

RECUPERACION Y PURIFICACION DE CUTINA A PARTIR DE RESIDUOS AGROINDUSTRIALES PARA SU APLICACIÓN COMO BIOMATERIALES POLIMERICOS SOSTENIBLES

INSTITUCION PROPONENTE:

LABORATORIO MULTIDISCIPLINARIO DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES Y NANOESTRUCTURAS (LMCMN)
CENTRO DE NANOCIENCIAS Y MICRO Y NANOTECNOLOGIAS DEL IPN (CNMN-IPN) RENIECYT: 1702246

INSTITUCION ASOCIADA:

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA UNIDAD CUAJIMALPA (UAM-C)
RENIECYT: 1704285-2

RESPONSABLE TECNICO DE LA PROPUESTA

Dr Daniel Arrieta Baez, SNI II
Laboratorio de Espectrometría de masas (LMCMN)

Datos de los investigadores participantes

Rol	Nombre	CVU	Nivel SNI	Adscripción	Especialidad
Responsable técnico	Dr. Daniel Arrieta Baez	78358	II	LMCMN	Espectrometría de Masas
Participante	Dra. Mayra Beatriz Gómez Patiño	365049	II	LMCMN	Espectrometría de Masas
Participante	Dra. María de Jesús Perea Flores	253965	I	LMCMN	Microscopia confocal
Participante	Dr. Juan Vicente Méndez Méndez	43035	I	LMCMN	Microscopía de Fuerza Atómica
Participante	Dr. Israel Arzate Vázquez	228678	I	LMCMN	Nanoindentación
Participante	M. en C. Héctor Francisco	-	-	LMCMN	Difracción de Rayos X

	Mendoza León				
Responsable técnico	Dr. José Campos Teran	122243	II	UAM-C	Biomateriales e interacciones superficiales
Participante	Dra. Dolores Reyes Duarte	201011	I	UAM-C	Biocatálisis

DESCRIPCIÓN DE LA CONFORMACIÓN Y RESULTADOS LNC

El Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías (CNMN) del IPN, alberga al Laboratorio Multidisciplinario de Caracterización de Materiales y Nanoestructuras (LMCMN), el cual posee uno de los mejores equipamientos en el país que provee servicios analíticos en el ámbito de la caracterización a un gran número de investigadores internos y externos, así como a diferentes sectores de la industria. Actualmente el CNMN-IPN constituye un referente en la comunidad académica e industrial por la gran diversidad de servicios analíticos que proporciona. Para ello se cuenta con microscopios de última generación, equipos de resonancia magnética nuclear, así como espectrómetros y otros instrumentos analíticos operados por personal altamente capacitado, en su mayoría con grado de Doctorado, los cuales no solo proporcionan a los usuarios los resultados analíticos, sino también una interpretación y asesoría para un mejor entendimiento de estos.

Como Institución asociada se ha propuesto y aprobado la participación de la División de Ciencias Naturales e Ingeniería de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Cuajimalpa (UAM-Cuajimalpa), en donde se cuenta con el acceso a una serie de laboratorios que poseen la infraestructura adecuada para el desarrollo del proyecto como son un área de síntesis orgánica, un área de balanzas, un área de cuartos limpios y las instalaciones necesarias de agua y luz. Además, cuenta con el equipo siguiente: espectrofotómetro Infrarrojo por transformada de Fourier, espectrofotómetro UV-Vis, cromatógrafo de líquidos de alta presión (HPLC), palangana de Langmuir, microscopio de ángulo de Brewster (BAM), microbalanza de cuarzo, equipo de limpieza por plasma, spin-coater, campanas de extracción, campanas de flujo laminar, evaporadores a vacío, caja de guantes para condiciones anhidras, tensiómetro óptico, calorímetro de titulación isotérmica, calorímetro de barrido diferencial, equipo de medición de dispersión dinámica de luz, equipo para la determinación de punto de fusión y potenciómetros.

Teniendo en cuenta lo anterior, con el presente proyecto se busca poner la infraestructura humanística, científica, tecnológica y/o de innovación del CNMN-IPN, así como de la Institución asociada, UAM-C, para promover el máximo aprovechamiento público de sus capacidades, tanto técnicas como humanas que permitan potenciar el apoyo al desarrollo de proyectos en el área de la caracterización de materiales y nanoestructuras, y de esta manera fortalecer los medios de producción nacionales y el bienestar social. En este contexto, se propone un proyecto incluyente y de expansión en el cual se pone a consideración la asociación que tiene el CNMN-IPN con instituciones como la UAM-C, y con base en ello, demostrar que se puede llevar a cabo una mayor incidencia en más instituciones que así lo requieran. De esta manera se espera consolidar un laboratorio de nivel internacional, abierto a satisfacer necesidades de caracterización microscópica y espectroscópica avanzada al alcance de la comunidad académica e industrial del país. Así mismo, orientar esfuerzos para fortalecer el sistema nacional de infraestructura

humanística, científica, tecnológica y de innovación en favor del conocimiento y del bienestar del pueblo de México.

Con base en el oficio DIR. EST. TEC /D1000/599/2022, con fecha del 5 de octubre del 2022 por parte de la Dirección de Estrategia Tecnológica de la Dirección Adjunta de Desarrollo Tecnológico y de Vinculación e Innovación, se emitió un dictamen APROBATORIO al Proyecto 321237 para reacreditar el Laboratorio Nacional Multidisciplinario de Caracterización de Materiales y Nanoestructuras (LMCNM) teniendo como Institución asociada a la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Cuajimalpa (UAM-C).

TEMÁTICA Y ALCANCES DEL PROYECTO DE ACUERDO CON EL PLAN DE TRABAJO PRESENTADO EN EL MARCO DE LA CONVOCATORIA DE RECONOCIMIENTO EN LA QUE PARTICIPO EL LNC.

De acuerdo con el Plan de Trabajo presentado en el marco de la convocatoria de Reconocimiento del LMCNM con la Institución asociada, UAM-C, se propusieron proyectos que están enfocados en la colaboración para desarrollar tecnologías que incorporen residuos agroindustriales en plásticos convencionales para desarrollar biomateriales más amigables para con el medio. Dentro de estos proyectos se busca el intercambio de estudiantes, profesores y técnicos para el uso de instrumentos científicos y técnicas empleadas por ambas instituciones. De la misma manera se plantea que de los resultados obtenidos se puedan realizar publicaciones en revistas indexadas y su difusión en congresos nacionales e internacionales. Por lo que la temática del presente proyecto corresponde a los Objetivos y Alcances planteados en el Plan de trabajo inicial del LNC.

Resumen ejecutivo

La amenaza ambiental y sanitaria causada por la producción masiva, uso y eliminación de polímeros sintéticos a base de combustibles es un tema de gran preocupación en nuestra sociedad. La estrategia global para resolver el problema se basa en el circuito cerrado de "reducir-reciclar-reutilizar" de la economía circular. Si bien estos conceptos se basan en una toma de conciencia social, el cuarto pilar "reemplazar" ha impulsado la búsqueda de sostenibilidad y materiales de base biológica ecológicos que sustituyan a los polímeros de origen fósil. Así, las soluciones basadas en materias primas vegetales abundantes y renovables como la cutina y residuos lignocelulósicos se han propuesto a lo largo de estos años. Compuestos monoméricos como los ácidos grasos ω -hidroxilados y ácidos polihidroxilados (C16 y C18) ya están presentes en la naturaleza como monómeros de biopolímeros de barreras como cutina y suberina en plantas superiores. Con un procesamiento adecuado, este recurso natural, abundante y renovable puede explotarse como una fuente rentable de materia prima para la síntesis de biopolímeros de ácidos grados polihidroxilados de cadena larga para aplicaciones específicas. La agroindustria se define como una actividad económica que combina el proceso productivo agrícola con el industrial para obtener alimentos o materias primas semi-elaboradas destinadas al mercado. Sin embargo, las empresas pueden generar subproductos o residuos agroindustriales que representen un problema ambiental por la cantidad en que se generan. Teniendo en cuenta que México es la décima potencia en producción de alimentos y que debido a ello se generan hasta un 26% de residuos agroindustriales, es necesario implementar procesos y tecnologías con los que se pueda aprovechar la constitución de dichos residuos. Las notables propiedades que tienen las cutículas como barrera contra el agua son atribuidas al material hidrofóbico, constituido principalmente de un biopolímero llamado "cutina", junto con otros compuestos incrustados y superpuestos en la superficie (lípidos y ceras). Estos rasgos

característicos de los poliésteres de cutícula pueden ser utilizados ventajosamente invocando el concepto de biomimética, para diseñar películas biopoliméricas para aplicación de biomateriales en el envasado de alimentos, así como en la tecnología de membranas, donde la flexibilidad, la estabilidad mecánica y la baja permeabilidad son características importantes. En el presente proyecto se propone implementar técnicas que permitan manipular los residuos agroindustriales de algunas frutas, de una manera rápida, económica y eficaz, para integrarlos a la Economía Circular bajo los principios de biocompatibilidad y sustentabilidad.

Objetivo general y objetivos específicos

Objetivo general

Implementar métodos de clasificación y procesamiento de residuos agroindustriales de frutas para la obtención de cutina, un biopolímero con características hidrofóbicas que puede emplearse en combinación con plásticos convencionales como PEG, PP y PET para la obtención de biomateriales con aplicación en el envasado de alimentos y de esa manera integrarlos a la Economía Circular bajo los principios de biocompatibilidad y sustentabilidad.

Objetivos específicos

1. Clasificar los residuos agroindustriales de frutas de acuerdo con su composición monomérica cuticular reportada en la literatura.
2. De acuerdo con su clasificación, llevar a cabo procesos enzimáticos y químicos para la obtención de la cutina.
3. Analizar diferentes mezclas de concentraciones de procesos enzimáticos y químicos para encontrar la mínima eficiente para la obtención del material cuticular de los desechos agroindustriales de frutos.
4. Determinar la composición química y porcentual de los componentes del material cuticular obtenido con los diferentes tratamientos para evaluar su potencial uso en la producción de empaques biodegradables.
5. Determinar y escalar el mejor tratamiento de obtención de material cuticular para determinar su viabilidad.
7. Obtener películas de los diferentes materiales cuticulares para estudiar y caracterizar el efecto en las propiedades fisicoquímicas de las mezclas y las películas delgadas formadas con ellas.
8. Realizar mezclas del material cuticular obtenido de los residuos agroindustriales con plásticos derivados del petróleo como el PEG, PP y PET para la obtención de películas y caracterizar el efecto en las propiedades fisicoquímicas de las mezclas y las películas delgadas formadas con ellas.
9. Realizar mezclas del material cuticular obtenido de los residuos agroindustriales con residuos plásticos, tales como bolsas y botellas de plásticos, y desechos de unicel para la obtención de películas y caracterizar el efecto en las propiedades fisicoquímicas de las mezclas y las películas delgadas formadas con ellas.

Descripción de la propuesta

La Ciudad de México cuenta con más de 9 millones de habitantes, por lo que la producción, traslado y almacenaje de alimentos representa un reto importante para hacerlo llegar a la población. En ese sentido, la generación de desechos agroindustriales también representa un reto importante debido a que el manejo de estos volúmenes puede convertirse en un problema no solo de índole financiero, por las pérdidas que esto represente a productores y vendedores,

sino también de salud y pérdida de espacios. De dichos desechos, los del jitomate y cítricos son los que representan una oportunidad para poder ser reutilizados por sus características químicas constitutivas. De los residuos agroindustriales del jitomate, calculados entre el 15-20% en centrales de abasto y mercados, la cáscara puede ser una fuente renovable de compuestos que, combinados con plásticos convencionales, servirían para producir biomateriales utilizables para el empaque inteligente de alimentos (Smart food packaging). En el caso de los desechos agroindustriales de cítricos (naranja, limón y toronja), que representan entre el 50-60% de la fruta utilizable, se podrían obtener componentes que, al igual que en el caso de los residuos del jitomate, servirían para generar biomateriales amigables con el medio. Todo ello conllevaría a un manejo integral de los desechos agroindustriales, aportándoles un valor agregado y a la vez ayudando a la Ciudad de México a manejo eficiente de dichos desechos.

Con el uso de los desechos agroindustriales desde una perspectiva de la Economía Circular en la cual se puedan reutilizar y generar nuevos productos, se puede impactar directamente en los productores y los distribuidores debido a que aquellas mermas que representan actualmente pérdidas tendrán ahora un valor agregado. Por otro lado, pueden liberarse espacios abiertos donde se desechan y almacenan estos desechos agroindustriales, para ser aprovechados como lugares de esparcimiento y actividades recreativas. Finalmente se desea impactar en la difusión del conocimiento en esta área formando recursos humanos que puedan ser expertos en las áreas de manejo de residuos, obtención de biopolímeros a partir de recursos naturales y producción y análisis de biopolímeros generados de residuos agroindustriales.

ANTECEDENTES

La amenaza ambiental y sanitaria causada por la producción masiva, uso y eliminación de polímeros sintéticos a base de combustibles es un tema de gran preocupación en nuestra sociedad [1]. Recientemente, esa preocupación se ha centrado en la acumulación e impacto de los plásticos de empaque de un solo uso en ecosistemas marinos y de agua dulce y las consecuencias para salud humana [2,3]. La estrategia global para resolver el problema se basa en el circuito cerrado de “reducir-reciclar-reutilizar” de la economía circular. Si bien estos conceptos se basan en una toma de conciencia social, un cuarto pilar “reemplazar” ha impulsado la búsqueda de sostenibilidad y materiales de base biológica ecológicos que sustituyen a los polímeros de origen fósil [4,5]. Así, las soluciones basadas en materias primas vegetales abundantes y renovables como la cutina y residuos lignocelulósicos se han propuesto a lo largo de estos años [6]. Se han propuestos poliésteres de cadena corta como el ácido poliláctico (PLA), policaprolactona (PCL) y polihidroxialcanoatos (PHV, PHB, etc.) entre otros bioplásticos, los cuales han despertado el interés debido a su biocompatibilidad y biodegradabilidad. Sin embargo, se ha prestado mucha menos atención a homólogos de cadena larga, aunque la baja relación enlace éster/masa facilitaría su tasa de degradabilidad y una cadena alquílica más larga mejoraría la hidrofobicidad y la estabilidad térmica. La principal razón detrás de este fracaso es la dificultad para diseñar un sistema rentable y compatible con el medio ambiente para la obtención de monómeros de hidroxiácidos de cadena larga. La mayoría de los métodos sintéticos para preparar hidroxiácidos de cadena larga utilizan aceites vegetales como materia prima [7], aunque también se han reportado rutas biosintéticas [8]. Sin embargo, ácidos grasos ω -hidroxilados y ácidos polihidroxilados (C16 y C18) ya están presentes en la naturaleza como monómeros de biopolímeros de barreras como cutina y suberina en plantas superiores. Con un procesamiento adecuado, este recurso natural, abundante y renovable puede explotarse como una fuente rentable de materia prima para la síntesis de biopolímeros de ácidos grados polihidroxilados de cadena larga para aplicaciones específicas [9]. En particular, los monómeros de cutina de los frutos de jitomate se han utilizado en la preparación de películas y recubrimientos para cosmética, biomedicina y empaque alimentario [9].

La agroindustria tiene la capacidad de fomentar el desarrollo económico, social y ambiental global, siempre y cuando mantenga el equilibrio entre la actividad desarrollada y la protección del medio ambiente en cada uno de sus procesos, desde la manipulación de la materia prima hasta la distribución y disposición final de los subproductos o residuos generados. La agroindustria se define como una actividad económica que combina el proceso productivo agrícola con el industrial para obtener alimentos o materias primas semielaboradas destinadas al mercado. Sin embargo, las empresas pueden generar subproductos o residuos agroindustriales que representen un problema ambiental por la cantidad en que se generan. En México, la falta de conocimiento acerca de métodos apropiados para su reutilización ha provocado un deficiente aprovechamiento de estos. La disposición inadecuada de los residuos de producción agroindustrial es una constante en este sector, y ocasiona alteraciones en los diferentes medios abióticos, bióticos y socioeconómicos, e incluso puede llegar a generar pérdidas económicas para las empresas.

Por ejemplo, México es el principal proveedor a nivel mundial de jitomate con una participación en el mercado internacional de 25.11% del valor de las exportaciones mundiales. La producción mexicana de jitomate para el año 2020 se pronosticó en 3.33 millones de toneladas (SAGARPA)[10], mientras que en toda Europa se estimó alrededor de 27 millones de toneladas métricas. Los subproductos del procesamiento del jitomate representan del 5 al 13% del jitomate entero [11]. Al igual que en el caso del jitomate, México se ha colocado en el quinto lugar de la producción mundial de cítricos, siendo los estados de Veracruz, San Luis Potosí y Tamaulipas, los que destacan en cultivo y cosecha de producción de naranja, mandarina, lima, limón (mexicano y persa) y toronja. De la producción nacional el 12 % se exporta, mientras que el 88% se destina al consumo interno, teniendo en cuenta que el cítrico que más se consume es la naranja, con un promedio de 34 kilos anuales por persona. En los procesos agroindustriales en los que se lleva a cabo el procesamiento de cítricos, solo se aprovecha una pequeña fracción de las frutas. Lo mismo ocurre en el mercado informal en donde se vende el jugo de las frutas, generando hasta un 50% de residuos, donde se encuentran las cáscaras y las semillas. Estos desechos, en grandes cantidades, causan la proliferación de moscas, y en estados más avanzados de putrefacción causan moho el cual a su vez pueden producir micotoxinas, reflejándose en problemas de salud y ambientales. Incluso en algunos estados donde se procesan grandes cantidades de naranja para la extracción del jugo, los desechos cítricos han llegado a considerarse un delito ambiental [12,13].

La cutícula es la capa externa que cubre la epidermis de las partes aéreas de las plantas. Considerando el peso promedio de una cutícula aislada (alrededor de 600 g/cm²), la cutina es el componente principal (entre 40% y 85%, p/p). Desde el punto de vista químico, la cutina se define como una red polimérica de ácidos grasos polihidroxilados C16 y C18 unidos por enlaces éster [14]. La cutina juega un papel importante en la cutícula como componente estructural, ya que actúa como una barrera de defensa contra patógenos, como protección contra la pérdida incontrolada de agua, así como en el transporte de sustancias a través de los tejidos vegetales [15].

En los últimos años hemos realizado investigación básica para el estudio de diferentes residuos agroindustriales como el jitomate, naranja, limón, etc. [16-21]. En 2012, en colaboración con la UAM-C y con el financiamiento de la Secretaría de Ciencia, Tecnología e Innovación del Distrito Federal (SECITI, anteriormente ICyTDF (ICyTDF/194/2012) se realizaron estudios completos de la cáscara de jitomate, de la cual se obtuvo un componente principal que es el ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico (10,16-DHPA). Este tipo de compuestos, hidroxiácidos de cadenas largas, se han encontrado también en las cáscaras de la naranja, limón y toronja y han resultado ser excelentes para la síntesis de plásticos con buenas propiedades adhesivas, por la condensación con el ácido ftálico y el glicerol, para la preparación de lacas y fibras [22]. Por lo que en la actualidad ya existen métodos para la extracción de cutina [16,17], así como métodos de extracción de polihidroxiácidos sin disolventes orgánicos. Sin embargo, son muy pocos o

inexistentes aquellos métodos que tengan rendimientos eficientes utilizando subproductos del jitomate como materia prima [23]. No existen procesos de extracción de cutina a escala industrial o semi-industrial, que produzcan un producto comercialmente factible a través de un proceso simple, eficiente y sostenible en términos de impacto ambiental y económico (reactivos económicos y respetuosos con el medio ambiente). En estudios previos, hemos demostrado la eficiencia del proceso enzimático, el cual utiliza pectinasas, hemicelulasas y celulasas para obtener una cutina lo más limpia de componentes estructurales de la cascara del jitomate. Sin embargo, el uso de dichas enzimas representa un gasto elevado, si es que se quiere llevar este proceso a una escala industrial.

Las notables propiedades que tienen las cutículas como barrera contra el agua son atribuidas al material hidrofóbico, constituido principalmente de un polímero llamado "cutina", junto con otros compuestos incrustados y superpuestos en la superficie (lípidos y ceras) [14]. Como se ha mencionado, la cutina es un biopoliéster alifático, hidrófobo y complejo, una red hecha de monómeros de ácidos grasos C16 y C18 ω -hidroxi que están entrecruzados con glicerol [15]. Las diversas propiedades físicas del poliéster cutina, como su flexibilidad, hidrofobicidad, estabilidad mecánica y la permeación controlada son una consecuencia directa del ensamble, conformación e interacciones de la cadena de poliéster, así como las interacciones hidrofóbicas y de enlaces de hidrógeno a nivel molecular. Estos rasgos característicos de los poliésteres de cutícula pueden ser utilizado ventajosamente invocando el concepto de biomimética, para diseñar películas biopoliméricas para aplicación de biomateriales en el envasado de alimentos, así como en la tecnología de membranas, donde la flexibilidad, la estabilidad mecánica y la baja permeabilidad son características importantes [24]. Claramente, el sector de empaque de alimentos contribuye a una parte importante del problema de desechos de residuos de materia plástica ya que la mayoría de ellos son incinerados, contribuyendo así a las emisiones de gases de efecto invernadero. Por lo tanto, es importante contribuir en el desarrollo de materiales de empaques sostenibles a partir de material natural renovable como la biomasa de los residuos agroindustriales [25]. En este escenario, se pueden ver los bioplásticos inspirados en las cutículas de las plantas como alternativas sostenibles a los plásticos derivados del petróleo, como PE, PP y PET, si se pueden producir eficientemente en un monto adecuado. Por lo tanto, los polímeros de cutícula no pueden sólo aliviar el problema de la contaminación por plásticos y microplásticos en tierra y océanos, sino también pueden considerarse como una fuente potencial de poliésteres renovables, especialmente de frutas/cáscara de vegetales, flores y hojas secas, cumpliendo así con los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) para una vida sustentable. Además, estos polímeros naturales pueden ser degradados por procesos enzimáticos o no enzimáticos como la hidrólisis química, que los coloca en forma relevante en el contexto de la biodegradación, ya que tiene efectos ambientales positivos a largo plazo.

En el presente trabajo se plantea el uso de varios métodos para obtener de manera eficiente, rápida y barata el material cuticular de algunos residuos agroindustriales de frutos. De esa manera, el material cuticular obtenido podrá ser utilizado de forma óptima en el proceso de análisis de películas biodegradables con plásticos convencionales para obtener biomateriales que puedan ser utilizados en los procesos de empaque, siendo estos más compatibles con el medio ayudando a disminuir los procesos de contaminación por plásticos derivados del petróleo.

HIPÓTESIS O PREGUNTAS DE INVESTIGACIÓN

Los residuos agroindustriales de diferentes frutos representan una fuente de componentes de material cuticular que puede ser utilizado en combinación con plásticos convencionales para la obtención de empaques biodegradables.

Si optimizamos los procesos para el aprovechamiento integral de dichos residuos agroindustriales, contribuiremos a aminorar la contaminación de suelo y por ende los problemas de salud ocasionados por ella, de la misma manera se les podrá dar un valor adicional y se obtendrán biomateriales con uso potencial en la elaboración de empaques biodegradables.

ETAPA 1

Metas: 1) Determinar y clasificar los residuos agroindustriales de acuerdo con los componentes reportados para procesarlos apropiadamente. 2) Procesar por medios enzimáticos los residuos agroindustriales seleccionados y clasificados. 3) Procesar por medios químicos los residuos agroindustriales seleccionados y clasificados.

Metodología: Se utilizarán métodos enzimáticos, métodos por medio de hidrólisis básica, método por medio de hidrólisis ácida con ácido oxálico/oxalato de amonio.

Resultados esperados: De los métodos enzimáticos y químicos propuestos, desarrollar un método optimizado y escalado para la obtención de material cuticular de los residuos agroindustriales de diversos frutos. Con los resultados obtenidos se pretende publicar por lo menos un artículo en una revista indexada. De la misma manera se pretende formar estudiantes capacitados en este tipo de técnicas.

ETAPA 2

Metas: 1) Obtener material cuticular de los residuos agroindustriales de frutas por medio del método de extracción de cutina optimizado y escalado. 2) Obtener películas y membranas partiendo del material cuticular obtenido del proceso anterior de los residuos agroindustriales de frutas. 3) Obtener películas con potencial uso como empaques biodegradables partiendo del material cuticular obtenido del proceso anterior de los residuos agroindustriales de frutas con PEG, PP y PET. 4) Optimización y escalamiento del proceso de empaques biodegradables partiendo del material cuticular y su combinación con PEG, PP y PET.

Metodología: El material cuticular obtenido será objeto de formación de películas y membranas por métodos de autoensamblaje, formación de monocapa en palangana de Langmuir para su caracterización mecánica. El material cuticular obtenido será objeto de formación de películas combinado con plásticos convencionales como PEG, PP y PET para su caracterización mecánica.

Resultados esperados: Obtener y caracterizar películas con el material cuticular solo y combinado con PEG, PP y PET con el fin de obtener empaques biodegradables. Con los resultados obtenidos se pretende evaluar el método para obtener una patente y/o publicar por lo menos un artículo en una revista indexada. De la misma manera se pretende formar estudiantes capacitados en este tipo de técnicas.

ETAPA 3

Metas: 1) Combinar el material cuticular obtenido de los residuos agroindustriales de frutas con desechos plásticos que puedan ser reutilizados como bolsas de plástico, botellas de plástico y

residuos de unicel **2)** Caracterizar de forma química y mecánica los biomateriales obtenidos. **3)** Optimización y escalamiento del proceso de obtención de biomateriales provenientes de la mejor combinación de material cuticular con residuos plásticos.

Metodología: Se está proponiendo principalmente el método de obtención de películas por policondensación.

Resultados esperados: Con el fin de complementar el aprovechamiento de material cuticular proveniente de residuos agroindustriales, se pretende combinarlo con residuos de plásticos convencionales como bolsas y botellas de plástico, así como residuos de unicel. Obtener, caracterizar y evaluar los biomateriales obtenidos, así como su escalamiento a nivel industrial. Con los resultados obtenidos se pretende evaluar el método para obtener una patente y/o publicar por lo menos un artículo en una revista indexada. De la misma manera se pretende formar estudiantes capacitados en este tipo de técnicas.

METODOLOGIA RELEVANTE

OBTENCION DE LA CUTINA POR MEDIOS ENZIMATICOS [7,8]

Los desechos agroindustriales (500 g/300 mL de buffer) se dejan en agitación durante 5 días a 150 rpm a 44 °C en una solución amortiguadora de acetato de sodio 50 mM a pH 4 con 10 mL/L de pectinasa de *Aspergillus niger* (marca Sigma-Aldrich, 2500 U/mL, solución acuosa de glicerol). Transcurrido el tiempo el material cuticular se lava con abundante agua y se deja en una solución amortiguadora de acetato de sodio 50 mM a pH 5 con 1 g/L de celulasa de *A. niger* (marca Sigma-Aldrich, 1200 U/mg, polvo) durante 3 días a 150 rpm a 37 °C. Finalmente, para eliminar la hemicelulosa de los tejidos cuticulares, se utiliza hemicelulasa de *A. niger* (marca Sigma-Aldrich, 1500 U/mg, polvo) en una solución amortiguadora de acetato de sodio 50 mM a pH 5 con 1 g/L de la enzima durante 3 días a 150 rpm a 37°C.

HIDROLISIS ALCALINA DEL MATERIAL CUTICULAR [7]

El material cuticular de la reacción anterior, enriquecido con componentes alifáticos, se someterá a una hidrólisis en KOH metanólico 1 M (14.02 g/ 250 ml) durante 2 horas a reflujo. Después de este tiempo la solución se filtra y se neutraliza con HCl concentrado (25 ml aproximadamente). El disolvente se evapora en un rotaevaporador y el producto de la hidrólisis se separa por medio de una columna cromatográfica eluída con mezclas de cloruro de metileno:metanol (95:5; 200 mL, 9:1; 300 mL, 8:2; 200 mL y 7:3; 200 mL, v/v).

OBTENCION DE LA CUTINA CON ACIDO OXALICO/OXALATO DE AMONIO

Realizar diferentes reacciones utilizando la totalidad de residuos agroindustriales (cáscaras, pulpa, agua, etc.) adicionando una solución de 1 L de ácido oxálico y oxalato de amonio en diferentes concentraciones (0.3: 2%, 0.15: 1% y 0.075: 0.5% respectivamente) y manteniendo en agitación la mezcla por 24 h a temperatura ambiente.

OBTENCION DE PELICULAS POR POLICONDENSACION

120-150 mg del material cuticular se pesarán y colocarán en platos de poli(tetrafluoroetileno) (PTFE). Posteriormente se colocarán dentro de un horno a 150 °C durante 24 h para la polimerización mediante policondensación en estado fundido. Después de eso, el polímero se enfriará a temperatura ambiente antes de ser retirado de los platos.

OBTENCION DE PELICULAS DE MATERIAL CUTICULAR CON PEG, PP Y PET

Se colocará una cantidad del material cuticular en un matraz de fondo redondo y se dejará fundir a 110°C usando un baño de aceite. Se agregará PEG en una proporción molar específica, a la masa fundida del material cuticular, y la mezcla se agitará vigorosamente a 110 °C durante 24 h. Posteriormente, el matraz con la mezcla de reacción se enfriará inmediatamente para solidificar la mezcla de PEG-material cuticular. Luego la masa solidificada se triturará hasta convertirla en polvo y se colocará en un horno durante 24 h. para posteriormente enfriarla a temperatura ambiente.

BIBLIOGRAFÍA

1. Lithner, D., Larsson, A., and Dave, G. (2011). Environmental and health Hazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition. *Sci. Total Environ.* 409, 3309–3324. doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.04.038
2. Blettler, M. C. M., Abrial, E., Khan, F. R., Sivri, N., and Espinola, L. A. (2018). Freshwater plastic pollution: recognizing research biases and identifying knowledge gaps. *Water Res.* 143, 416–424. doi: 10.1016/j.watres.2018.06.015
3. Hamid, F. S., Bhatti, M. S., Anuar, N., Anuar, N., Mohan, P., and Periathamby, A. (2018). Worldwide distribution and abundance of microplastic: how dire is the situation? *Waste Manage. Res.* 36, 873–897. doi: 10.1177/0734242X18785730
4. Vilela, C., Sousa, A. F., Fonseca, A. C., Serra, A. C., Coelho, J. F. J., Freire, C. S. R., et al. (2014). The quest for sustainable polyesters – insights into the future. *Polym. Chem.* 5, 3119–3141. doi: 10.1039/C3PY01213A
5. Gandini, A., and Lacerda, T. M. (2015). From monomers to polymers from renewable resources: recent advances. *Prog. Polym. Sci.* 48, 1–39. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2014.11.002
6. Brodin, M., Vallejos, M., Opedal, M. T., Area, M. C., and Chinga-Carrasco, G. (2017). Lignocellulosics as sustainable resources for production of bioplastics. A Review *J. Clean. Prod.* 162, 646–664. doi: 10.1016/j.jclepro.2017.05.209
7. Jose, J., Pourfallah, G., Merkley, D., Li, S., Bouzidi, L., Leao, A. L., et al. (2014). Thermoplastic polyesters and co-polyesters derived from vegetable oil: synthesis and optimization of melt polycondensation for medium and long chain poly(&-hydroxyfatty acid)s and their ester derivatives. *Polym. Chem.* 5, 3203–3213. doi: 10.1039/C3PY01261A
8. Liu, C., Liu, F., Cai, J., Xie, W., Long, T. E., Turner, S. R., et al. (2011). Polymers from fatty acids: poly(&-hydroxyl tetradecanoic acid) synthesis and physicochemical studies. *Biomacromolecules* 12, 3291–3298. doi: 10.1021/bm2007554
9. Heredia-Guerrero, J. A., Heredia, A., Domínguez, E., Cingolani, R., Bayer, I. S., Athanassiou, A., et al. (2017b). Cutin from agro-waste as a raw material for the production of bioplastics. *J. Exp. Bot.* 68, 5401–5410. doi: 10.1093/jxb/erx272
10. Planeación Agrícola 2017–2030. 2023. Disponible en línea: <https://www.gob.mx/agricultura/acciones-y-programas/planeacion-agricola-nacional-2017-2030-126813>. (consultado el 25 de junio del 2023).
11. Ventura, M.R., Pieltain, M.C.: Evaluation of tomato crop by-products as feed for goats. *Anim. Feed. Sci. Tech.*, 154, 271–275 (2009).
12. Gómez-Patiño, M.B; Roxana López-Simeón, R; Sergio Espinosa Domínguez, S; Maribel Hernández Guerrero, M; Arrieta-Baez, D; Hiram Beltrán Conde, H; Campos Terán, J. and Reyes, D. Obtención Enzimática de Ingredientes Funcionales, Compuestos Bioactivos y Nutraceuticos a Partir de Recursos Naturales Iberoamericanos en "Aprovechamiento de residuos agroindustriales: composición, modificación enzimática y evaluación de sus

potenciales aplicaciones". Biblioteca de las Ciencias No. 40. 2012. Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

13. Desechos cítricos causan delito ambiental. 2023. Disponible en línea: <https://citricos.com/desechos-de-citricos-causan-delito-ambiental-en-martinez-de-la-torre> (consultado el 25 de junio del 2023).
14. Kolattukudy, P.E: Suberin from plants. In: Steinbüchel, A., Doi Y. (eds) Biopolymers pp. 41-73. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (2001).
15. Heredia, A.: Biophysical and biochemical characteristics of cutin, a plant barrier biopolymer. *Biochim. Biophys. Acta*, 1620, 1-7 (2003).
16. Arrieta-Baez, D.; Cruz-Carrillo, M.; Gómez-Patiño, M.B.; Zepeda-Vallejo, L.G. Derivatives of 10,16-dihydroxyhexadecanoic acid isolated from tomato (*Solanum lycopersicum*) as potential material for aliphatic polyesters. *Molecules*, 16, 4923–4936 (2011).
17. Gómez-Patiño, M.B; Martínez, B; Arrieta-Baez, D. Componentes Estructurales Bioplásticos de la Cáscara de Dos Cítricos. Editorial Académica Española, 2012
18. Gómez-Patiño, M.B.; Cassani, J.; Jaramillo-Flores, M.E.; Zepeda-Vallejo, L.G.; Sandoval, G.; Jiménez-Estrada, M.; Arrieta-Baez, D. Oligomerization of 10,16-Dihydroxyhexadecanoic acid and methyl 10,16-Dihydroxyhexadecanoate catalyzed by lipases. *Molecules*, 18, 9317–9333 (2013)
19. Hernández Velasco BL, Arrieta-Baez D, Cortez Sotelo PI, Méndez-Méndez JV, Berdeja Martínez BM, Gómez-Patiño MB. Comparative studies of cutins from lime (*Citrus aurantifolia*) and grapefruit (*Citrus paradisi*) after TFA hydrolysis. *Phytochemistry*. 2017.
20. Gómez-Patiño MB, Estrada-Reyes R, Vargas-Díaz ME, Arrieta-Baez D. Cutin from *Solanum Myriacanthum* Dunal and *Solanum Aculeatissimum* Jacq. as a Potential Raw Material for Biopolymers. *Polymers (Basel)*. 28;12(9):1945. 2020
21. Arrieta-Baez D, Perea Flores MJ, Méndez-Méndez JV, Mendoza León HF, Gómez-Patiño MB. Structural Studies of the Cutin from Two Apple Varieties: Golden Delicious and Red Delicious (*Malus domestica*). *Molecules*. 6;25(24):5955. 2020.
22. Koskimies, S., Hulkko, J., Pitkänen, P., Heiskanen, N., Yli-Kauhaluoma, J., Wähälä, K.: Method for the manufacture of oligo- and polyesters from a mixture of carboxylic acid obtained from suberin and/or cutin and use thereof US 20110319504 A1 (2011).
23. Khatun, A. M., Khan, M.Z., Rahman, M.B., Islam, M.J., Islam, M. L., Hossain, K.: Isolation of aleuritic acid with the treatment of different percentages of sodium hydroxide solution from local varieties of lac. *Bangladesh Res. Pub. J.*, 9, 39-43 (2013).
24. Bhushan, B. Biomimetics: Lessons From Nature – An Overview. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* 2009, 367, 1445–1486.
25. Kershaw, P. Exploring the potential for adopting alternative materials to reduce marine plastic litter. United Nations Environment Programme, 2017.
26. Ljungberg, N., Colombini, D. & Vesslén, B. Plasticization of poly(lactic acid) with oligomeric malonate esteramides: dynamic mechanical and thermal film properties. *Journal of Applied Polymer Sciences*, Vol.96, No.4, (2005), pp. 992-1002.
27. Kim, K.S., Chin, I.J., Yoon, J.S., Choi, H.J., Lee, D.C.C Lee, K.H. Crystallization behavior and mechanical properties of poly(ethylene oxide)/poly(L-lactide/poly(vinyl acetate) blends. *Journal of Applied Polymer Sciences*, Vol.82, No.14, (2001), pp. 3618-3626.
28. Sheth, M.M, Kumar, R.A., Davé, V., Gross, R.A. & McCarthy, S.P. Biodegradable polymer blends of poly(lactic acid) and poly(ethylene glycol). *Journal of Applied Polymer Sciences*, Vol.96, No.1, (1997), pp. 149 – 1505.
29. Gómez-Patiño, M. B., Gutiérrez-Salgado, D. Y., García-Hernández, E., Méndez-Méndez, J. V., Andraca Adame, J. A., Campos-Terán, J., & Arrieta-Baez, D. Polymerization of 10,16-dihydroxyhexadecanoic acid, main monomer of tomato cuticle, using the lewis acidic ionic liquid choline chloride·2ZnCl₂. *Frontiers in Materials*, 2015, 2, 67.

30. Arrieta-Baez D, Hernández Ortiz JV, Terán JC, Torres E, Gómez-Patiño MB. Aliphatic Diacidic Long-Chain C16 Polyesters from 10,16-Dihydroxyhexadecanoic Acid Obtained from Tomato Residual Wastes. *Molecules*. 2019 Apr 17;24(8):1524.

Pertinencia de la propuesta

Este proyecto tiene como objetivo hacer una comparación entre métodos de extracción de cutina ya conocido (enzimático y químico) [16,17] y, proponer un proceso innovador capaz de realizar diferentes grados de despolimerización de los componentes polihidroxilados de la red de poliéster y degradar los compuestos interferentes, con el fin de encontrar un método de extracción eficiente, barato y amigable en las sustancias utilizadas, con el ambiente, que pueda escalar a nivel industrial. La cutina se aísla primero mediante el uso de una mezcla de ácido oxálico/oxalato de amonio y una vez obtenida esta biomasa se evaluará su uso en la obtención de películas biodegradables que puedan utilizarse en la producción de bioempaques.

Los poliésteres derivados de hidroxiácidos alifáticos, como los anteriormente mencionados, son compuestos que han sido ampliamente estudiados y utilizados como materiales termoplásticos renovables, que pueden, potencialmente reemplazar polímeros convencionales derivados del petróleo. La mayoría de estos polímeros presentan una pequeña elongación que conlleva a la ruptura en el estado vítreo. Para disminuir este problema en las películas, se ha introducido el uso de plastificantes los cuales tienen alta biocompatibilidad y a la vez también son biodegradables. Para algunos oligoésteres y poliésteres de bajo peso molecular, existen disponibles polímeros plastificantes similares a los hidroxiácidos empleados. Los polietilén glicoles (PEG's) son los plastificantes por elección para este propósito [26]. El PEG con un valor de M_n 20000, resultó un plastificante muy efectivo cuando se utilizó en un 40% de concentración con el ácido poli-L-Láctico [27]. Así mismo, el PEG en una concentración arriba del 50% incrementa la cristalinidad y disminuye la ductilidad [28].

Durante los últimos años, hemos llevado a cabo investigaciones en las cuales se puedan utilizar los componentes aislados de las cutinas como fuentes renovables para la obtención de biopelículas poliméricas [18,20,29,30]. Sin embargo, el aislamiento de los componentes cuticulares representa un alto costo a nivel industrial y la competencia con plásticos convencionales no es factible. Por ello se propone estudiar y utilizar el material cuticular obtenido del proceso con ácido oxálico/oxalato de amonio de las cutinas de residuos agroindustriales, en la obtención de empaques biodegradables.

En el presente estudio se pretende analizar el efecto del PEG de diferentes pesos moleculares, así como otros plásticos derivados del petróleo como el PP y el PET, con los monómeros y polímeros derivados de los residuos agroindustriales de frutos, principalmente el ácido 10,16-dihidroxihexadecanoico, el ácido 7-oxo-hexadecanodioico, así como los poliésteres derivados de ellos, para evaluar sus propiedades fisicoquímicas y estructurales.

Programa de actividades

ETAPA 1

Número de actividad correspondiente a la metodología	Fecha		Actividades comprometidas
	Inicio	Término	
1	Mes 1	Mes 2	1. Clasificar los residuos agroindustriales de acuerdo con los componentes reportados para procesarlos apropiadamente
2	Mes 2	Mes 3	1. Colecta de los residuos agroindustriales de frutos en mercados locales de la Ciudad de México. 2. Análisis de los resultados obtenidos.
3	Mes 3	Mes 5	1. Procesar por medios enzimáticos los residuos agroindustriales seleccionados y clasificados 2. Estudio mediante métodos cromatográficos (HPLC-MS y GC-MS) de los componentes presentes en ambos procesos. 3. Comparación de los resultados obtenidos.
4	Mes 5	Mes 7	1. Procesar por medios químicos los residuos agroindustriales seleccionados y clasificados 2. Estudio mediante métodos cromatográficos (HPLC-MS y GC-MS) de los componentes presentes en ambos procesos. 3. Comparación de los resultados obtenidos
5	Mes 7	Mes 8	1. Análisis de los resultados con el objetivo de escalar el manejo de los desechos.

Entregables comprometidos: Los entregables serán la divulgación de los resultados a través de artículos científicos en revistas indexadas en el JCR, revistas de divulgación y participaciones en congresos científicos. Los entregables de la primera etapa serán dos artículos científicos y dos participaciones en un congreso, relacionados con los resultados obtenidos de la optimización y

escalamiento en el proceso de obtención de aceites esenciales de residuos agroindustriales y la titulación de por lo menos un alumno de licenciatura.

ETAPA 2

Número de actividad correspondiente a la metodología	Fecha		Actividades comprometidas
	Inicio	Término	
6	Mes 1	Mes 6	1. Evaluación del material cuticular obtenido de los procesos enzimáticos y químicos para la formación de películas. 2. Evaluación y caracterización de los biomateriales obtenidos mediante técnicas espectrofotométricas y mecánicas
7	Mes 7	Mes 8	1. Evaluación del material cuticular obtenido de los procesos enzimáticos y químicos para la formación de películas en combinación con plásticos derivados del petróleo como PEG, PP y PET. 2. Evaluación y caracterización de los biomateriales obtenidos mediante técnicas espectrofotométricas y mecánicas para determinar su viabilidad como empaques ecológicos. 3. Análisis de los resultados con el objetivo de escalar el manejo de los desechos.
8	Mes 8	Mes 10	1. Análisis de los resultados para su publicación en artículos y/o congresos.

Entregables comprometidos Los entregables serán la evaluación de los resultados en el método propuesto para la obtención de una patente y/o la divulgación de los resultados a través de artículos científicos en revistas indexadas en el JCR, revistas de divulgación y participaciones en congresos científicos. Los entregables de la segunda etapa serán dos artículos científicos y dos participaciones en un congreso, relacionados con los resultados obtenidos de la optimización y

escalamiento en el proceso de obtención de materiales cuticulares de residuos agroindustriales para la fabricación de empaques biodegradables y la titulación de por lo menos un alumno de licenciatura. Se organizará un seminario y/o taller para difundir los resultados entre la comunidad científica.

ETAPA 3

Número de actividad correspondiente a la metodología	Fecha		Actividades comprometidas
	Inicio	Término	
9	Mes 1	Mes 6	1. Evaluación del material cuticular obtenido de los procesos enzimáticos y químicos para la formación de películas en combinación con plásticos reciclados tales como bolsas y botellas de plástico. 2. Evaluación y caracterización de los biomateriales obtenidos mediante técnicas espectrofotométricas y mecánicas para determinar su viabilidad como empaques ecológicos. 3. Análisis de los resultados con el objetivo de escalar el manejo de los desechos.
10	Mes 3	Mes 8	1. Evaluación y escalamiento del mejor método para el procesamiento de obtención de cutina de los residuos agroindustriales de frutos. 2. Evaluación y escalamiento del mejor proceso en la obtención de biomateriales con viabilidad para obtener empaques ecológicos.

11	8	10	1. Análisis de los resultados para proceder a su difusión mediante la publicación de artículos y/o a la obtención de una patente del proceso.
----	---	----	---

RESPONSABLE TÉCNICO DE LA
PROPUESTA LCMCN-IPN

RESPONSABLE TECNICO DE LA
PROPUESTA UAM-Cuajimalpa

Dr. Daniel Arrieta Baez, SNI II
Laboratorio de Espectrometría de Masas,
CNMN-IPN

Dr. José Campos Terán, SNI II
Director de la División de Ciencias Naturales
e Ingeniería, UAM-Cuajimalpa