo muchas nuevas sustancias químicas cuyas propiedades físicas no han sido medidas experimentalmente, especialmente para sustancias poliméricas. El diseño de los equipos de fabricación y procesamiento, así como la aplicación y uso final de estos materiales requiere conocimiento sobre sus propiedades de procesamiento (van Krevelen, 2009).

Las moléculas simples se pueden encontrar en tres estados conocidos: sólido, líquido y gaseoso. La transición entre estas fases está asociada con el equilibrio termodinámico. Bajo estas condiciones, el cambio de fases son típicamente transiciones de primer orden, la cual corresponde una función termodinámica primaria, tal como volumen o entalpía. En el caso de los polímeros, la situación es más compleja, debido a que no pueden ser evaporados ya que se descomponen antes de llegar a la ebullición. En estado sólido, un polímero es generalmente parcial o totalmente amorfo, con una alta viscosidad característica del estado líquido. Los estados de transición de los polímeros son el vítreo, elástico y semicristalino (van Krevelen, 2009).

Si un polímero vítreo es calentado, comenzará a ablandarse cerca de su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) hasta su estado elástico semejante al caucho (rubbery). Si el calentamiento continúa, el comportamiento elástico disminuye, a temperaturas con  $50^\circ\text{C}$  por arriba de la  $T_g$ . La  $T_g$  determina el límite entre un material elástico y un material termoplástico amorfo. Con el incremento de la masa molar la facilidad de moldeo disminuye. Por debajo de la  $T_g$  los polímeros vítreos también muestran otras transiciones secundarias, cuyos efectos son pequeños y menos obvios, aunque son importantes para el comportamiento mecánico (por la disminución de la fragilidad) (van Krevelen, 2009).

Muchos polímeros muestran regiones de alto orden por lo que pueden ser considerados semicristalinos. El mayor factor determinante para que un polímero sea cristalino es la ocurrencia de las unidades sucesivas en la cadena en una configuración de alta regularidad geométrica (van Krevelen, 2009).

Si los elementos en la cadena son pequeños, simples e iguales, como en un polietileno lineal, la cristalinidad está altamente desarrollada. Sin embargo, si los elementos de la cadena

son complejos, conteniendo grupos voluminosos, como en el poliestireno, el material puede cristalizar solo si estos grupos tienen una configuración táctica u ordenada (van Krevelen, 2009).

En estos casos es posible identificar una temperatura de fusión ( $T_m$ ). Por arriba del valor de  $T_m$  el polímero puede ser líquido, viscoelástico o elástico de acuerdo a su masa molar; mientras que por debajo del valor de  $T_m$ , al menos para los altos rangos de masa molar, el polímero tenderá a ser “correoso” y duro (como la piel) hasta llegar al valor de  $T_g$ . La  $T_m$  es teóricamente la temperatura más alta a la cual un polímero cristalino puede existir. Por otro lado, la temperatura de cristalización ( $T_c$ ) indica un punto intermedio de temperatura entre  $T_g$  y  $T_m$ , donde el descenso de la cantidad de calor aplicada por cada grado de temperatura representa el descenso de energía por la cristalización (van Krevelen, 2009).

Dentro de los polímeros, aquellos que son biodegradables representan una alternativa válida a los tradicionales derivados del petróleo utilizados en embalaje y aplicaciones agrícolas, para reducir el impacto ambiental y el desarrollo ecológicamente sostenible con costos competitivos de productos.

Los polímeros biodegradables, sintéticos o naturales, que son depositados en entornos bioactivos, son degradados por la acción enzimática de los microorganismos, tales como bacterias, hongos y algas convirtiéndose en biomasa,  $CO_2$ ,  $CH_4$ , agua entre otras sustancias naturales. Los polímeros biodegradables de origen natural son también llamados biopolímeros, entre los cuales se incluyen polisacáridos, proteínas y poliésteres producidos por microorganismos (Cerruti *et al.*, 2011).

El uso y desarrollo industrial de polímeros biodegradables está limitado debido a sus pobres propiedades mecánicas y de difícil procesabilidad; por tal motivo, la investigación se ha centrado en una creciente atención en los sistemas de polímeros biodegradables, tales como compósitos y mezclas, en la que está asociada la matriz polimérica biodegradable con fibras de refuerzo, aditivos orgánicos e inorgánicos y polímeros degradables o no degradables (Hwang *et al.*, 2012; Manzanarez-López *et al.*, 2011; Ortiz-Vazquez *et al.*, 2011; Soto-Valdez *et al.*, 2011; Cerruti *et al.*, 2011; Basile *et al.*, 2010; Cerruti *et al.*, 2008).

## 1.8 Uso de residuos agroindustriales en matrices poliméricas

Como se ha mencionado, los residuos o subproductos de la industria agroalimentaria merecen especial atención, ya que podrían ser materia prima para la obtención de aditivos que proporcionen la mejora del rendimiento durante el procesamiento y la fabricación y de las propiedades físicas (térmicas y mecánicas, especialmente) (Cerruti *et al.*, 2011).

En la actualidad, los bioresiduos son producidos por la industria de la transformación agroalimentaria y su disposición tiene un impacto significativo en el medio ambiente. Diversos estudios han mostrado que los subproductos generados durante la cosecha, procesamiento y almacenamiento de vegetales contienen sustancias biológicamente activas, por lo que la extracción de los compuestos activos proporcionaría un valor agregado a los subproductos (Nishiumi *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2011; Ayala-Zavala *et al.*, 2010).

Los antioxidantes comerciales son utilizados generalmente en poliolefinas, como el polietileno y poliestireno, para mantener, modificar o mejorar el desempeño de los polímeros. En esta división de productos se ofrecen antioxidantes (Irgafos®, Irganox®, Irgastab®, Irgastab®), absorbedores de luz (mezclas comerciales Chimassorb®, Tinuvin® y Uvinul®), estabilizadores de luz de aminas impedidas y mezclas que contienen aditivos múltiples (BTC, 2013).

Estos aditivos ayudan a inhibir o retardar la degradación (oxidación) de los polímeros, que se produce durante su fabricación o transformación. Durante la polimerización para la producción de plásticos intervienen iniciadores y catalizadores; estos pueden no ser eliminados completamente durante la purificación del polímero, por lo que las impurezas originan que se inicie la oxidación.

En la transformación del polímero, las temperaturas de procesamiento y la velocidad de producción elevadas son condiciones propicias para la degradación del material. Ejemplo de ello es la peroxidación, tal como ocurre en sustancias como los lípidos, las reacciones de oxidación con producción de radicales (Goupy *et al.*, 2009), en este caso radicales peroxilos, ocasionada precisamente por altas temperaturas y presencia de oxígeno, uno de los motivos principales para el uso de aditivos en materiales poliméricos.

Por ello, cuando un polímero se degrada presenta: decoloración o amarillamiento, pérdida de propiedades mecánicas, rigidez y pérdida de peso. Esta degradación no solo ocurre durante el proceso de fusión, sino que continúa durante el ciclo de vida del artículo final, tanto a temperatura ambiente como a temperaturas más altas (BTC, 2013).

El uso de fibras de celulosa naturales como elementos de refuerzo en compósitos macromoleculares ha ganado considerable atención. Estos materiales fibrosos son homólogos de los compósitos de fibra de vidrio, siendo una gran diferencia los componentes totalmente orgánicos, que pueden ser recuperados al final de su ciclo de vida, ya sea por reciclado de materiales o por recuperación de energía (Belgacem y Gandini, 2005).

Las fibras de celulosa poseen varias ventajas potenciales, tales como baja densidad, carácter biorenovable, disponibilidad ubicua a bajo costo y en una variedad de formas, y abrasividad modesta, lo que garantiza una mayor longevidad de las herramientas de procesamiento (Belgacem y Gandini, 2005).

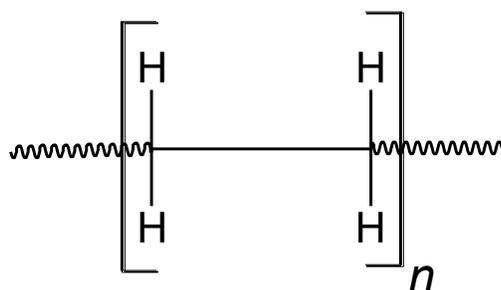
Recientemente, la celulosa y la lignina obtenidas a partir de fuentes renovables, como la cáscara de avellana y cacao (Battezzore et al., 2014), la cáscara de arroz (Battezzore et al., 2014c) y el pasto *Miscanthus x giganteus* (Gamon et al., 2013), se han utilizado como relleno reforzante para el ácido poliláctico (APL), un polímero compostable, para mejorar sus propiedades mecánicas, aumentar las propiedades de barrera al oxígeno y la temperatura de transición vítrea (Battezzore et al., 2014a ; Battezzore et al. 2014b; Battezzore et al., 2014c).

Biagiotti *et al.* (2004) han informado de un conjunto de diferentes materiales fibrosos que se han utilizado para la preparación de compósitos termoplásticos, incluyendo celulosa pura, lino, yute, sisal, kenaf, madera y harina, etc., que se incorporaron en diferentes matrices poliméricas, tales como polipropileno, poliestireno, polietileno, PVC, poli (metacrilato de metilo) y poliamida.

El uso de aditivos naturales en formulaciones de polímeros ha sido reportado recientemente (Ambrogio *et al.*, 2017; Valdés *et al.*, 2014). En particular los compuestos fenólicos como el ácido cafeico,  $\alpha$ -tocoferol, resveratrol, quercetina y catequinas, se han incorporado en diferentes materiales de envasado y se han documentado sus efectos

estabilizadores (Agustin-Salazar *et al.*, 2014b; Ambrogi *et al.*, 2014; Hwang *et al.*, 2012; Iñiguez-Franco *et al.*, 2012; Jamshidian *et al.*, 2010) y se han utilizado extractos naturales (Panzella *et al.*, 2016; Valdés *et al.*, 2014) en formulaciones de polímeros tradicionales y biodegradables para aumentar su durabilidad.

Dentro de las polioleofinas, el polietileno (Figura 6) es el polímero con mayor producción anual en el mundo ya que presenta una alta resistencia química, es inodoro y no es tóxico, debido a su versatilidad puede ser procesado para obtener desde películas plásticas, hasta envases y productos de formas huecas (Rodríguez-Felix *et al.*, 2015).



**Figura 6.** Estructura química del polietileno lineal.

Las películas de polietileno de baja densidad (LDPE) se han convertido en el material de embalaje flexible más popular debido a su combinación de rendimiento del producto (buenas propiedades mecánicas y de barrera) y bajo costo. En la mayoría de las aplicaciones de envasado de alimentos, una capa de LDPE no es suficiente para proteger el producto y se necesitan películas multicapa de diferentes polímeros así como el uso de aditivos para reforzar las propiedades del envase. Las películas multicapa permiten combinar propiedades específicas (mecánicas, térmicas, ópticas, de barrera, sellabilidad, etc.) para obtener un rendimiento que no puede ser controlado por un polímero (Colín-Chávez *et al.*, 2012).

La Tabla 2 muestra algunos estudios en los que antioxidantes naturales y sintéticos, así como extractos de residuos agroindustriales, han sido utilizados en películas de polietileno.

Los compuestos antioxidantes presentes en los desechos agroindustriales como el café molido, el orujo de uva y la lignina provocan una poderosa acción estabilizadora sobre varios

materiales poliméricos (Iyer *et al.*, 2016; Panzella *et al.*, 2016; Ambrogi *et al.*, 2011; Cerruti *et al.*, 2009).

Una de las desventajas del uso de polímeros como el polietileno es su alta resistencia a la biodegradación. Gran parte de los plásticos producidos en el mundo son irrecuperables debido a que se dispersan y contaminan, terminando comúnmente en rellenos sanitarios.

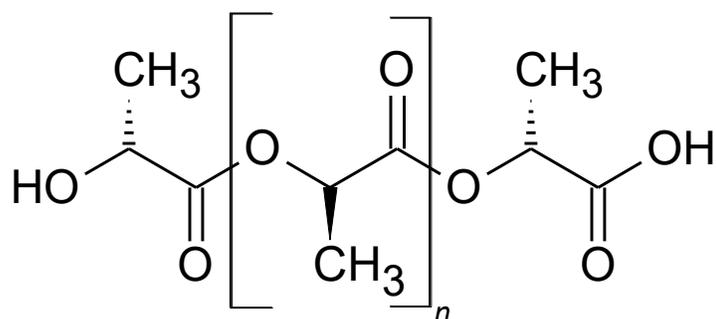
Es por ello que el desarrollo de polímeros biodegradables ha recibido mucha atención, aunque el costo de producción de estos materiales es todavía alto. Debido a que los polímeros sintéticos se obtienen de manera sencilla y tienen costos de producción bajos, la mezcla de aditivos naturales y sintéticos puede mejorar la relación entre el impacto ambiental y el costo de las películas resultantes (Rodríguez-Felix *et al.*, 2015).

En el mercado de los polímeros biodegradables, el ácido poliláctico (APL) es sin duda uno de los candidatos más prometedores para futuros desarrollos, ya que no sólo es biodegradable bajo condiciones de composta, sino que también se produce a partir de recursos renovables, como la remolacha azucarera y el almidón de maíz (Gardette *et al.*, 2011).

**Tabla 2.** Aditivos utilizados en películas de polietileno.

<b>Antioxidante</b>	<b>Procesamiento</b>	<b>Tratamiento</b>	<b>Referencia</b>
Ácido cafeico (polyCAME) (1% p/p)	Extrusión	Termo- y foto-oxidación	Ambrogi <i>et al.</i> , 2014
Santonox R, Irganox (0.1% p/p) Lowinox	Preso-fusión	Oxidación a Tcontrolada	Lundbäck <i>et al.</i> , 2006a
Santonox R (0.1% p/p)	Preso-fusión	Oxidación anaeróbica	Lundbäck <i>et al.</i> , 2006b
BHA, BHT, romero, $\alpha$ -tocoferol (0.1% p/p)	Preso-fusión	-	Moore <i>et al.</i> , 2003

El APL es un poliéster derivado de la polimerización del ácido láctico (Figura 7) y ha demostrado ser biocompatible y biodegradable bajo condiciones específicas compostables (Auras *et al.*, 2004). Su producción también consume dióxido de carbono (Dorgan *et al.*, 2001).



**Figura 7.** Estructura química del ácido poliláctico.

El APL es una alternativa sostenible a los productos derivados de petroquímicos, ya que las lactidas de la que se produce en última instancia, se pueden producir a gran escala por la fermentación microbiana, principalmente de las sustancias ricas de carbohidratos.

Una de las principales ventajas del uso del APL, es su biocompatibilidad, especialmente con respecto a las aplicaciones biomédicas, ya que no produce efectos tóxicos o cancerígenos en los tejidos locales, además de que los productos de su degradación no interfieren con la cicatrización del tejido.

El APL se hidroliza a ácido  $\alpha$ -hidroxilo cuando se implanta en los organismos vivos, incluyendo el cuerpo humano. Se incorpora a continuación en el ciclo del ácido tricarbóxico y se excreta. La Administración de Alimentos y Medicamentos (FDA, USA) ha aprobado también el APL para el contacto directo con fluidos biológicos (Gupta *et al.*, 2007).

Estas características hacen al APL un biopolímero sustentable y por lo tanto atractivo, por lo que está recibiendo una atención considerable para aplicaciones convencionales, tales como envases, fibras textiles y materiales nano-compuestos para aplicaciones técnicas (Dong

*et al.*, 2012; Therias *et al.*, 2012; Gardette *et al.*, 2011; Ortiz-Vazquez *et al.*, 2011; Soto-Valdez *et al.*, 2011; Mascheroni *et al.*, 2010; Bocchini *et al.*, 2010).

La Tabla 3 muestra algunos estudios realizados en películas de APL aditivadas con antioxidantes naturales y sintéticos, en las cuales se han mejorados algunas propiedades físicas, como las mecánicas.

## **1.9 Procesamiento de materiales poliméricos**

Existen diversos métodos de procesamiento para materiales poliméricos para obtener gran variedad de productos, como botellas, bolsas, formas huecas, entre otras (Gardette *et al.*, 2011; Manzanarez-López *et al.*, 2011; Auras *et al.*, 2004).

La extrusión es una forma común para la fusión de termoplásticos y es la primera etapa del revestimiento por extrusión, extrusión de película colada, extrusión de película soplada entre otros procesos.

Los extrusores de tornillo se utilizan típicamente en la industria de los polímeros. Se componen de un barril de metal calentado eléctricamente, una tolva para la alimentación de la resina, un motor para hacer girar un tornillo y una matriz o cavidad donde se aloja la masa fundida de polímero.

Así, la combinación de la energía térmica generada por un calentador y el calor de fricción debido a la fricción entre el plástico, el tornillo y el barril, proporcionan calor suficiente para fundir los pellets (Jamshidian *et al.*, 2010).

El moldeo por inyección implica la fusión de un termoplástico por extrusión, la inyección del polímero fundido en un molde, el enfriamiento de y finalmente la expulsión de la pieza. Una máquina de moldeo por inyección es similar a una extrusora y la principal diferencia es la operación del tornillo (Jamshidian *et al.*, 2010).

**Tabla 3.** Aditivos utilizados en películas de ácido poliláctico.

<b>Antioxidante</b>	<b>Tipo de procesamiento</b>	<b>Tratamiento</b>	<b>Referencia</b>
Resveratrol (1 y 3% p/p)	Extrusión	Foto-oxidación	Agustin-Salazar <i>et al.</i> , 2014a
Catequina (17.60 mg/g)	Extrusión	Difusión	Iñiguez-Franco <i>et al.</i> , 2012
Epicatequina (21.38 mg/g)	Extrusión	Difusión	
$\alpha$ -tocoferol (10-40 mg/g)	Moldeo por Compresión	-	Hwang <i>et al.</i> , 2012
Resveratrol (10-40 mg/g)		-	

En un extrusor, el tornillo rota para proporcionar continuamente la salida de producto continuo y a lo largo del tubo, pero el tornillo de una máquina de moldeo por inyección, que se denomina tornillo de movimiento alternativo, no sólo gira sino que también se mueve hacia adelante y hacia atrás de acuerdo a los pasos del ciclo de moldeo. El molde está equipado con un sistema de refrigeración que proporciona enfriamiento controlado y la solidificación del material (Jamshidian *et al.*, 2010).

El moldeo por soplado es un proceso en el que un tubo caliente termoplástico (llamada parición o preforma, un término derivado de la industria del vidrio) con aire comprimido se adapta a la forma de un molde enfriado y libera el producto acabado con la forma del molde. Existen 3 tipos comunes de moldeo por soplado: moldeo por extrusión-soplado, moldeo por inyección-soplado, inyección y moldeo por estirado-soplado.

El moldeo por inyección-soplado requiere menor grado de resistencia a la fusión que el moldeo por extrusión y soplado y sus costos de herramientas son más altos. El moldeo por inyección-soplado está limitado normalmente a la producción de relativamente pequeñas botellas y rara vez se recomienda que el APL sea procesado por este método.

El moldeo por soplado, inyección y estiramiento es una extensión de moldeo por inyección-soplado con 2 modificaciones: (a) la preforma es significativamente más corta que la botella y (b) una varilla de estiramiento se utiliza para estirar la preforma en la dirección axial (Jamshidian *et al.*, 2010).

El proceso de película fundida implica la extrusión de un polímero fundido a través de la ranura de una boquilla y un dibujo alrededor de dos o más rollos de alta velocidad altamente pulidas, típicamente chapado en cromo y refrigerado por agua. En menos de 1 vuelta, el rodillo de enfriamiento solidifica el producto a medida que lo dibuja hasta el espesor correcto (Jamshidian *et al.*, 2010).

La película moldeada se utiliza en el empaquetado, envoltura de alimentos, sustrato para el recubrimiento, película protectora, películas de polietileno, entre otras aplicaciones. Debido al rápido enfriamiento de los rodillos refrigerados, las películas fundidas típicamente tienen un bajo grado de cristalinidad y aspecto transparente (Jamshidian *et al.*, 2010). Además de proporcionar buenas propiedades ópticas, la extrusión de película fundida tiene las ventajas

de la alta tasa de producción, un buen control del espesor de la película y uniformidad y poco o nada de aditivo se requiere para el procesamiento (Jamshidian *et al.*, 2010).

El termoformado es un término genérico que abarca muchas técnicas para la producción de artículos de plástico a partir de láminas planas. El termoformado es un proceso que se ocupa del prensado o del dibujo de plástico flexible en forma definitiva por el vacío o la presión del aire. Una amplia gama de termoplásticos, incluyendo polipropileno (PP), Polietileno (LDPE, LLDPE, HDPE), polietilentereftalato (PET), poliestireno (PS) y la poliamida (PA), pueden ser termoformados (Jamshidian *et al.*, 2010).

El envasado de alimentos exige la mayor demanda de envases termoformados, bandejas, vasos y tinas. Una lámina u hoja de APL puede ser termoformada con vacío, aire-vacío comprimido o la ayuda de aire comprimido solamente. El calentador de la línea de termoformado para el APL se debe ajustar a temperaturas bajas (Jamshidian *et al.*, 2010).

El precalentamiento no es absolutamente necesario; sin embargo, tiene la ventaja general de que la hoja se precalienta de manera homogénea. Una hoja de APL es bastante frágil a temperatura ambiente y requiere algunas consideraciones especiales de manejo y almacenamiento.

La dureza del APL aumenta con la orientación y por lo tanto los artículos termoformados son menos frágiles que una hoja de APL, en particular en las regiones que han sido altamente estiradas durante las operaciones de formación. La cristalinidad del APL disminuye su contracción después de proceso de termoformado (Jamshidian *et al.*, 2010).

Además, el envejecimiento físico se produce cuando un polímero está en un estado de no equilibrio y es causada por relajaciones moleculares que están sesgadas en la dirección requerida para conducir el material más cerca del equilibrio. Este fenómeno es común y se encuentra en cuerpos moldeados termoplásticos que han sido enfriados rápidamente desde una temperatura elevada durante la operación de conformación, tales como ocurre en el proceso de moldeo por inyección (White, 2006).

El envejecimiento físico afecta significativamente las propiedades físicas de la fase amorfa en polímeros vítreos o parcialmente vítreos. El efecto del envejecimiento se lleva a cabo alrededor de la  $T_g$  y se puede notar por la contracción del volumen específico, disminuye

en entalpía y entropía específica, además de una disminución de la movilidad molecular (White, 2006).

Estos efectos están asociados con la disminución de volumen libre, que controla la movilidad de los grandes segmentos de las cadenas de polímero y afecta a las propiedades mecánicas de los polímeros, tales como la contracción, rigidez, fragilidad, y la disminución de amortiguación (Jamshidian *et al.*, 2010).

Los métodos de procesamiento de los polímeros biodegradables termoplásticos implican rutas de fabricación similares a los utilizados para los polímeros convencionales. Las condiciones en los procesos de biopolímeros tales como moldeo por inyección son menos perjudiciales para el polímero fundido. En los procesos continuos como la extrusión y en particular en los procesos en los que el material extruido es estirado, como el soplado de película, las condiciones del procesamiento resultan más problemáticas (Jamshidian *et al.*, 2010).

Los factores limitantes para las condiciones de procesamiento para los biopolímeros consisten en la degradación en los límites superiores de temperatura y cizallamiento, además de la falta de homogeneidad en los límites más bajos de temperatura. La degradación del polímero en los límites superiores de temperatura resulta en defectos de moldeo tales como líneas de soldadura, decoloración o un fuerte olor en el producto final (Johnson *et al.*, 2003).

Como el APL es sensible a las condiciones de alta humedad relativa (HR) y de alta temperatura, es necesario ser secado a menos de 0.01% w/w HR para minimizar el riesgo de su degradación molecular. Las condiciones de secado dependen de la temperatura, tiempo, tasa de flujo de aire y el punto de rocío. Los gránulos amorfos deben secarse por debajo de la  $T_g$  (43 a 55°C) para evitar que los gránulos de resina se peguen entre sí (Lim *et al.*, 2008).

### **1.10 El uso potencial del endocarpio de la nuez en polímeros**

El interés por los polímeros a base de ácido láctico ha ido aumentando constantemente en los últimos años, con la creación de procesos industriales rentables para la producción del monómero a partir de recursos vegetales, sin embargo, las características mecánicas del PLA,

la alta rigidez y baja elongación al romperse, restringe seriamente su aplicación en forma de película para la industria de envasado (Auras *et al.*, 2010; Lim *et al.*, 2008).

En la literatura se han propuesto numerosas estrategias para mejorar la deformabilidad del APL, incluyendo la copolimerización, la mezcla con otros polímeros o cauchos flexibles, la plastificación e incluso la adición de aditivos antioxidantes que mejoren sus propiedades (Avolio *et al.*, 2015; Agustin-Salazar *et al.*, 2014b; Iñiguez-Franco *et al.*, 2012).

Un aditivo adecuado para el APL debe ser capaz de mejorar sus propiedades, como aumentar la deformación a la rotura, sin alterar su naturaleza biodegradable, además de no ser volátil, ni tóxico y con migración mínima durante el envejecimiento.

Los polímeros biodegradables dotados de propiedades antioxidantes ocupan un segmento creciente en el panorama actual de los materiales funcionales sostenibles debido a sus aplicaciones potenciales en una amplia variedad de sectores tradicionales y emergentes, tales como materiales para envasado o para dispositivos biomédicos. Por lo tanto, las propiedades antioxidantes en un material pueden ser un objetivo importante para mejorar la biocompatibilidad y conferir resiliencia a la degradación oxidativa (Panzella *et al.*, 2016).

En particular, las degradaciones foto y termo oxidativas del polietileno y otros polímeros convencionales son de considerable preocupación, lo que ha estimulado intensas investigaciones destinadas a aumentar la estabilidad del material sin efectos indeseables asociados con la liberación de aditivos tóxicos. Una manera de dotar propiedades antioxidantes a los materiales poliméricos, es precisamente la incorporación de antioxidantes de bajo peso molecular y bajo costo.

Como se ha descrito, dentro de los residuos agroindustriales, el endocarpio de la nuez puede considerarse una fuente importante tanto de antioxidantes como de fibras naturales. Con este propósito, se requiere una amplia caracterización del endocarpio como material vegetal así como de los efectos que los compuestos antioxidantes provenientes del endocarpio sobre la matriz polimérica. Sin olvidar el uso de la cáscara como material de relleno en compósitos.

## **II. PREGUNTA DE INVESTIGACIÓN**

¿Cuál es el efecto de la adición del endocarpio (cáscara leñosa) de la nuez sobre las propiedades físicas de polímeros, como el ácido poliláctico y polietileno durante su procesamiento?

### **III. HIPOTESIS**

La adición del endocarpio puede mantener y/o mejorar las propiedades físicas de polímeros como el ácido poliláctico y el polietileno contra la degradación oxidativa durante su procesamiento.

## **IV. OBJETIVOS**

### **4.1 Objetivo general**

Evaluar al residuo agroindustrial de la nuez pecanera (*Carya illinoensis*) como fuente de antioxidantes y fibras de relleno en polímeros.

### **4.2 Objetivos específicos**

- Caracterizar químicamente y evaluar la capacidad antioxidante del residuo industrial (cáscara leñosa) de la nuez pecanera (*Carya illinoensis*).
- Evaluar el efecto del extracto de endocarpio sobre las propiedades térmicas de películas de ácido poliláctico y de polietileno.
- Evaluar el efecto del endocarpio y sus fibras (HC y LIA) sobre las propiedades térmicas de compósitos de ácido poliláctico.
- Evaluar el efecto del extracto de endocarpio sobre las propiedades mecánicas de películas de ácido poliláctico y de polietileno.
- Evaluar el efecto del endocarpio y sus fibras (HC y LIA) sobre las propiedades mecánicas de compósitos de ácido poliláctico.
- Evaluar el efecto del extracto de endocarpio sobre las propiedades ópticas de películas de ácido poliláctico y de polietileno.
- Evaluar el efecto del extracto de endocarpio sobre las propiedades de barrera de películas de ácido poliláctico.

## V. MATERIALES Y MÉTODOS

### 5.1 Materiales

#### 5.1.1 Materia prima

El endocarpio de la nuez (EN) pecanera (*Carya illinoensis*) fue obtenido en octubre de 2013 de la Asociación Productora de Nuez S.P.R. de R.I., localizada en Hermosillo, México (29°07', 111°07'). La muestra consistió en una mezcla de cáscaras de las variedades de nueces Western y Wichita cultivadas en la Costa de Hermosillo. El EN fue almacenado en bolsas herméticamente selladas, en ausencia de luz y a -20°C hasta el momento de su pulverización (250 micrón).

El ácido poliláctico (94% L-APL) granular (Ingeo™ PLA 4042D) fue obtenido de NatureWorks LLC (Blair, NE, EE.UU.). El copolímero lineal de buteno-polietileno de baja densidad (DJM1826) fue suplido por Versalis (Italia). El antioxidante comercial Irganox 1076 fue usado como referencia.

#### 5.1.2 Reactivos y solventes

Los solventes y reactivos empleados para la extracción fueron de grado analítico. Todos los reactivos, solventes y estándares se adquirieron de Sigma Chemical Co. (St. Louis, MO, EE.UU.).

## 5.2 Determinación de la composición del endocarpio

### 5.2.1 Análisis proximal

La composición proximal del EN fue determinada de acuerdo a las siguientes técnicas oficiales (AOAC, 1997), donde los resultados fueron expresados como porcentaje en peso seco:

- Proteína (AOAC, 984.13).
- Humedad (AOAC, 930.15).
- Lípidos totales (AOAC, 920.39).
- Fibra cruda (AOAC, 962.09).
- Cenizas (AOAC, 942.05).
- Carbohidratos por diferencia.
- Contenido de minerales (3052/6010B ((EPA),1997)).

### 5.2.2 Extracción de las sustancias fenólicas (SF)

Las sustancias fenólicas fueron extraídas del EN (1 g) con etanol al 60% (20 mL) (Agustin-Salazar *et al.*, 2014a). La solución fue sonicada (30 min) para luego ser centrifugada a 8,000 g (20 min). La temperatura (25°C), presión (1 Bar) y tamaño de partícula (3-5 mm) permanecieron constantes durante la extracción. El extracto fue filtrado con papel Whatman N°2 (GE Healthcare UK Limited, Little Chalfont, Buckinghamshire, England) mientras que la porción sólida restante (SE) fue secada (60°C) y almacenada (-20°C). La porción alcohólica de la solución fue evaporada a 40°C en un evaporador rotatorio (Modelo 78892-00, Labconco Co. Kansas City, Missouri) durante 2 h, para su posterior liofilización. El extracto liofilizado (EE) fue almacenado a -20°C.

### 5.2.3 Determinación de las sustancias fenólicas

Las sustancias fenólicas fueron determinadas con el método de Folin-Ciocalteu (Singleton *et al.*, 1999). La absorbancia del extracto fue medida a 765 nm con un espectrofotómetro (Cary Model 100 UV-Vis, Varian, México). La concentración de PS fue expresada como mg equivalentes de ácido gálico (EAG)/g de EE.

### 5.2.4 Cuantificación de flavonoides totales

La concentración de flavonoides totales (FT) fue determinada mediante la reacción con  $\text{NaNO}_2$  (5%) y  $\text{AlCl}_3$  (10%) (Agustin-Salazar *et al.*, 2014a). La absorbancia del complejo resultante fue leída a 510 nm utilizando un espectrofotómetro UV-VIS (Varian, modelo Cary 100 Bio). Los resultados fueron expresados como mg equivalentes de catequina (EC)/g de EE (Molina-Quijada *et al.*, 2010).

### 5.2.5 Aislamiento del material lignocelulósico

#### 5.2.5.1 Aislamiento de la lignina

La lignina fue obtenida mediante hidrolisis ácida (Savy y Piccolo, 2014). Cinco gramos de muestra fueron tratados con una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (150 mL, al 72% v/v) a temperatura ambiente con agitación constante. La concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fue reducida al 3% después de 16 h mediante la adición de agua destilada, la suspensión se mantuvo bajo agitación a 105°C por 4 h. El sobrenadante fue filtrado (papel Whatman n°2). La lignina insoluble en ácido (LIA) fue lavada con agua deionizada hasta un pH neutro. La concentración de LIA fue calculada en base al peso seco de la muestra. El supernadante fue analizado para determinar la lignina soluble en ácido (LSA) utilizando un espectrofotómetro (JASCO International Co, Ltd. Tokio, Japan). La solución fue leída a 278 nm (Sluiter *et al.*, 2011).

### 5.2.5.2 Aislamiento de la holocelulosa (HC)

Para la obtención de HC, 5 g de la muestra (NS) fueron suspendidos en 200 mL de agua deionizada (Yeh *et al.*, 2004). Diez mL de ácido acético y 2.5 g de NaClO<sub>2</sub> (80%) fueron añadidos a la solución, la cual fue calentada a 90°C por 30 min. Cada 30 min, el ácido acético y el NaClO<sub>2</sub> fueron nuevamente añadidos. La reacción fue detenida después de 2 h para ser enfriada y filtrada sucesivamente. La concentración de HC fue calculada en base al peso seco de la muestra.

## 5.3 Elaboración de las películas aditivadas

Previo a la obtención de las películas, el EE fue secado a 50°C (24 h) y sucesivamente mezclado con los polímeros (polvo). Las películas, fueron obtenidas con un extrusor de tornillo Collin Teach-Line E20T (Ebesberg, Germany) equipado con una unidad de rodillos de enfriamiento Collin Teach-Line CR 727. Las películas se codificaron de acuerdo al siguiente orden: P0, P1EE, P2EE y P3EE, para las películas de APL; y PE0, PE1EE, PE2EE y PE3EE, para las películas de PE), puras y con 1%, 2% y 3% en peso de EE, respectivamente. El espesor de las películas fue de 68±μm. Además se obtuvieron películas aditivadas con Irganox 1076 (0.5% en peso), como antioxidante de referencia. |

Las películas fueron obtenidas bajo los perfiles de temperatura siguientes (desde la tolva hasta la salida):

- APL: 165°C, 170°C, 170°C, 170°C, 170°C (Manzanarez-López *et al.*, 2011).
- PE: 150°C, 170°C, 180°C, 180°C, 170°C para el PE (Ambrogi *et al.*, 2014).

### 5.3.1 Foto-oxidación de las películas aditivadas

Las películas fueron recortadas en “especímenes” (1 x 5 cm), los cuales fueron irradiados en una cámara climática (Angelatoni SU250, Italia) equipada con una lámpara de mercurio-UV ( $\lambda > 250$  nm). Los especímenes irradiados fueron colectados a diferentes horas de foto-

envejecimiento. Los cambios fueron seguidos por espectroscopia infrarroja y por las propiedades mecánicas de tensión a la rotura (Agustin-Salazar *et al.*, 2014b).

#### **5.4 Elaboración de los compósitos de APL**

Previo a la elaboración de los compósitos, todo el material fue debidamente secado a 50°C por 48 h. Se obtuvieron mezclas de APL, puro con 30% en peso de los materiales de relleno, codificadas cómo:

- APL, para el polímero puro.
- PLIA, con LIA como relleno.
- PHC, con HC como relleno.
- PSE, con el sólido remanente de la extracción de las SF.
- PSA, con el endocarpio después de un lavado con agua.

Las formulaciones fueron fundidas en un microextrusor MiniLab de doble tornillo corrotatorio (HAAKE, Thermo Fisher Scientific Inc., MA USA), sin recirculación. El tiempo de residencia fue de aproximadamente 5 minutos para todas las corridas. La velocidad de los tornillos fue de 50 y 70 rpm para la alimentación y la mezcla en estado fundido, respectivamente. La temperatura de calentamiento fue fijada a 180°C (Battezzore *et al.*, 2014a). Luego del extruido, se prepararon placas cuadradas (3.32±0.06 cm de espesor y 10.39±0.32 cm de lado) moldeadas por compresión bajo las siguientes condiciones (Avolio *et al.*, 2015):

- 2 min a 165°C.
- 1 min a 165°C y 50 Bars.
- 2 min a 165°C y 150 Bars.
- 5 minutos de enfriamiento a temperatura ambiente por medio de placas de enfriamiento con circulación de agua a 150 Bars

## 5.5 Caracterización de los materiales

### 5.5.1 Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier

Los espectros al infrarrojo (IR) fueron medidos con un espectrofotómetro (Perkin Elmer 100, Waltham, USA), equipado con un accesorio de muestreo ATR de cristal de diamante (Agustin-Salazar *et al.*, 2014b). Los espectros se registraron como un promedio de 32 scans en el rango de 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  (resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ ). Los espectros de EE, LIA y HC fueron obtenidos de las muestras en polvo. Los espectros de las películas fueron obtenidos en el modo transmisión a diferentes tiempos de irradiación.

### 5.5.2 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)

Las mediciones de  $^{13}\text{C}$  MAS-RMN (de estado sólido) para las muestras lignocelulósicas se llevaron a cabo en un espectrómetro (Bruker Avance II 400) operado a 100.4 MHz. Las muestras lignocelulósicas (EN, LIA y HC) se centrifugaron a 10 kHz en rotores de óxido de circonio de 4 mm. Los espectros fueron colectados (media de 16 384 escansiones) usando una única secuencia de excitación de impulsos con un pulso de  $^{13}\text{C}$  de  $90^\circ$  a una amplitud de 3.2  $\mu\text{s}$ , un retraso de reciclado de 2 s y un tiempo de contacto de 2 ms (Angelini *et al.*, 2014). La espectroscopia  $^1\text{H}$ -RMN para el extracto (EE) se llevó a cabo con un espectrofotómetro (VXR200, USA). Los resultados se reportaron como partes por millón (ppm) que hacen referencia al cambio químico (chemical shift) de  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  (2.55 ppm) (Saldanha *et al.*, 2013).

### 5.5.3 Espectrometría de masas

La determinación de las sustancias fenólicas individuales en el EE se llevó a cabo por medio del análisis de masas con inyección de flujo y ionización por electrospray con trampa de iones (FIA-ESI-IT-MS/MS). El extracto crudo (~20 ppm) fue inyectado directamente en el espectrómetro. Los espectros de masas en tándem se obtuvieron con un equipo de

espectrometría de masas (Varian 500-MS IT, Agilent de México, México), operado bajo las siguientes condiciones:

- Velocidad de infusión: 10  $\mu\text{L min}^{-1}$ .
- Fase móvil: Metanol (grado HPLC).
- Modo de ionización: negativo.
- Voltaje de escaneo: -17 kV.
- Temperatura capilar: 350°C.
- Gas auxiliar: helio (0.8 mL/min).

Los compuestos se detectaron en el rango de masas de 100 a 2000 m/z. Los análisis de MS<sup>2</sup> fueron adquiridos por fragmentación automática donde los tres picos de masa más intensos se fragmentaron. Para el control y análisis el software utilizado fue MS WorkStation v.16, mientras que el calibrado se realizó con una solución de ajuste comercial (Agilent Technologies, México).

La comparación de los iones moleculares progenitores  $[\text{M}-\text{H}]^-$  se empleó para ayudar a la elucidación de las identidades de los compuestos fenólicos. Los compuestos fueron identificados con los valores de  $[\text{M}-\text{H}]^-$  m/z y los patrones de fragmentación reportados en la literatura cuando no se contó con el estándar del compuesto (Robbins *et al.*, 2015).

#### 5.5.4 Evaluación de la capacidad antioxidante (CA)

La determinación de la CA del extracto de endocarpio se llevó a cabo por medio de dos métodos químicos.

##### 5.5.4.1 Capacidad antioxidante por el radical catiónico ABTS<sup>•+</sup>

Este método se basa en la reducción del color verde/azul del radical ABTS<sup>•+</sup> (2,2'-azino-bis(3-etilbenzotiazolina-6-sulfónico) al reaccionar con las moléculas antioxidantes (Cano *et al.*, 1998). Una solución estable con el reactivo de ABTS (19.2 mg) en 5 ml de agua destilada fue preparada. Un volumen de 0.088 ml de solución de persulfato de potasio (37.8 mg K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en 1

ml de agua destilada) se mezcló con la solución de ABTS y se mantuvo la oscuridad a temperatura ambiente (12-16 h) antes de su uso (Pellegrini *et al.*, 2003). La solución fue diluida en etanol hasta lograr una absorbancia de  $0.70 \pm 0.1$  a 734 nm. La reacción (1 minuto) fue medida en un espectrofotómetro UV-VIS (Varian Australia Pty Ltd. Australia, modelo Cary 100). Los resultados fueron expresados como  $\mu\text{mol}$  equivalente Trolox (ET)/g de muestra (Agustin-Salazar *et al.*, 2014a).

#### 5.5.4.2 Capacidad atrapadora del radical DPPH•

Este método se basa en la capacidad del antioxidante para atrapar el catión radical DPPH• (2,2-difenil-1-picrilhidracilo) (Kurechi *et al.*, 1980). La reacción (30 minutos en oscuridad) se llevó a cabo utilizando 0.1 mL del extracto crudo en 3.9 ml del reactivo de DPPH en solución (0.025 mg/ml de metanol). El cambio de coloración fue leído a 515 nm utilizando un espectrofotómetro UV-VIS (Varian Australia Pty Ltd, Australia, modelo Cary 100). La CA fue expresada como  $\mu\text{mol}$  equivalente Trolox (TE)/g de muestra (Agustin-Salazar *et al.*, 2014a).

#### 5.5.5 Propiedades ópticas

La diferencia total de color ( $\Delta E^*$ ) de las películas de APL y PE aditivadas con EE, fue determinada en la escala de color  $L^*a^*b^*$  (Commission Internationale de l'Eclairage, 2014) con un equipo Chroma Meter (CR-400, Spectra Magic NX Lite model, Konica Minolta Optics, Inc., México City, México). Donde (Colín-Chávez *et al.*, 2012; Oro *et al.*, 2008):

- $L^*$  corresponde a la luminosidad (0 = negro a 100 = blanco).
- $a^*$  corresponde a la variación de color desde el verde (de -80 a 0) hasta rojo (de 0 a 100).
- $b^*$  corresponde a la variación del color desde el azul (de -100 a 0) hasta amarillo (de 0 a 70).

## 5.5.6 Determinación de la estabilidad termooxidativa

### 5.5.6.1 Termogravimetría (TG)

Los análisis fueron determinados sobre todos los materiales (5-10 mg) en atmósferas de aire y N<sub>2</sub> (flujo de 30 mL/min) en un equipo termogravimétrico (Perkin Elmer Pyris Diamond TG-DTA, USA). El programa utilizado fue el siguiente (Angelini *et al.*, 2014):

- Calentamiento de 30 a 100°C (20°C/min).
- Isotherma a 100°C (30 min).
- Calentamiento hasta 800°C y hasta 700°C solo para las películas de APL (10°C/min).

### 5.5.6.2 Quimioluminiscencia (QL)

La oxidación con emisión de luz fue realizada sobre las muestras vegetales (EN, HC, LIA y EE) y sobre las películas aditivadas de APL y PE. Para las mediciones se utilizó un equipo Lumipo-3-photon-counting (Polymer Institute of SAV, Slovakia). Las muestras (1-3 mg) fueron pesadas en una capsula de aluminio de 9 mm de diámetro, en atmosferas de aire y N<sub>2</sub>. Las mediciones no isotérmicas se realizaron con la rampa de temperatura y condiciones siguientes (Rychlý *et al.*, 2013):

- Desde 30 a 250°C (5°C/min).
- Las mediciones isotérmicas se realizaron a 180°C.
- La señal del fotocátodo fue registrada a un intervalo de 1 s para la colección de datos.

### 5.5.6.3 Calorimetría diferencial de barrido (CDB)

Los análisis de se realizaron sobre los compósitos de APL con un calorímetro (TA DSC-Q2000) bajo flujo de nitrógeno (30 ml/min). Las muestras (5-10 mg) se analizaron bajo las siguientes condiciones:

- Se calentaron primero de 30 a 180 a 10°C/min.

- Luego se enfriaron hasta  $-30$  a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .
- Se recalentaron hasta  $220$  a  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Se utilizó una capsula vacía como referencia. La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), la temperatura de cristalización ( $T_c$ ), la temperatura de fusión ( $T_m$ ), la entalpía de cristalización fría ( $\Delta H_c$ ) y la entalpía de fusión ( $\Delta H_m$ ) se determinaron a partir del segundo calentamiento (Angelini *et al.*, 2014).

### 5.5.7 Determinación de las propiedades mecánicas

#### 5.5.7.1 Resistencia a la tensión

La resistencia a la tensión fue determinada para las películas aditivadas de APL y PE con un dinamómetro (Instron modelo 5564, USA), equipado con una celda de carga de  $1\text{ kN}$  a  $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ ,  $45\pm 5\%$  de humedad relativa y una velocidad de separación de la trampa de  $5\text{ mm}/\text{min}$  (Agustin-Salazar *et al.*, 2014a).

#### 5.5.7.2 Ensayo de flexión

La flexión de los compósitos de APL fue determinada sobre los recortes de las placas ( $1.0\text{ cm} \times 10.39\text{ cm}$ ) en un dinamómetro (Instron modelo 4505) a una velocidad de deformación de  $1\text{ mm}/\text{min}$  con un intervalo de  $48\text{ mm}$ . Los resultados son promedios de 5 determinaciones (Angelini *et al.*, 2014).

#### 5.5.7.3 Ensayo de impacto

Los ensayos se realizaron sobre los recortes de los compósitos de APL mediante un péndulo (Ceast M197 Charpy). Las pruebas se realizaron con una velocidad de impacto de  $1\text{ m}/\text{s}$ , utilizando una energía de impacto de  $3.6\text{ J}$ . Los datos experimentales son promedio de 5 determinaciones (Angelini *et al.*, 2014).

#### 5.5.7.4 Reología

Se realizaron mediciones reológicas sobre los compósitos de APL por medio de un reómetro rotativo de esfuerzo controlado en el campo de flujo dinámico (Thermo Fisher RS 6000), se utilizaron placas de geometría paralela (diámetro de 20 mm). El tamaño de separación entre placas se fijó en 0.5 mm. Las muestras (polvo) se cargaron directamente en el reómetro bajo flujo de nitrógeno. Las placas se acercaron rápidamente a una separación de 2.5 mm, que fue reducida escalonadamente en aproximadamente 150 s hasta el valor de medición. Después de 220 s se relajó la fuerza normal y se iniciaron las pruebas reológicas. La prueba de barrido dinámico de tiempo se realizó a 190 °C a una frecuencia de 10 rad/s. El barrido dinámico de frecuencia se realizó a 190°C, en el intervalo de 200-0.1 rad/s de alta a baja frecuencia (Angelini *et al.*, 2014).

#### 5.5.8 Morfología

La morfología fue determinada para los materiales vegetales y los compósitos de APL en un microscopio electrónico de barrido (SEM, FEI Quanta 200 FEG). Las observaciones se realizaron en superficies donde la muestra fue recubierta ( $18\pm 0.2$  nm) por aleación de Au-Pd por medio de un dispositivo de pulverización catódica (MED 020, Bal-Tec AG) (Angelini *et al.*, 2014).

#### 5.5.9 Permeabilidad al oxígeno

La permeabilidad al oxígeno de las películas aditivadas de APL fue medida en un Multipermeabilmetro (Extra Solution, Pisa, Italia) funcionando con una configuración de gas/membrana/gas, usando una superficie de medición de 50 mm<sup>2</sup>, 0% de humedad relativa,  $25\pm 1$ °C de temperatura y una diferencia de presión a través de la membrana de 1 atm (Avolio *et al.*, 2015). La permeabilidad se midió en unidades de barrera (barrer), definido como la cantidad de oxígeno (gramos) que pasa por unidad de superficie (cm<sup>2</sup>) de un material de

espesor conocido (cm) por unidad de tiempo (s) cuando existe entre sus paredes una diferencia de presión unitaria (mm Hg), según la ecuación:

$$1 \text{ barrer} = 10^{-10} \frac{\text{cm}_{STP}^3 \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}} \quad (1)$$

Donde:

- $\text{cm}_{STP}^3$  es el centímetro cúbico estándar, que es una unidad de cantidad de gas en lugar de una unidad de volumen, y representa la cantidad de moléculas de gas que ocuparían un centímetro cúbico a temperatura y presión estándar, calculado mediante la ley de los gases ideales.
- $\text{cm}$  corresponde al espesor del material cuya permeabilidad está siendo evaluada.
- $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$  al flujo de gas a través del material.
- $\text{cmHg}$  a la caída de presión a través del material.

## 5.6 Análisis económico

### 5.6.1 Costo de fabricación de EE a escala de laboratorio

El costo de fabricación de la producción a escala laboratorio del EE se calculó considerando la producción por lote de 1 kg de EE. Se consideró 6.92 kg de cáscara de nuez como la cantidad de materia prima. Los tiempos de operación y consumo de electricidad del proceso se calcularon sobre la base de las especificaciones técnicas de los siguientes equipos semi-industriales: Baño ultrasónico Branson 8510 (Sigma-Aldrich,2017), Decantador Flottweg Z3E (Flottweg Separation Technology,2017), Evaporador rotativo KD Instruments RE5002 (Zhengzhou Keda Machinery and Instrument Equipment Co.,2017). No se incluyeron los costos de adquisición de equipo y los costos de mano de obra.

### 5.6.2 Simulación del proceso industrial

El proceso de ampliación y simulación económica se realizó utilizando el programa SuperPro Designer v9.5 (Intelligen Inc, Downers Grove, IL, EE.UU.). El criterio de ampliación supuso que el rendimiento de extracción del proceso sería el mismo que el obtenido por la operación a escala de laboratorio. El proceso incluyó tres recipientes de extracción de 6000 L para simular un proceso discontinuo en un modo semi-continuo, con un tiempo de extracción de 30 min. El proceso fue diseñado para funcionar 7 920 h por año (24 h por día, 330 días por año). Todos los costos de equipos, mano de obra, instalaciones y servicios necesarios para el funcionamiento de cada equipo, así como las condiciones operacionales, la eficiencia, los balances de masa y energía, fueron calculados por el software y ajustados para el año 2017 (Vieira *et al.*, 2013). El costo unitario de producción de EE (UPC, USD/kg) se estimó como la relación entre los costos anuales de operación (CAO, USD/año) y la tasa de producción de EE por año (kg/año). Los AOC incluyen costos anuales de mano de obra, costos de servicios públicos, costo de materias primas y costo dependiente de la instalación (FDC). El FDC se relacionó con los costos de seguros, impuestos, gastos de fábrica, mantenimiento y depreciación (10% anual).

### 5.7 Diseño experimental y análisis estadístico

Para evaluar el efecto de la adición del endocarpio de nuez, se realizó un diseño completamente al azar, donde la variable de respuesta ( $Y_{ij}$ ) se define como el valor de las propiedades evaluadas en los análisis bajo modelo estadístico siguiente:

$$Y_{ij} = \mu + \beta_{ij} + \varepsilon_{ij} \quad (2)$$

Dónde:

- $Y_{ij}$  es el valor de las propiedades evaluadas en los análisis de CDB, TG y pruebas mecánicas.

- $\mu$  es el efecto de la media general.
- $\beta_i$  representa el efecto del sistema de solventes.
- $\epsilon_{ij}$  el error experimental.

Los datos fueron analizados por ANOVA de una vía con el programa estadístico OriginPro 8.5. Las diferencias significativas entre las medias serán analizadas mediante la prueba de Tukey ( $p < 0.05$ ). Los resultados experimentales serán medias $\pm$ SD de tres mediciones paralelas y análisis.

## VI. RESULTADOS

### 6.1 Caracterización química

#### 6.1.1 Composición proximal

El EN fue obtenido con un espesor de  $1.18 \pm 0.07$  mm y 2-4% de humedad. El análisis proximal (Tabla 4) mostró que el EN está constituido principalmente de fibra y carbohidratos (~90% p/p). Prado *et al.* (2009a) y Prado *et al.* (2013) reportaron contenidos mayores de fibra pero menor contenido de carbohidratos en cáscaras de diferentes nueces pecaneras cultivadas en Brasil. El EN presentó menor contenido de cenizas en comparación con otros residuos como las fibras de cáscara de plátano y bagazo de caña de azúcar (Jústiz-Smith *et al.*, 2008; Bilba *et al.*, 2007).

El calcio fue el mineral presente mayoritariamente en el EN (Tabla 4), mientras que el resto de los minerales se encontraron en concentraciones bajas ( $<1$ mg/g). Jústiz-Smith *et al.* (2008) reportaron contenido mayores de minerales en fibras de cáscaras de plátano, coco y caña de azúcar, también utilizados en compósitos.

Las diferencias son atribuibles al origen y naturaleza de la muestra (variedades, prácticas de cultivo, ubicaciones geográficas, factores genéticos, composición del suelo y maduración) (Prado *et al.*, 2013).

La caracterización química exhaustiva de las principales sustancias y estructuras presentes en el EN proporcionará una base teórica para su posterior uso como material de relleno, pero también para la fabricación de biomateriales, biocombustibles y producción de productos químicos verdes.

La presencia de minerales en los compósitos puede aumentar la fragilidad, por lo tanto, para tales aplicaciones se prefieren bajas concentraciones de minerales (Jústiz-Smith *et al.*, 2008).

**Tabla 4.** Análisis proximal (% p/p), contenido mineral (mg/g) y contenido de fibras (% p/p).

Proteína	1.16±0.16
Lípidos	0.27±0.05
Cenizas	2.30±0.06
Fibra	52.27±3.91
Carbohidratos	43.98±4.26
Valor calórico (Cal/g)	1.73±0.03
Aluminio (Al)	ILD
Calcio (Ca)	8.540
Cobre (Cu)	0.032
Fósforo (P)	0.066
Potasio (K)	1.280
Hierro (Fe)	0.005
Manganeso (Mn)	0.028
Magnesio (Mg)	ILD
Silicio (Si)	ILD
Sodio (Na)	ILD
Zinc (Zn)	0.018
LSA	0.64±0.00
LIA	56.95±4.23
HC	38.85±2.89

Promedio de tres determinaciones ± desviación estándar. ILD: inferior al límite de detección (0.0001 mg/g).

## 6.2 Caracterización de la fracción lignocelulósica

Los resultados gravimétricos para LIA y HC se reportan en la Tabla 4. LIA fue la fibra presente en mayor concentración, a diferencia de otros materiales vegetales como el carrizo (*Arundo donax*) donde la principal fibra presente es fibra soluble en ácido (Savy y Piccolo, 2014).

También EN presentó menor concentración de HC respecto al carrizo (You *et al.*,2013), hojas de plátano y cáscara de coco (Bilba *et al.*,2007), ruezno de mango y semilla de mango (Elizalde-González y Hernández-Montoya, 2007).

Recientemente, los materiales lignocelulósicos se han utilizados como relleno en matrices poliméricas para obtener compósitos de base biológica, los cuales no afectan la estabilidad del polímero y tienen un efecto positivo contra el envejecimiento del material (Angelini *et al.*, 2014; Battegazzore *et al.*, 2014a; Battegazzore *et al.*, 2014b; Battegazzore, *et al.*, 2014c; Bocchini 2013). Por ejemplo, la fibra deslignificada del Carpe (*Carpinus orientalis*), árbol de familia *Betulaceae*, mejoró las propiedades mecánicas (tensión) y la resistencia al agua al ser utilizada como relleno en compósitos de polipropileno (Karimi *et al.*, 2006).

Es por ello que el uso de compuestos fraccionados, como las fibras, de desechos agroindustriales puede ampliar la aplicabilidad de varias matrices poliméricas, mejorando su rendimiento de una manera rentable y respetuosa con el medio ambiente.

#### 6.2.1 Espectroscopía del material lignocelulósico

Los espectros IR-ATR y RMN de  $^{13}\text{C}$  CPMAS para EN y las fracciones de LIA y HC se muestran en la Figura 8. La espectroscopia mostró la naturaleza compleja de EN y proveyó evidencia sobre la efectividad del proceso de extracción. Tanto EN como las fracciones mostraron una absorción significativa alrededor de  $3\ 300\ \text{cm}^{-1}$ , característica del grupo hidroxilo presente tanto en ligninas como en celulosa. Algunas señales débiles fueron detectadas alrededor de  $2\ 900 - 2\ 800\ \text{cm}^{-1}$  atribuidas a los grupos alquílicos de polisacáridos y componentes lignínicos (Romanzini *et al.*, 2012; Brígida *et al.*, 2010).

Todos los materiales vegetales mostraron un pico intenso a  $1\ 030\ \text{cm}^{-1}$ , particularmente visible en los espectros de EN y HC, el cual está relacionado a la deformación de C–O en alcoholes secundarios y esterés alifáticos, así como a los enlaces  $\beta$ -(1→4) entre los monómeros de celulosa (Kacuráková *et al.*, 2000). El pico claramente visible centrado a  $1\ 730\ \text{cm}^{-1}$  en EN y HC está relacionado con las vibraciones de estiramiento C=O de los grupos acetilo de hemicelulosa (De la Rosa *et al.*, 2011).

El espectro de HC también mostró un pico a  $1\ 370\ \text{cm}^{-1}$  y otro a  $1\ 240\ \text{cm}^{-1}$ , debido a la deformación en el plano O–H y las vibraciones C–O de los alcoholes, respectivamente. Los

enlaces éter en polisacáridos se revelan por la absorción a  $1\ 159\ \text{cm}^{-1}$  (Savy y Piccolo, 2014; Schwanninger *et al.*, 2004).

Por otro lado, el espectro LIA mostró absorciones típicas de moléculas aromáticas a  $1\ 600$ ,  $1\ 500$ ,  $1\ 450$ ,  $1\ 200$  y  $1\ 109\ \text{cm}^{-1}$ . Más específicamente, los picos de alrededor de  $1\ 600$  y  $1\ 500\ \text{cm}^{-1}$  se pueden atribuir a la vibración del esqueleto aromático, mientras que la absorción a  $1\ 450\ \text{cm}^{-1}$  se debe a los grupos metoxilo de las unidades guaiacilo y siringilo (Savy y Piccolo, 2014; Schwanninger *et al.*, 2004).

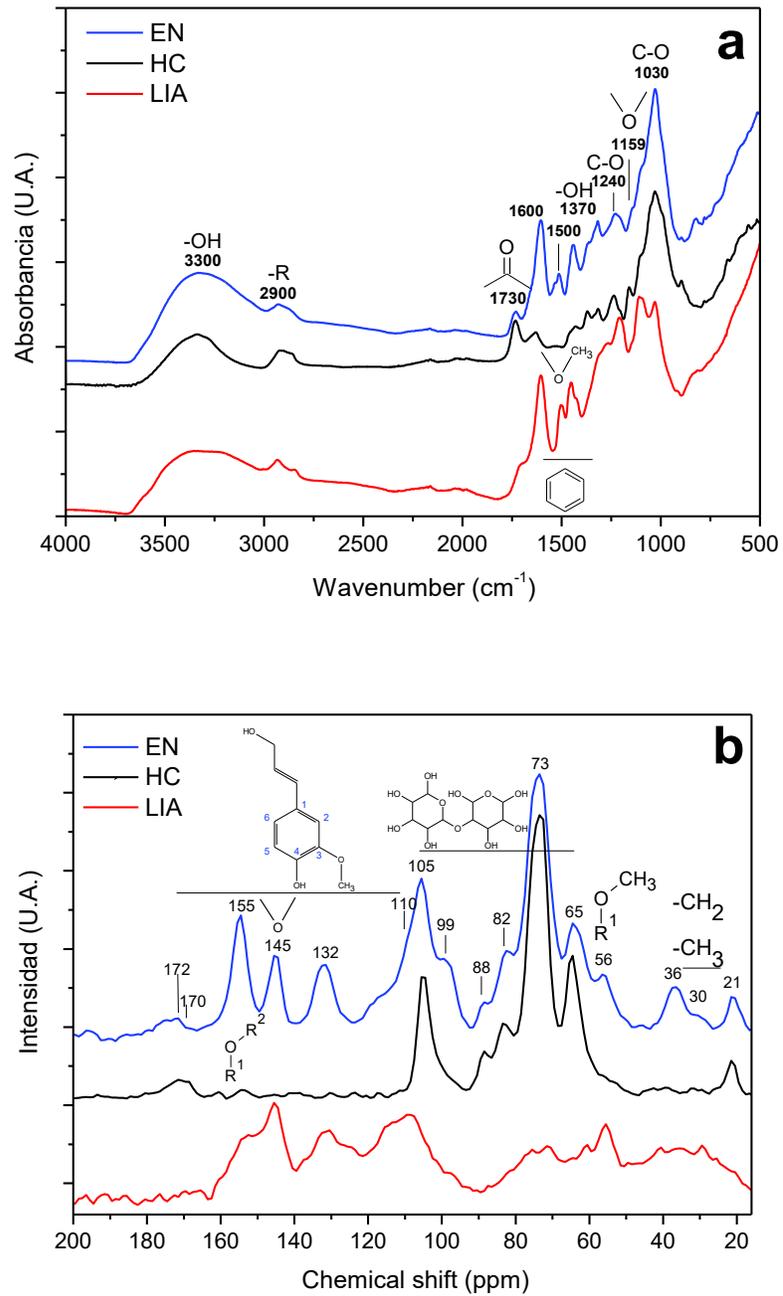
Además, el pico a  $1\ 200\ \text{cm}^{-1}$  se atribuyó a vibraciones de grupos metoxilo y a vibraciones de deformación de enlaces C–O en alcoholes secundarios y éteres alifáticos.

La espectroscopia de  $^{13}\text{C}$  RMN–CPMAS se utilizó para proporcionar más detalles sobre la eficacia de los procedimientos realizados para aislar LIA y HC, los espectros relativos se muestran en la Figura 8b. El patrón del EN mostró las señales debidas a los componentes de lignina y polisacáridos.

Los espectros de las fracciones aisladas revelan claramente los picos de resonancia característicos atribuidos a restos de lignina y polisacárido para LIA y HC, respectivamente. En particular, en los espectros de EN y LIA aparecieron carbonos aromáticos entre  $110$  y  $170$  ppm. En este intervalo, la resonancia a  $155$  ppm es relativa a los carbonos eterificados de unidades de siringilo, así como a los carbonos olefinicos de las cadenas laterales.

El pico agudo a  $145$  ppm se debe a carbonos eterificados de unidades de guaiacilo junto con átomos de carbono fenólicos de unidades de siringilo (Savy y Piccolo, 2014). La señal a  $132$  ppm se refiere al C1 en unidades de siringilo y guaiacilo, el pico a  $115$  ppm se atribuye al C5 de unidades guaiacilo (Savy y Piccolo, 2014; Wikberg y Maunu, 2004), mientras que las equivalentes contrapartes de siringilo resuenan a  $\approx 105$  ppm (Marita *et al.*, 1999).

La señal a  $56$  ppm se debe a grupos metoxilo, mientras que la señal aguda a  $30$  ppm se refiere a carbonos alifáticos ( $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_3$ ) de los grupos alquilo de las cadenas laterales de lignina (Donohoe *et al.*, 2008).



**Figura 8.** Espectros de (a) IR-ATR y (b)  $^{13}\text{C}$  RMN-CPMAS para el EN y sus fracciones (LIA y HC).

El espectro de HC muestra las señales típicas de los polisacáridos. Los picos mayores en el rango de 65 a 105 ppm provienen de carbonos anulares de la celulosa y hemicelulosa. La presencia de este último polisacárido se confirma tanto por la resonancia de los grupos acetilo a 172 ppm como por el fuerte pico a 21 ppm atribuido a los grupos metilo de la hemicelulosa (Kolodziejcki *et al.*, 1982).

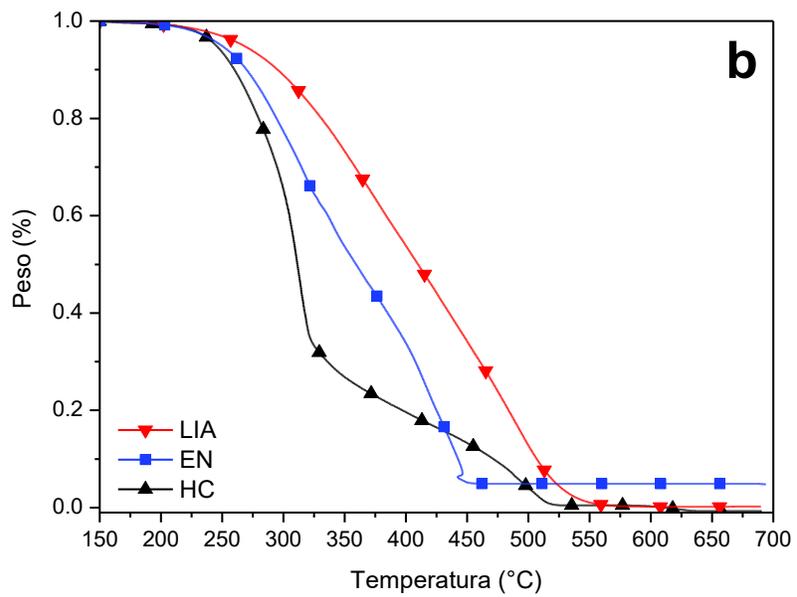
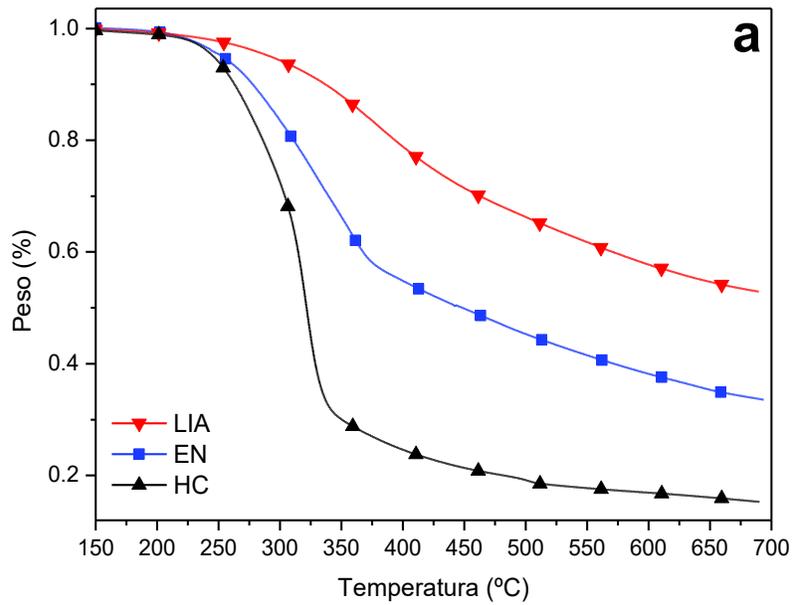
La señal aguda a 105 ppm corresponde al carbono anomérico (C1) del anillo glucosídico, mientras que las resonancias a 88 y 82 ppm se deben a dominios cristalinos y amorfos de fibras de celulosa (Maciel *et al.*, 1982). A frecuencias más bajas, los C2, C3 y C5 de los anillos de polisacáridos generan una resonancia de aproximadamente 73 ppm, mientras que el C6 de la celulosa cristalina resuena a 65 ppm aproximadamente (Savy y Piccolo, 2014).

Por último, cabe mencionar la presencia de un pico amplio pero intenso a aproximadamente 36 ppm en EN, que desapareció después de los tratamientos realizados para aislar LIA y HC. Esta señal se debe a los carbonos alifáticos, en su mayoría unidades de metileno, que están presentes en las cadenas laterales de lignina, así como en proteínas y lípidos presentes en la biomasa nativa.

Las condiciones de reacción severas adoptadas para aislar HC condujeron a la degradación de proteínas y lípidos, por lo que dio lugar a la desaparición de esta señal en el espectro  $^{13}\text{C}$  CPMAS-RMN de esta muestra. En el caso de LIA, sólo se observó una banda ancha a 36 ppm aproximadamente en este intervalo.

### 6.2.2 Propiedades térmicas del material lignocelulósico

Las curvas TG para EN y las fracciones lignocelulósicas, en atmósferas de nitrógeno y aire se muestran en la Figura 9. En atmósfera de nitrógeno, el EN mostró una temperatura de inicio de oxidación ( $T_i$ , calculada como la intersección de la recta tangente con la curva) de 255°C (Tabla 5), mientras que la temperatura de la máxima tasa de descomposición ( $T_{\max}$ , calculada como el punto máximo de la curva derivada, DTG) fue de 354°C.



**Figura 9.** Termogramas para el EN y sus fracciones (LIA y HC) en a) N<sub>2</sub> y b) aire.

**Tabla 5.** Datos termogravimétricos relativos a EN y sus fracciones.

	<b>Nitrógeno</b>			<b>Aire</b>		
	T <sub>i</sub> °C	T <sub>max</sub> °C	RC* % p	T <sub>i</sub> °C	T <sub>max</sub> °C	RC <sup>a</sup> % p
<b>EN</b>	255.01±0.13 <sup>b</sup>	354.03±0.17 <sup>b</sup>	34.01±0.30 <sup>b</sup>	255.03±0.25 <sup>b</sup>	340.03±0.18 <sup>b</sup>	5.00±0.00 <sup>b</sup>
<b>HC</b>	253.02±0.75 <sup>a</sup>	322.07±0.40 <sup>a</sup>	15.01±0.47 <sup>a</sup>	247.02±0.38 <sup>a</sup>	I) 313.02±0.43 <sup>a**</sup> II) 493.01±0.51 <sup>c**</sup>	0.00±0.01 <sup>a</sup>
<b>LIA</b>	295.04±0.45 <sup>c</sup>	377.01±0.39 <sup>c</sup>	53.01±0.41 <sup>c</sup>	277.02±0.58 <sup>c</sup>	410.04±0.47 <sup>d</sup>	0.00±0.00 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Letras diferentes indican diferencias significativas. Promedio de tres determinaciones ± desviación estándar. RC: rendimiento de carga.

\*Medición a 700°C. \*\*I y II se refieren al primer y segundo paso de la degradación térmica.

En comparación con HC ( $T_i = 253^\circ\text{C}$ ,  $T_{\max} = 322^\circ\text{C}$ ), la pérdida de peso inicial de EN se debió principalmente a la descomposición térmica de los componentes de bajo peso molecular, así como a la fracción de hemicelulosa presente en HC (Peredo *et al.*, 2016; Yang *et al.*, 2016).

Al final de la medición, HC se degradó hasta quedar un 15% del peso inicial a  $700^\circ\text{C}$ , mientras que el rendimiento de EN fue del 34%. Esto confirmó que la fracción de lignina era mucho más estable térmicamente que el componente polisacárido (Peredo *et al.*, 2016; Yang *et al.*, 2016). De hecho, LIA resultó ser también más estable que EN, exhibiendo una  $T_i$  de  $295^\circ\text{C}$  y una  $T_{\max}$  de  $377^\circ\text{C}$ .

Estos valores fueron similares a los reportados para la lignina insoluble en ácido extraída de carrizo *Arundo donax* (Angelini *et al.*, 2014). Además, el proceso de descomposición pareció ser más lento para LIA y ocurrió en un intervalo de temperatura más amplio, produciendo una carga residual de 53% a  $800^\circ\text{C}$ .

Estos resultados están relacionados con la estructura química de LIA, que se compone principalmente de restos aromáticos condensados, térmicamente estables, ya que se eliminó la fracción de polisacárido más termolábil. La LIA fue más estable inclusive en una atmósfera oxidante (Figura 9b), seguido por EN y luego HC.

La estabilidad térmica de LIA sugiere su potencial uso en el procesamiento a temperaturas altas de compósitos poliméricos. Los termogramas demostraron que HC presenta un comportamiento de degradación en dos etapas. Una  $T_i$  a  $247^\circ\text{C}$  es seguida por una primera caída de peso ( $T_{\max} = 313^\circ\text{C}$ ), y luego una segunda pérdida de peso, menos pronunciada, aparece a los  $493^\circ\text{C}$ . Este fenómeno degradativo provocó la volatilización completa de la muestra.

En cuanto a los datos obtenidos en oxígeno, parece que la naturaleza de la atmósfera apenas afecta el fenómeno de inicio de degradación y que la primera caída de peso es casi coincidente con la pérdida de masa principal detectada bajo nitrógeno. Estos hallazgos indican que la presencia de oxígeno afecta pobremente al mecanismo de degradación de la HC en el rango de temperatura bajo y medio.

Sin embargo, por arriba de los 400°C la curva registrada en nitrógeno parece aproximarse a un valor constante mientras que la medición realizada en aire muestra una segunda pérdida de peso. Este paso de degradación adicional se atribuye a la oxidación térmica del carbón formado durante la primera etapa de degradación.

A diferencia de la HC, la medición de LIA en aire muestra un proceso de degradación de una sola etapa. Estos dos efectos aparentemente conflictivos se deben a la superposición de la degradación termo-oxidativa con la descomposición térmica pura de la materia orgánica aromática. En la HC los dos fenómenos parecen ocurrir por separado, de modo que se producen dos etapas distintas de pérdida de peso, mientras que para LIA el mecanismo termo-oxidativo prevalece desde el principio y se detecta una sola pérdida de peso. Al igual que para LIA, el termograma en aire de EN muestra un comportamiento de degradación de un solo paso con una  $T_i$  de 255°C que no cambia con respecto al valor registrado en nitrógeno.

La curva muestra una primera parte casi lineal seguida de un ligero incremento de la pendiente a los 410°C. La  $T_{max}$  asociada con la primera porción de la curva es 340°C, que es mucho menor con respecto a la obtenida en atmósfera inerte. Esto refleja la naturaleza mixta de EN, que está compuesto de diversas porciones polisacáridas.

A baja temperatura, prevalece el efecto del componente holocelulósico y el único proceso de descomposición es la degradación térmica de los polisacáridos (Mottiar *et al.*, 2016; Peredo *et al.*, 2016). Esto es evidenciado por la insensibilidad de  $T_i$  a la naturaleza del gas. A temperatura más alta prevalece el efecto termo-oxidativo y la forma de la curva resulta similar a la de LIA.

Las curvas QL para EN y las fracciones de LIA y HC en atmósferas de nitrógeno y aire se muestran en la Figura 10. El análisis de emisión de QL dependiente de la temperatura puede proporcionar una visión de la sensibilidad a la degradación oxidativa de las muestras, ya que

se sabe que, en la oxidación tanto de la celulosa como de lignina, la intensidad de QL aumenta con el aumento de la temperatura (Rychlý *et al.*, 2002; Durán y Mansilla, 1984).

Además, los experimentos de QL bajo una atmósfera inerte pueden proporcionar información sobre el grado de degradación sufrido por la biomasa sometida a diferentes tratamientos de aislamiento.

Bajo nitrógeno (Figura 10a), LIA mostró la mayor emisión de luminiscencia. Esta emisión de luz fue reversible, ya que las curvas de QL superpuestas se registraron durante el calentamiento y enfriamiento. Esto sugiere que la emisión de QL puede estar intrínsecamente relacionada con la estructura de la LIA.

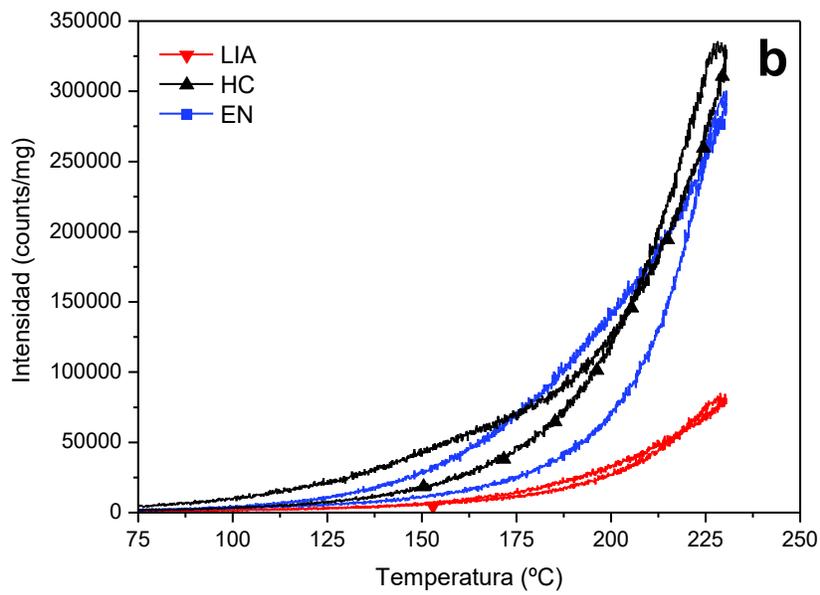
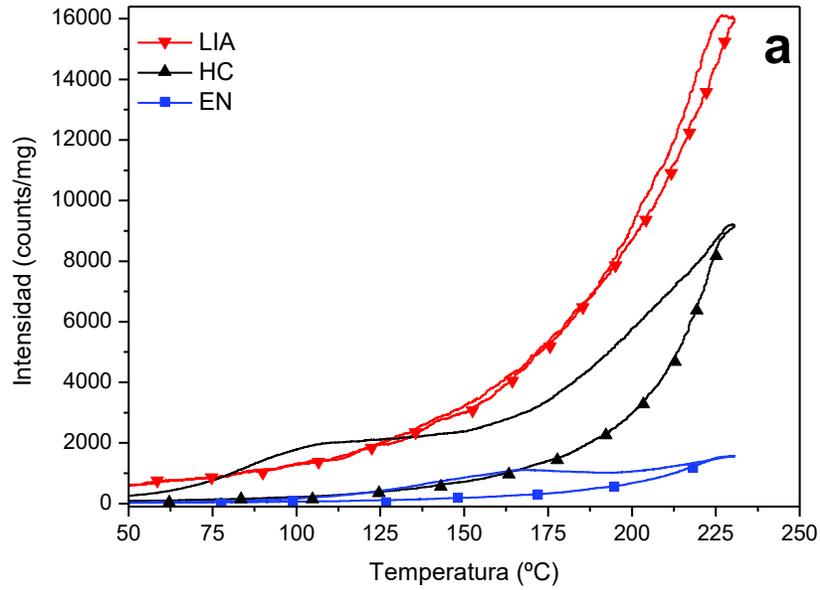
Es probable que el tratamiento fuertemente ácido implicado en el aislamiento de LIA diera lugar a la oxidación, con la formación de cromóforos tales como grupos carbonilo unidos a restos aromáticos, que son capaces de emitir luz eficientemente cuando se calientan (Vegh *et al.*, 2014).

Las curvas QL de EN y HC, en nitrógeno, muestran un curso típico para la descomposición de compuestos peroxídicos, que se forman en la estructura macromolecular por la precedente oxidación (Rychly *et al.*, 2006). De hecho, se observaron picos distintos a 110 y 160°C para HC y EN, respectivamente.

Además, para ambas muestras la descomposición de estructuras peroxídicas también resultó en una fuerte reducción de la luminiscencia durante el enfriamiento.

La formación de peróxidos en HC se relacionó con el ambiente fuertemente oxidante debido a la presencia de clorito de sodio, mientras que el proceso de molienda para el EN también podría haber causado reacciones de oxidación. En aire, todos los materiales mostraron un aumento de la luminiscencia (Figura 10b) debido a la oxidación del sustrato y la posterior descomposición de peróxidos.

Se puede observar que HC mostró la mayor emisión de QL, lo que sugiere que era más propenso a la oxidación. Por otra parte, la emisión de QL fue menor en el caso de LIA, como una confirmación de la actividad antioxidante de la lignina, la cual puede ser explotada en la estabilización de compósitos poliméricos contra la oxidación por radicales libres (Mottiar *et al.*, 2016; Yang *et al.*, 2016; Pouteau *et al.*, 2003).



**Figura 10.** Quimioluminigramas para EN, LIA y HC, en a) N<sub>2</sub> y b) aire. Las líneas continuas se refieren al calentamiento mientras que las líneas con símbolos al enfriamiento.

### 6.2.3 Morfología del material lignocelulósico

La Figura 11 (a y b) muestra las micrografías electrónicas de barrido (SEM) de EN (ampliación de 2 000 x). Se observaron dos tipos de morfologías con características diferentes entre sí. Se sabe que la principal componente de los materiales vegetales es la fibra, la cual constituye el tejido estructural de las plantas. Los componentes primarios de la fibra son la celulosa, hemicelulosa y lignina (Klemm *et al.*, 2005).

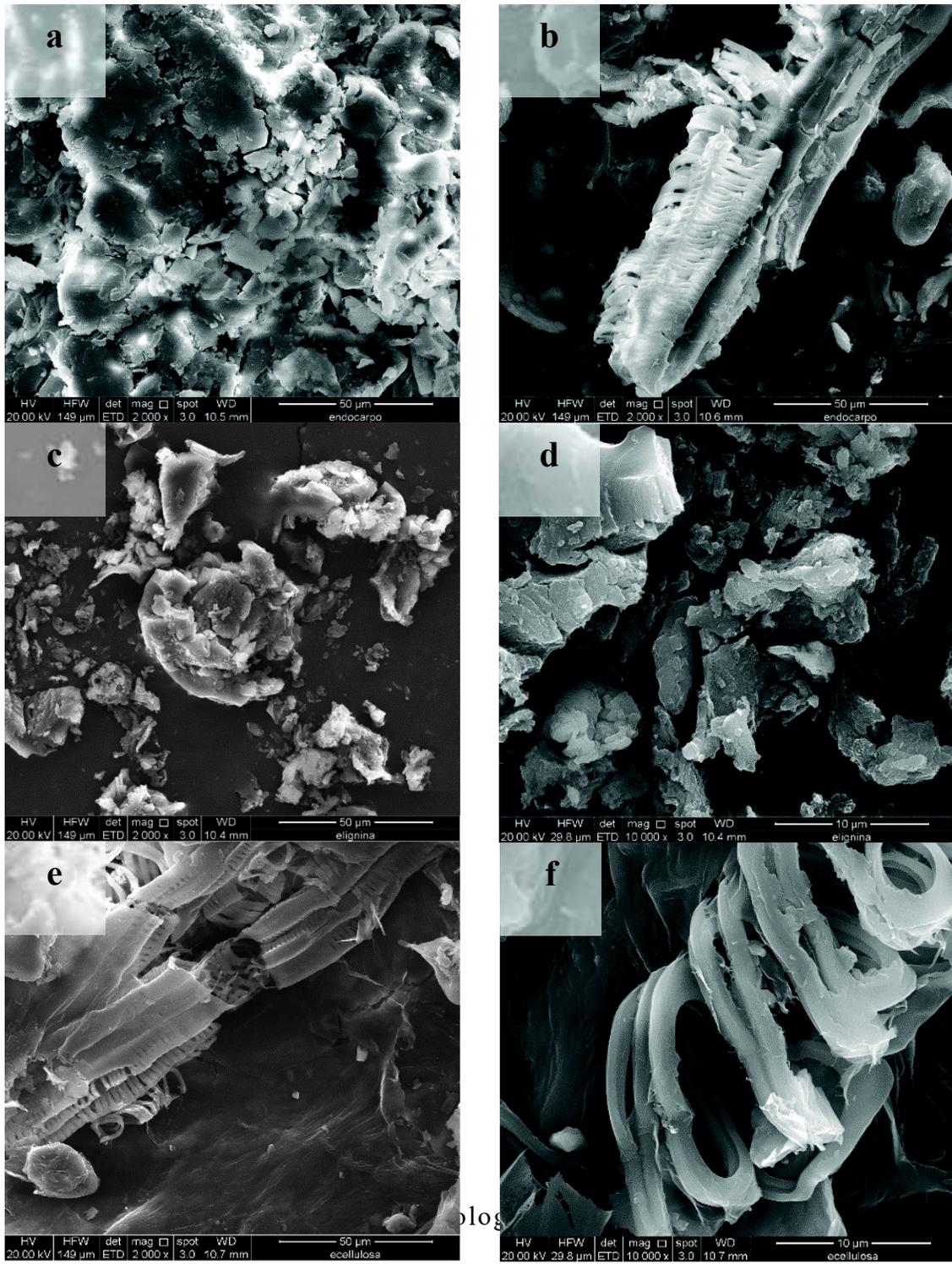
Las morfologías relativas a la fracción aislada de LIA se muestran en la Figura 11 (c y d). Este material ha sido descrito como una familia de polímeros con estructuras diferentes debido a la variabilidad de los alcoholes precursores, que son capaces de producir polímeros heterogéneos y amorfos (Mottiar *et al.*, 2016; Holladay *et al.*, 2007). Dicha variabilidad estructural molecular se refleja a nivel microscópico, con la formación de partículas irregulares.

En este caso, se observa una especie de disposición en espiral cubierta por capas delgadas. Esta morfología coincidió con la morfología que presentó la fracción de HC (Figura 11, e y f).

La holocelulosa está compuesta de hemicelulosa y celulosa, por lo que la disposición en espiral puede ser atribuida las microfibrillas de celulosa en los haces vasculares de la fracción de la HC. La hemicelulosa es conocida como una gran familia de heteropolímeros compuestos por cadenas polisacáridas cortas. Recubre directamente la celulosa en las células vegetales y también está íntimamente entrelazada con la lignina (Holladay *et al.*, 2007).

La celulosa es un polisacárido no ramificado que es capaz de formar microfibrillas con alta resistencia a la tracción (Klemm *et al.*, 2005). La morfología de la celulosa en HC consiste en una columna vertebral de forma espiral con una fina película de hemicelulosa a su alrededor, similar a la disposición reportada para la paja de trigo (Liu *et al.*, 2005).

Las observaciones mostraron la efectividad de la extracción. Este resultado sugiere que la celulosa en HC podría conservar su efecto reforzante cuando se compone con matrices poliméricas.



**Figura 11.** Imágenes SEM de las observaciones morfológicas en EN (a y b), LIA (c y d) y HC (e y f).

## 6.3 Caracterización de la fracción fenólica

### 6.3.1 Sustancias fenólicas (SF) y flavonoides totales (FT)

Un extracto hidrosoluble (EE) fue obtenido del EN. El EE presentó concentraciones de  $130.5 \pm 5.6$  mg EAG/g y  $80.6 \pm 0.8$  mg EC/g de SF y FT, respectivamente. Contenidos similares fueron reportados para extractos de cáscara de nuez cultivada en Brasil (Prado *et al.*, 2013, 2014) y cáscara de nuez *juglans regia* (Fernández-Agulló *et al.*, 2013). De la Rosa *et al.* (2011) reportaron concentraciones menores de SF en cáscara de nuez pecanera cultivada en el estado de Chihuahua.

En cuanto a los FT, se encontró un contenido mayor que el reportado para cáscara de nuez de diferentes cultivares de *Carya illinoensis* usando acetona (De la Rosa *et al.*, 2011). La temperatura, los sistemas disolventes y el tamaño de partícula pueden ser responsables del rendimiento de extracción (Agustin-Salazar *et al.*, 2014a).

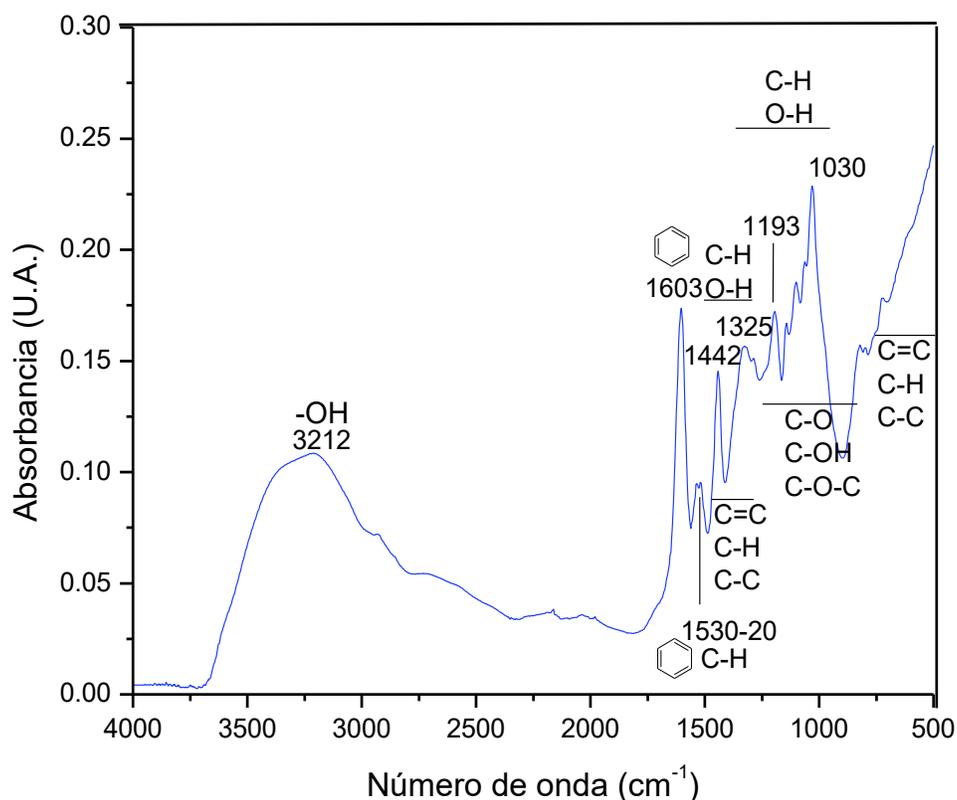
Los resultados sugieren que los componentes fenólicos de EE poseen buena solubilidad en agua, por lo que, para obtener una visión de la estructura general de los constituyentes del EE, en experimentos posteriores se llevó a cabo la caracterización química del EE utilizando las espectroscopias IR y de RMN, mientras que la identificación detallada de los principales componentes EE se logró por espectrometría de masas.

### 6.3.2 Espectroscopia de la fracción fenólica

El espectro IR-ATR del EE se muestra en la Figura 12. La presencia de las principales funcionalidades del fenol se confirma por picos de absorción alrededor de  $3\ 200\ \text{cm}^{-1}$  (estiramiento de O–H fenólico),  $1603\ \text{cm}^{-1}$  (resonancia del C=C aromático) y alrededor de  $1\ 530\text{-}20\ \text{cm}^{-1}$  (enlace C–H en el plano del fenilo) (Santos *et al.*, 2015; Agustin-Salazar *et al.*, 2014b).

La absorción alrededor de  $1\,530\text{ cm}^{-1}$  se atribuye comúnmente a los modos de estirado esquelético del anillo aromático, esto sugiere la presencia de estructuras como las proantocianidinas en las que predominan las unidades de catequina (Foo, 1981).

Los picos a  $1\,442$  y  $694\text{ cm}^{-1}$  son característicos de modos vibracionales de los enlaces  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}-\text{H}$  y  $\text{C}-\text{C}$  de los anillos aromáticos, mientras que las bandas a  $1\,260 - 1\,000\text{ cm}^{-1}$  representan las vibraciones de  $\text{C}-\text{O}$  de los componentes fenólicos (Santos *et al.*, 2015). El estiramiento del grupo  $\text{C}-\text{O}$  es visible en los picos a  $1\,265\text{ cm}^{-1}$  o  $1\,155\text{ cm}^{-1}$  (Santos *et al.*, 2015).



**Figura 12.** Espectro IR del extracto de endocarpio (EE).

La región de  $1\,200$  a  $1\,000\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a las vibraciones del  $\text{C}-\text{OH}$  de grupos laterales y del enlace glicosídico  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ , en el anillo fenólico (Kacuráková *et al.*, 2000). Las

absorciones a 1 442 y 1 325  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyeron a deformaciones de C–H y a la flexión de O–H, mientras que los picos detectados a 1 193 y 1 030  $\text{cm}^{-1}$  se debieron al estiramiento de C–O y las vibraciones de deformación del –OH en alcoholes secundarios y fenoles (Kacuráková *et al.*, 2000).

El espectro  $^1\text{H}$ -RMN del EE en DMSO- $d_6$  (Figura 13a) mostró un una ampliación lineal significativa típica de la superposición de resonancias de estructuras oligoméricas.

Se pudieron observar cinco bandas distintas en el patrón espectral, consistente con la presencia de estructuras de antocianinas (Fernandes *et al.* 2015; McGhie *et al.*, 2006).

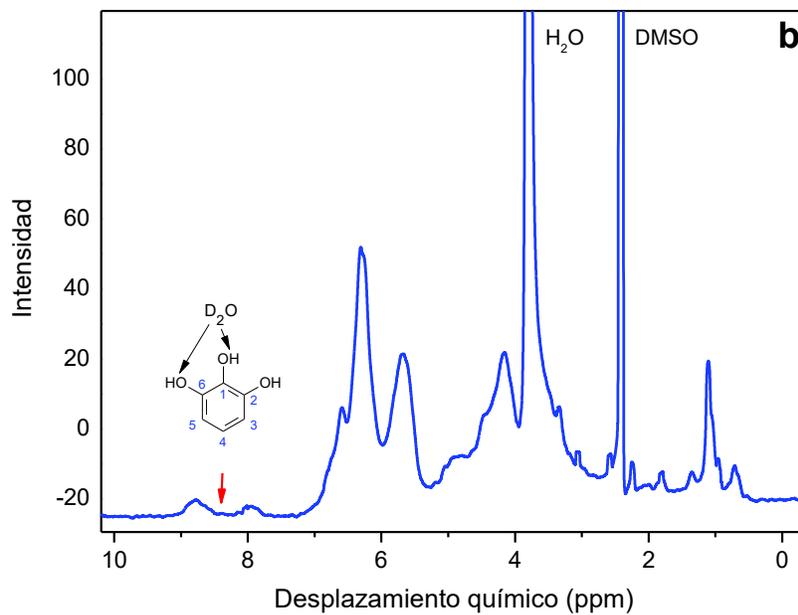
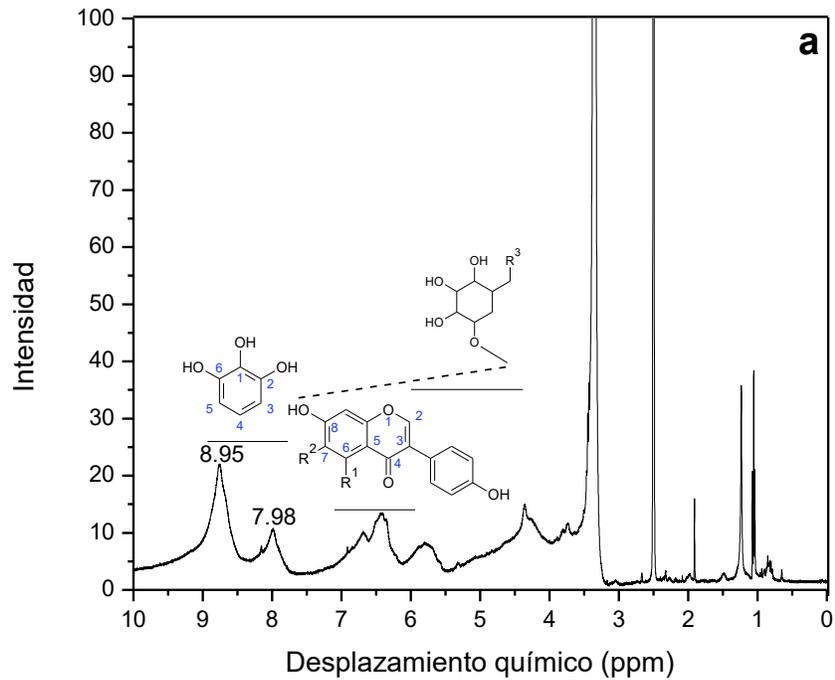
Las resonancias a 8.75 y 7.98 ppm se puede asignar a protones de hidroxilos aromáticos en C2' y C6' de los anillos pirogalol. Lo anterior fue confirmado por la desaparición casi completa de estos picos (Figura 13b) después de la adición de gotas de  $\text{D}_2\text{O}$ , debido al intercambio de deuterio de los protones OH fenólicos.

El multiplete amplio entre 7 y 6 ppm se debió a los hidrógenos de aglicona en C6 y C8 (Sciubba *et al.*, 2014). Finalmente, las señales a 5.78 y 4.35 ppm surgen de la resonancia de protones sobre los restos de glucosa ( $\beta$ -glicósidos) (McGhie *et al.*, 2006).

El análisis por RMN tiene la ventaja de detectar una amplia gama de metabolitos de una manera inherentemente cuantitativa e imparcial, debido a su mayor rango dinámico para la detección.

Sin embargo, la RMN es menos sensible que otros métodos espectroscópicos y puede sufrir problemas de superposición de señales (Mahrous y Farag, 2015).

Es por ello que los análisis de espectroscopia se complementaron con análisis de MS/MS, con el fin de detectar específicamente las SF de bajo peso molecular presentes en el EE.



**Figura 13.** Espectros RMN del (a) extracto de endocarpio (EE) y de (b) EE en DMSO-d<sub>6</sub> (con la adición de unas gotas de D<sub>2</sub>O a la muestra).

#### 6.3.4 Identificación de las sustancias fenólicas individuales

Se realizó un primer escaneo completo de masas (Figura 14), del cual, los principales iones encontrados fueron expuestos a una fragmentación de segundo orden ( $MS^2$ ). La fragmentación de segundo orden llevó a la identificación de los metabolitos que se presentan en la Tabla 6.

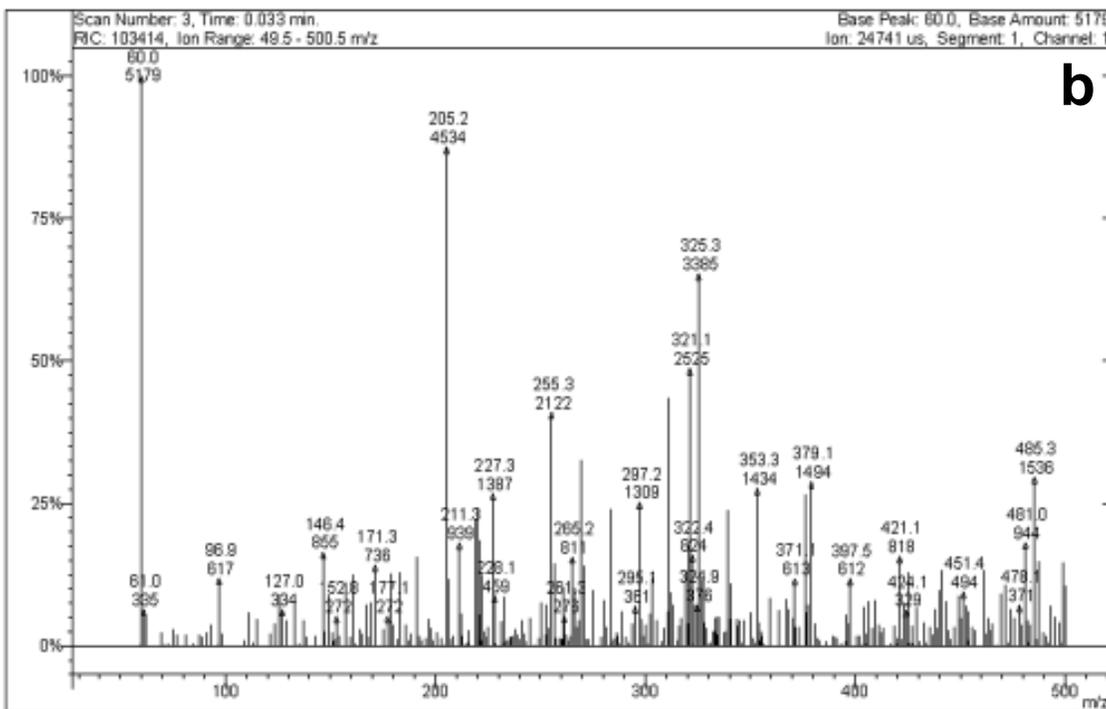
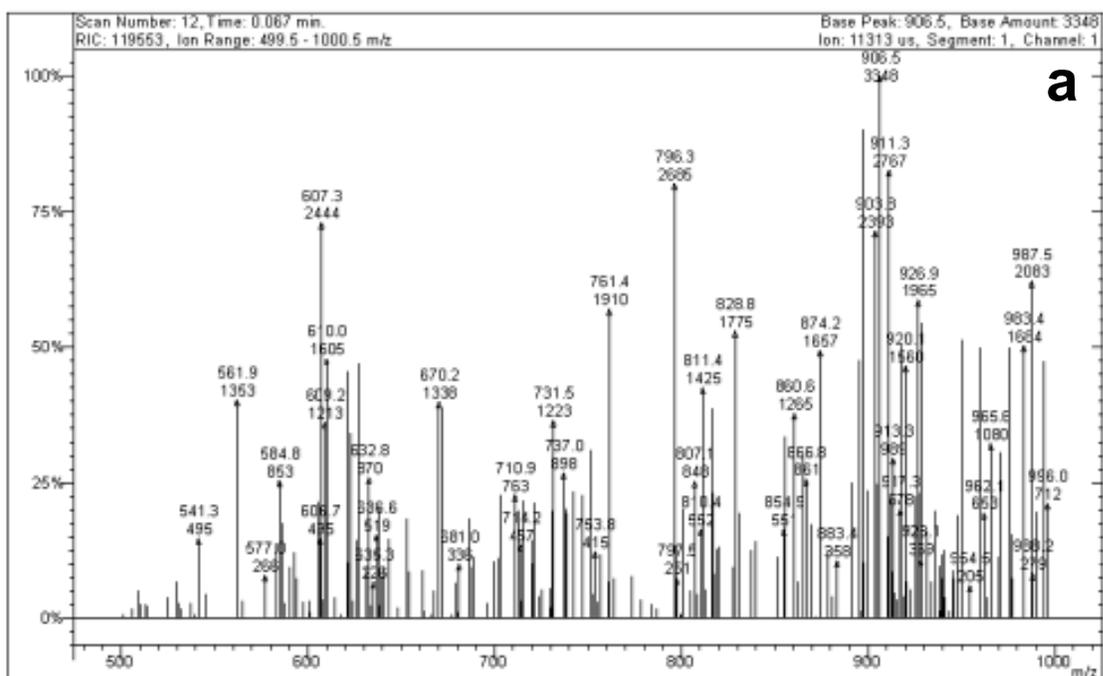
En total, se identificaron 26 constituyentes en el EE, confirmando la presencia de proantocianidinas oligoméricas (desde dímeros hasta pentámeros) (Tala *et al.*, 2013).

La Figura 15 muestra las principales estructuras fenólicas identificadas en el EE. La estereoquímica de los carbonos C2 y C3 de las catequinas monoméricas y oligoméricas no puede diferenciarse en experimentos de espectrometría de masas, así que para los propósitos de nomenclatura se denominaron como (epi) catequina.

Se identificaron dímeros de catequina esterificados por unidades de galoil a 729, 897 y 913 m/z. Los iones precursores a 577, 593 y 609 m/z correspondieron a dímeros de catequina (proantocianidinas) (Tala *et al.*, 2013; Kajdžanoska *et al.*, 2010; Dou *et al.* 2007).

Los experimentos de  $MS^2$  con los iones precursores a 481, 609 y 633 m/z dieron lugar a iones producto de 305 [M-H-179] -, 289 [M-H-152-179] - y 305 [M-H-179-219] m/z, lo que sugirió la presencia de dímeros de (epi) galocatequina (Gültekin-Özgüven *et al.*, 2015; Agustin-Salazar *et al.*, 2014a; Zhao *et al.*, 2014) y HHDP-hexóxido (Tala *et al.*, 2013; Mena *et al.*, 2012).

Los análisis MS/MS de antocianinas que contienen cianidina aglicona dan un ion molecular característico a 449 m/z, con un fragmento  $MS^2$  a 287 m/z (pérdida de restos hexosa) y se identificó como cianidina 3-O-glucósido/ miricetina-O-(O-galoil) -pentóxido (Zhao *et al.*, 2014; Saldanha *et al.*, 2013; Mena *et al.*, 2012; Kajdžanoska *et al.*, 2010; Kammerer *et al.*, 2004).



**Figura 14.** Exploración completa FIA-ESI-IT-MS/MS del EE desde a) 50 a 500 m/z y b) 500 a 1 000 m/z.

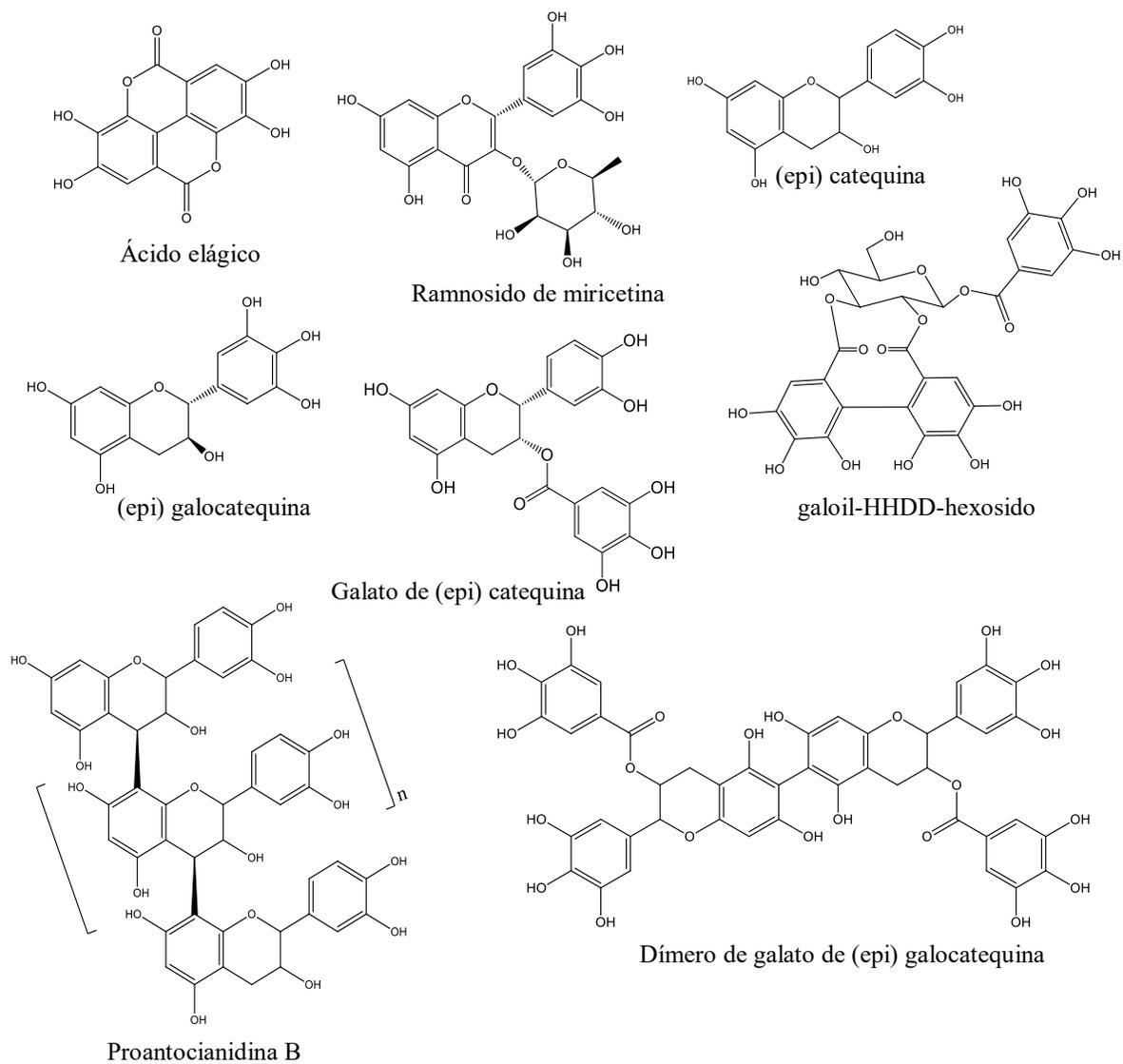
**Tabla 6.** Sustancias fenólicas identificadas en el EE.

Identificación tentativa		[M-H] <sup>-</sup> ( <i>m/z</i> )	Iones productos ESI-MS <sup>n</sup> ( <i>m/z</i> )
1)	(epi) galocatequina- <i>O</i> -galato-(epi) galocatequina- <i>O</i> -galato	913	607 (67), 703 (100), 727 (14), 787 (8)
2)	Proantocianidina B [(epi) galocatequina-(epi) galocatequina-(epi) catequina])	897	303 (6), 407 (18), 543 (4), 711 (100)
3)	(Epi) catequina-(epi) catequina- <i>O</i> -galato	729	577 (100)
4)	HHDP**.-galoil-glucosa	633	301 (100)
5)	Dímero de (epi)galocatequina	609	305 (100), 423 (53), 441 (67), 483 (4)
6)	(epi) catequina-(epi) galocatequina	593	289 (100), 305 (14), 467 (8), 473 (16)
7)	Dímero de (epi)-catequina	577	289 (38), 407 (3), 425 (44), 451 (45)
8)	HHDP-hexóxido	481	275 (92), 301 (100)
9)	Ácido metil-elágico-hexosa	477	300 (26), 315 (51)
10)	Miricetina 3- <i>O</i> -ramnosa	463	301 (30), 315 (80), 316 (100)
11)	cianidina 3- <i>O</i> -glucosido	449	301 (9), 315 (26), 316 (100), 317 (81)
12)	Miricetina –pentóxido *	449	316(100), 317(67), 269 (18), 287 (33)
13)	Floretin-hexósido	435	273 (100)
14)	Ácido elágico pentóxido	433	300 (33), 301 (100)
15)	Galoil- hexóxido	331	169 (39), 170 (19), 271 (16), 313 (25)
16)	Ácido metil-elágico	315	185 (100), 300 (22)
17)	(Epi)galocatequina	305	179 (65), 219 (34), 221 (83), 261 (30)

18)	Taxifolina	303	125 (2), 285 (83)
19)	Ácido elágico*	301	185 (62), 229 (14), 257 (40)
20)	(epi)catequina*	289	179 (36), 203 (63), 205 (33), 245 (100)
21)	<i>trans</i> -resveratrol*	227	185 (100)
22)	Ácido gálico*	169	125 (100)
23)	Ácido cumárico*	163	119 (100)
24)	Ácido protocatéquico	153	109 (59), 137 (8)
25)	Ácido ( <i>trans</i> )cinámico	147	119 (100)
26)	Aldehído protocatéquico	137	109 (100)

---

La abundancia relativa de los iones producto es presentada en paréntesis. \* Compuestos identificados por comparación con los estándares correspondientes. \*\*HHDP: Ácido hexahidroxidifénico.



**Figura 15.** Principales estructuras fenólicas presentes en el EE.

Los fragmentos de masa obtenidos a 289, 301 y 315 m/z caracterizaron agliconas como la (epi)-catequina, quercetina y ácidos fenólicos, respectivamente (Robbins *et al.*, 2014; Zhao *et al.*, 2014; Tala *et al.*, 2013; De la Rosa *et al.*, 2011; John y Shahidi, 2010; Dou *et al.* 2007).

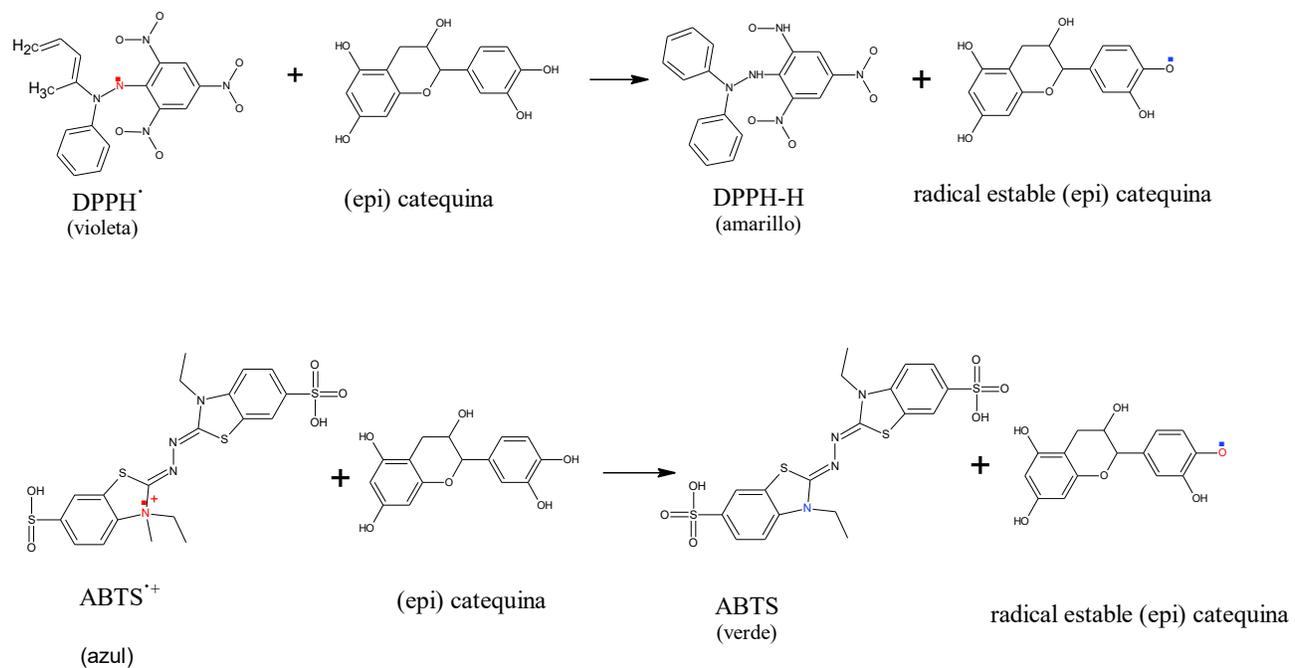
Las pérdidas neutras de 137, 146, 152, 163 y 169 unidades masa permitieron la identificación de ácidos fenólicos (Gültekin-Özgüven *et al.*, 2015; Robbins *et al.*, 2014; Zhao *et al.*, 2014; Mena *et al.*, 2012; De la Rosa *et al.*, 2011; John y Shahidi, 2010; Dou *et al.*, 2007; Kammerer *et al.*, 2004).

Además, se identificó el estilbeno trans-resveratrol a 227 m/z (Gülçin, 2010). La mayor parte de los compuestos identificados en el EN están presentes en materiales vegetales como cereales, frutos rojos, entre otros, y son ampliamente reconocidos por su capacidad antioxidante (Alvarez-Parrilla *et al.*, 2011; Brewer, 2011; Iyer *et al.*, 2016; Z. Zhang *et al.*, 2010).

### 6.3.5 Capacidad antioxidante de EE

La CA del extracto (EE) se evaluó por medio de dos ensayos estándar que determinan la capacidad de donar H<sup>•</sup> o electrones del antioxidante como inhibidor de los radicales DPPH<sup>•</sup> y ABTS<sup>•+</sup> estables. El EE presentó una significativa CA, sin embargo, los dos métodos dieron resultados diferentes, siendo el valor de ABTS ( $2\ 727.13 \pm 50.72$   $\mu\text{mol TE/g}$ ) el doble que el medido a través del DPPH ( $1\ 386.83 \pm 5.68$   $\mu\text{mol TE/g}$ ).

La diferencia entre las actividades medidas con ambos radicales puede atribuirse al hecho de que el DPPH puede mostrar una cinética más lenta cuando reacciona con los compuestos fenólicos debido a la posición del electrón desapareado en su estructura (Figura 16), mientras que para el ABTS, la apertura de su estructura hacen que los electrones y protones puedan llegar más fácilmente hacia sus sitios activos (Brand-Williams *et al.*, 1995).



**Figura 16.** Mecanismo de estabilización de los radicales ABTS<sup>•+</sup> y DPPH<sup>•</sup> con (epi) catequina.

El EE presentó una CA comparable con cáscaras de otras nueces pecanera en estudios similares (Prado *et al.*, 2009a, 2013, 2014) e incluso más alta que las semillas de uva roja (Agustin-Salazar *et al.*, 2014a) y que el fuerte antioxidante Picnogenol (Santos *et al.*, 2012; Dorman y Hiltunen, 2004), e inclusive que extractos de residuos de café, estos últimos utilizados como aditivos en polietileno (Panzella *et al.*, 2016).

Prado *et al.* (2014) reportaron valores menores para análisis de ABTS y DPPH, en extractos alcohólicos y acuosos de cáscara de nuez pecanera cultivada en Brasil. En un estudio anterior, Prado *et al.* (2013) describieron la relación entre las propiedades antioxidantes y la composición fenólica de la cáscara de nuez pecanera brasileña, lo cual confirma lo obtenido en el presente trabajo.

Las propiedades benéficas de extractos naturales debido a las sustancias fenólicas (incluyendo ácidos fenólicos y proantocianidinas) hacen posible su uso para aplicaciones de envasado de alimentos (Auras *et al.*, 2004).

Los fenoles naturales, como el resveratrol (Agustin-Salazar *et al.*, 2014b), catequina y epicatequina (Iñiguez-Franco *et al.*, 2012), se han utilizado como aditivos para polímeros, afectando significativamente su estabilidad térmica y foto-oxidativa, así como sus propiedades mecánicas a largo plazo, y mostrando un efecto inhibitor potente contra el envejecimiento del polímero (Ambrogio *et al.*, 2014; Agustin-Salazar *et al.*, 2014b; Ambrogio *et al.*, 2011; Cerruti *et al.*, 2009).

Al mostrar una capacidad antioxidante mayor o similar a los aditivos que han sido utilizados en materiales poliméricos, el EE tiene el potencial de ser usada como antioxidante en matrices poliméricas sintéticas y de origen biológico, como se confirmará a continuación con sus propiedades térmicas.

#### 6.3.6 Estabilidad termo-oxidativa de EE

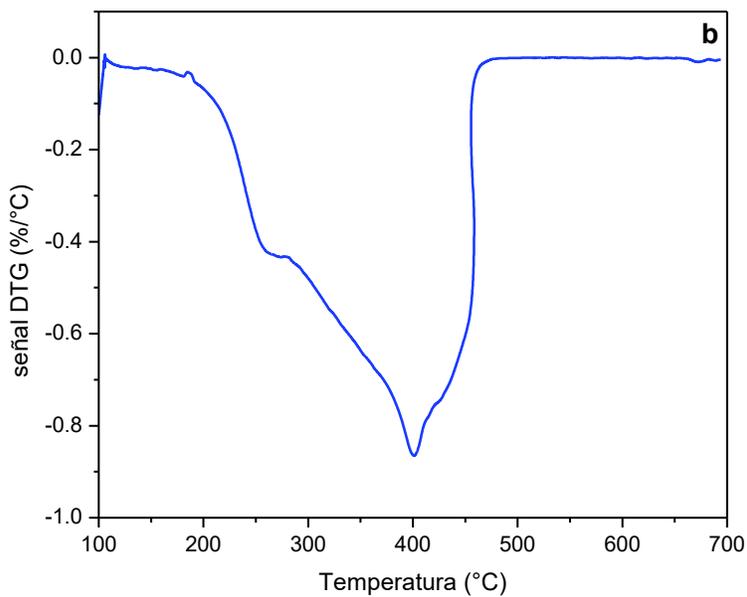
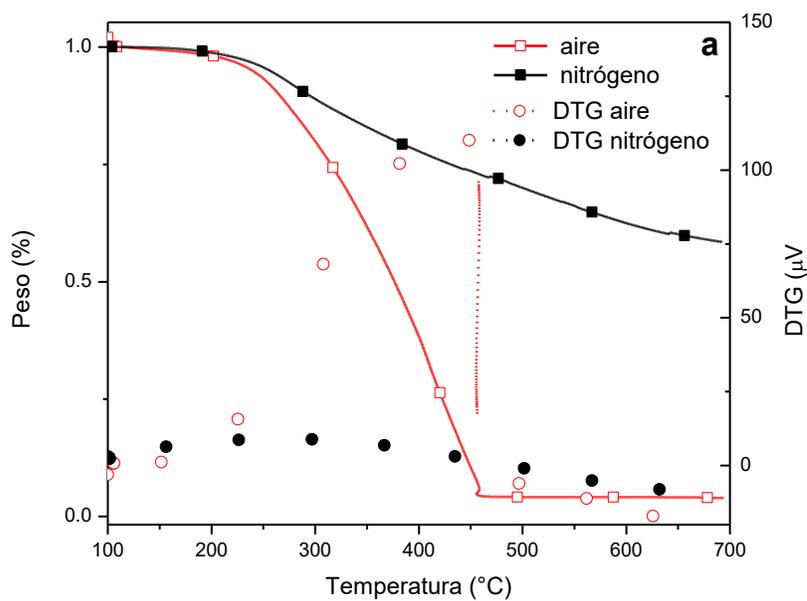
La termogravimetría se empleó para obtener información sobre la estabilidad del EE en condiciones similares a las adoptadas en el procesamiento de polímeros termoplásticos. Los termogramas para EE en atmósferas de nitrógeno y aire se muestran en la Figura 17. Bajo

nitrógeno, el EE mostró una tasa de degradación lenta, manteniendo casi el 60% del peso inicial, incluso a 700°C.

La temperatura de inicio de degradación ( $T_i$ ) de 229°C, mientras que la temperatura de la tasa máxima de descomposición ( $T_{max}$ ) fue de 336°C (Figura 17b). De acuerdo con la estabilidad observada, la señal térmica diferencial (DTA) de EE en nitrógeno no mostró ningún pico apreciable. La curva bajo aire mostró una  $T_i$  similar (235°C), pero en este caso una evidente pérdida de peso en un solo paso ( $T_{max}=401°C$ ), lo que finalmente llevó a la volatilización casi completa del EE.

A partir de la curva DTG, se pudieron observar dos procesos exotérmicos principales. Un primer pico a 265°C aproximadamente con respecto a una primera y ligera etapa de pérdida de peso que convolucionó con una exoterma más intensa y amplia con un máximo de 400°C aproximadamente, en relación con la oxidación y la volatilización completa de la muestra.

La notable estabilidad térmica del EE fue similar a la observada para compuestos predominantemente aromáticos, tales como ligninas insolubles en ácido (Angelini *et al.*, 2014) o el antioxidante resveratrol (Agustin-Salazar *et al.*, 2014b), este último también presente en el EE y significativamente mayor que el informado para antioxidantes sintéticos y naturales usados en formulaciones poliméricas (Santos *et al.*, 2012; Reda, 2011). Además, el EE se mantuvo estable a temperaturas similares a las de procesamiento de polímeros como el APL (~170°C) y el PE (~180°C), por lo que su utilización durante el procesamiento es posible.



**Figura 17.** Curvas a) termogravimétrica y b) diferencial térmica de EE, bajo atmósferas de aire y N<sub>2</sub>.

## 6.4 Caracterización de los compósitos

### 6.4.1 Estabilidad térmica de los compósitos

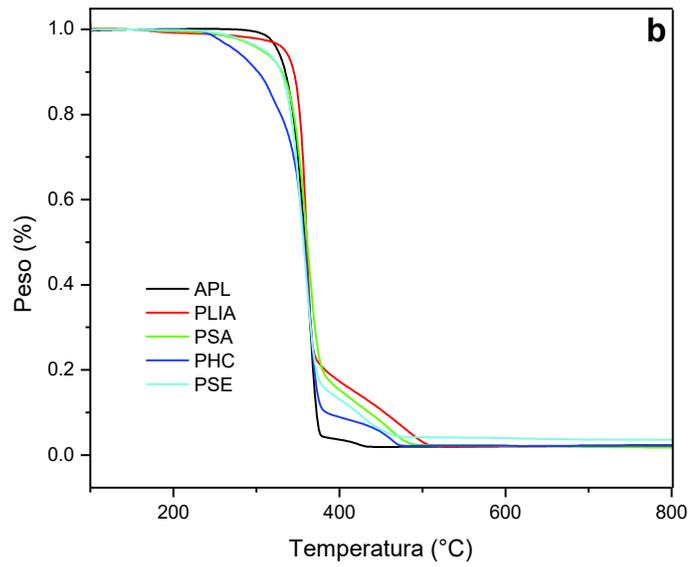
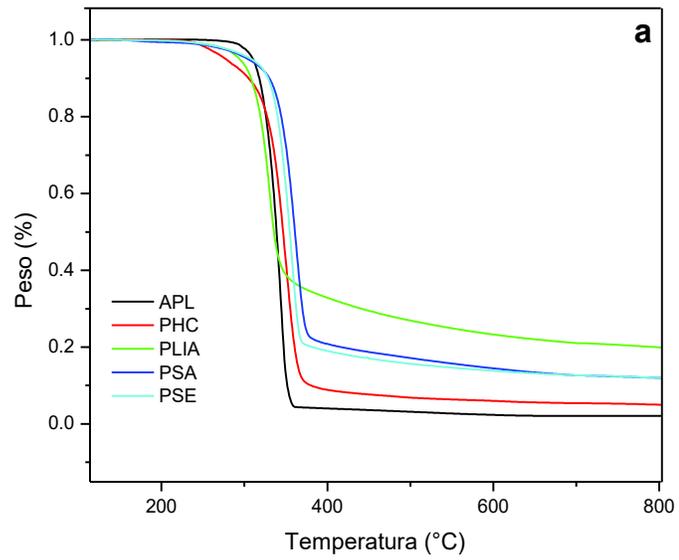
Los termogramas para los compósitos de APL en atmósferas de nitrógeno y aire se muestran en la Figura 18.

Las temperaturas de inicio de degradación ( $T_i$ ) y la máxima tasa de degradación térmica ( $T_{max}$ ) para los compósitos se enumeran en la Tabla 7. Los datos de la TG muestran que las fracciones lignocelulósicas (HC y LIA) son responsables de la anticipación de la  $T_i$  (bajo  $N_2$ ) en comparación con la matriz pura. Sin embargo, los materiales de relleno proveyeron de estabilidad térmica después de la  $T_i$  y aún por arriba del valor de  $T_{max}$  para el APL puro.

La  $T_{max}$  para la HC fue mayor que para el APL puro. Incluso cuando podría ser razonable pensar que la carga puede catalizar la descomposición del APL, la cáscara de nuez como carga (SA y SE) proporcionó estabilidad térmica al polímero.

En cuanto al comportamiento térmico en aire, PLIA y PSA mostraron una mayor  $T_i$ , mientras que PHC mostró el más alto valor de  $T_{max}$  (364 °C), ligeramente superior al APL. El EN (SA y SE) no afectó el comportamiento térmico del APL bajo la atmósfera de aire, contrariamente a lo reportado por otros estudios donde la cáscara de nuez y la celulosa comercial se usaron como cargas (Battezzore *et al.*, 2014a).

El análisis térmico de los compósitos preparados fue complementado mediante mediciones de calorimetría (CDB) (Figura 19), los datos se muestran en la Tabla 8. El APL semicristalino se caracteriza por un comportamiento térmico inusual debido a la ausencia de cristalización durante el enfriamiento y la presencia de cristalización en frío durante el calentamiento (Battezzore *et al.*, 2014c; Fukushima *et al.*, 2009).

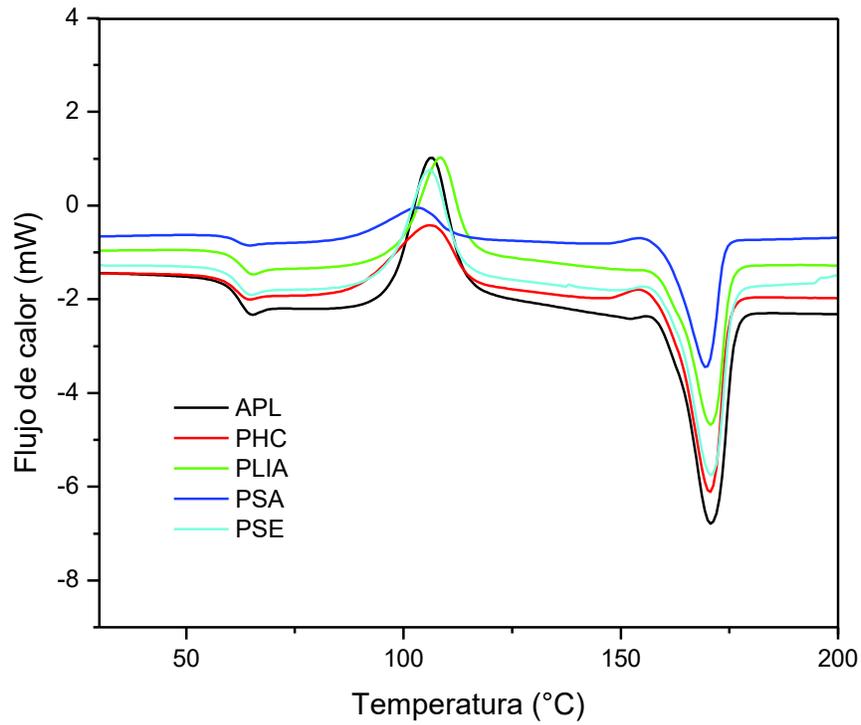


**Figura 18.** Termogramas de los compósitos de APL, en a) N<sub>2</sub> y b) aire.

**Tabla 7.** Datos relativos a la termogravimetría de los compósitos de APL.

	<b>N<sub>2</sub></b>			<b>Air</b>		
	<b>T<sub>i</sub></b> <b>°C</b>	<b>T<sub>max</sub></b> <b>°C</b>	<b>RC*</b> <b>% peso</b>	<b>T<sub>i</sub></b> <b>°C</b>	<b>T<sub>max</sub></b> <b>°C</b>	<b>RC*</b> <b>% peso</b>
APL	326.08±0.36 <sup>c</sup>	344.83±0.47 <sup>b</sup>	4.86±0.03 <sup>d</sup>	339.40±0.30 <sup>c</sup>	363.50±0.37 <sup>c</sup>	0.00±0.00 <sup>a</sup>
PHC	323.54±0.70 <sup>b</sup>	350.66±0.67 <sup>c</sup>	0.02±0.00 <sup>a</sup>	333.79±0.76 <sup>a</sup>	364.66±0.60 <sup>d</sup>	0.00±0.00 <sup>a</sup>
PLIA	313.60±0.68 <sup>a</sup>	330.83±0.56 <sup>a</sup>	0.17±0.00 <sup>c</sup>	347.15±0.54 <sup>c</sup>	360.00±0.61 <sup>b</sup>	0.00±0.00 <sup>a</sup>
PSA	341.63±0.77 <sup>c</sup>	362.33±0.68 <sup>c</sup>	0.09±0.00 <sup>b</sup>	341.07±0.70 <sup>d</sup>	362.33±0.87 <sup>c</sup>	0.00±0.00 <sup>a</sup>
PSE	337.89±0.18 <sup>d</sup>	358.83±0.24 <sup>d</sup>	0.09±0.00 <sup>b</sup>	335.46±0.15 <sup>b</sup>	357.66±0.20 <sup>a</sup>	0.01±0.00 <sup>b</sup>

Promedio de tres determinaciones ± desviación estándar. RC: rendimiento de carga. \*Medido a 800 °C. <sup>a</sup>Letras diferentes indican diferencias significativas.



**Figura 19.** Curva de flujo calórico de los compósitos de APL.

Battegazzore *et al.* (2014a) reportaron que el uso de algunos rellenos naturales como la cáscara de avellana y residuos del cacao pueden actuar como plastificantes en el APL.

Estos resultados están relacionados con la estabilidad térmica de las cargas, debido a la presencia de restos aromáticos condensados en sus estructuras (Vegh *et al.*, 2014).

**Tabla 8.** Datos calorimétricos relativos a los compósitos de APL.

<b>I Calentamiento</b>				
	<b>T<sub>g</sub></b> °C	<b>ΔH<sub>m1</sub></b> J/g	<b>ΔH<sub>m2</sub></b> J/g	<b>T<sub>m</sub></b> °C
APL	60.87±0.97 <sup>b</sup>	30.19±0.32 <sup>d</sup>	2.91±0.11 <sup>c</sup>	172.05±0.91 <sup>b</sup>
PHC	58.34±0.93 <sup>a</sup>	18.83±0.50 <sup>b</sup>	5.40±0.13 <sup>e</sup>	170.94±0.61 <sup>ab</sup>
PLIA	60.55±0.85 <sup>b</sup>	21.45±0.21 <sup>c</sup>	1.62±0.06 <sup>a</sup>	171.11±0.50 <sup>b</sup>
PSA	59.23±0.90 <sup>ab</sup>	15.56±0.98 <sup>a</sup>	2.34±0.10 <sup>b</sup>	170.07±0.92 <sup>a</sup>
PSE	60.22±0.76 <sup>b</sup>	19.20±0.20 <sup>b</sup>	3.67±0.13 <sup>d</sup>	170.97±0.57 <sup>a</sup>
<b>Enfriamiento</b>				
	<b>T<sub>c1</sub></b> °C	<b>T<sub>c2</sub></b> °C	<b>ΔH<sub>c</sub></b> J/g	
APL	94.27±0.42 <sup>a</sup>	-	2.10±0.07 <sup>a</sup>	
PHC	94.09±0.35 <sup>a</sup>	60.75±0.45 <sup>a</sup>	14.99±0.25 <sup>c</sup>	
PLIA	94.35±0.35 <sup>a</sup>	61.82±0.32 <sup>b</sup>	10.09±0.91 <sup>b</sup>	
PSA	102.11±0.74 <sup>b</sup>	62.20±0.24 <sup>b</sup>	14.41±0.33 <sup>c</sup>	
PSE	93.65±0.51 <sup>a</sup>	61.28±0.75 <sup>ab</sup>	10.65±0.34 <sup>b</sup>	
<b>II Calentamiento</b>				
	<b>T<sub>g</sub></b> °C	<b>ΔH<sub>m1</sub></b> J/g	<b>ΔH<sub>m2</sub></b> J/g	<b>T<sub>m</sub></b> °C
APL	61.15±0.55 <sup>c</sup>	36.51±0.14 <sup>d</sup>	-	170.47±0.24 <sup>bc</sup>
PHC	60.22±0.28 <sup>b</sup>	19.92±0.20 <sup>b</sup>	0.74±0.03 <sup>a</sup>	170.67±0.14 <sup>c</sup>
PLIA	62.07±0.37 <sup>c</sup>	23.04±0.21 <sup>c</sup>	-	167.38±0.24 <sup>a</sup>
PSA	60.57±0.24 <sup>bc</sup>	15.92±0.20 <sup>a</sup>	2.35±0.10 <sup>a</sup>	169.73±0.31 <sup>b</sup>
PSE	58.49±0.50 <sup>a</sup>	22.71±0.35 <sup>c</sup>	2.37±0.09 <sup>b</sup>	171.01±0.36 <sup>c</sup>

Promedio de tres determinaciones ± desviación estándar. <sup>a</sup>Letras diferentes indican diferencias significativas.

#### 6.4.2 Propiedades mecánicas de los compósitos

Los datos confirman que la adición de los rellenos naturales inducen a la cristalización del APL durante el ciclo de enfriamiento sin afectar significativamente su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) ni la temperatura de fusión ( $T_m$ ), excepto para PSE, comportamiento similar al reportado para el uso de lignina en compósitos de APL (Chung *et al.*, 2013).

Los datos para las pruebas de flexión y de impacto se muestran en la Tabla 9. La adición de cargas mostró un efecto de plastificante en el APL, PLIA mantuvo el 8% de su capacidad de deformación respecto a APL puro.

La tendencia al cambio de estrés aumentó con la reducción de la concentración de polisacáridos en los rellenos. La resiliencia fue ligeramente afectada por la adición de los rellenos, aunque no hubo diferencias entre APL y PSE.

Para comprender el comportamiento de los materiales o diseñar un nuevo material, es fundamental conocer la influencia de la estructura interna de estos sobre sus propiedades. En este aspecto, los análisis reológicos pueden ayudar a explotar la estructura interna de materiales con sistemas complejos de una manera sistemática.

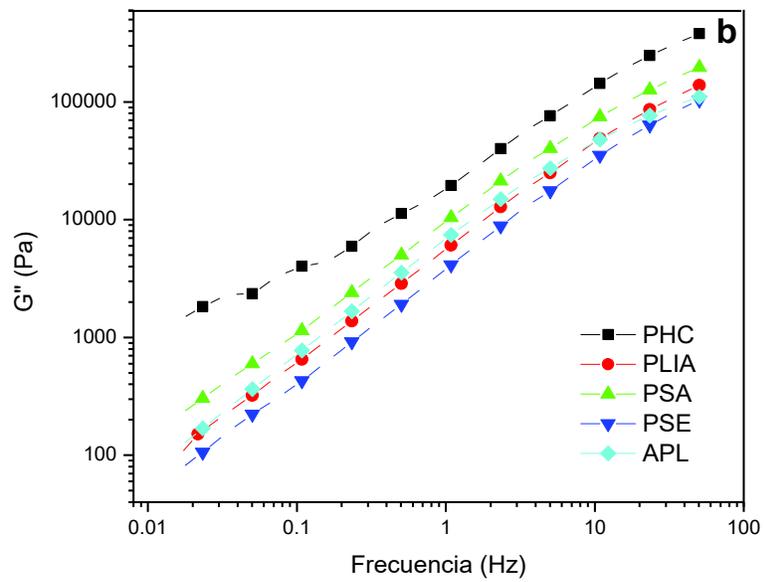
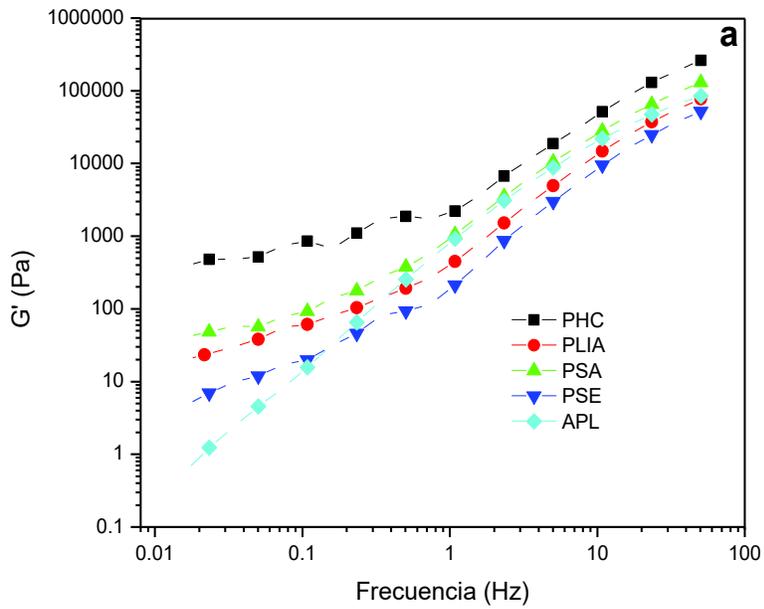
El análisis reológico obtenido a partir de una prueba de cizallamiento simple y ensayo de cizallamiento oscilatorio pueden proporcionar información valiosa sobre la compatibilidad del material de relleno con la matriz polimérica (Lee *et al.*, 2015).

La Figura 20 presenta las viscosidades de corte de los compósitos. Se observó que PHC tiene la viscosidad de corte más alta, lo que significa que la adición de SE y LIA dio como resultado una disminución de la viscosidad de cizallamiento y un comportamiento de adelgazamiento de corte más notable.

**Tabla 9.** Propiedades de flexión e impacto de los compósitos de APL.

	Flexión			Impacto		
	Estrés Mpa	Tensión %	Modulo Mpa	Fuerza N	Energía J	Resilencia kJ/m <sup>2</sup>
APL	44.65±2.55 <sup>a</sup>	11.77±0.64 <sup>a</sup>	4063.33±84.46 <sup>a</sup>	117.55±3.34 <sup>c</sup>	0.03±0.00 <sup>a</sup>	1.58±0.25 <sup>c</sup>
PHC	49.69±3.75 <sup>b</sup>	12.43±0.93 <sup>a</sup>	5010.00±40.34 <sup>c</sup>	87.87±2.06 <sup>a</sup>	0.02±0.00 <sup>a</sup>	1.08±0.04 <sup>b</sup>
PLIA	70.23±2.11 <sup>c</sup>	19.27±0.32 <sup>b</sup>	4021.67±57.45 <sup>a</sup>	84.42±3.13 <sup>a</sup>	0.02±0.00 <sup>a</sup>	0.79±0.05 <sup>a</sup>
PSA	51.85±4.48 <sup>b</sup>	12.43±3.23 <sup>a</sup>	4520.33±75.59 <sup>b</sup>	104.39±4.88 <sup>b</sup>	0.02±0.00 <sup>a</sup>	1.32±0.13 <sup>c</sup>
PSE	44.65±3.65 <sup>a</sup>	12.57±0.32 <sup>a</sup>	4042.33±86.60 <sup>a</sup>	105.89±2.88 <sup>b</sup>	0.03±0.00 <sup>a</sup>	1.53±0.09 <sup>c</sup>

Promedio de tres determinaciones ± desviación estándar. <sup>a</sup>Letras diferentes indican diferencias significativas.



**Figura 20.** Módulos de (a) almacenamiento y (b) pérdida de los compósitos de APL.

En comparación con APL, la adición del EN (lavado con agua) produce una viscosidad de cizallamiento nula más alta y un comportamiento de adelgazamiento por cizallamiento más notable. El mayor módulo de almacenamiento implica las interacciones más fuertes entre las partículas o entre las partículas y la matriz polimérica. Esto puede indicar que la fibra actúa como un compatibilizador en los compuestos de APL reforzados con EN.

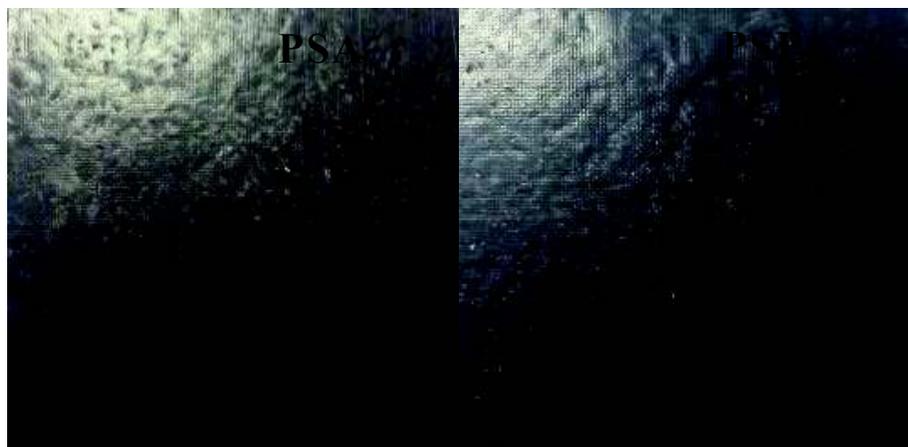
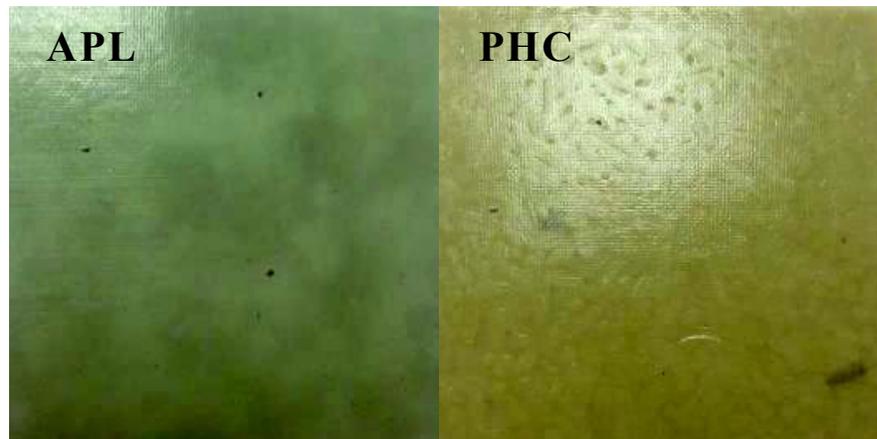
Se observó que el módulo de pérdida (Figura 20b) es menos sensible a la estructura interna de los materiales que el módulo de almacenamiento. Se encontró que los módulos de pérdida de los compósitos aumentaban linealmente al aumentar la frecuencia angular, siendo además más bajos que los módulos de almacenamiento, con un tiempo de relajación corto y un módulo dependiente de la frecuencia, características típicas del comportamiento reológico de líquidos.

En particular, la definición estructural de la lignina nunca ha sido tan clara como la de celulosa o las de proteínas, dada la complejidad que afecta su aislamiento y caracterización estructural.

Esto debido a la naturaleza de sus múltiples unidades estructurales, las cuales no suelen repetirse de forma regular, dado que la composición y estructura de la lignina varían dependiendo de su origen y el método de extracción o aislamiento utilizado (Sifontes y Domine 2013).

El aislamiento de las fibras y la molienda (250 micrón) pudo lograr la abundancia de unidades estructurales de bajo peso molecular por lo que durante la extrusión se obtuvo buena dispersión de los rellenos en la matriz, tal como se observa en la Figura 21. Los compósitos resultaron en un color uniforme.

Durante la extrusión, debido a la alta temperatura y velocidad de transporte, tanto las fibras de relleno como el polímero pueden resultar fragmentados, dando lugar a un mayor número total de grupos funcionales que pueden interactuar.



**Figura 21.** Fotografía de los compósitos de APL.

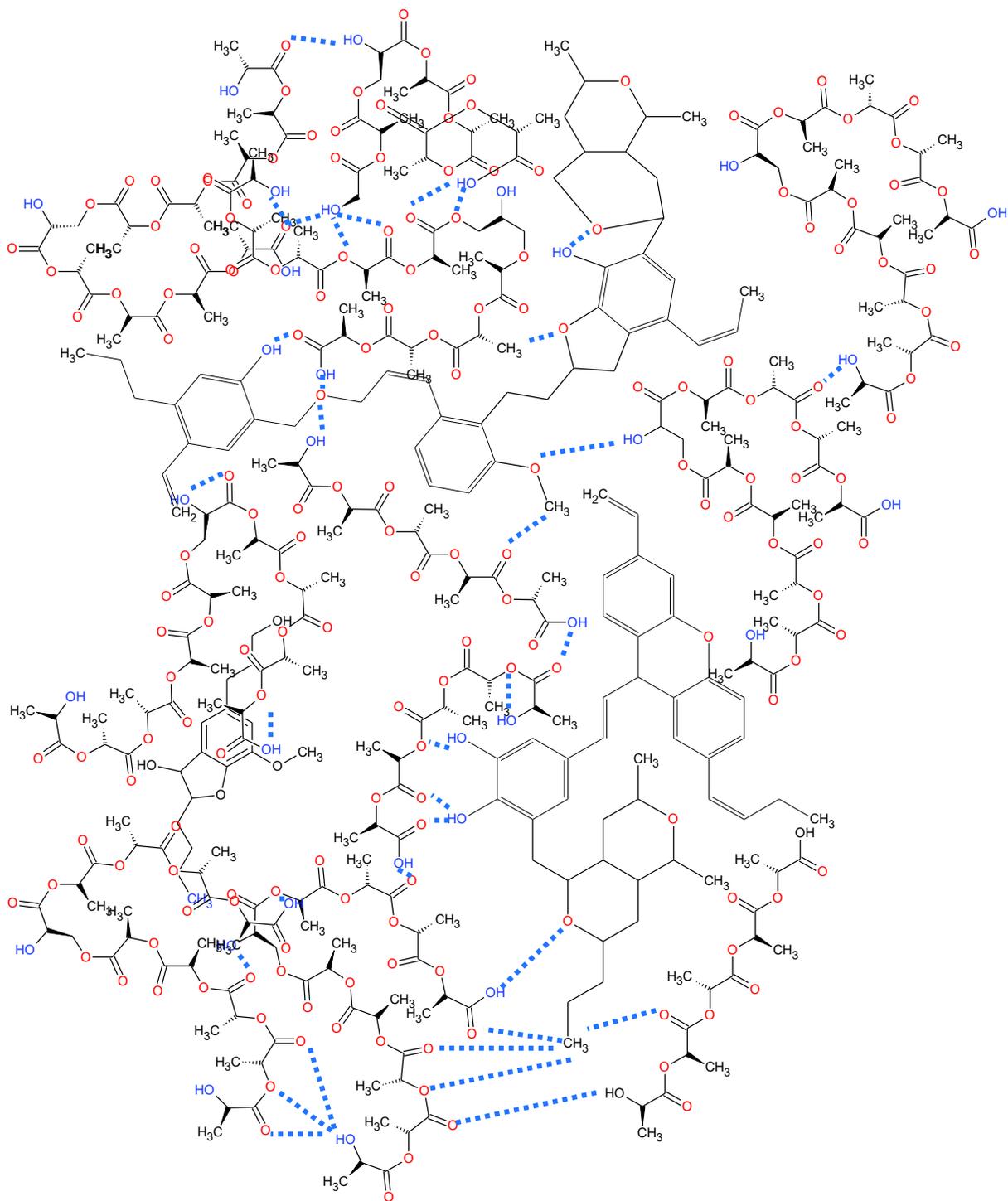
En este sentido, las cargas lignínicas juegan un papel en el incremento de tales interacciones en los sistemas compuestos. Lee *et al.* (2015) mostraron el efecto compatibilizador de la lignina (sulfonada) cuando se utiliza en materiales multifásicos compuestos para obtener ecocompósitos de APL.

La Figura 22 muestra las posibles interacciones entre los rellenos, en este ejemplo la lignina fragmentada y las cadenas del APL. La incorporación de las fibras hace que los espacios entre las cadenas del polímero sean más grandes, permitiendo mayor movilidad y elasticidad a la estructura, como es evidente en el APL.

La unión de los grupos carbonilo a los restos aromáticos da lugar a polímeros racémicos altamente variables con diferentes características fisicoquímicas (Mottiar *et al.*, 2016). Tales estructuras (debido a la presencia de grupos hidroxilo) son capaces de formar fuertes puentes de hidrógeno con el oxígeno del éster de las cadenas de APL (Iñiguez-Franco *et al.*, 2012).

De la misma manera que en la naturaleza, la biosíntesis de monolignoles (alcohol *p*-coumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico) es altamente plástica, permitiendo la formación de monolignoles sustitutivos cuando uno o más de los genes se interrumpe (Mottiar *et al.*, 2016), durante la elaboración de los compósitos, la estructura molecular del material lignocelulósico sufre reordenamientos debido a la alta temperatura, permitiendo la formación de nuevos enlaces de hidrógeno entre moléculas y así mismo la apertura de la estructura molecular de material compuesto.

Los fragmentos de las fibras, por la formación de estructuras de bajo peso molecular especialmente anillos fenólicos, son capaces de retardar la reacción en cadena de oxidación térmica del APL a través de un mecanismo de estabilización de radicales peroxilo (Agustin-Salazar *et al.*, 2014b) e inclusive la formación de cromóforos como sugieren las curvas QL.



**Figura 22.** Representación de la interacción entre los fragmentos de LIA y el APL.

De esta manera se reduce el efecto global sobre la matriz polimérica puesto que el material lignocelulósico tiene grupos hidroxilo polares y grupos no polares tales como anillos de hidrocarburo y benceno, siendo capaz de mejorar la compatibilidad entre polímeros y EN (Lee *et al.*, 2015).

#### 6.4.3 Morfología de los compósitos

La Figura 23 muestra las imágenes al microscopio electrónico para los compósitos de APL. Las imágenes fueron obtenidas de los compósitos fragmentados después del ensayo de impacto, tomadas sobre la superficie fracturada de las placas de cada formulación.

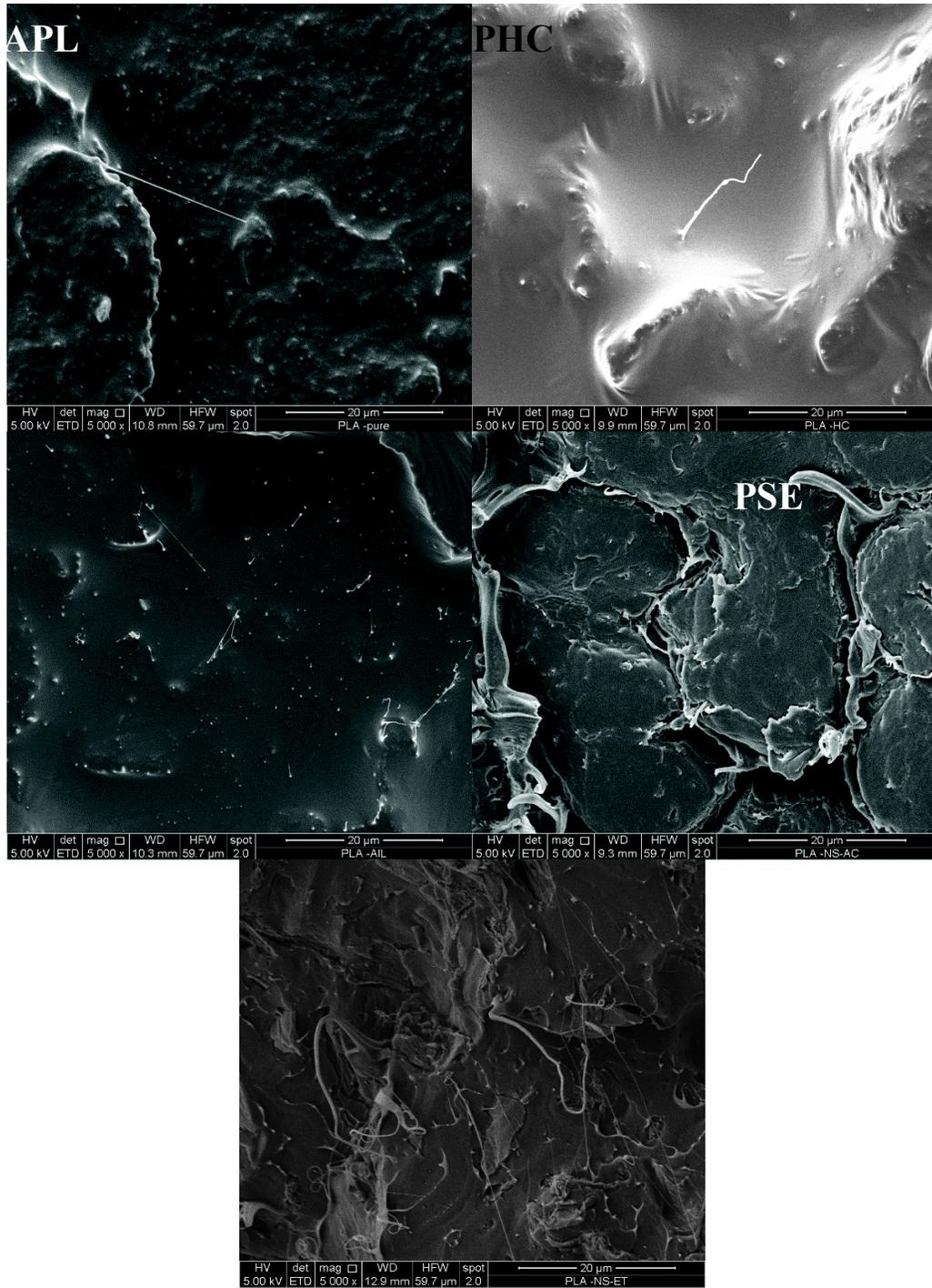
Aunque los microgramas mostraron la presencia de macro agregados tanto en PSA como en PSE, la adhesión de los rellenos al material polimérico resultó en la mejora de las propiedades mecánicas, las cuales han demostrado la fuerte dependencia de las morfologías observadas.

En estudios similares, los mejores resultados se han obtenido cuando la adhesión de la matriz y el relleno es buena (Battezzore *et al.*, 2014).

### 6.5 Caracterización de las películas poliméricas

#### 6.5.1 Efecto del EE sobre el color de las películas

La cáscara de nuez es una fuente natural de pigmentos, típicamente en el rango de amarillo a rojo (Oro *et al.*, 2008), debido a la presencia de polímeros de catequina en altas concentraciones. Dado que el color del producto puede ser importante en algunas aplicaciones como indicadores del tiempo de envejecimiento del polímero (Masek, 2015), se determinó la diferencia de color total de las películas puras y aditivadas (Tabla 10).



**Figura 23.** Microgramas de los compósitos de APL.

**Tabla 10.** Parámetros de color de las películas de APL y PE.

		<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>	<b>ΔE*</b>
P0		93.90±0.03 <sup>g</sup>	-0.59±0.01 <sup>d</sup>	3.75±0.01 <sup>a</sup>	
PIOX		93.79±0.02 <sup>f</sup>	-0.60±0.01 <sup>d</sup>	3.79±0.01 <sup>b</sup>	0.02±0.01 <sup>a</sup>
P1EE		85.96±0.11 <sup>d</sup>	3.98±0.05 <sup>e</sup>	11.02±0.03 <sup>d</sup>	11.59±0.07 <sup>d</sup>
P2EE		81.00±0.84 <sup>c</sup>	6.72±0.49 <sup>f</sup>	13.61±0.62 <sup>e</sup>	17.70±1.16 <sup>c</sup>
P3EE		79.48±0.30 <sup>b</sup>	7.57±0.11 <sup>g</sup>	14.48±0.35 <sup>e,f</sup>	19.64±0.44 <sup>f</sup>
PE0		93.82±0.18 <sup>f,g</sup>	-6.74±0.01 <sup>a</sup>	8.37±0.06 <sup>c</sup>	
PEIOX		93.12±0.94 <sup>f,g</sup>	-6.68±0.06 <sup>a</sup>	8.30±0.02 <sup>c</sup>	1.52±0.08 <sup>b</sup>
PE1EE		87.22±0.25 <sup>c</sup>	-2.57±0.23 <sup>b</sup>	15.92±0.03 <sup>g</sup>	10.22±0.18 <sup>c</sup>
PE2EE		85.49±0.77 <sup>d</sup>	-1.69±0.19 <sup>c</sup>	14.76±0.15 <sup>c</sup>	10.74±0.66 <sup>c</sup>
PE3EE		70.81±0.78 <sup>a</sup>	8.66±0.53 <sup>h</sup>	28.38±0.35 <sup>h</sup>	33.28±0.95 <sup>g</sup>

Promedio de tres determinaciones ± desviación estándar. <sup>a</sup>Letras diferentes indican diferencias significativas.

Tanto las películas puras de APL como las de PE resultaron transparentes y translúcidas mientras que las muestras aditivadas con EE mostraban una coloración de amarillo hasta rojo. La luminosidad disminuyó con la concentración del EE, desde 94 (películas puras), hasta 79 y 71 para P3EE y PE3EE, respectivamente. Sin embargo, el impacto de la adición de EE en la luminosidad de PE fue menor que el reportado por otros antioxidantes naturales, tales como la dihidromiricetina y la quercetina, similares a los compuestos identificados en EE (Kirschweg *et al.*, 2016).

El valor  $a^*$  cambió de valores ligeramente negativos a positivos (color rojo). El valor  $b^*$  intensificó su tendencia hacia la dirección amarilla. Las diferencias totales de color ( $\Delta E$ ) para la mayor concentración de EE (3% en peso) fueron 19.64 y 33.28 para las películas APL y PE, respectivamente.

Las diferencias de color fueron menores que las reportadas para películas de LDPE aditivadas con 2.90 % en peso de extracto de cempasúchil (*Tagetes erecta*) (Colín-Chávez *et al.*, 2012) y similares a las reportadas para películas de APL aditivadas con 1-4% en peso de  $\alpha$ -tocoferol y resveratrol (Hwang *et al.*, 2012).

#### 6.5.2 Estabilidad térmica de las películas aditivadas

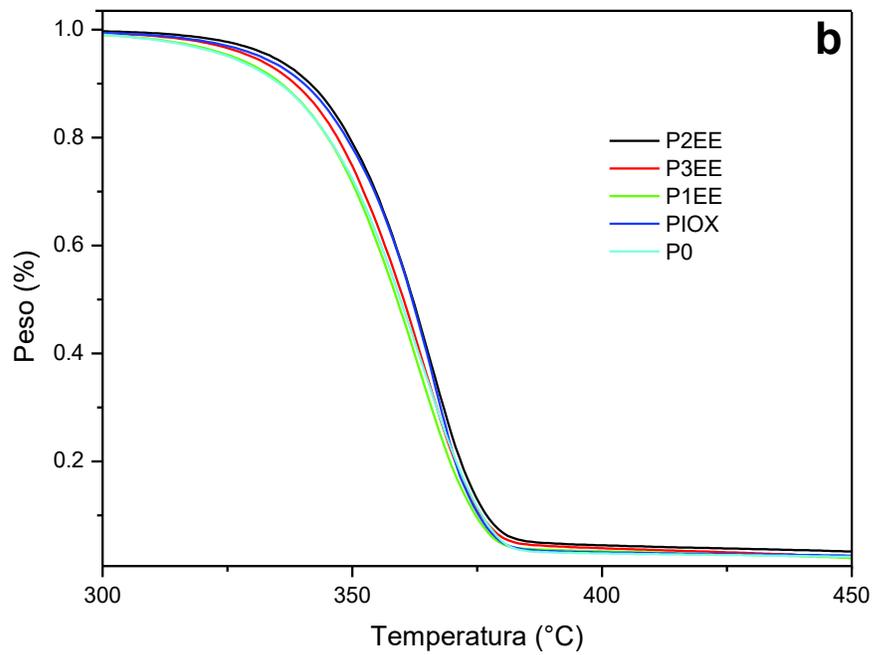
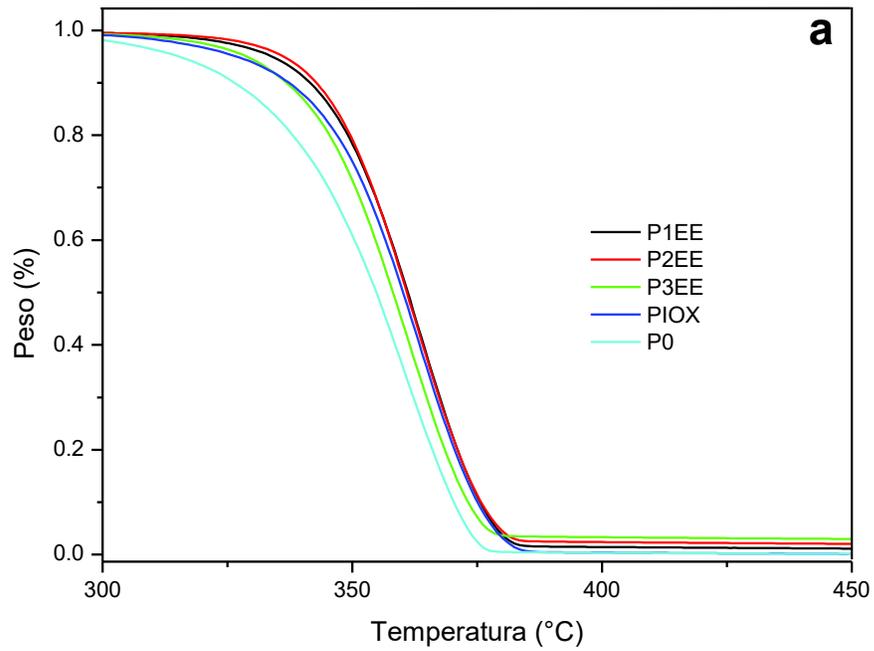
Los termogramas en atmósferas de nitrógeno y aire proporcionaron una visión de la influencia del EE en el polímero. Los valores calculados de los parámetros térmicos para todas las películas se muestran en la Tabla 11. Las señales termogravimétricas de todas las muestras se muestran en la Figura 24.

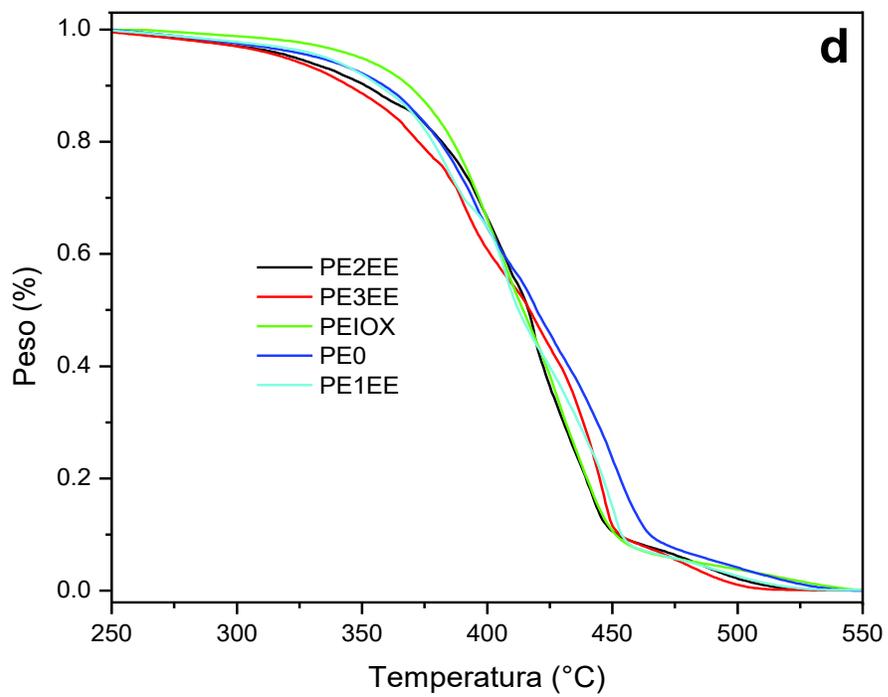
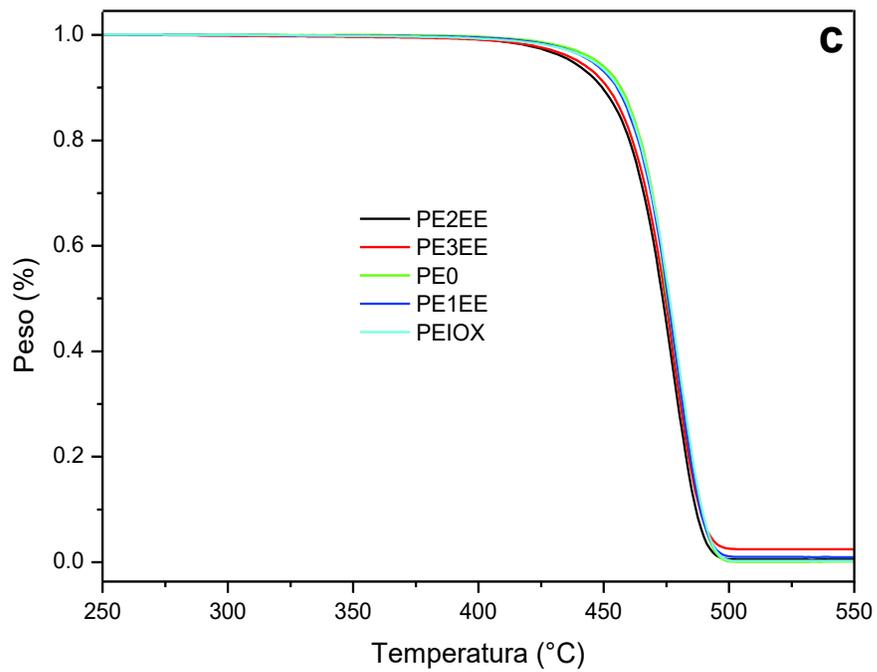
Como comportamiento general, ya sea en nitrógeno o bajo aire, todas las muestras se descomponen completamente al final de la medición, sin dejar residuos. En cuanto al comportamiento térmico bajo nitrógeno, las películas de APL y PE se degradaron en una sola etapa.

**Tabla 11.** Parámetros térmicos calculados a partir de los termogramas de las películas.

	Nitrógeno		Aire		
	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	TIO (°C)
P0	337.6±0.2 <sup>a</sup>	360.0±0.1 <sup>a</sup>	341.5±0.3 <sup>a</sup>	364.3±0.2 <sup>b</sup>	
PIOX	342.3±0.2 <sup>c</sup>	363.3±0.3 <sup>c</sup>	343.4±0.2 <sup>c</sup>	367.2±0.2 <sup>e</sup>	
P1EE	343.5±0.4 <sup>d</sup>	363.0±0.1 <sup>c</sup>	340.9±0.3 <sup>a</sup>	363.8±0.1 <sup>a</sup>	
P2EE	344.2±0.3 <sup>d</sup>	363.1±0.1 <sup>c</sup>	346.3±0.2 <sup>d</sup>	365.0±0.2 <sup>c</sup>	
P3EE	339.9±0.2 <sup>b</sup>	361.4±0.1 <sup>b</sup>	342.2±0.1 <sup>b</sup>	366.0±0.2 <sup>d</sup>	
PE0	459.6±0.3 <sup>c</sup>	478.2±0.2 <sup>a</sup>	361.3±0.2 <sup>b</sup>	396.2±0.2 <sup>c</sup>	200.0±0.4 <sup>a</sup>
PEIOX	459.7±0.3 <sup>c</sup>	480.0±0.1 <sup>c</sup>	369.5±0.2 <sup>d</sup>	405.7±0.2 <sup>d</sup>	
PE1EE	459.8±0.2 <sup>c</sup>	479.9±0.3 <sup>b</sup>	356.5±0.2 <sup>a</sup>	383.1±0.1 <sup>a</sup>	203.0±0.7 <sup>b</sup>
PE2EE	457.6±0.2 <sup>a</sup>	480.3±0.3 <sup>b</sup>	365.1±0.1 <sup>c</sup>	408.4±0.1 <sup>e</sup>	207.0±0.1 <sup>c</sup>
PE3EE	458.6±0.1 <sup>b</sup>	478.1±0.3 <sup>a</sup>	356.4±0.2 <sup>a</sup>	390.7±0.1 <sup>b</sup>	212.1±0.2 <sup>d</sup>

<sup>a</sup>Letras diferentes indican diferencias significativas. Promedio de tres determinaciones ± desviación estándar. TIO: Temperatura de inicio de la oxidación.





**Figura 24.** Termogramas de las películas de APL y PE aditivadas, en N<sub>2</sub> (a y c) y aire (b y d).

P0 mostró una  $T_i$  de 337°C, mientras que la  $T_{max}$  fue de 360°C. Todas las películas aditivadas fueron más estables que el APL puro, mostrando P2EE los valores más altos de  $T_i$  y  $T_{max}$ .

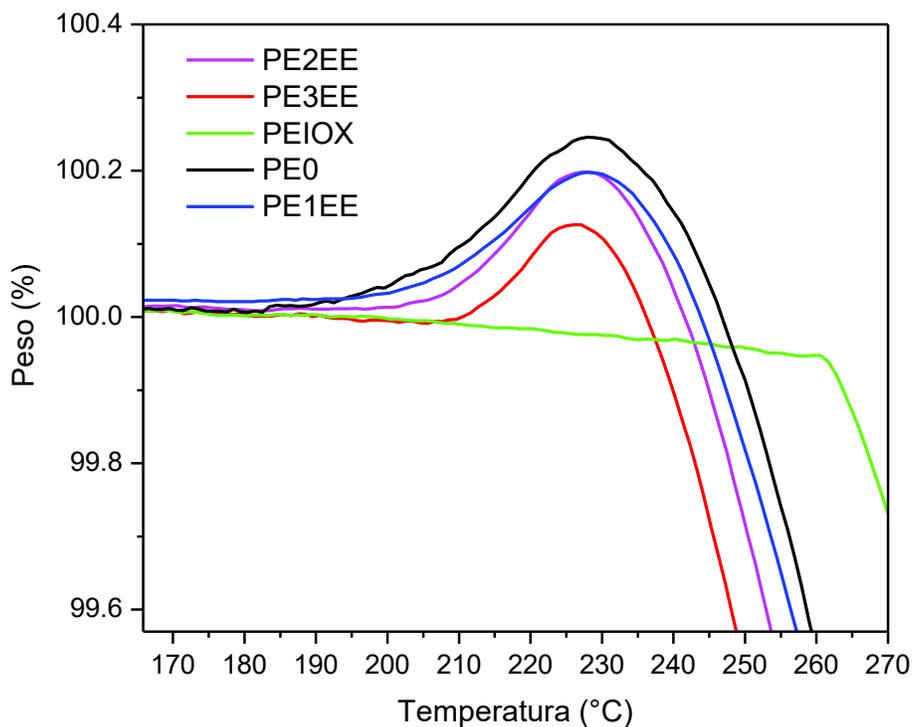
Esto indicó que el EE, a diferencia de otros compuestos fenólicos tales como hidroxitolueno butilado (BHT) y el resveratrol, no favoreció las reacciones de transesterificación inducidas térmicamente, las cuales aceleran la degradación del APL (Agustin-Salazar *et al.*, 2014b; Ortiz-Vazquez *et al.*, 2011).

En cuanto a las películas de PE en nitrógeno, dado que el inicio de la degradación térmica del PE fue notablemente mayor que el de APL y EE, el aditivo no modificó significativamente ni  $T_i$  ni  $T_{max}$  (Figura 24 c, d). Los termogramas en aire mostraron una segunda etapa de descomposición a mayor temperatura debido a la combustión del polímero.

También en condiciones oxidantes, las películas de APL aditivadas presentaron mejores resultados que el control, debido a la capacidad de eliminación de radicales peróxido de las SF contenidas en EE. Particularmente, la  $T_i$  de P2EE fue aproximadamente 5 °C más alto que el de P0.

Con respecto al PE, bajo aire, las temperaturas de degradación fueron significativamente anticipadas en comparación con la atmósfera inerte y las curvas presentaron varias etapas consecutivas de pérdida de peso. En la Tabla 11, el valor del primer pico de la curva derivada de TG se indica como  $T_{max}$ , junto con la Temperatura de Inicio de Oxidación (TIO).

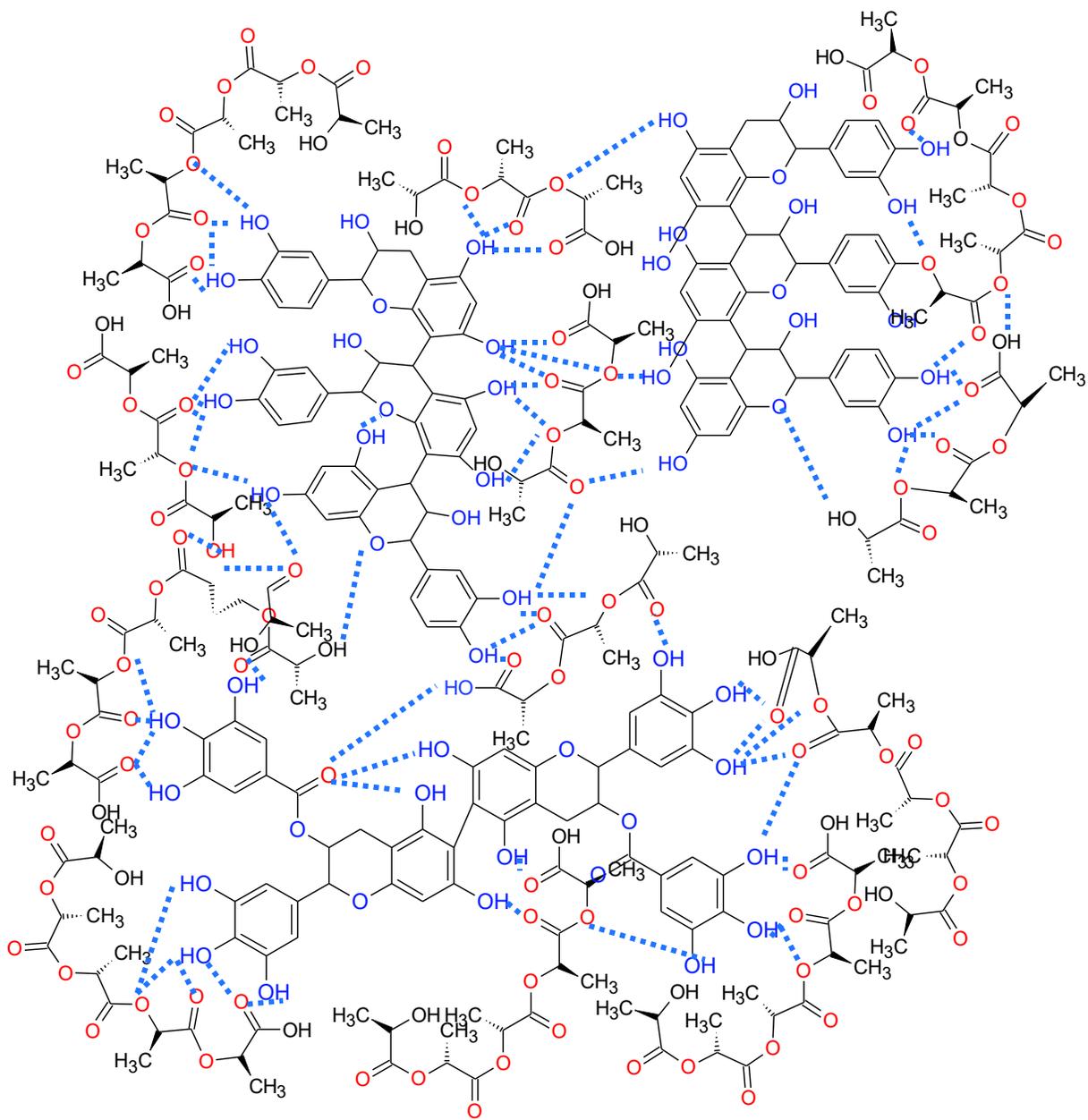
En el caso de las muestras de PE aditivadas, Irganox y EE al 2% mostraron mayor estabilidad oxidativa en presencia de aire, seguida por la formulación al 3% en peso de EE. Una visión detallada de la etapa temprana de pérdida de peso entre 180 y 260°C (Figura 25), proporcionó una visión más clara del efecto del EE.



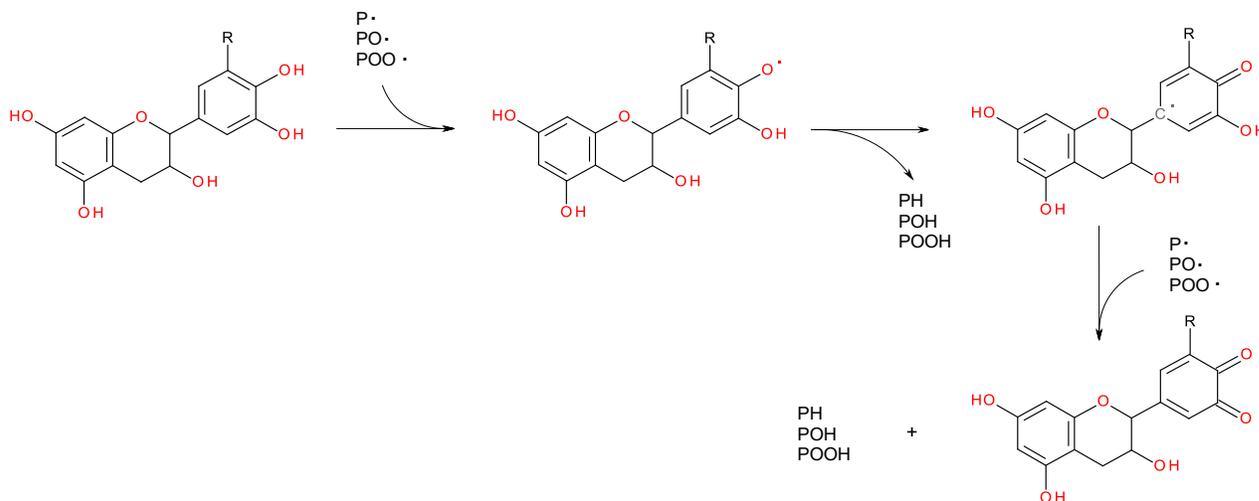
**Figura 25.** Detalle del termograma de la película de PE en aire. Se muestra el aumento de peso debido a la quimisorción de oxígeno.

A excepción de PEIOX, todas las curvas mostraron un aumento de peso debido a la quimisorción de oxígeno (adsorción de oxígeno por enlaces químicos), seguida de una rápida pérdida de peso atribuida a la rápida descomposición de las especies de polímeros peroxidados inestables (Ambroggi *et al.*, 2014). Se observó que la oxidación del PE no estabilizado puede iniciarse a temperaturas como las utilizadas en el procesamiento del polímero.

La adición del EE permite la incorporación de diferentes estructuras fenólicas, principalmente catequinas, las cuales interactúan con la matriz polimérica mediante fuertes puentes de hidrógeno, debido a la disposición y aproximación de numerosos grupos hidroxilos a los oxígenos en la cadena del APL (Figura 26). Lo cual causa el retardó de la peroxidación del polímero proporcionalmente a la concentración del aditivo, debido a las reacciones de transferencia de hidrógeno (Figura 27).



**Figura 26.** Modelo de interacción de catequinas con APL mediante puentes de hidrógeno.



**Figura 27.** Mecanismo de la actividad de eliminación de radicales de las catequinas por transferencia de hidrógeno. Los radicales peróxidos formados están representados con la letra P.

Una característica del mecanismo de la fotodegradación del APL, en particular cuando el polímero se irradia a longitudes de onda superiores a 300 nm, es el proceso de oxidación radical que conduce a la formación de grupos anhídridos (Agustin-Salazar *et al.*, 2014b). Estos grupos anhídridos serán entonces estabilizados por los grupos hidroxilos de los antioxidantes, por la transferencia de hidrógenos. En este sentido, Irganox mostró el mejor rendimiento, ya que suprimió sustancialmente la peroxidación de polímero.

Dado que la termogravimetría no es tan sensible al proporcionar información detallada sobre las primeras etapas de la oxidación, la quimioluminiscencia (QL) fue también utilizada.

La QL permite predecir con precisión la estabilidad oxidativa de las formulaciones de poliolefina, ya que la emisión de luz se debe a la descomposición radiactiva, térmicamente estimulada, de los peróxidos del polímero, los antioxidantes reducen la intensidad de emisión de acuerdo con su eficiencia estabilizadora (Matisová-Rychlá y Rychlý, 2004).

Se estudió primero la emisión de QL en nitrógeno, para evaluar el contenido de peróxidos formados durante el procesamiento de la película a alta temperatura. Las curvas QL

no isotérmicas bajo nitrógeno para las películas de APL y PE aditivadas con EE e Irganox se muestran en la Figura 28.

La emisión de QL aumentó con el aumento de las temperaturas, debido a la descomposición térmica gradual de los peróxidos formados durante el procesamiento del polímero.

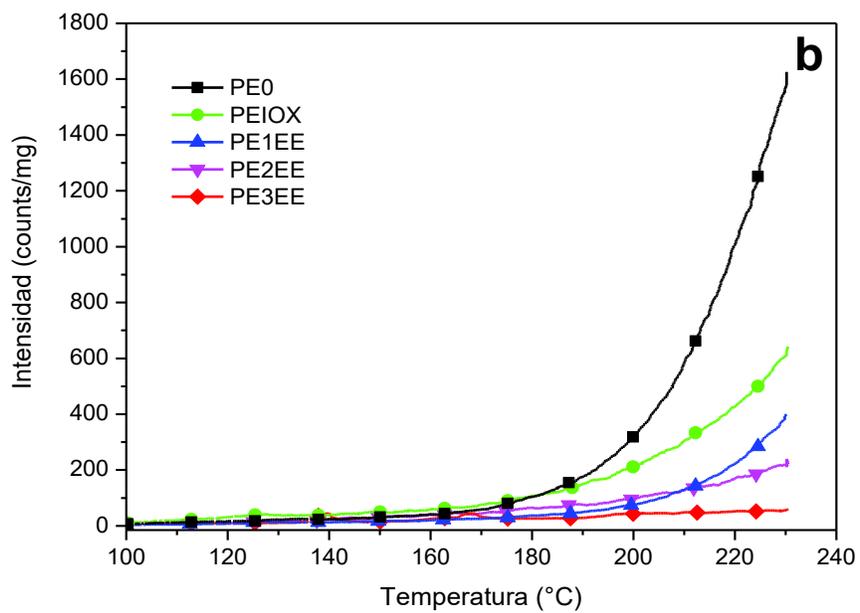
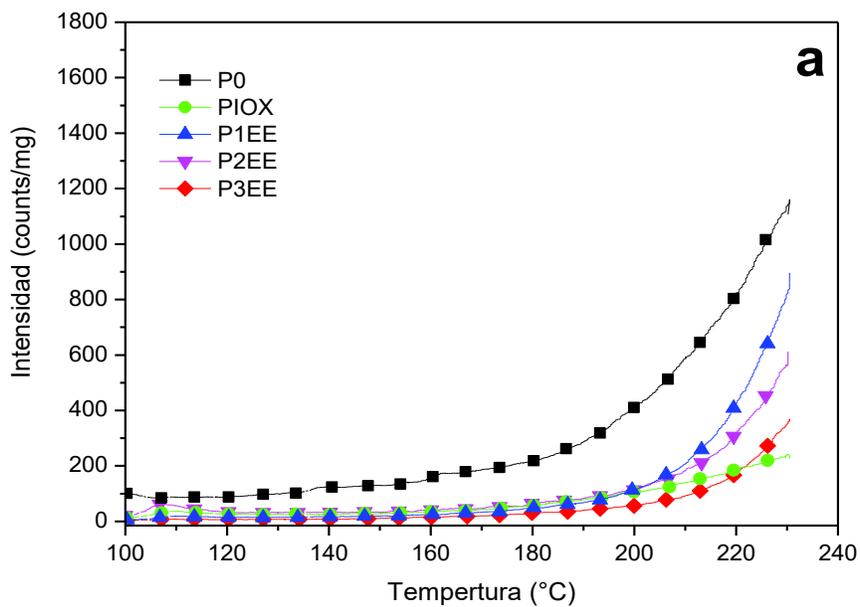
Todas las películas que contenían EE mostraron menor intensidad de QL en comparación con la matriz pura, lo que indica que EE actuó como un estabilizador durante el procesamiento.

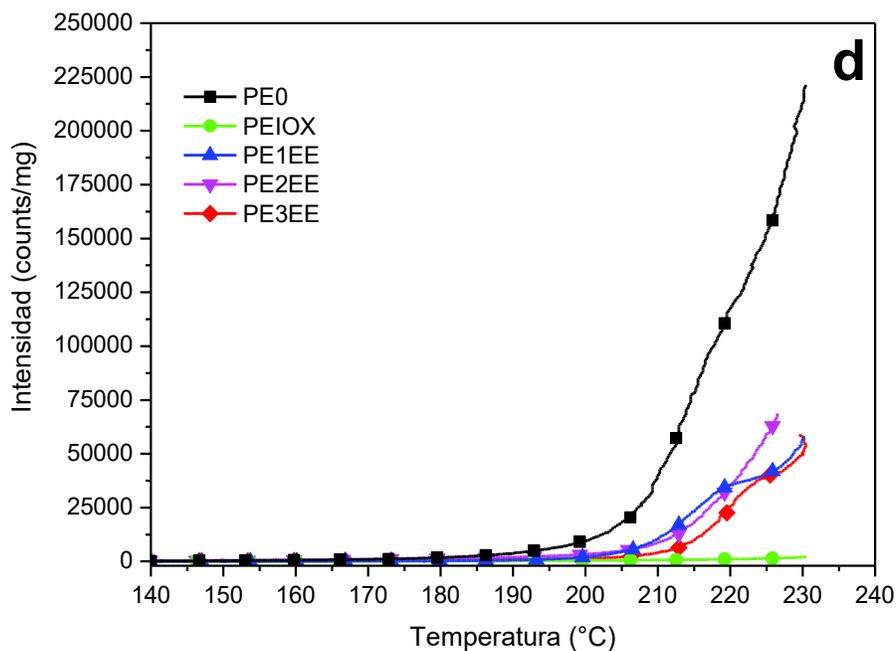
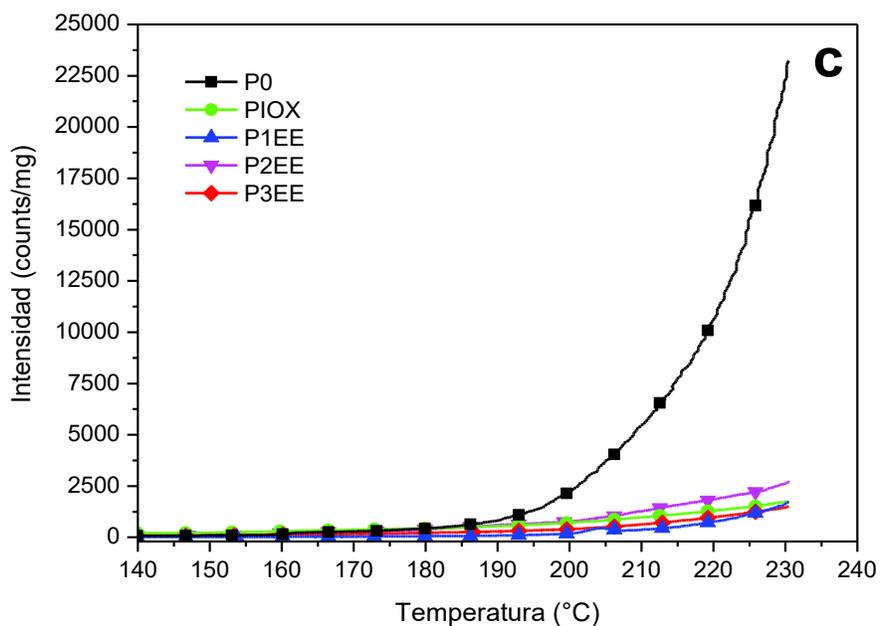
Un efecto comparable a la provocada por Irganox se observó para P3EE (Figura 28a). PE mostró un nivel de emisión de QL comparable a APL y en este caso EE alcanzó una intensidad aún más baja en comparación con Irganox, lo que confirma la capacidad del extracto para soportar las temperaturas adoptadas durante el procesamiento del polímero sin degradación evidente (Figura 28b).

En este sentido, vale la pena señalar que PE3EE mostró casi ningún aumento de QL al calentarse. En el caso de las películas aditivadas, una reducción de la intensidad de QL podría estar relacionada simplemente con el templamiento debido a la emisión de luz simultánea y a la absorción por el material teñido. Sin embargo, los experimentos isotérmicos realizados con PE a 180°C bajo aire indicaron que los efectos protectores del EE no podían atribuirse a la simple absorción (Figura 29).

Se registró un aumento significativo en el tiempo de inducción de oxidación (TIO), particularmente para PE2EE y PE3EE (PE0 510 s, PE1EE 700 s, PE2EE 1100 s y PE3EE 1250 s). Las curvas no isotérmicas en aire mostraron una mayor intensidad de QL en comparación con las curvas bajo nitrógeno, ya que la oxidación del polímero dio como resultado una mayor cantidad de peróxidos que se descomponían térmicamente (Figura 28 c, d).

Además, la intensidad QL del PE puro era aproximadamente un orden de magnitud mayor que el del APL. Aunque no se puede establecer una relación directa entre la intensidad de QL y la oxidabilidad cuando se consideran diferentes polímeros, este hallazgo confirmó la mayor propensión de PE a sufrir oxidación con respecto al APL (Rychlý *et al.*, 2013).



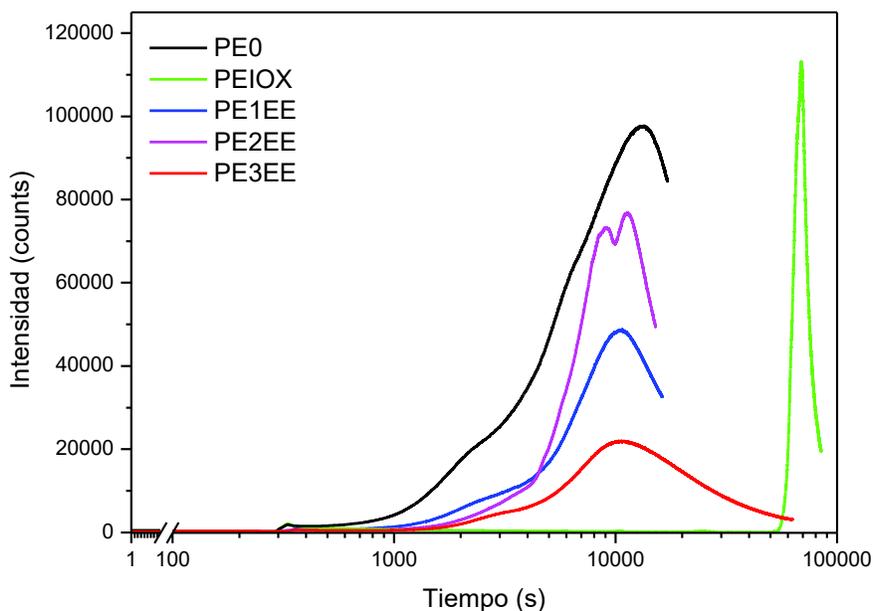


**Figura 28.** Curvas no isotérmicas de QL de las películas de (a) APL y (b) PE en N<sub>2</sub>, y (c) APL y (d) PE en aire.

También en estas condiciones, el efecto antioxidante de EE en ambos polímeros era claro. En particular, EE fue más eficaz cuando se mezcló con APL, donde la supresión de la señal fue comparable a la del estabilizador comercial, independientemente de la concentración del aditivo (Figura 28c).

Para el PE, la estabilización fue significativa hasta 210°C, mientras que las temperaturas más altas llevaron a una mayor emisión debido al inicio de la oxidación del polímero (Figura 28d).

En general, estos resultados ponen de manifiesto la efectividad de EE como estabilizador térmico para diferentes matrices poliméricas, tanto en un entorno agotado en oxígeno (es decir durante el proceso de fusión) como en presencia de oxígeno durante la vida útil del polímero. En particular, EE tiene un gran potencial como estabilizador de APL, probablemente porque el aditivo es más compatible con polímeros polares.



**Figura 29.** Curvas isotérmicas de QL de las películas puras y aditivadas de PE en aire.

### 6.5.3 Permeabilidad al oxígeno de las películas de APL

Los datos de la permeabilidad al oxígeno se muestran en la Tabla 12. El oxígeno y el dióxido de carbono son los principales agentes permeantes estudiados en las aplicaciones de envasado, ya que pueden transferirse desde o hacia el medio ambiente a través de la pared del envase de polímero, influyendo continuamente en la calidad y durabilidad del producto (Gigli *et al.*, 2014).

Los datos muestran que aunque el extracto pareciera promover un ligero aumento en la permeabilidad, no se encontraron diferencias significativas entre las películas aditivadas y el polímero puro.

Avolio *et al.* (2015) reportan un incremento de la velocidad de permeación en películas de APL aditivadas con oligómeros de ácido poliláctico, e inclusive una mayor permeación (0.35 – 0.65 Barrer) que las encontradas por efecto del EE, lo cual está relacionado con el efecto plastificante de los oligómeros.

La plastificación puede aumentar la difusividad de moléculas permeantes, como en el caso común de la plastificación por CO<sub>2</sub>, el aumento de la movilidad molecular y la reducción de la barrera de energía para la difusión (Avolio *et al.*, 2015; Ismail y Lorna, 2002).

Otras formulaciones reportan valores mayores de permeabilidad (0.86 – 1.01 Barrer) en donde se han utilizado nanoarcillas en APL con el fin de obtener envases para alimentos y tejidos ingenieriles (Armentano *et al.*, 2013). Sin embargo, a diferencia de lo reportado para otros aditivos, el EE puede promover un efecto plastificante sobre el APL sin afectar la difusividad del oxígeno a través de las películas.

Para evaluar el potencial de EE como estabilizador polimérico en condiciones más cercanas a la vida útil, todas las películas fueron sometidas a irradiación UV a 40°C y analizadas periódicamente mediante espectroscopia IR y ensayos mecánicos hasta su fragilidad total.

**Tabla 12.** Permeabilidad al oxígeno de las películas de APL aditivadas (barrer).

P0	0.246±0.036 <sup>a</sup>
PIOX	0.235±0.045 <sup>a</sup>
P1EE	0.316±0.027 <sup>a</sup>
P2EE	0.311±0.039 <sup>a</sup>
P3EE	0.286±0.022 <sup>a</sup>

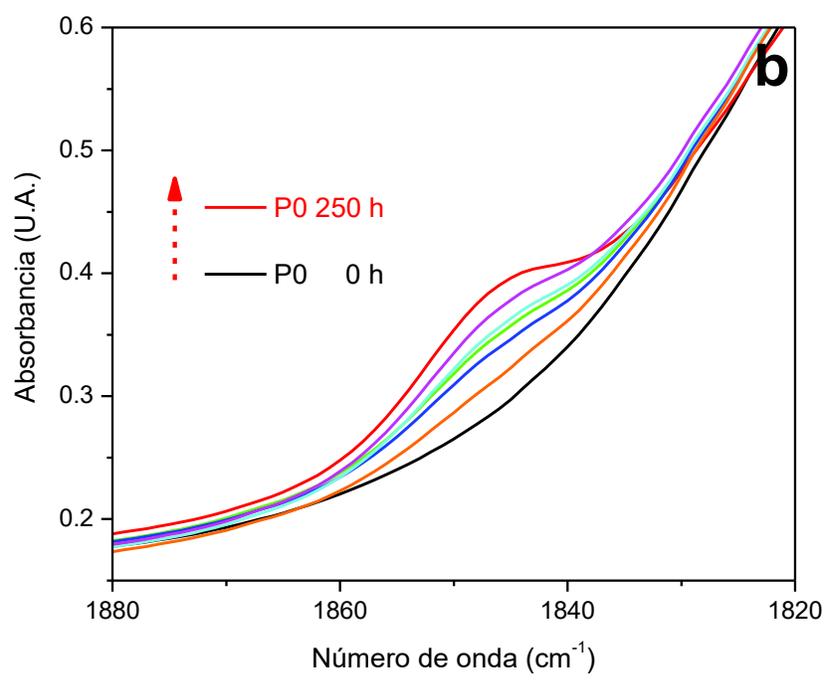
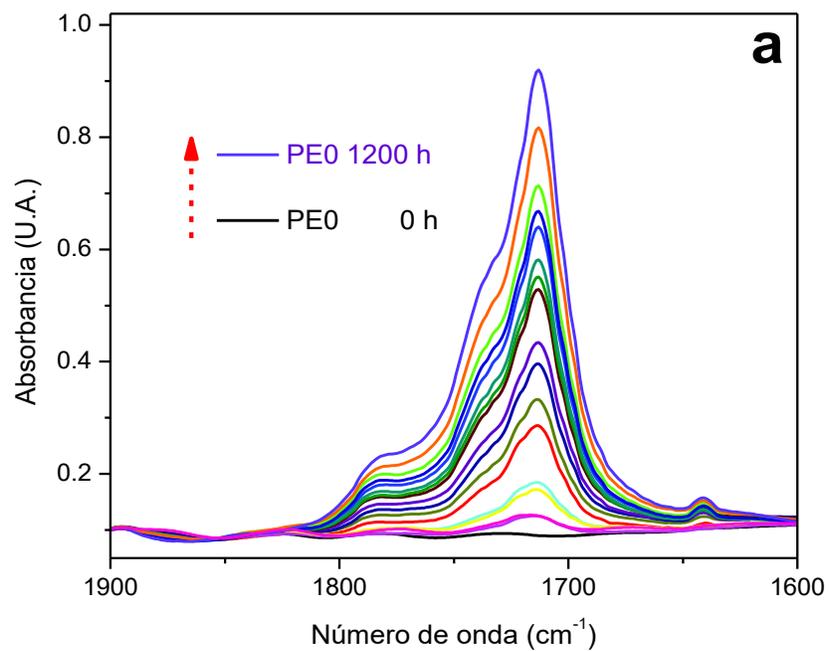
Promedio de tres determinaciones ± desviación estándar. <sup>a</sup>Los valores seguidos por la misma letra indica que no hay diferencia significativa ( $p > 0.05$ ).

#### 6.5.4 Estabilidad foto-oxidativa de las películas de PE y APL

Los principales cambios en los espectros IR de PE y APL se registraron en la región carbonilo debido a la fotooxidación y por la formación de grupos carbonilos como productos estables (Figura 30).

Para el PE, el incremento se relaciona con la formación y acumulación en el polímero de  $\gamma$ -lactonas ( $1780\text{ cm}^{-1}$ ), ésteres ( $1735\text{ cm}^{-1}$ ), cetonas ( $1720\text{ cm}^{-1}$ ) y ácidos carboxílicos asociados ( $1715\text{ cm}^{-1}$ ) (Gardette *et al.*, 2013). Para las películas de APL, la absorción creciente en la región  $1860\text{-}1830\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a la formación de grupos anhídrido ( Bocchini *et al.*, 2010).

La acumulación de estas especies ocurre predominantemente por un mecanismo radical iniciado por la extracción de hidrógeno, que conduce a la formación y descomposición de hidroperóxidos (Gardette *et al.*, 2011; Bocchini *et al.*, 2010).



**Figura 30.** Evolución de la región carbonílica de los espectros IR para a) PE0 y b) P0.

En última instancia, se forman principalmente ácidos carboxílicos y grupos éster en PE (Figura 31), mientras que los grupos anhídrido son encontrados en el APL oxidado (Figura 32).

Para ambos polímeros, estos cambios espectrales fueron acompañados por la formación de un pico a  $1645\text{ cm}^{-1}$ , característico del estiramiento del doble enlace carbono-carbono. La evolución de este pico se muestra en la Figura 33. Este hallazgo está relacionado con una vía de reacción diferente, con longitudes de onda inferiores a  $290\text{ nm}$ , la oxidación puede iniciarse por las reacciones de escisión fotolítica del tipo Norrish I y Norrish II que implican grupos carbonilo presentes en la cadena principal del polímero (Ikada, 1997).

Dichos restos están presentes como carbonilos de éster en el APL puro, mientras que pueden formarse en el PE (principalmente como cetonas) durante el procesamiento o directamente a partir de la oxidación del macroradical alquilo (Costa *et al.*, 2008). La comparación de la tasa de evolución de estos grupos funcionales sobre la irradiación se proporciona en la Figura 34 para todas las muestras.

Para el PE, la integración del pico de vinilo se realizó en el rango de  $920\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ , ya que la absorción en esta región fue más intensa (Figura 35). El contenido de grupos carbonilo (Figura 34a) permaneció bajo hasta las 300 h de irradiación para todas las muestras de PE, lo que confirma que la mayoría de los carbonilos son fotoproductos secundarios de homólisis de hidroperóxido.

Posteriormente, su velocidad de formación aumentó particularmente para PE0 y PE1EE, debido a la naturaleza autoacelerante de las reacciones oxidativas de las poliolefinas. La pendiente de la curva del carbonilo de las películas que contenían 2 y 3% de EE fue menor, y la curva de PEIOX estaba en medio de ambas. Después de 1200 h, PE3EE alcanzó un valor de carbonilo aproximadamente 40% menor que el control.

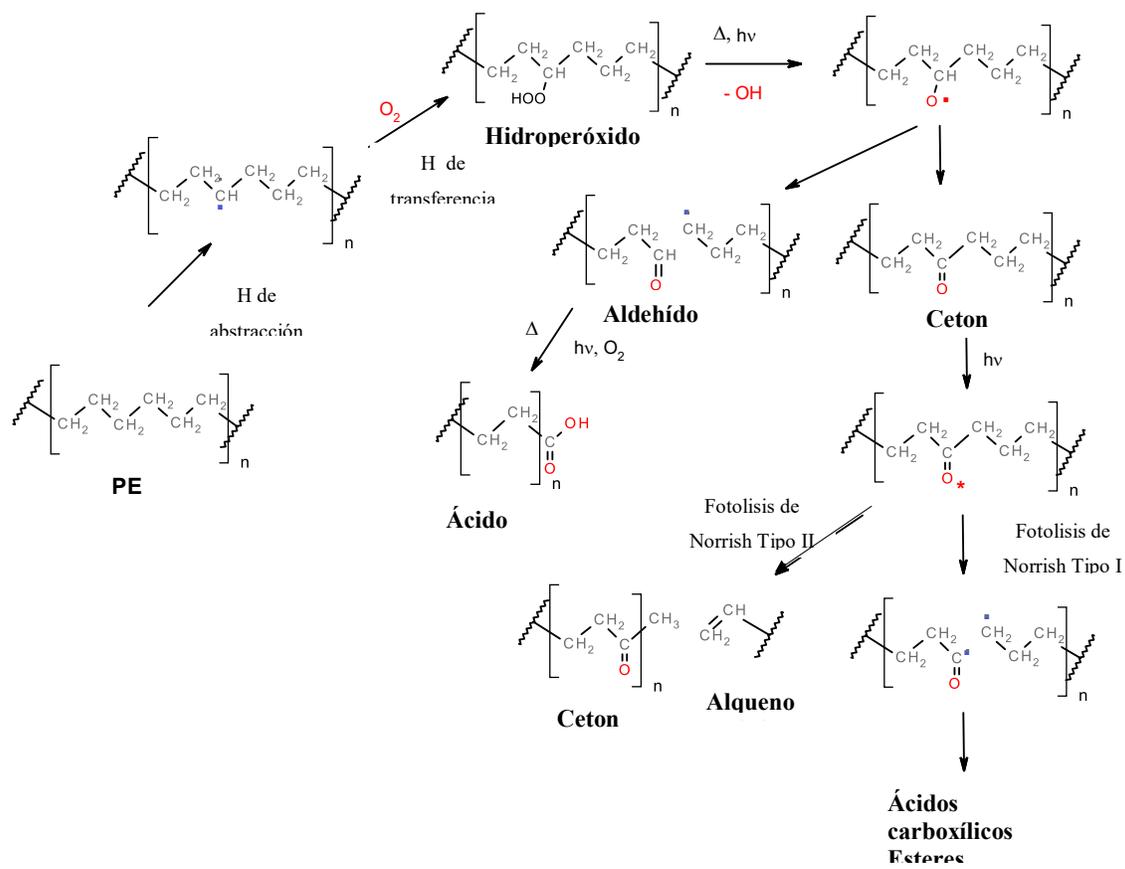


Figura 31. Mecanismo simplificado de termo-foto-oxidación del polietileno.

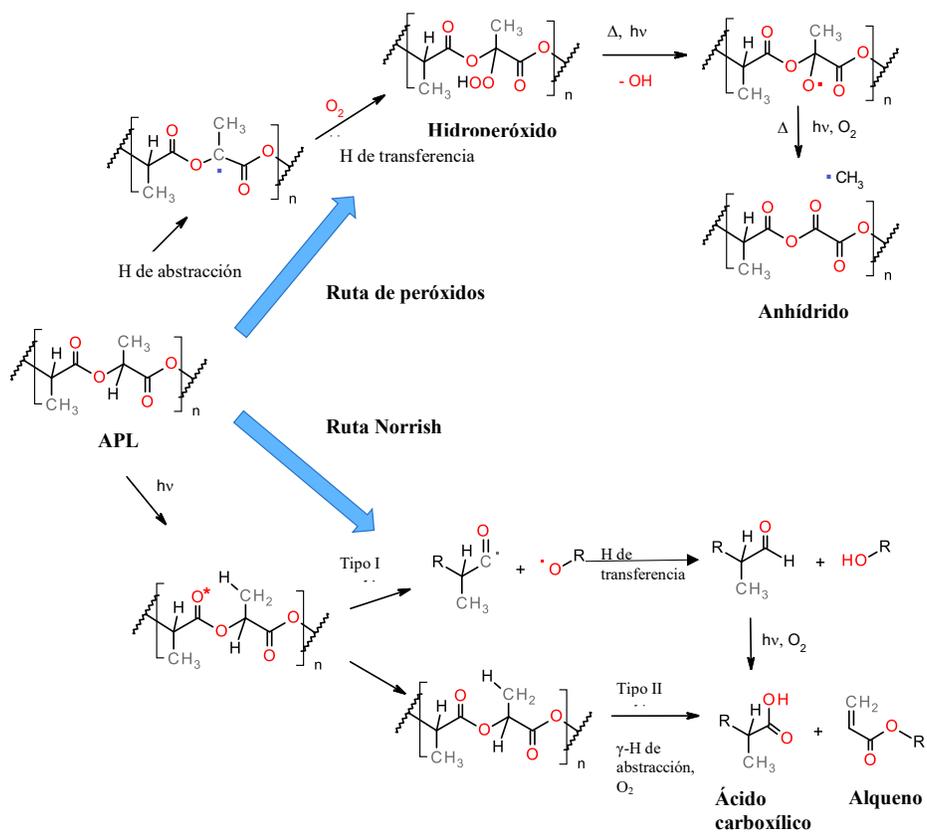
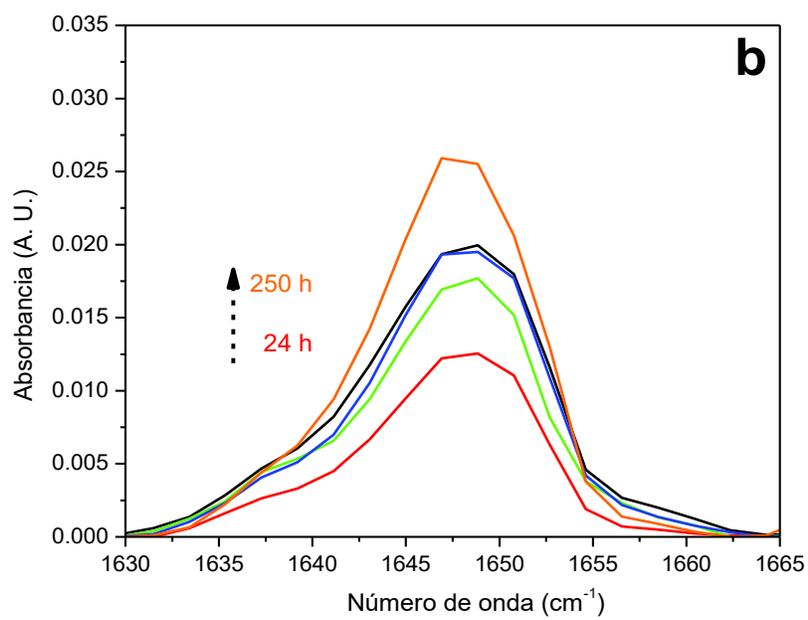
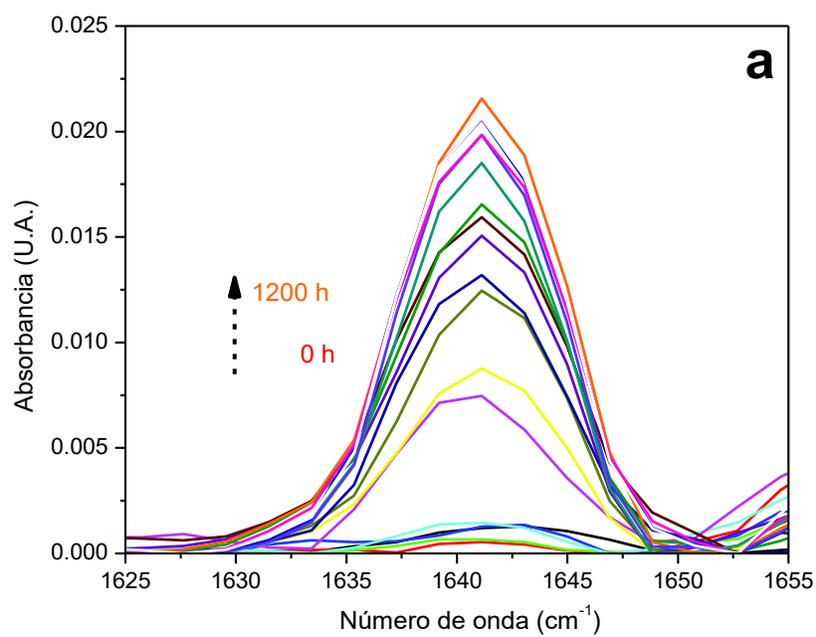
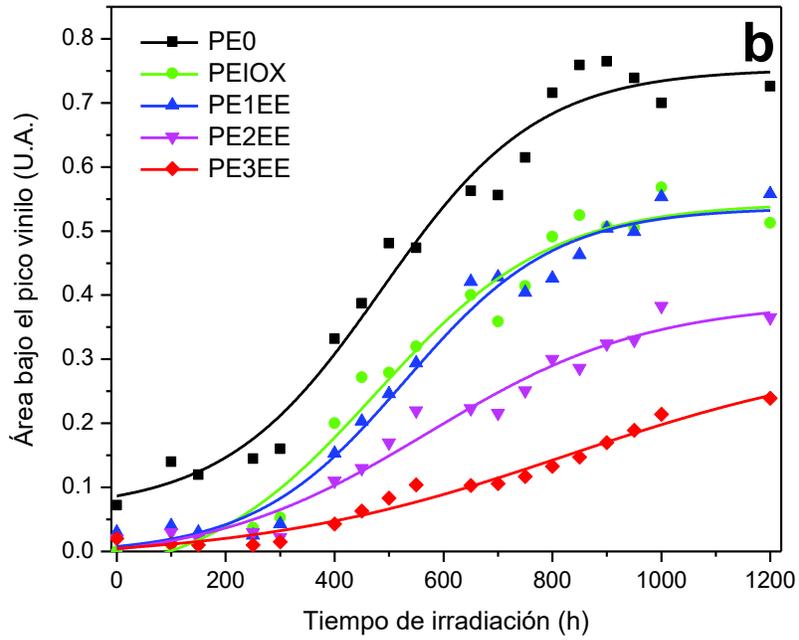
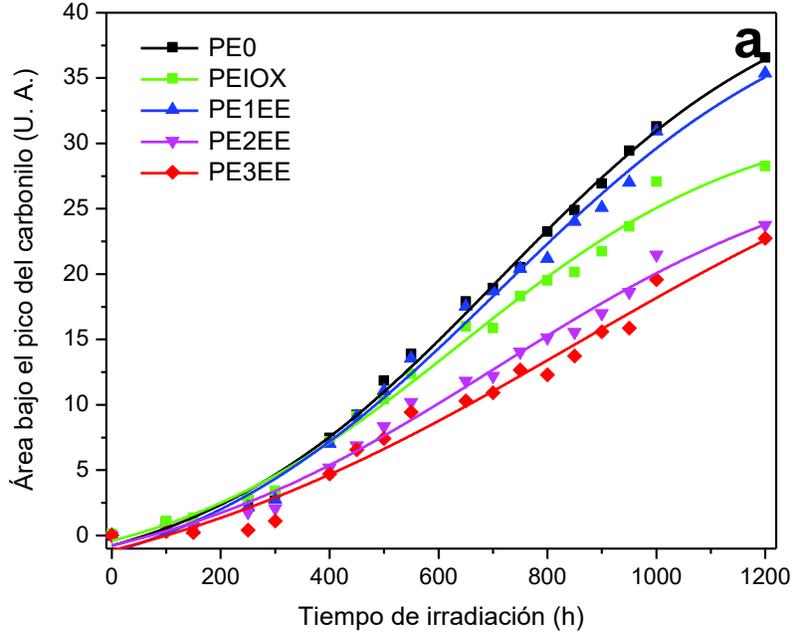
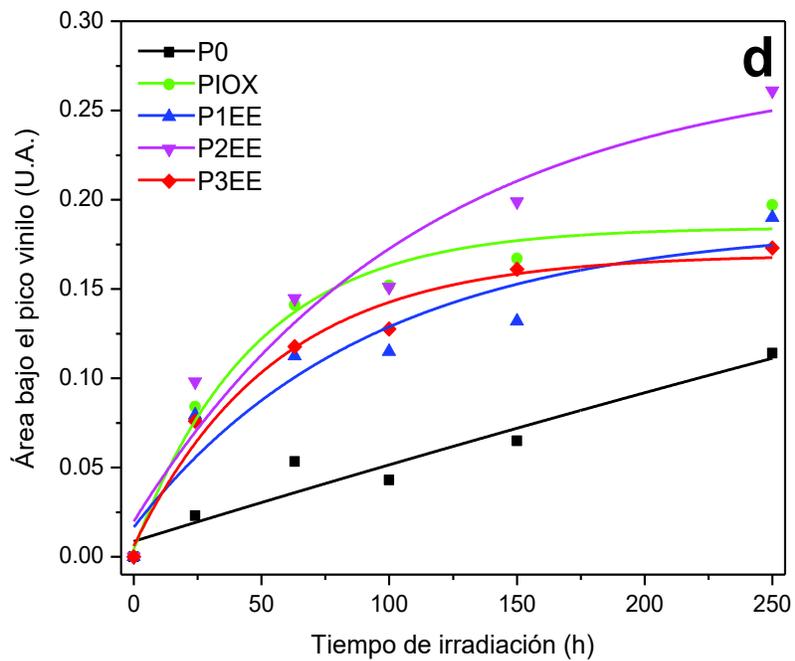
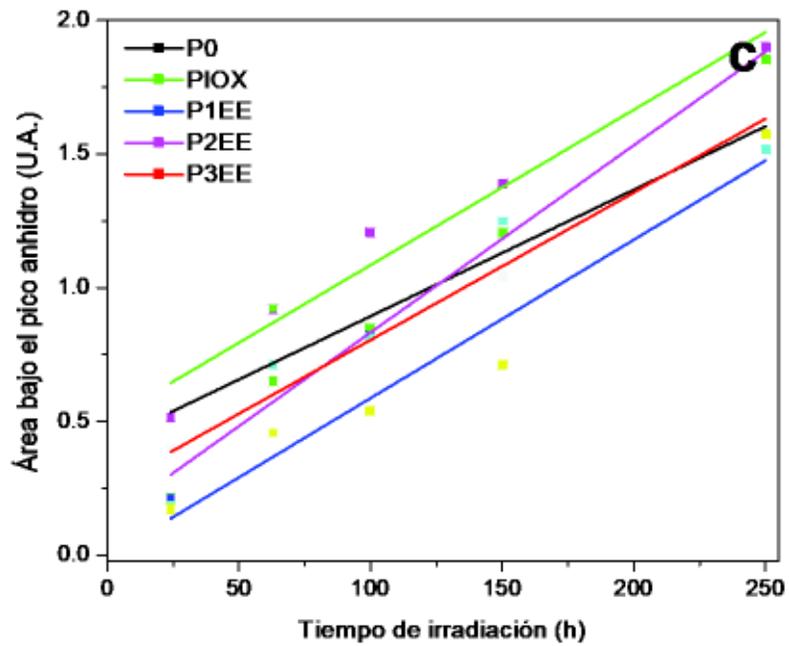


Figura 32. Mecanismo simplificado de termo-foto-oxidación del ácido poliláctico con la formación de productos estables.

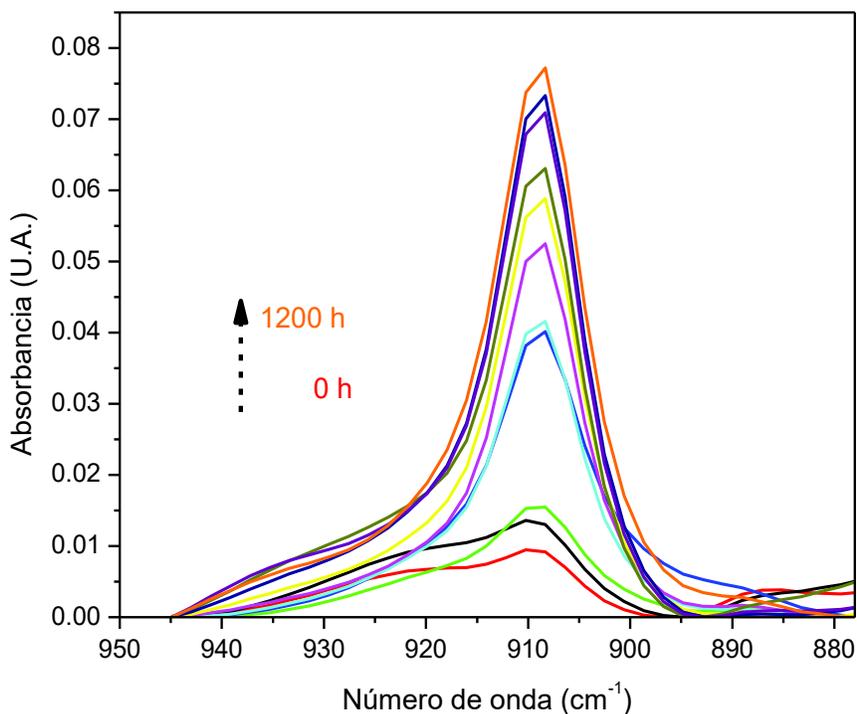


**Figura 33.** Evolución del pico de estiramiento del doble enlace C-C en los espectros IR de: (a) PE0 y (b) P0.





**Figura 34.** Aumento de los principales grupos funcionales en los espectros IR de las películas foto-oxidadas: a) grupos carbonilo en PE, (b) grupos vinilo en PE, (c) grupos anhídrido en PL y (d) grupos vinilo en APL.



**Figura 35.** Evolución de la absorción del pico de vinilo en los espectros IR de PE0.

Un comportamiento similar se encontró para los grupos de vinilo (Figura 34b) formada sobre la fotólisis de cetonas, mientras que EE fue aún más eficaz. De hecho, la cantidad de grupos vinilo formados en PE3EE después de 1200 h fue un tercio que en el PE puro. Además, 1% en peso de EE produjo el mismo resultado que Irganox.

Estos resultados demuestran la efectividad de EE en la protección de PE contra la foto-oxidación, lo que sugiere que, además del mecanismo de eliminación de radicales peroxilo, EE también es capaz de retardar la escisión fotolítica a través de las vías del tipo Norrish. Lo anterior puede deberse a la fuerte actividad de absorción UV atribuida a estructuras del tipo flavonoides como la quercetina, como resultado de la foto-oxidación *in situ* de catequinas presentes en EE (Chang *et al.*, 2014; Dobashi *et al.*, 2008).

En el caso de las películas de APL, sólo P1EE mostró un retraso en la acumulación de grupos anhídrido, mientras que todas las otras muestras que contenían EE exhibieron una

estabilidad comparable a la de APL puro e Irganox, este último que incluso actuó como un prodegradante (Figura 34c).

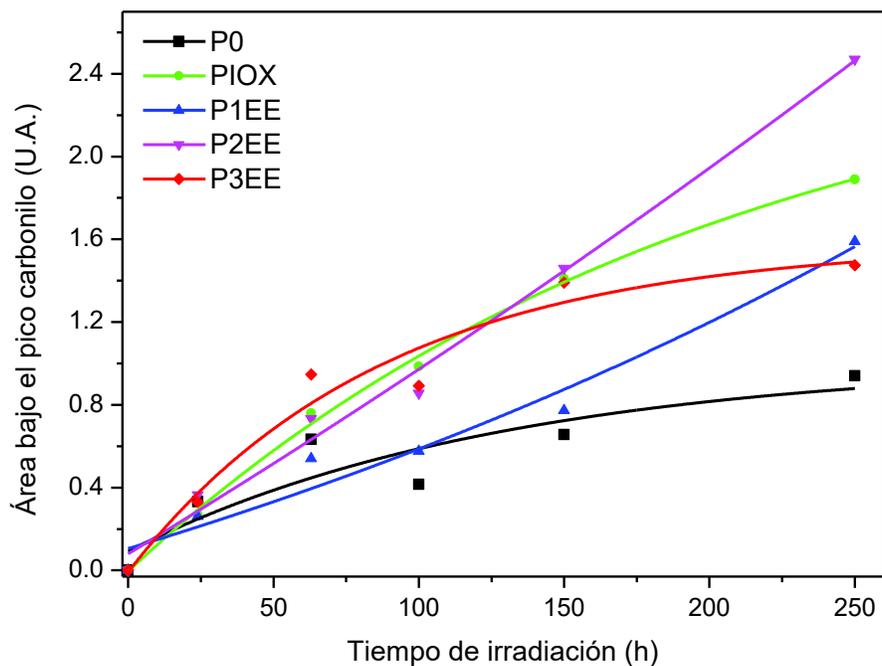
Dado que la TG y la QL demostraron que en condiciones oxidativas térmicas el EE puede estabilizar al APL a través del barrido de radicales, es razonable atribuir esta aparente discrepancia al comportamiento fotoquímico de EE en APL.

La curva relativa a la acumulación de grupos vinílicos (Figura 34d) mostró claramente que, en comparación con P0, tanto EE como Irganox promovieron la formación de dobles enlaces carbono-carbono.

Dado que las insaturaciones de vinilo son producidas por escisiones del tipo Norrish II, es probable que el aditivo fenólico promueva la degradación de APL mediante fotólisis directa. Esta consideración fue apoyada por la cinética de ácidos carboxílicos (integración en el rango entre 1700 y 1720  $\text{cm}^{-1}$  en la Figura 36), que mostró una tendencia comparable a la encontrada para los grupos vinilo.

Esto, debido a que en el APL los ácidos carboxílicos se forman principalmente sobre la fotólisis del tipo Norrish II. En este sentido, las insaturaciones tienden a desaparecer durante la oxidación mediante un mecanismo que implica la adición de enlaces dobles de vinilo, por lo tanto todas las muestras, excepto APL puro, mostraron un comportamiento autoretardante.

De manera contraria, los ácidos carboxílicos son productos fotoestables, por lo tanto mostraron un aumento constante. Tsuji *et al.* (2006) reportaron un efecto similar en películas de APL conteniendo tetrametil-1,4-fenilendiamina (TMPD) como fotosensibilizador para aumentar la fotodegradación. Sin embargo, se requieren más estudios para elucidar el mecanismo de fotodegradación del APL en presencia del EE.



**Figura 36.** Aumento de los grupos de ácido carboxílico en los espectros IR de APL tras la irradiación.

El aumento de los grupos carbonilo y vinilo observados por la espectroscopia IR se correlacionó con los cambios en las propiedades de tracción de las películas irradiadas.

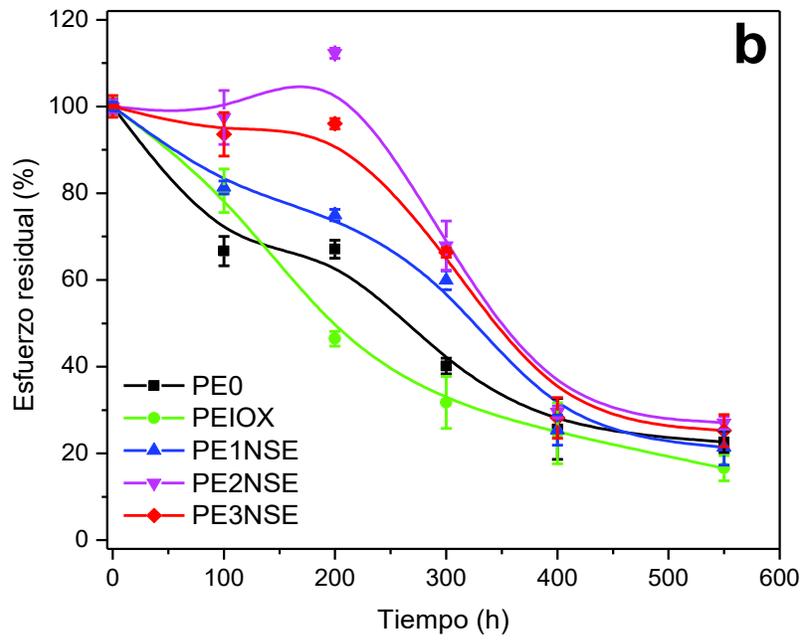
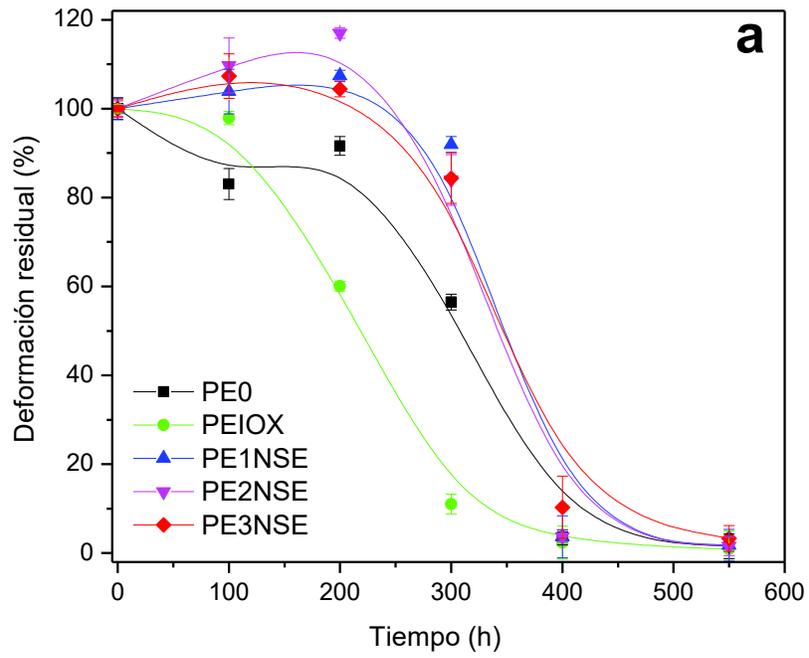
El modulo, esfuerzo y deformación a la rotura se midieron como una función del tiempo de foto-oxidación. Todas las muestras de PE mostraron valores de deformación a rotura de aproximadamente 600% antes de la irradiación UV, mientras que APL exhibió una ductilidad pobre (aproximadamente 20% de tensión en rotura) (Tabla 13).

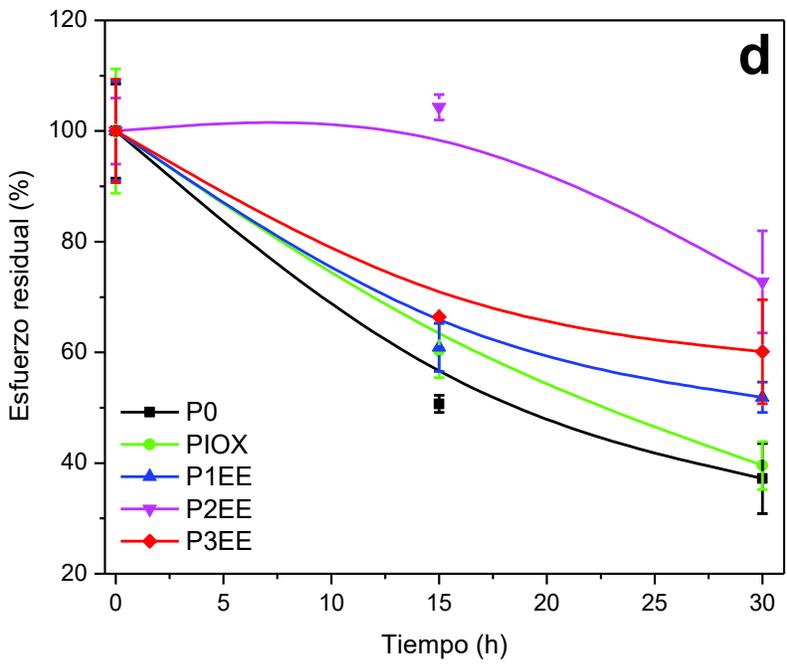
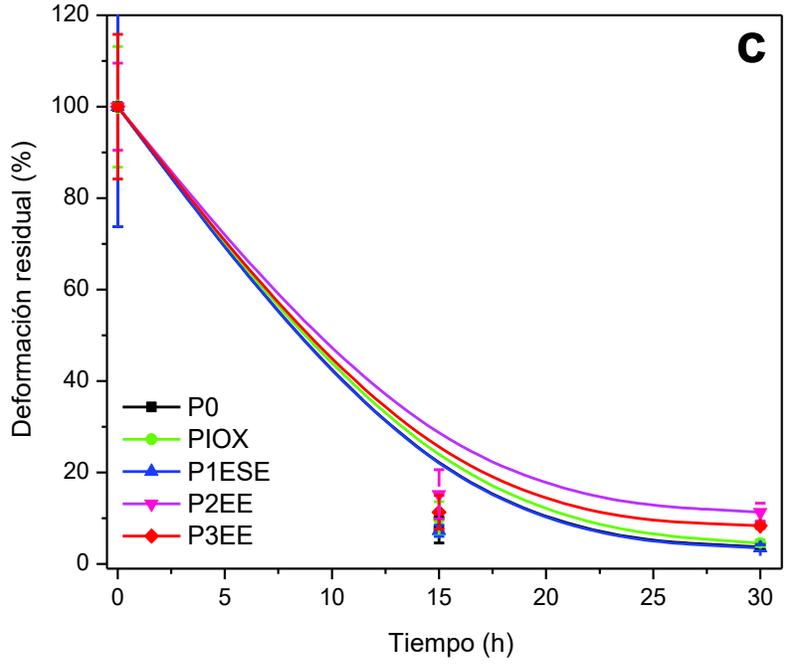
La Figura 37 muestra los cambios en la deformación y el estrés a la rotura de las películas de PE y APL sometidas al tratamiento foto-oxidativo.

**Tabla 13.** Propiedades mecánicas de las películas de APL y PE no envejecidas.

	<b>Modulo (MPa)</b>	<b>Esfuerzo (MPa)</b>	<b>Deformación (%)</b>
P0	2582.7 ± 83.2 <sup>b</sup>	43.1 ± 3.7 <sup>b</sup>	19.6 ± 5.1 <sup>b,c</sup>
PIOX	2827.8 ± 278.8 <sup>b,c</sup>	43.3 ± 4.9 <sup>b</sup>	19.6 ± 2.6 <sup>c</sup>
P1EE	2758.7 ± 96.9 <sup>c</sup>	43.8 ± 3.9 <sup>b</sup>	29.6 ± 7.8 <sup>c</sup>
P2EE	2183.6 ± 83.4 <sup>a</sup>	36.7 ± 0.8 <sup>a</sup>	13.0 ± 1.2 <sup>a</sup>
P3EE	2162.1 ± 98.3 <sup>a</sup>	33.1 ± 3.1 <sup>a</sup>	14.3 ± 2.3 <sup>ab</sup>
PE0	142.0 ± 4.1 <sup>c</sup>	23.7 ± 1.0 <sup>c</sup>	680.6 ± 31.8 <sup>b</sup>
PEIOX	69.1 ± 10.4 <sup>a</sup>	17.9 ± 1.9 <sup>a,b</sup>	650.8 ± 54.6 <sup>b</sup>
PE1EE	103.0 ± 4.1 <sup>b</sup>	25.2 ± 2.0 <sup>c</sup>	681.2 ± 32.3 <sup>b</sup>
PE2EE	74.0 ± 8.0 <sup>a</sup>	15.6 ± 1.4 <sup>a</sup>	531.7 ± 29.7 <sup>a</sup>
PE3EE	91.1 ± 8.1 <sup>b</sup>	19.9 ± 1.9 <sup>b</sup>	640.1 ± 16.4 <sup>b</sup>

Promedio de diez determinaciones ± desviación estándar. <sup>a</sup>Los valores de la misma columna (para la misma matriz), seguidos por la misma letra indican que no hay diferencia significativa ( $p > 0.05$ ).





**Figura 37.** Cambio en las propiedades de tracción de las películas durante la irradiación: a) deformación y b) esfuerzo en la rotura de PE; c) deformación y d) esfuerzo en la rotura de APL.

Todas las películas mostraron una caída en el esfuerzo de tensión atribuida a la disminución del peso molecular. Para PE0, la deformación y el esfuerzo en la rotura disminuyeron poco después de 100 h (Figura 37a), mientras que se detectó un ligero aumento para las muestras estabilizadas, ya que el recocido térmico favoreció la agregación de la fase cristalina (Ambrogi *et al.*, 2011).

Curiosamente, todas las muestras aditivadas con EE retuvieron alrededor del 90% de deformación hasta el punto de ruptura incluso después de 300 h, condiciones bajo las cuales el PE0 se degradó significativamente (Figura 37 a, b). Los ensayos mecánicos confirmaron que Irganox no mostró actividad estabilizadora de ante la irradiación UV.

En lo que respecta al APL, no se observaron diferencias apreciables entre las muestras en términos de cambios de deformación y todas mostraron alta fragilidad después de aproximadamente 30 horas de irradiación (Figura 37c).

Debe subrayarse que los valores de deformación a la rotura del APL no envejecido eran de aproximadamente el 20%, por lo tanto incluso pequeños cambios impactaron dramáticamente la ductilidad del polímero. En particular, el estrés en la ruptura fue más sensible a la presencia de EE y las muestras aditivadas mostraron una resistencia mecánica mejorada con el tiempo, lo cual fue particularmente significativo para P1EE (Figura 37d).

## **6.6 Costos de fabricación de EE**

### **6.6.1 Estimación de costos a escala semi-industrial**

La estimación de costos de obtención de EE se realizó considerando la producción por lote de 1 kg de extracto, que requería el siguiente equipo a escala laboratorio: un tanque de extracción, un dispositivo de decantación para separar el residuo sólido de la mezcla de extracto y un evaporador rotatorio para reciclar la mezcla de disolventes y producir el extracto en polvo.

El costo de EE se calculó como la suma de costos de la materia prima:

- Cáscara de nuez molida (QUIMINET.COM,2017).
- Agua destilada (QUIMICA,2017).
- Etanol (QUIMINET.COM,2017).
- Consumo energético (EIA,2017).

Los costos unitarios de las materias primas, servicios energéticos y producción de EE se muestran en la Tabla 14.

La extracción incluyó dos etapas de extracción asistida por ultrasonido de 30 minutos. Por lo tanto, se consideró un tiempo de extracción total de 1 h, una relación de 1:10 (p/v) entre la biomasa y el disolvente de extracción, de modo que se requieren 69.2 L de solución de etanol: agua (6:4 v/v) para extraer 6.92 kg de cáscara de nuez, dado que el rendimiento de extracción fue del 14.5%.

El costo de fabricación calculado de EE fue de 29.99 USD/kg. Un análisis del desglose de los costos mostró que el costo final fue principalmente afectado por el gasto de materias primas (26.83 USD), debido principalmente al costo del etanol, seguido por el costo de la electricidad (3.16 USD), este último casi exclusivamente debido a la etapa de evaporación del disolvente.

Un segundo ciclo de extracción utilizando disolvente reciclado dio como resultado una notable disminución del costo de la materia prima. De hecho, considerando una tasa de recuperación de disolventes del 95%, el costo total de EE se redujo hasta 4.90 USD/kg, menor respecto al costo de los suministros industriales de Irganox 1076 el cual oscila entre 5 y 15 USD/kg, dependiendo del país de origen y la cantidad comprada (Iyer *et al.*, 2016; Tsuji *et al.*, 2006).

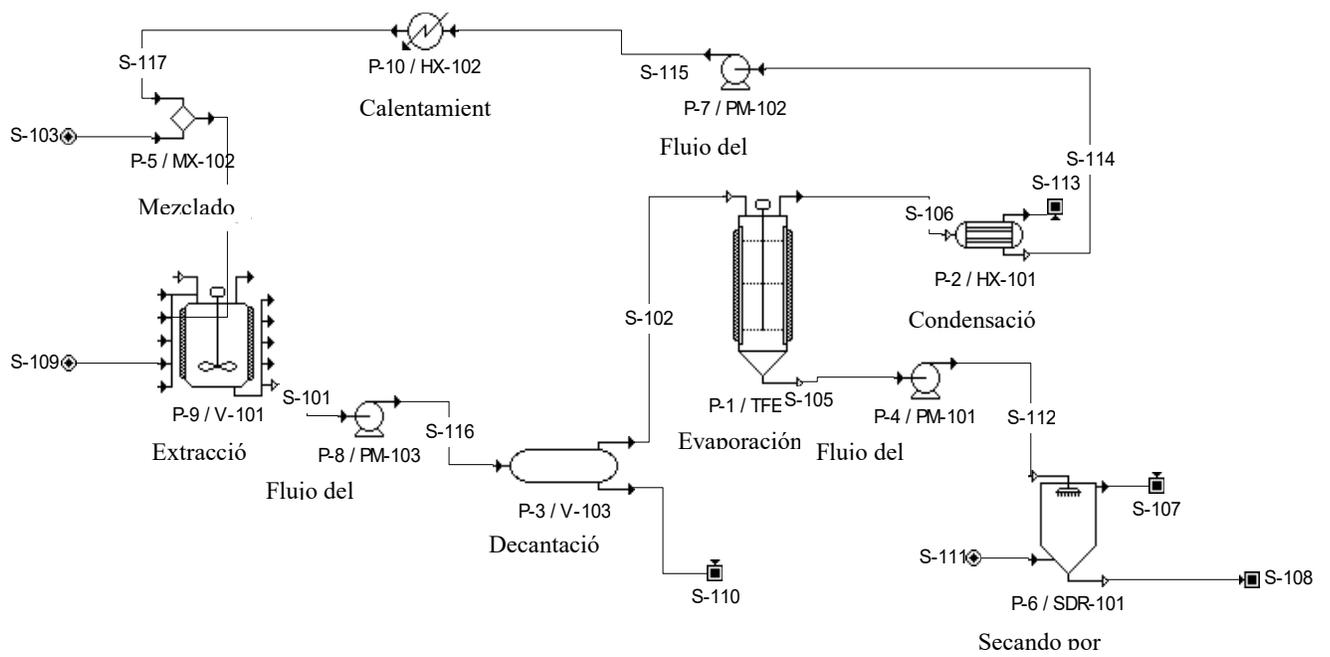
**Tabla 14.** Costos estimados de fabricación de 1 kg de EE.

	<b>Materia Prima</b>		
	Costo Unitario USD/kg o L	Cantidad	Costo USD
Cáscara molida	0.060	6.92 kg	0.41
Etanol	0.600	41.52 L	24.91
Agua destilada	0.054	27.68 L	1.49
Agua de enfriamiento	0.00034	50 L	0.02
<b>Total materia prima</b>			<b>26.83</b>
	<b>Energía</b>		
	Uso de energía kW/h	Tiempo de Operación h	Costo USD
Extracción ultrasónica	0.32	1	0.02
Separación sólido-líquido	1.50	0.50	0.05
Evaporación del solvente	10.2	4.50	3.09
<b>Total energía</b>			<b>3.16</b>
<b>Costo de EE/kg</b>			<b>29.99</b>

### 6.6.2 Estimación de costos a escala industrial

Dado que la evaluación de la viabilidad económica a escala industrial requiere considerar también la inversión de capital y los costos operativos y de mano de obra (Vieira *et al.*, 2013), se realizó una simulación integral de un proceso continuo amplificado.

En la simulación, se supuso que los rendimientos de extracción obtenidos por unidades de escala industrial eran similares a los obtenidos en la escala de laboratorio (14.5%). El diagrama de flujo del proceso continuo (Figura 38) incluye tres tanques de extracción, un dispositivo de decantación para separar la biomasa residual de la mezcla de extracto, un evaporador de película delgada para concentrar el disolvente, un condensador para reciclar la solución de etanol y un secador por pulverización para producir el polvo de extracto.



**Figura 38.** Diagrama de flujo del proceso continuo de extracci3n.

La temperatura (80 °C) y la presión (1.013 Bar) utilizadas en el evaporador de película delgada dieron una solución con un contenido de masa sólida de aproximadamente 50%. Después del secado por pulverización, el contenido de sólidos final (EE en polvo) fue del 95% (Vieira *et al.*, 2013).

En la Tabla 15 se enumeran los datos de costo introducidos en el software de simulación para calcular el costo de fabricación de EE. A partir de la simulación, resultó que una relación alimentación/disolvente de 1:10 w/v permitió calcular un total de 357 000 kg de EN al año, produciendo unos 35 000 kg de EE, con un costo de fabricación de 35.24 USD/kg (ver en Anexo 1).

Estos resultados son comparables a los resultados reportados por Vieira *et al.* (2013), para el costo de fabricación de extractos crudos de jussara.

Se sabe que la dependencia de la instalación fue el elemento más importante del costo del proceso, representando aproximadamente el 80% del CAO (Petrides *et al.*, 2014).

El costo de la mano de obra (LC) representó aproximadamente el 13%, mientras que las utilidades y las materias primas fueron menores debido a los bajos costos de la alimentación, la electricidad y los agentes de intercambio de calor (Vieira *et al.*, 2013).

La optimización del proceso de extracción puede cambiar drásticamente el costo de fabricación. De hecho, un aumento en la proporción de alimentación del disolvente a 1:4 p/v condujo a un rendimiento anual de 134 000 kg de EE, con un costo de fabricación de 14.40 USD/kg, lo cual está mucho más cerca de la gama de costos de los antioxidantes comerciales (Ver Anexo 2).

Bajo estas condiciones, si el precio de venta del EE es de 20 USD/kg, el tiempo de reembolso estimado sería de 7.13 años, con una tasa de retorno de la inversión del 14.02%.

Por lo tanto, la extracción hidroalcohólica puede ser un método económicamente viable para obtener un estabilizador polifenólico de polímeros eficiente y seguro para ser utilizado en aplicaciones de contacto con alimentos.

**Tabla 15.** Parámetros económicos utilizados en la simulación del proceso continuo.

<b>Descripción de costos</b>	<b>(USD)</b>
<b>Equipos</b>	
Tanque de extracción (3)	849 000
Bomba centrífuga (3)	33 000
Tanque decanter	37 000
Evaporador de película delgada	107 000
Secador por aspersion	116 000
Condensador	39 000
Intercambiador de calor	9 000
Otros equipos	298 000
<b>Materia prima</b>	
Etanol (L)	0.60
Cáscara de nuez molida (Kg)	0.60
Agua (L)	0.054
<b>Mano de obra</b>	
Costo unitario de operación (h)	14.90
Operadores	9
<b>Utilidades</b>	
Electricidad (kW-h)	0.067
Vapor (TM)	12.00
Agua de enfriamiento (TM)	0.40

Con el fin de optimizar el proceso, el efecto de los parámetros de procesamiento, tales como tiempo de extracción, temperatura, relación solvente-biomasa debe ser abordado adicionalmente.

Además, se sabe que el costo de fabricación es inversamente proporcional a la capacidad de la planta, lo que representa una ventaja para la inversión a escala industrial (Veggi *et al.*, 2011).

## VII. CONCLUSIONES

La caracterización química permitió conocer la constitución del endocarpio y aislar sus principales componentes. La lignina y la holocelulosa son las componentes mayoritarias del endocarpio. La lignina mostró ser la fracción térmicamente más estable.

Las sustancias fenólicas extraídas del endocarpio mostraron capacidad antioxidante alta. Los análisis espectroscópicos mostraron la presencia de antocianidinas oligoméricas y ácidos fenólicos.

El endocarpio brindó elasticidad al APL, mostrando ser compatible con matrices poliméricas para la obtención de compósitos, sin afectar su estabilidad térmica.

Cuando se combinó con las matrices de PE y APL para obtener películas plásticas, el extracto del endocarpio actuó como un estabilizador de procesamiento térmico, así como un antioxidante eficaz. En particular, el extracto fue activo cuando se mezcló con APL, mientras que en PE el efecto antioxidante fue significativo hasta 210°C.

La espectroscopia demostró que las películas aditivadas con el extracto fueron más estables a la fotooxidación mejorando inclusive las propiedades mecánicas. Particularmente, las películas de PE aditivadas con el extracto retuvieron aproximadamente el 90% de su deformación a la ruptura

La adición del extracto también brindó color a las películas poliméricas, lo cual puede ser un indicador de la fotooxidación.

Por otro lado, la adición del extracto no afectó la permeabilidad al oxígeno de las películas de APL aditivadas.

Una estimación preliminar de los costos de fabricación de EE demostró que su producción a escala industrial podría ser competitiva con la de los antioxidantes tradicionales. En base a los análisis realizados, se considera económicamente factible la utilización del extracto del endocarpio como un estabilizador sostenible en materiales poliméricos, para envases y otras aplicaciones.

## **VIII. RECOMENDACIONES**

La evaluación de las películas en simulantes de alimentos es pertinente para reforzar el uso potencial en la industria de envases alimentarios.

Estudios sobre la elaboración de productos finales (como contenedores y bolsas plásticas) harán posible el uso integral de los residuos de la nuez.

Optimización de los procesos de extracción de los compuestos bioactivos del endocarpio de la nuez.

La evaluación de la capacidad antioxidante del extracto de endocarpio sobre sistemas biológicos proporcionaría otra alternativa de uso para este residuo de la nuez.

## IX. REFERENCIAS

- Agustin-Salazar, S., Gamez-Meza, N., Medina-Juárez, L. Á., Soto-Valdez, H., & Cerruti, P. 2014. From Nutraceuticals to Materials: Effect of Resveratrol on the Stability of Polylactide. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2(6): 1534–1542. <https://doi.org/10.1021/sc5002337>
- Agustin-Salazar, S., Medina-Juárez, L. A., Soto-Valdez, H., Manzanares-López, F., & Gámez-Meza, N. 2014. Influence of the solvent system on the composition of phenolic substances and antioxidant capacity of extracts of grape (*Vitis vinifera* L.) marc. *Australian Journal of Grape and Wine Research* 20(2): 208–213. <https://doi.org/10.1111/ajgw.12063>
- Akbari, V., Jamei, R., Heidari, R., & Esfahlan, A. J. 2012. Antiradical activity of different parts of Walnut (*Juglans regia* L.) fruit as a function of genotype. *Food Chemistry* 135(4): 2404–10. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.07.030>
- Alvarez-Parrilla, E., de la Rosa, L. A., Amarowicz, R., & Shahidi, F. 2011. Antioxidant activity of fresh and processed Jalapeño and Serrano peppers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59(1): 163–73. <https://doi.org/10.1021/jf103434u>
- Ambrogi, V., Carfagna, C., Cerruti, P., & Marturano, V. 2017. Additives in Polymers. In *Modification of Polymer Properties* (pp. 87–108). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-44353-1.00004-X>
- Ambrogi, V., Cerruti, P., Carfagna, C., Malinconico, M., Marturano, V., Perrotti, M., & Persico, P. 2011. Natural antioxidants for polypropylene stabilization. *Polymer Degradation and Stability* 96(12): 2152–2158. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.09.015>
- Ambrogi, V., Panzella, L., Persico, P., Cerruti, P., Lonz, C. A., Carfagna, C., ... D'Ischia, M. 2014. An Antioxidant Bioinspired Phenolic Polymer for Efficient Stabilization of Polyethylene. *Biomacromolecules* 15(1): 302–310. <https://doi.org/10.1021/bm4015478>
- Angelini, S., Cerruti, P., Immirzi, B., Santagata, G., Scarinzi, G., & Malinconico, M. 2014. From biowaste to bioresource: Effect of a lignocellulosic filler on the properties of poly(3-hydroxybutyrate). *International Journal of Biological Macromolecules* 71: 163–173. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.07.038>
- AOAC. 1997. *Official Methods* (16th ed.). Arlington, VA., USA: AOAC – Association of Official Analytical Chemists, AOAC.
- Armentano, I., Bitinis, N., Fortunati, E., Mattioli, S., Rescignano, N., Verdejo, R., ... Kenny, J. M. 2013. Multifunctional nanostructured PLA materials for packaging and tissue engineering. *Progress in Polymer Science* 38(10–11): 1720–1747. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.010>
- ARCHIVE OPERATIONS AND PROTOCOLS. (EPA), E. P. A. 1997. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Auras, R., Harte, B., & Selke, S. 2004. An overview of polylactides as packaging materials.

Macromolecular Bioscience 4(9): 835–64. <https://doi.org/10.1002/mabi.200400043>

- Auras, R., Lim, L.-T., Selke, S. E. M., & Tsuji, H. 2010. *Poly(Lactic Acid)*. (R. Auras, L.-T. Lim, S. E. M. Selke, & H. Tsuji, Eds.). Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/9780470649848>
- Avolio, R., Castaldo, R., Gentile, G., Ambrogi, V., Fiori, S., Avella, M., ... Errico, M. E. 2015. Plasticization of poly(lactic acid) through blending with oligomers of lactic acid: Effect of the physical aging on properties. *European Polymer Journal* 66: 533–542. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.02.040>
- Ayala-Zavala, J. F., Rosas-Domínguez, C., Vega-Vega, V., & González-Aguilar, G. a. 2010. Antioxidant enrichment and antimicrobial protection of fresh-cut fruits using their own byproducts: looking for integral exploitation. *Journal of Food Science* 75(8): R175-81. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2010.01792.x>
- Bae, H., Jayaprakasha, G. K., Crosby, K., Jifon, J. L., & Patil, B. S. 2012. Influence of extraction solvents on antioxidant activity and the content of bioactive compounds in non-pungent peppers. *Plant Foods for Human Nutrition (Dordrecht, Netherlands)* 67(2): 120–8. <https://doi.org/10.1007/s11130-012-0290-4>
- Basile, M. A., Dipasquale, L., Gambacorta, A., Vella, M. F., Calarco, A., Cerruti, P., ... Gomez d’Ayala, G. 2010. The effect of the surface charge of hydrogel supports on thermophilic biohydrogen production. *Bioresource Technology* 101(12): 4386–94. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.061>
- Basurto-Sotelo, M. 2005. *Evaluación nutricional de la fertilización nitrogenada de otoño en nogal pecanero (Carya illinoensis (Wangenh) K. Koch) bajo sistema de aspersion y microaspersion*. Universidad Autónoma de Chihuahua.
- Battegazzore, D., Alongi, J. y Frache, A. 2014. Poly (lactic acid)-Based Composites Containing Natural Fillers: Thermal, Mechanical and Barrier Properties. *Journal of Polymers and the Environment* 22: 88–98. <https://doi.org/10.1007/s10924-013-0616-9>
- Battegazzore, D., Bocchini, S., Alongi, J. y Frache, A. 2014. Plasticizers, antioxidants and reinforcement fillers from hazelnut skin and cocoa by-products : Extraction and use in PLA and PP. *Polymer Degradation and Stability*. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.03.003>
- Battegazzore, D., Bocchini, S. y Marino, F. 2014. Cellulose extracted from rice husk as filler for poly (lactic acid): preparation and characterization. *Cellulose* 21: 1813–1821. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0207-5>
- Belgacem, M. N. y Gandini, A. 2005. The surface modification of cellulose fibres for use as reinforcing elements in composite materials. *Composite Interfaces* 12(1–2): 41–75. <https://doi.org/10.1163/1568554053542188>
- Biagiotti, J., Puglia, D. y Kenny, J. M. 2004. A Review on Natural Fibre- Based Composites — Part II. *Journal of Natural Fibers* 1(2): 37–68. <https://doi.org/10.1300/J395v01n03>
- Bilba, K., Arsene, M. A. y Ouensanga, A. 2007. Study of banana and coconut fibers. *Botanical*

- composition, thermal degradation and textural observations. *Bioresource Technology* 98: 58–68. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.11.030>
- Bocchini, S. 2013. Comparative study of filler influence on polylactide photooxidation. *Express Polymer Letters* 7(5): 431–442. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2013.40>
- Bocchini, S., Fukushima, K., Blasio, A. Di, Fina, A., Frache, A. y Geobaldo, F. 2010. Polylactic Acid and Poly(lactic acid)-Based Nanocomposite Photooxidation. *Biomacromolecules* (III): 2919–2926. <https://doi.org/10.1021/bm1006773>
- Bolling, B. W., Chen, C.-Y. O., McKay, D. L. y Blumberg, J. B. 2011. Tree nut phytochemicals: composition, antioxidant capacity, bioactivity, impact factors. A systematic review of almonds, Brazils, cashews, hazelnuts, macadamias, pecans, pine nuts, pistachios and walnuts. *Nutrition Research Reviews* 24(2): 244–75. <https://doi.org/10.1017/S095442241100014X>
- Brand-Williams, Cuvelier, M. E. y Berset, C. 1995. Use of a Free Radical Method to Evaluate Antioxidant Activity. *Food Sci. Technol.* 28: 25–30. [https://doi.org/10.1016/S0023-6438\(95\)80008-5](https://doi.org/10.1016/S0023-6438(95)80008-5)
- Brewer, M. S. 2011. Natural Antioxidants: Sources, Compounds, Mechanisms of Action, and Potential Applications. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 10(4): 221–247. <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2011.00156.x>
- Brígida, A. I. S., Calado, V. M. A., Gonçalves, L. R. B. y Coelho, M. A. Z. 2010. Effect of chemical treatments on properties of green coconut fiber. *Carbohydrate Polymers* 79(4): 832–838. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.10.005>
- BTC, C. D. 2013. Estabilizadores a la luz, antioxidantes, aditivos de efecto. Retrieved from <http://www.btc-europe.com/es/quimicos-especiales/01.Estabilizadores-UV/-/BTC/>
- Camarena, D. M., Nuñez, H., Puebla, M., Vieira, F. y Armenta, A. 2010. ESTUDIO EXPLORATORIO SOBRE LA COMERCIALIZACIÓN DE NUEZ PECANERA EN SONORA. In U. A. de B. C. Instituto de Ciencias Agrícolas (Ed.), *XXXV Congreso Nacional de la Ciencia del Suelo, XIII Congreso Internacional de Ciencias Agrícolas* (pp. 968–973). Mexicali, Baja California, México: La Sociedad Mexicana de la Ciencia del Suelo, A.C.
- Cano, A., Hernandez-Ruiz, J., Garcia-Canovas, F., Acosta, M. y Arnao, M. B. 1998. An end-point method for estimation of the total antioxidant activity in plant material. *Phytochemical Analysis* 9(4): 196–202. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1565\(199807/08\)9:4<196::AID-PCA395>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1565(199807/08)9:4<196::AID-PCA395>3.0.CO;2-W)
- Cerruti, P., Ambrogi, V., Postiglione, A., Rychlý, J., Matisová-Rychlá, L. y Carfagna, C. 2008. Morphological and thermal properties of cellulose-montmorillonite nanocomposites. *Biomacromolecules* 9(11): 3004–13. <https://doi.org/10.1021/bm8002946>
- Cerruti, P., Malinconico, M., Rychly, J., Matisova-Rychla, L. y Carfagna, C. 2009. Effect of natural antioxidants on the stability of polypropylene films. *Polymer Degradation and Stability* 94(11): 2095–2100. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.07.023>
- Cerruti, P., Santagata, G., Gomez d’Ayala, G., Ambrogi, V., Carfagna, C., Malinconico, M. y Persico,

- P. 2011. Effect of a natural polyphenolic extract on the properties of a biodegradable starch-based polymer. *Polymer Degradation and Stability* 96(5): 839–846. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.02.003>
- Chang, T. C., Lin, H. Y., Wang, S. Y. y Chang, S. T. 2014. Study on inhibition mechanisms of light-induced wood radicals by *Acacia confusa* heartwood extracts. *Polymer Degradation and Stability* 105(1): 42–47. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.03.036>
- Chung, Y.-L., Olsson, J. V, Li, R. J., Frank, C. W., Waymouth, R. M., Billington, S. L. y Sattely, E. S. 2013. A Renewable Lignin–Lactide Copolymer and Application in Biobased Composites. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 1: 1231–1238.
- Colín-Chávez, C., Soto-Caldez, H., Peralta, E., Lizardi-Mendoza, J. y Balandrán-Quintana, R. R. 2012. Fabrication and Properties of Antioxidant Polyethylene-based Films Containing Marigold (*Tagetes erecta*) Extract and Application on Soybean Oil Stability. *Packing Technology and Science* 26(5): 267–280. <https://doi.org/10.1002>
- Commission Internationale de l’Eclairage. 2014. Colorimetry – Part 6: CIEDE2000 Colour-Difference Formula. In *Standards in Colorimetry*. Babenbergerstraße 9/9A, A-1010 Vienna, Austria. Retrieved from [http://www.cie.co.at/index.php/index.php?i\\_ca\\_id=935](http://www.cie.co.at/index.php/index.php?i_ca_id=935)
- Costa, L., Carpentieri, I. y Bracco, P. 2008. Post electron-beam irradiation oxidation of orthopaedic UHMWPE. *Polymer Degradation and Stability* 93(9): 1695–1703. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.06.003>
- De la Rosa, L. A., Alvarez-Parrilla, E. y Shahidi, F. 2011. Phenolic compounds and antioxidant activity of kernels and shells of Mexican pecan (*Carya illinoensis*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59(1): 152–62. <https://doi.org/10.1021/jf1034306>
- Delgado, M. 2013. Nogal, un cultivo en expansión. Retrieved November 12, 2013, from <http://www.inforural.com.mx/spip.php?article121264>
- Deschamps-Solórzano, L. 2010. *Caso de éxito Productora de Nuez S. P. R. de R. I.* Hermosillo, Sonora.
- Dobashi, Y., Hirano, T., Hirano, M. y Ohkatsu, Y. 2008. Antioxidant and photo-antioxidant abilities of catechins. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 197(2–3): 141–148. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2007.12.019>
- Dong, H., Esser-Kahn, A. P., Thakre, P. R., Patrick, J. F., Sottos, N. R., White, S. R. y Moore, J. S. 2012. Chemical treatment of poly(lactic acid) fibers to enhance the rate of thermal depolymerization. *ACS Applied Materials & Interfaces* 4(2): 503–9. <https://doi.org/10.1021/am2010042>
- Donohoe, B. S., Decker, S. R., Tucker, M. P., Himmel, M. E. y Vinzant, T. B. 2008. Visualizing lignin coalescence and migration through maize cell walls following thermochemical pretreatment. *Biotechnology and Bioengineering* 101(5): 913–925. <https://doi.org/10.1002/bit.21959>
- Dorgan, J. R., Lehermeier, H. J., Palade, L.-I. y Cicero, J. 2001. Polylactides: properties and prospects of an environmentally benign plastic from renewable resources. *Macromolecular Symposia*

- 175(1): 55–66. [https://doi.org/10.1002/1521-3900\(200110\)175:1<55::AID-MASY55>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/1521-3900(200110)175:1<55::AID-MASY55>3.0.CO;2-K)
- Dorman, H. J. D. y Hiltunen, R. 2004. Fe(III) reductive and free radical-scavenging properties of summer savory (*Satureja hortensis* L.) extract and subfractions. *Food Chemistry* 88(2): 193–199. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2003.12.039>
- dos Santos, R. C., Amorim, A. D. G. N., Thomasi, S. S., Figueiredo, F. C., Carneiro, C. S., Da Silva, P. R. P. y Leite, J. R. D. S. D. A. 2015. Development of an electrolytic method to obtain antioxidant for biodiesel from cashew nut shell liquid. *Fuel* 144: 415–422. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.11.082>
- Dou, J., Lee, V. S. Y., Tzen, J. T. C. y Lee, M.-R. 2007. Identification and comparison of phenolic compounds in the preparation of oolong tea manufactured by semifermentation and drying processes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55(18): 7462–8. <https://doi.org/10.1021/jf0718603>
- Durán, N. y Mansilla, H. 1984. Biomass Photochemistry. V. Modifications of Lignin by Photochemical Treatment and Its Chemiluminescence. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* 21(11–12): 1467–1485. <https://doi.org/10.1080/00222338408055676>
- EIA, U. S. E. I. A. 2017. Electric Power Monthly. Retrieved April 3, 2017, from [https://www.eia.gov/electricity/monthly/epm\\_table\\_grapher.cfm?t=epmt\\_5\\_03](https://www.eia.gov/electricity/monthly/epm_table_grapher.cfm?t=epmt_5_03)
- Elizalde-González, M. P. y Hernández-Montoya, V. 2007. Characterization of mango pit as raw material in the preparation of activated carbon for wastewater treatment. *Biochemical Engineering Journal* 36: 230–238. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2007.02.025>
- FAOSTAT. 2016. Production Crops. Retrieved December 24, 2016, from <http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567#ancor>
- Fernandes, A., Brás, N. F., Mateus, N. y Freitas, V. de. 2015. A study of anthocyanin self-association by NMR spectroscopy. *New J. Chem.* 39(4): 2602–2611. <https://doi.org/10.1039/c4nj02339k>
- Fernández-Agulló, A., Pereira, E., Freire, M. S., Valentão, P., Andrade, P. B., González-Álvarez, J. y Pereira, J. A. 2013. Influence of solvent on the antioxidant and antimicrobial properties of walnut (*Juglans regia* L.) green husk extracts. *Industrial Crops and Products* 42: 126–132. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.05.021>
- FIRA, F. I. en R. a la A. 2002. “*Diagnóstico de la Red Nuez en el Estado de Chihuahua.*” Chihuahua.
- Floegel, A., Kim, D.-O., Chung, S.-J., Koo, S. I. y Chun, O. K. 2011. Comparison of ABTS/DPPH assays to measure antioxidant capacity in popular antioxidant-rich US foods. *Journal of Food Composition and Analysis* 24(7): 1043–1048. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2011.01.008>
- Flottweg Separation Technology. 2017. Centrifugas Decanter Flottweg. Retrieved April 3, 2017, from <https://www.flottweg.com/es/la-gama-de-productos/centrifugas/>
- Foo, L. Y. 1981. PROANTHOCYANIDINS : GROSS CHEMICAL RED SPECTRA STRUCTURES BY INFRA-RED SPECTRA 20(6): 1397–1402.
- Fukushima, K., Abbate, C., Tabuani, D., Gennari, M. y Camino, G. 2009. Biodegradation of

- poly(lactic acid) and its nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability* 94(10): 1646–1655. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.07.001>
- Fundación Produce, C. 2013. *Programa Estratégico de Necesidades de Investigación Y Transferencia de Tecnología NUEZ*.
- Gamon, G., Evon, P. y Rigal, L. 2013. Twin-screw extrusion impact on natural fibre morphology and material properties in poly(lactic acid) based biocomposites. *Industrial Crops and Products* 46: 173–185. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.01.026>
- Gardette, M., Perthue, A., Gardette, J.-L., Janecska, T., Földes, E., Pukánszky, B. y Therias, S. 2013. Photo- and thermal-oxidation of polyethylene: Comparison of mechanisms and influence of unsaturation content. *Polymer Degradation and Stability* 98(11): 2383–2390. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.07.017>
- Gardette, M., Thérias, S., Gardette, J.-L., Murariu, M. y Dubois, P. 2011. Photooxidation of polylactide/calcium sulphate composites. *Polymer Degradation and Stability* 96(4): 616–623. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.12.023>
- Gigli, M., Lotti, N., Gazzano, M., Siracusa, V., Finelli, L., Munari, A. y Rosa, M. D. 2014. Biodegradable aliphatic copolyesters containing PEG-like sequences for sustainable food packaging applications. *Polymer Degradation and Stability* 105: 96–106. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.04.006>
- Goupy, P., Bautista-Ortin, A.-B., Fulcrand, H. y Dangles, O. 2009. Antioxidant activity of wine pigments derived from anthocyanins: hydrogen transfer reactions to the dpph radical and inhibition of the heme-induced peroxidation of linoleic acid. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 57(13): 5762–70. <https://doi.org/10.1021/jf900841b>
- Gülçin, İ. 2010. Antioxidant properties of resveratrol: A structure–activity insight. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 11(1): 210–218. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2009.07.002>
- Gültekin-Özgülven, M., Davarcı, F., Pashı, A. A., Demir, N. y Özçelik, B. 2015. Determination of phenolic compounds by ultra high liquid chromatography-tandem mass spectrometry: Applications in nuts. *LWT - Food Science and Technology* 64(1): 42–49. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.05.014>
- Gupta, B., Revagade, N. y Hilborn, J. 2007. Poly(lactic acid) fiber: An overview. *Progress in Polymer Science* 32(4): 455–482. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.01.005>
- Holladay, J. E., Bozell, J. J., White, J. F. y Johnson, D. 2007. *Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume II Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin*. Richland, WA, USA.: Pacific Northwest National Laboratory.
- Huang, D., Ou, B. y Prior, R. L. 2005. The chemistry behind antioxidant capacity assays. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53(6): 1841–56. <https://doi.org/10.1021/jf030723c>
- Huntley, A. L. 2007. Grape flavonoids and menopausal health. *Menopause International* 13(4): 165–9. <https://doi.org/10.1258/175404507783004177>
- Hwang, S. W., Shim, J. K., Selke, S. E., Soto-Valdez, H., Matuana, L., Rubino, M. y Auras, R. 2012.

- Poly(L-lactic acid) with added  $\alpha$ -tocopherol and resveratrol: optical, physical, thermal and mechanical properties. *Polymer International* 61(3): 418–425. <https://doi.org/10.1002/pi.3232>
- Ikada, E. 1997. Photo- and Bio-degradable Polyesters. Photodegradation Behaviors of Aliphatic Polyesters. *Journal of Photopolymer Science and Technology* 10(2): 265–270. <https://doi.org/10.2494/photopolymer.10.265>
- Iñiguez-Franco, F., Soto-Valdez, H., Peralta, E., Ayala-Zavala, J. F., Auras, R. y Gámez-Meza, N. 2012. Antioxidant Activity and Diffusion of Catechin and Epicatechin from Antioxidant Active Films Made of Poly(L-lactic acid). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 60: 6515–6523. <https://doi.org/10.1021>
- Ismail, A. F. y Lorna, W. 2002. Penetrant-induced plasticization phenomenon in glassy polymers for gas separation membrane. *Separation and Purification Technology* 27(3): 173–194. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(01\)00211-8](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(01)00211-8)
- Iyer, K. A., Zhang, L. y Torkelson, J. M. 2016. Direct Use of Natural Antioxidant-rich Agro-wastes as Thermal Stabilizer for Polymer: Processing and Recycling. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 4(3): 881–889. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00945>
- Jamshidian, M., Tehrany, E. A., Imran, M., Jacquot, M. y Desobry, S. 2010. Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 9(5): 552–571. <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x>
- John, J. A. y Shahidi, F. 2010. Phenolic compounds and antioxidant activity of Brazil nut (*Bertholletia excelsa*). *Journal of Functional Foods* 2(3): 196–209. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2010.04.008>
- John, M. J. y Thomas, S. 2008. Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers* 71(3): 343–364. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.05.040>
- Johnson, R., Mwaikambo, L. y Tucker, N. 2003. Biopolymers. *Rapra Review Reports* 14(3): 1–26.
- Jústiz-Smith, N. G., Virgo, G. J. y Buchanan, V. E. 2008. Potential of Jamaican banana, coconut coir and bagasse fibres as composite materials. *Materials Characterization* 59: 1273–1278. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2007.10.011>
- Kacuráková, M., Capek, P., Sasinková, V., Wellner, N. y Ebringerová, A. 2000. FT-IR study of plant cell wall model compounds: pectic polysaccharides and hemicelluloses. *Carbohydrate Polymers* 43(2): 195–203. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(00\)00151-X](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(00)00151-X)
- Kajdžanoska, M., Gjamovski, V. y Stefova, M. 2010. HPLC-DAD-ESI-MS<sup>n</sup> IDENTIFICATION OF PHENOLIC COMPOUNDS IN CULTIVATED STRAWBERRIES FROM MACEDONIA. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering* 29(2): 181–194.
- Kammerer, D., Claus, A., Carle, R. y Schieber, A. 2004. Polyphenol screening of pomace from red and white grape varieties (*Vitis vinifera* L.) by HPLC-DAD-MS/MS. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52(14): 4360–7. <https://doi.org/10.1021/jf049613b>
- Karimi, A., Nazari, S., Ghasemi, I., Tajvidi, M. y Ebrahimi, G. 2006. Effect of the delignification of wood fibers on the mechanical properties of wood fiber–polypropylene composites. *Journal of Applied Polymer Science* 102(5): 4759–4763. <https://doi.org/10.1002/app.23967>

- Kirschweng, B., Bencze, K., Sárközi, M., Hégyely, B., Samu, G., Hári, J. y Pukánszky, B. 2016. Melt stabilization of polyethylene with dihydromyricetin, a natural antioxidant. *Polymer Degradation and Stability* 133: 192–200. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.08.016>
- Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.-P. y Bohn, A. 2005. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *ChemInform* 36: 36. <https://doi.org/10.1002/chin.200536238>.
- Kolodziejski, W., Frye, J. S. y Maclel, G. E. 1982. Cross Polarization and Magic-Angle Spinning for Analysis of Lodgepole pine wood. *Analytical Chemistry* 54: 1419–1424.
- Krishnamachari, P., Hashaikeh, R. y Tiner, M. 2011. Modified cellulose morphologies and its composites; SEM and TEM analysis. *Micron* 42(8): 751–761. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2011.05.001>
- Kurechi, T., Kikugawa, K. y Kato, T. 1980. Studies on the antioxidants. XIII. Hydrogen donating capability of antioxidants to 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl. *CHEMICAL & PHARMACEUTICAL BULLETIN* 28(7): 2089–2093. <https://doi.org/10.1248/cpb.28.2089>
- Lee, H. J., Lee, H. K., Lim, E. y Song, Y. S. 2015. Synergistic effect of lignin / polypropylene as a compatibilizer in multiphase eco-composites. *Composites Science and Technology* 118: 193–197. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2015.08.018>
- Lim, L.-T., Auras, R. y Rubino, M. 2008. Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science* 33(8): 820–852. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004>
- Liu, R., Yu, H. y Huang, Y. 2005. Structure and morphology of cellulose in wheat straw. *Cellulose* 12(1): 25–34. <https://doi.org/10.1023/B:CELL.0000049346.28276.95>
- Lundbäck, M., Hedenqvist, M. S., Mattozzi, A. y Gedde, U. W. 2006. Migration of phenolic antioxidants from linear and branched polyethylene. *Polymer Degradation and Stability* 91(7): 1571–1580. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.09.008>
- Lundbäck, M., Strandberg, C., Albertsson, a. C., Hedenqvist, M. S. y Gedde, U. W. 2006. Loss of stability by migration and chemical reaction of Santonox ® R in branched polyethylene under anaerobic and aerobic conditions. *Polymer Degradation and Stability* 91(5): 1071–1078. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.07.010>
- Maciel, G. E., Kolodziejski, W. L., Bertran, M. S. y Dale, B. E. 1982. Carbon-13 NMR and order in cellulose. *Macromolecules* 15(2): 686–687. <https://doi.org/10.1021/ma00230a097>
- Mahrous, E. A. y Farag, M. A. 2015. Two dimensional NMR spectroscopic approaches for exploring plant metabolome: A review. *Journal of Advanced Research* 6(1): 3–15. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2014.10.003>
- Mandal, A. 2013. Antioxidants in Technology. Retrieved from <http://www.news-medical.net/health/Antioxidants-in-Technology.aspx>
- Manzanarez-López, F., Soto-Valdez, H., Auras, R. y Peralta, E. 2011. Release of  $\alpha$ -Tocopherol from Poly(lactic acid) films, and its effect on the oxidative stability of soybean oil. *Journal of Food Engineering* 104(4): 508–517. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2010.12.029>
- Marita, J. M., Ralph, J., Hatfield, R. D. y Chapple, C. 1999. NMR characterization of lignins in

- Arabidopsis altered in the activity of ferulate 5-hydroxylase. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 96(22): 12328–12332. <https://doi.org/10.1073/pnas.96.22.12328>
- Marte-Rosario, M. 2011. *Utilización de la cáscara de nuez Chandler en el yeso*. Universidad Politécnica de Madrid.
- Martorana, M., Arcoraci, T., Rizza, L., Cristani, M., Bonina, F. P., Saija, A. y Tomaino, A. 2013. In vitro antioxidant and in vivo photoprotective effect of pistachio (*Pistacia vera* L., variety Bronte) seed and skin extracts. *Fitoterapia* 85: 41–8. <https://doi.org/10.1016/j.fitote.2012.12.032>
- Mascheroni, E., Guillard, V., Nalin, F., Mora, L. y Piergiovanni, L. 2010. Diffusivity of propolis compounds in Polylactic acid polymer for the development of anti-microbial packaging films. *Journal of Food Engineering* 98(3): 294–301. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.12.028>
- Masek, A. 2015. Flavonoids as Natural Stabilizers and Color Indicators of Ageing for Polymeric Materials. *Polymers* 7(6): 1125–1144. <https://doi.org/10.3390/polym7061125>
- Matisová-Rychlá, L. y Rychlý, J. 2004. Thermal oxidation of nonstabilized and stabilized polymers and chemiluminescence. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 42(3): 648–660. <https://doi.org/10.1002/pola.10847>
- McGhie, T. K., Rowan, D. R. y Edwards, P. J. 2006. Structural Identification of Two Major Anthocyanin Components of Boysenberry by NMR Spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54(23): 8756–8761. <https://doi.org/10.1021/jf061833x>
- Mena, P., Calani, L., Dall'Asta, C., Galaverna, G., García-Viguera, C., Bruni, R. y Del Rio, D. 2012. Rapid and comprehensive evaluation of (Poly)phenolic compounds in pomegranate (*Punica granatum* L.) Juice by UHPLC-MSn. *Molecules* 17: 14821–14840. <https://doi.org/10.3390/molecules171214821>
- Mohanty, A. K., Misra, M. y Hinrichsen, G. 2000. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. *Macromolecular Materials and Engineering* 276–277: 1–24. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1439-2054\(20000301\)276:1<1::AID-MAME1>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/(SICI)1439-2054(20000301)276:1<1::AID-MAME1>3.0.CO;2-W)
- Molina-Quijada, D. M. A., Medina-Juárez, L. A., González-Aguilar, G. A., Robles-Sánchez, R. M. y Gámez-Meza, N. 2010. Compuestos fenólicos y actividad antioxidante de cáscara de uva (*Vitis vinifera* L.) de mesa cultivada en el noroeste de México Phenolic compounds and antioxidant activity of table grape (*Vitis vinifera* L.) skin from northwest Mexico. *CyTA - Journal of Food* 8(1): 57–63. <https://doi.org/10.1080/19476330903146021>
- Moore, M. E., Han, I. Y., Acton, J. C., Ogale, A. a., Barmore, C. R. y Dawson, P. L. 2003. Effects of Antioxidants in Polyethylene Film on Fresh Beef Color. *Journal of Food Science* 68(1): 99–104. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2003.tb14122.x>
- Mottiar, Y., Vanholme, R., Boerjan, W., Ralph, J. y Mansfield, S. D. 2016. Designer lignins: harnessing the plasticity of lignification. *Current Opinion in Biotechnology* 37: 190–200. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2015.10.009>
- Nishiumi, S., Mukai, R., Ichiyangi, T. y Ashida, H. 2012. Suppression of lipopolysaccharide and

- galactosamine-induced hepatic inflammation by red grape pomace. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 60(36): 9315–20. <https://doi.org/10.1021/jf302298n>
- Ojeda-Barrios, D. L., Arras Vota, A. M., Hernández-rodríguez, O. A., Díaz López, J. C., Aguilar Valdés, A. y Denogean Ballesteros, F. G. 2010. ANÁLISIS FODA Y PERSPECTIVAS DEL CULTIVO DEL NOGAL PECANERO EN CHIHUAHUA. *Revista Mexicana de Agronegocios* XIV(27): 348–359. Retrieved from <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=14114743006>
- Oro, T., Ogliari, P. J., Dias de Mello Castanho Amboni, R., Barrera-Arellano, D. y Mara Block, J. 2008. Evaluación de la calidad durante el almacenamiento de nueces Pecán [*Carya illinoensis* (Wangenh.) C. Koch] acondicionadas en diferentes envases. *Quality Evaluation of Pecan Nuts [Carya Illinoensis (Wangenh.) C. Koch] during Storage in Different Packaging.* 59(2): 132–138. <https://doi.org/10.3989/gya.2008.v59.i2.501>
- Ortiz-Vazquez, H., Shin, J., Soto-Valdez, H. y Auras, R. 2011. Release of butylated hydroxytoluene (BHT) from Poly(lactic acid) films. *Polymer Testing* 30(5): 463–471. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2011.03.006>
- Ou, R., Xie, Y., Wolcott, M. P., Sui, S. y Wang, Q. 2014. Morphology, mechanical properties, and dimensional stability of wood particle/high density polyethylene composites: Effect of removal of wood cell wall composition. *Materials & Design* 58: 339–345. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.02.018>
- Panzella, L., Cerruti, P., Ambrogi, V., Agustin-Salazar, S., D’Errico, G., Carfagna, C. y D’Ischia, M. 2016. A Superior All-Natural Antioxidant Biomaterial from Spent Coffee Grounds for Polymer Stabilization, Cell Protection, and Food Lipid Preservation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* acssuschemeng.5b01234. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01234>
- Pellegrini, N., Serafini, M., Colombi, B., Del Rio, D., Salvatore, S., Bianchi, M. y Brighenti, F. 2003. Total antioxidant capacity of plant foods, beverages and oils consumed in Italy assessed by three different in vitro assays. *The Journal of Nutrition* 133(9): 2812–9. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12949370>
- Peredo, K., Escobar, D., Vega-Lara, J., Berg, A. y Pereira, M. 2016. Thermochemical properties of cellulose acetate blends with acetosolv and sawdust lignin: A comparative study. *International Journal of Biological Macromolecules* 83: 403–409. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.11.022>
- Petrides, D., Carmichael, D., Siletti, C. y Koulouris, A. 2014. Biopharmaceutical Process Optimization with Simulation and Scheduling Tools. *Bioengineering* 1(4): 154–187. <https://doi.org/10.3390/bioengineering1040154>
- Pouteau, C., Dole, P., Cathala, B., Averous, L. y Boquillon, N. 2003. Antioxidant properties of lignin in polypropylene. *Polymer Degradation and Stability* 81(1): 9–18. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00057-0](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00057-0)
- Prado, A. C. P. do, Aragão, A. M., Fett, R. y Block, J. M. 2009. Antioxidant Properties of Pecan Nut [*Carya illinoensis* (Wangenh.) C. Koch] Shell Infusion. *Grasas Y Aceites* 60(4): 330–335. <https://doi.org/10.3989/gya.107708>

- Prado, A. C. P. do, da Silva, H. S., da Silveira, S. M., Barreto, P. L. M., Vieira, C. R. W., Maraschin, M. y Block, J. M. 2014. Effect of the extraction process on the phenolic compounds profile and the antioxidant and antimicrobial activity of extracts of pecan nut [*Carya illinoensis* (Wangenh) C. Koch] shell. *Industrial Crops and Products* 52: 552–561. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.11.031>
- Prado, A. C. P. do, Manion, B. A., Seetharaman, K., Deschamps, F. C., Barrera Arellano, D. y Block, J. M. 2013. Relationship between antioxidant properties and chemical composition of the oil and the shell of pecan nuts [*Carya illinoensis* (Wangenh) C. Koch]. *Industrial Crops and Products* 45: 64–73. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.11.042>
- QUIMICA, V. 2017. Agua Destilada. Retrieved April 4, 2017, from <https://www.vadequimica.com/agua-destilada-25-60litros.html>
- QUIMINET.COM. 2017. Cáscara de Nuez. Retrieved April 3, 2017, from <http://www.quiminet.com/productos/cascara-de-nuez-molida-36113310873/precios.htm>
- Reda, S. Y. 2011. Evaluation of antioxidants stability by thermal analysis and its protective effect in heated edible vegetable oil. *Ciência E Tecnologia de Alimentos* 31(2): 475–480. <https://doi.org/10.1590/S0101-20612011000200030>
- Robbins, K. S., Gong, Y., Wells, M. L., Greenspan, P. y Pegg, R. B. 2015. Investigation of the antioxidant capacity and phenolic constituents of U.S. pecans. *Journal of Functional Foods* 15: 11–22. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2015.03.006>
- Robbins, K. S., Ma, Y., Wells, M. L., Greenspan, P. y Pegg, R. B. 2014. Separation and Characterization of Phenolic Compounds from U.S. Pecans by Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 62(19): 4332–4341. <https://doi.org/10.1021/jf500909h>
- Rodríguez-Felix, D. E., Quiroz-Castillo, J. M., Del Castillo-Castro, T., Castillo-Ortega, M. ., Ramírez-Rodríguez, L. P., García-Bedoya, D. y Mendivil-Reynoso, T. 2015. Preparación y caracterización de materiales compuestos degradables. *Superficies Y Vacío* 28(1): 18–24.
- Romanzini, D., Ornaghi Junior, H. L., Amico, S. C. y Zattera, A. J. 2012. Preparation and characterization of ramie-glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites. *Materials Research* 15(3): 415–420. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392012005000050>
- Rychly, J., Matisova-Rychla, L., Bukovsky, V., Pletenikova, M. y Vrska, M. 2006. The progress of ageing of lignin-containing paper induced by light and its relation to chemiluminescence - temperature runs. *Macromolecular Symposia* 231(Polymers for Africa): 178–192. <https://doi.org/10.1002/masy.200590022>
- Rychlý, J., Rychlá, L., Stloukal, P., Koutný, M., Pekařová, S., Verney, V. y Fiedlerová, a. 2013. UV initiated oxidation and chemiluminescence from aromatic-aliphatic co-polyesters and polylactic acid. *Polymer Degradation and Stability* 98(12): 2556–2563. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.09.016>
- Rychlý, J., Strlič, M., Matisová-Rychlá, L. y Kolar, J. 2002. Chemiluminescence from paper I. Kinetic analysis of thermal oxidation of cellulose. *Polymer Degradation and Stability* 78(2): 357–367.

[https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00187-8](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00187-8)

- Saldanha, L. L., Vilegas, W. y Dokkedal, A. L. 2013. Characterization of flavonoids and phenolic acids in *Myrcia bella* cambess. Using FIA-ESI-IT-MSn and HPLC-PAD-ESI-IT-MS combined with NMR. *Molecules* 18(7): 8402–8416. <https://doi.org/10.3390/molecules18078402>
- Santos, N. A., Cordeiro, A. M. T. M., Damasceno, S. S., Aguiar, R. T., Rosenhaim, R., Carvalho Filho, J. R. y Souza, A. G. 2012. Commercial antioxidants and thermal stability evaluations. *Fuel* 97: 638–643. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.01.074>
- Savy, D. y Piccolo, A. 2014. Physical-chemical characteristics of lignins separated from biomasses for second-generation ethanol. *Biomass and Bioenergy* 62: 58–67. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.01.016>
- Scheller, H. V. y Ulvskov, P. 2010. Hemicelluloses. *Annual Review of Plant Biology* 61(1): 263–289. <https://doi.org/10.1146/annurev-arplant-042809-112315>
- Schwanninger, M., Rodrigues, J. C., Pereira, H. y Hinterstoisser, B. 2004. Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose. *Vibrational Spectroscopy* 36(1): 23–40. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2004.02.003>
- Sciubba, F., Capuani, G., Di Cocco, M. E., Avanzato, D. y Delfini, M. 2014. Nuclear magnetic resonance analysis of water soluble metabolites allows the geographic discrimination of pistachios (*Pistacia vera*) 62: 66–73. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.02.039>
- SIAP. 2016. Anuario Estadístico de la Producción Agrícola. Retrieved December 24, 2016, from [http://infosiap.siap.gob.mx/aagricola\\_siap/icultivo/index.jsp](http://infosiap.siap.gob.mx/aagricola_siap/icultivo/index.jsp)
- Sifontes, C. y Domine, M. E. 2013. Lignina, estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial. *Avances En Ciencias E Ingeniería* 4(4): 15–46. [https://doi.org/http://www.excedu.com/publishing.cl/av\\_cienc\\_ing/2013/Vol4/Nro4/3-ACI1184-13-full.pdf](https://doi.org/http://www.excedu.com/publishing.cl/av_cienc_ing/2013/Vol4/Nro4/3-ACI1184-13-full.pdf)
- Sigma-Aldrich. 2017. Branson Ultrasonic Cleaners. Retrieved April 3, 2017, from [http://muquip.triumf.ca/sites/default/files/instruction\\_manuals/mnl\\_ultrasonic\\_cleaner\\_1\\_0.pdf](http://muquip.triumf.ca/sites/default/files/instruction_manuals/mnl_ultrasonic_cleaner_1_0.pdf)
- Singleton, V. L., Orthofer, R. y Lamuela-Raventós, R. M. 1999. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent (pp. 152–178). [https://doi.org/10.1016/S0076-6879\(99\)99017-1](https://doi.org/10.1016/S0076-6879(99)99017-1)
- Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D. y Nrel, D. C. 2011. Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass 2011(July). <https://doi.org/NREL/TP-510-42618>
- Soto-Valdez, H., Auras, R. y Peralta, E. 2011. Fabrication of poly(lactic acid) films with resveratrol and the diffusion of resveratrol into ethanol. *Journal of Applied Polymer Science* 121(2): 970–978. <https://doi.org/10.1002/app.33687>
- Tala, V. R. S., Da Silva, V. C., Rodrigues, C. M., Nkengfack, A. E., Dos Santos, L. C. y Vilegas, W. 2013. Characterization of proanthocyanidins from *Parkia biglobosa* (Jacq.) G. Don. (*Fabaceae*)

- by flow injection analysis - Electrospray ionization ion trap tandem mass spectrometry and liquid chromatography/electrospray ionization mass spectrometry. *Molecules* 18(3): 2803–2820. <https://doi.org/10.3390/molecules18032803>
- Therias, S., Larché, J.-F., Bussière, P.-O., Gardette, J.-L., Murariu, M. y Dubois, P. 2012. Photochemical behavior of polylactide/ZnO nanocomposite films. *Biomacromolecules* 13(10): 3283–91. <https://doi.org/10.1021/bm301071w>
- Tsuji, H., Echizen, Y. y Nishimura, Y. 2006. Enzymatic Degradation of Poly(l-Lactic Acid): Effects of UV Irradiation. *Journal of Polymers and the Environment* 14(3): 239–248. <https://doi.org/10.1007/s10924-006-0023-6>
- Valdés, A., Mellinas, A. C., Ramos, M., Garrigós, M. C. y Jiménez, A. 2014. Natural additives and agricultural wastes in biopolymer formulations for food packaging. *Frontiers in Chemistry* 2(February): 1–10. <https://doi.org/10.3389/fchem.2014.00006>
- van Krevelen, D. W. 2009. *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group*. (K. te Nijenhuis, Ed.) (4th., comp). Linacre House, Jordan Hill, Oxford OX28DP, UK: Elsevier Ltd.
- Veggi, P. C., Santos, D. T. y Meireles, M. A. A. 2011. Anthocyanin extraction from Jaboticaba (*Myrciaria cauliflora*) skins by different techniques: economic evaluation. *Procedia Food Science* 1: 1725–1731. <https://doi.org/10.1016/j.profoo.2011.09.254>
- Vegh, R. B., Bravaya, K. B., Bloch, D. A., Bommarius, A. S., Tolbert, L. M., Verkhovsky, M. y Solntsev, K. M. 2014. Chromophore photoreduction in red fluorescent proteins is responsible for bleaching and phototoxicity. *The Journal of Physical Chemistry. B* 118(17): 4527–34. <https://doi.org/10.1021/jp500919a>
- Vieira, G. S., Cavalcanti, R. N., Meireles, M. A. A. y Hubinger, M. D. 2013. Chemical and economic evaluation of natural antioxidant extracts obtained by ultrasound-assisted and agitated bed extraction from jussara pulp (*Euterpe edulis*). *Journal of Food Engineering* 119(2): 196–204. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.05.030>
- Villarreal-Lozoya, J. E., Lombardini, L. y Cisneros-Zevallos, L. 2007. Phytochemical constituents and antioxidant capacity of different pecan [*Carya illinoensis* (Wangenh.) K. Koch] cultivars. *Food Chemistry* 102(4): 1241–1249. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.07.024>
- White, J. 2006. Polymer ageing: physics, chemistry or engineering? Time to reflect. *C.R Chimie* 9: 1396–408.
- Wikberg, H. y Maunu, S. L. 2004. Characterisation of thermally modified hard- And softwoods by <sup>13</sup>C CPMAS NMR. *Carbohydrate Polymers* 58: 461–466. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.08.008>
- Xu, C., Zhang, Y., Cao, L. y Lu, J. 2010. Phenolic compounds and antioxidant properties of different grape cultivars grown in China. *Food Chemistry* 119(4): 1557–1565. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.09.042>
- Yang, L., Wang, D., Zhou, D. y Zhang, Y. 2016. Effect of different isolation methods on structure and

- properties of lignin from valonea of *Quercus variabilis*. International Journal of Biological Macromolecules 85: 417–424. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.01.005>
- Yeh, T.-F., Chang, H.-M. y Kadla, J. F. 2004. Rapid Prediction of Solid Wood Lignin Content Using Transmittance Near-Infrared Spectroscopy. Journal of Agricultural and Food Chemistry 52: 1435–1439.
- Yilmaz, Y. y Toledo, R. T. 2004. Health aspects of functional grape seed constituents. Trends in Food Science & Technology 15(9): 422–433. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2004.04.006>
- You, T. T., Mao, J. Z., Yuan, T. Q., Wen, J. L. y Xu, F. 2013. Structural elucidation of the lignins from stems and foliage of *Arundo donax* Linn. Journal of Agricultural and Food Chemistry 61: 5361–5370. <https://doi.org/10.1021/jf401277v>
- Zhang, A., Fang, Y., Wang, H., Li, H. y Zhang, Z. 2011. Free-radical scavenging properties and reducing power of grape cane extracts from 11 selected grape cultivars widely grown in China. Molecules (Basel, Switzerland) 16(12): 10104–22. <https://doi.org/10.3390/molecules161210104>
- Zhang, Z., Jin, J., Shi, L. y Science, F. 2010. Antioxidant Properties of Ethanolic Extract from *Ramulus mori* (Sangzhi). Food Science and Technology International 15(5): 435–444. <https://doi.org/10.1177/1082013209350277>
- Zhao, Y., Li, X., Zeng, X., Huang, S., Hou, S. y Lai, X. 2014. Characterization of phenolic constituents in *Lithocarpus polystachyus*. Analytical Methods 6(5): 1359. <https://doi.org/10.1039/c3ay41288a>
- Zhengzhou Keda Machinery and Instrument Equipment Co., L. 2017. Lab Rotary Evaporator. Retrieved April 3, 2017, from [http://www.kdinstrument.com/products/50L\\_Big\\_Volume\\_Lab\\_Rotary\\_Evaporators.html](http://www.kdinstrument.com/products/50L_Big_Volume_Lab_Rotary_Evaporators.html)

## ANEXO I

### REPORTE DE EVALUACIÓN ECONÓMICA: PROPORCIÓN 1:10

March 24, 2017

#### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2017 prices)

Total Capital Investment	9,004,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	9,004,000 \$
Operating Cost	1,887,000 \$/yr
Net Operating Cost	1,887,085 \$/yr
Revenues	1,071,000 \$/yr
Cost Basis Annual Rate	53,552 kg MP/yr
Unit Production Cost	35.24 \$/kg MP
Net Unit Production Cost	35.24 \$/kg MP
Unit Production Revenue	20.00 \$/kg MP
Gross Margin	- 76.19 %
Return On Investment	- 0.04 %
Payback Time	N/A
IRR (After Taxes)	N/A
NPV (at 7.0% Interest)	- 8,605,000 \$

MP = Flow of Component 'NSE' in Stream 'S-108'

## 2. MAJOR EQUIPMENT SPECIFICATION AND FOB COST (2017 prices )

Quantity/ Standby/ Staggered	Name	Description	Unit Cost (\$)	Cost (\$)
3 / 0 / 0	V-101	Blending Tank Vessel Volume = 6000.00 L	283,000	849,000
1 / 0 / 0	V-103	Decanter Tank Vessel Volume = 26.02 L	37,000	37,000
1 / 0 / 0	TFE-101	Thin Film Evaporator Film Area = 0.12 m2	107,000	107,000
1 / 0 / 0	SDR-101	Spray Dryer Dryer Volume = 205.89 L	116,000	116,000
1 / 0 / 0	HX-101	Condenser Condensation Area = 1.11 m2	39,000	39,000
1 / 0 / 0	PM-101	Centrifugal Pump Pump Power = 0.00 kW	11,000	11,000
1 / 0 / 0	PM-102	Centrifugal Pump Pump Power = 0.01 kW	11,000	11,000
1 / 0 / 0	PM-103	Centrifugal Pump Pump Power = 0.01 kW	11,000	11,000
1 / 0 / 0	HX-102	Heat Exchanger Heat Exchange Area = 0.02 m2	9,000	9,000
		Unlisted Equipment		298,000
		<b>TOTAL</b>		<b>1,488,000</b>

### 3. FIXED CAPITAL ESTIMATE SUMMARY (2017 prices in \$ )

<b>3 A. Total Plant Direct Cost (TPDC) (physical cost )</b>	
1. Equipment Purchase Cost	1,488,000
2. Installation	361,000
3. Process Piping	521,000
4. Instrumentation	595,000
5. Insulation	45,000
6. Electrical	149,000
7. Buildings	669,000
8. Yard Improvement	223,000
9. Auxiliary Facilities	595,000
TPDC	4,645,000
<b>3 B. Total Plant Indirect Cost (TPIC )</b>	
10. Engineering	1,161,000
11. Construction	1,626,000
TPIC	2,787,000
<b>3 C. Total Plant Cost (TPC = TPDC+TPIC )</b>	
TPC	7,433,000
<b>3 D. Contractor's Fee &amp; Contingency (CFC )</b>	
12. Contractor's Fee	372,000
13. Contingency	743,000
CFC = 12+13	1,115,000
<b>3 E. Direct Fixed Capital Cost (DFC = TPC+CFC )</b>	
DFC	8,547,000

#### 4. LABOR COST - PROCESS SUMMARY

<b>5. Labor Type</b>	<b>Unit Cost (\$/h)</b>	<b>Annual Amount (h)</b>	<b>Annual Cost (\$)</b>	<b>%</b>
Operator	14.90	16,467	245,417	100.00
<b>TOTAL</b>		<b>16,467</b>	<b>245,417</b>	<b>100.00</b>

## 6. MATERIALS COST - PROCESS SUMMARY

<b>Bulk Material</b>	<b>%</b>	<b>Unit Cost</b>	<b>Annual</b>	<b>Annual Cost</b>
		<b>(\$)</b>	<b>Amount</b>	<b>(\$)</b>
Ethyl Alcohol	0.600	28,752 L(STP)	17,251	35.64
NS	0.060	357,014 kg	21,421	44.25
Water	0.054	179,601 L(STP)	9,735	20.11
Air	0.000	815,305 kg	0	0.00
<b>TOTAL</b>	<b>48,408</b>	<b>100.00</b>		

NOTE: Bulk material consumption amount includes material used as:

Raw Material

Cleaning Agent

Heat Transfer Agent (if utilities are included in the operating cost )

## 8. UTILITIES COST (2017 prices) - PROCESS SUMMARY

Utility	Unit Cost (\$)	Annual Amount	Ref. Units	Annual Cost (\$)	%
Std Power	0.100	6,153	kW-h	615	2.34
High Voltage	20.603	150	kW-h	3,085	11.75
Steam	12.000	699	MT	8,385	31.93
Chilled Water	0.400	35,432	MT	14,173	53.97
<b>TOTAL</b>				<b>26,258</b>	<b>100.00</b>

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2017 prices) - PROCESS SUMMARY

<b>Cost Item</b>	<b>\$</b>	<b>%</b>
Raw Materials	48,000	2.57
Labor-Dependent	245,000	13.01
Facility-Dependent	1,567,000	83.04
Utilities	26,000	1.39
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
<b>TOTAL</b>	<b>1,887,000</b>	<b>100.00</b>

## 10. PROFITABILITY ANALYSIS (2017 prices )

A.	Direct Fixed Capital	8,547,000 \$
B.	Working Capital	29,000 \$
C.	Startup Cost	427,000 \$
D.	Up-Front R&D	0 \$
E.	Up-Front Royalties	0 \$
F.	Total Investment (A+B+C+D+E)	9,004,000 \$
G.	Investment Charged to This Project	9,004,000 \$
<b>H.</b>	<b>Revenue/Savings Rates</b>	
	S-108 (Main Revenue)	61,815 kg /yr
<b>I.</b>	<b>Revenue/Savings Price</b>	
	S-108 (Main Revenue)	17.33 \$/kg
<b>J.</b>	<b>Revenues/Savings</b>	
	S-108 (Main Revenue)	1,071,041 \$/yr
1	Total Revenues	1,071,041 \$/yr
2	Total Savings	0 \$/yr
<b>K.</b>	<b>Annual Operating Cost (AOC)</b>	
1	Actual AOC	1,887,000 \$/yr
2	Net AOC (K1-J2)	1,887,000 \$/yr
<b>L.</b>	<b>Unit Production Cost /Revenue</b>	
	Unit Production Cost	35.24 \$/kg MP
	Net Unit Production Cost	35.24 \$/kg MP
	Unit Production Revenue	20.00 \$/kg MP
M.	Gross Profit (J-K)	- 817,000 \$/yr
N.	Taxes (40%)	0 \$/yr
O.	Net Profit (M-N + Depreciation)	- 5,000 \$/yr
	Gross Margin	- 76.19 %

Return On Investment	- 0.04 %
Payback Time	N/A

MP = Flow of Component 'NSE' in Stream 'S-108'

## ANEXO II

### REPORTE DE EVALUACIÓN ECONÓMICA: PROPORCIÓN 1:4

March 24, 2017

#### 1. EXECUTIVE SUMMARY (2017 prices)

Total Capital Investment	9,008,000 \$
Capital Investment Charged to This Project	9,008,000 \$
Operating Cost	1,935,000 \$/yr
Net Operating Cost	1,934,889 \$/yr
Revenues	2,687,000 \$/yr
Cost Basis Annual Rate	134,336 kg MP/yr
Unit Production Cost	14.40 \$/kg MP
Net Unit Production Cost	14.40 \$/kg MP
Unit Production Revenue	20.00 \$/kg MP
Gross Margin	27.98 %
Return On Investment	14.02 %
Payback Time	7.13 years
IRR (After Taxes)	6.95 %
NPV (at 7.0% Interest)	- 4,000 \$

MP = Flow of Component 'NSE' in Stream 'S-

108'

## 2. MAJOR EQUIPMENT SPECIFICATION AND FOB COST (2017 prices )

Quantity/ Standby/ Staggered	Name	Description	Unit Cost (\$)	Cost (\$)
3 / 0 / 0	V-101	Blending Tank	283,000	849,000
		Vessel Volume = 6000.00 L		
1 / 0 / 0	V-103	Decanter Tank	37,000	37,000
		Vessel Volume = 24.97 L		
1 / 0 / 0	TFE-101	Thin Film Evaporator	107,000	107,000
		Film Area = 0.12 m <sup>2</sup>		
1 / 0 / 0	SDR-101	Spray Dryer	116,000	116,000
		Dryer Volume = 205.88 L		
1 / 0 / 0	HX-101	Condenser	39,000	39,000
		Condensation Area = 1.11 m <sup>2</sup>		
1 / 0 / 0	PM-101	Centrifugal Pump	11,000	11,000
		Pump Power = 0.00 kW		
1 / 0 / 0	PM-102	Centrifugal Pump	11,000	11,000
		Pump Power = 0.01 kW		
1 / 0 / 0	PM-103	Centrifugal Pump	11,000	11,000
		Pump Power = 0.01 kW		
1 / 0 / 0	HX-102	Heat Exchanger	9,000	9,000
		Heat Exchange Area = 0.02 m <sup>2</sup>		
		Unlisted Equipment		298,000
			<b>TOTAL</b>	<b>1,488,000</b>

### 3. FIXED CAPITAL ESTIMATE SUMMARY (2017 prices in \$ )

<b>3 A. Total Plant Direct Cost (TPDC) (physical cost )</b>	
1. Equipment Purchase Cost	1,488,000
2. Installation	361,000
3. Process Piping	521,000
4. Instrumentation	595,000
5. Insulation	45,000
6. Electrical	149,000
7. Buildings	669,000
8. Yard Improvement	223,000
9. Auxiliary Facilities	595,000
<b>TPDC</b>	<b>4,645,000</b>
<b>3 B. Total Plant Indirect Cost (TPIC )</b>	
10. Engineering	1,161,000
11. Construction	1,626,000
<b>TPIC</b>	<b>2,787,000</b>
<b>3 C. Total Plant Cost (TPC = TPDC+TPIC )</b>	
<b>TPC</b>	<b>7,433,000</b>
<b>3 D. Contractor's Fee &amp; Contingency (CFC )</b>	
12. Contractor's Fee	372,000
13. Contingency	743,000
<b>CFC = 12+13</b>	<b>1,115,000</b>
<b>3 E. Direct Fixed Capital Cost (DFC = TPC+CFC )</b>	
<b>DFC</b>	<b>8,547,000</b>

#### 4. LABOR COST - PROCESS SUMMARY

<b>Labor Type</b>	<b>Unit Cost (\$/h)</b>	<b>Annual Amount (h)</b>	<b>Annual Cost (\$)</b>	<b>%</b>
Operator	14.90	17,461	260,241	100.00
<b>TOTAL</b>		<b>17,461</b>	<b>260,241</b>	<b>100.00</b>

## 5. MATERIALS COST - PROCESS SUMMARY

<b>Bulk Material</b>	<b>%</b>	<b>Unit Cost</b>	<b>Annual</b>	<b>Annual Cost</b>
		<b>(\$)</b>	<b>Amount</b>	<b>(\$)</b>
Ethyl Alcohol	0.600	28,752 L(STP)	17,251	21.37
NS	0.060	895,574 kg	53,734	66.57
Water	0.054	179,601 L(STP)	9,735	12.06
Air	0.000	815,268 kg	0	0.00
<b>TOTAL</b>	<b>80,721</b>	<b>100.00</b>		

NOTE: Bulk material consumption amount includes material used as:

- Raw Material
- Cleaning Agent
- Heat Transfer Agent (if utilities are included in the operating cost )

## 8. UTILITIES COST (2017 prices) - PROCESS SUMMARY

Utility	Unit Cost (\$)	Annual Amount	Ref. Units	Annual Cost (\$)	%
Std Power	0.100	8,239	kW-h	824	3.06
High Voltage	20.603	161	kW-h	3,307	12.28
Steam	12.000	719	MT	8,624	32.03
Chilled Water	0.400	35,419	MT	14,168	52.62
<b>TOTAL</b>				<b>26,923</b>	<b>100.00</b>

## 9. ANNUAL OPERATING COST (2017 prices) - PROCESS SUMMARY

<b>Cost Item</b>	<b>\$</b>	<b>%</b>
Raw Materials	81,000	4.17
Labor-Dependent	260,000	13.45
Facility-Dependent	1,567,000	80.99
Utilities	27,000	1.39
Advertising/Selling	0	0.00
Running Royalties	0	0.00
Failed Product Disposal	0	0.00
<b>TOTAL</b>	<b>1,935,000</b>	<b>100.00</b>

## 10. PROFITABILITY ANALYSIS (2017 prices )

A.	Direct Fixed Capital	8,547,000 \$
B.	Working Capital	33,000 \$
C.	Startup Cost	427,000 \$
D.	Up-Front R&D	0 \$
E.	Up-Front Royalties	0 \$
F.	Total Investment (A+B+C+D+E)	9,008,000 \$
G.	Investment Charged to This Project	9,008,000 \$
<b>H.</b>	<b>Revenue/Savings Rates</b>	
	S-108 (Main Revenue)	142,599 kg /yr
<b>I.</b>	<b>Revenue/Savings Price</b>	
	S-108 (Main Revenue)	18.84 \$/kg
<b>J.</b>	<b>Revenues/Savings</b>	
	S-108 (Main Revenue)	2,686,721 \$/yr
1	Total Revenues	2,686,721 \$/yr
2	Total Savings	0 \$/yr
<b>K.</b>	<b>Annual Operating Cost (AOC)</b>	
1	Actual AOC	1,935,000 \$/yr
2	Net AOC (K1-J2)	1,935,000 \$/yr
<b>L.</b>	<b>Unit Production Cost /Revenue</b>	
	Unit Production Cost	14.40 \$/kg MP
	Net Unit Production Cost	14.40 \$/kg MP
	Unit Production Revenue	20.00 \$/kg MP
M.	Gross Profit (J-K)	752,000 \$/yr
N.	Taxes (40%)	301,000 \$/yr
O.	Net Profit (M-N + Depreciation)	1,263,000 \$/yr
	Gross Margin	27.98 %
	Return On Investment	14.02 %
	Payback Time	7.13 years

MP = Flow of Component 'NSE' in Stream 'S-108'