



**Facultad de Ciencias Naturales y Matemática**

**“SÍNTESIS DE BIOPOLÍMEROS CONDUCTORES A BASE DE  
DEPÓSITOS DE DERIVADOS DE FURFURAL EN GELES DE  
PECTINA”**

**Tesis para optar el Título Profesional de Licenciado en Química**

**AUTOR**

**Villacrés Muñoz, Nelson Adrián**

**ASESOR**

**Q.F. Herrera Hernández, Nora Gabriela**

**JURADO**

**Mg. Rodríguez Mejía, Jorge**

**Ing. Castañeda Pérez, Luz**

**Q.F. Fernández Arroyo, Carmen**

**Qco. Pumachagua Huertas, Rodolfo**

**LIMA – PERÚ**

**2018**

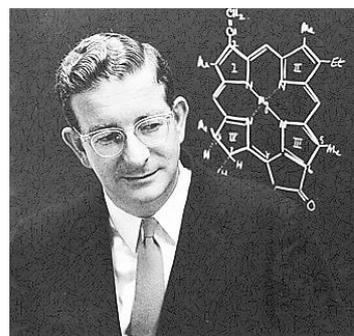
## DEDICATORIA

A Dios por la vida y salud,  
a mis padres y hermano por el apoyo  
y esfuerzo que me brindan día a día.

A la señora Hilda Rojas, por su amistad recibida,  
su paciencia, confianza y sus consejos brindados  
durante y después de mi etapa universitaria.

## EPIGRAFE

*“There is excitement, adventure, and challenge,  
and there can be great art, in organic synthesis”.*



Robert Burns Woodward.

Perspectives in Organic Chemistry – 1956.

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a Dios por la vida, salud y por darme siempre fuerzas para superar los obstáculos que se me presentan día a día.

A mis padres y hermano por el apoyo incondicional que siempre me brindan.

A mi asesora interna Q. F. Nora Gabriela Herrera Hernández, por el apoyo y orientación durante la realización de esta investigación.

A mi asesor externo Dr. Wilfredo Román Hernández Gorriti, docente investigador de la Universidad de Lima; por el apoyo y la asesoría en esta investigación.

A la Dra. Ana Cecilia Valderrama Negrón, docente investigadora Facultad de Ciencias - Universidad Nacional de Ingeniería; por la asesoría, los consejos recibidos y el apoyo durante la investigación.

A la MSc. Luz Genara Castañeda Pérez, por las clases recibidas del curso de síntesis orgánica durante mi formación en pre-grado, que ayudaron a enfocarme a investigar en el campo de química orgánica.

A mis amigos, Rosibel, Laura y en especial a mi vieja amiga Emily H.  
Gracias totales.

# **Síntesis de biopolímeros conductores a base de depósitos de derivados de furfural en geles de pectina**

Nelson Adrián Villacrés Muñoz

**Universidad Nacional Federico Villarreal**

## **RESUMEN**

La investigación propuso el desarrollo de nuevos biopolímeros conductores utilizando un polisacárido natural (pectina) como reactivo de partida, para la elaboración de plásticos con propiedades eléctricas. La síntesis de los biopolímeros plásticos utilizó pectina comercial como matriz polimérica, glicerol como plastificante y dos derivados de furfural, el 5-hidroximetil-2-furaldehído y el 5-nitro-2-furaldehído modificado con hidróxido de amonio. Los biopolímeros plásticos obtenidos de pectina con 5-nitro-2-furaldehído modificado con hidróxido de amonio a pH 9 y 13; se diferencian de los biopolímeros plásticos obtenidos de pectina con 5-nitro-2-furaldehído modificado con hidróxido de amonio a pH 4.5 y del biopolímero plástico obtenido de pectina con 5-hidroximetil-2-furaldehído, evidenciando posibles cambios en la matriz polimérica según los espectros obtenidos de IR. Los espectros UV-Vis indican que el 5-nitro-2-furaldehído presentó cambios en su estructura, debido a la desaparición del  $\lambda_{\max}$  característico del anillo furánico. Los biopolímeros obtenidos son plásticos flexibles solubles en agua y con una conductividad eléctrica baja en función a lo esperado sin superar al polímero base (pectina – glicerol).

Palabras clave: Pectina, Furfural, Conductividad, Biopolímero, Plástico

# **Synthesis of conductive biopolymers based on deposits of furfural derivates in pectin gels**

Nelson Adrián Villacrés Muñoz

**Universidad Nacional Federico Villarreal**

## **ABSTRACT**

The research proposed the development of new conductive biopolymers using a natural polysaccharide (pectin) as a starting reagent, for the production of plastics with electrical properties. The synthesis of the plastic biopolymers used commercial pectin as a polymeric matrix, glycerol as a plasticizer and two derivatives of furfural, 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde and 5-nitro-2-furaldehyde modified with ammonium hydroxide. The plastic biopolymers obtained from pectin with 5-nitro-2-furaldehyde modified with ammonium hydroxide at pH 9 and 13; they differ from the plastic biopolymers obtained from pectin with 5-nitro-2-furaldehyde modified with ammonium hydroxide at pH 4.5 and from the plastic biopolymer obtained from pectin with 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde, evidencing possible changes in the polymer matrix according to the spectra obtained from IR. The UV-Vis spectra indicate that 5-nitro-2-furaldehyde presented changes in its structure, due to the disappearance of the  $\lambda_{max}$  characteristic of the furanic ring. The biopolymers obtained are flexible plastics soluble in water and with a low electrical conductivity as expected without exceeding the base polymer (pectin-glycerol).

Keywords: Pectin, Furfural, Conductivity, Biopolymer, Plastic.

## ÍNDICE DE CONTENIDO

• Carátula	i
• Dedicatoria	ii
• Epígrafe	iii
• Agradecimientos	iv
• Resumen	v
• Abstracts	vi
• Índice de contenido	vii
• Índice de tablas	x
• Índice de figuras	xi
• Índice de anexos	xiii
• Lista de abreviaturas y símbolos	xiv
• Introducción	xv
<b>Capítulo I – Planteamiento del problema</b>	<b>1</b>
1.1. Descripción del problema	1
1.2. Formulación del problema	2
1.3. Objetivos	2
1.3.1. Objetivo general	2
1.3.2. Objetivos específicos	2
1.4. Justificación e importancia de la investigación	3
<b>Capítulo II – Marco teórico</b>	<b>4</b>
2.1. Estado del arte	4
2.2. Bases teóricas	6
2.2.1. Polímeros	6
2.2.1.1. Propiedades fisicoquímicas de los polímeros	9
2.2.1.1.1. Solubilidad	9
2.2.1.1.2. Cristalinidad	11

2.2.1.1.3. Propiedades térmicas	13
2.2.1.1.4. Entrecruzamiento físico	14
2.2.1.1.5. Conductividad eléctrica	16
2.2.1.1.5.1. Dopaje de polímeros	18
2.2.2. Polisacáridos	20
2.2.3. Pectina	21
2.2.3.1. Uso de pectina	26
2.2.4. Plásticos	27
2.2.5. Plásticos biodegradables	28
2.2.6. Plastificantes	29
2.2.7. Hidrogeles	30
2.2.8. Furfural y derivados	33
2.2.8.1. 5-hidroximetil-2-furaldehído	34
2.2.8.2. 5-hidroximetil-2-furaldehído	35
2.2.9. Caracterización de polímeros	35
2.2.9.1. Espectroscopia por absorción ultravioleta y visible	36
2.2.9.2. Espectroscopia en la región de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR)	38
2.2.9.3. Resonancia magnética nuclear	40
2.3. Formulación de hipótesis y variables	43
<b>Capítulo III - Método</b>	44
3.1. Reactivos	44
3.2. Materiales	45
3.3. Equipos	45
3.4. Procedimiento para la síntesis de los biopolímeros	45
3.5. Elaboración de geles de pectina	47
3.6. Determinación de las condiciones óptimas para la síntesis de los biopolímeros utilizando 5-hidroximetil-2-furaldehído	47
3.7. Síntesis de los biopolímeros utilizando el 5-hidroximetil-2-furaldehído	48

3.8.	Determinación de las condiciones óptimas para la síntesis de los biopolímeros utilizando 5-nitro-2-furaldehído	49
3.9.	Síntesis de los biopolímeros utilizando el 5-nitro-2-furaldehído	49
3.10.	Medición de conductividad y pH	50
3.11.	Caracterización	50
<b>Capítulo IV – Resultados</b>		<b>51</b>
4.1.	Respecto a los biopolímeros sintetizados	51
4.2.	Resultados de la caracterización físico-química de los biopolímeros obtenidos	52
<b>Capítulo V – Discusión</b>		<b>56</b>
<b>Conclusiones</b>		<b>59</b>
<b>Recomendaciones</b>		<b>61</b>
<b>Fuentes de información</b>		<b>62</b>
<b>Anexos</b>		<b>80</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1:</b>	Composición de pectinas extraídas de diferentes fuentes.	26
<b>Tabla 2:</b>	Características de los biopolímeros obtenidos a partir de pectina.	52
<b>Tabla 3:</b>	Conductividad y pH de los biopolímeros obtenidos	53
<b>Tabla 4:</b>	Análisis elemental de los biopolímeros obtenidos.	53
<b>Tabla 5:</b>	$\lambda_{\max}$ de los reactivos y biopolímeros obtenidos con UV-Vis.	54
<b>Tabla 6:</b>	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) de los espectros FTIR de los biopolímeros obtenidos.	54
<b>Tabla 7:</b>	Desplazamiento $\delta$ (ppm) del espectro RMN- $^1\text{H}$ de los biopolímeros.	55
<b>Tabla 8:</b>	Desplazamiento $\delta$ (ppm) del espectro RMN- $^{13}\text{C}$ de los biopolímeros.	55
<b>Tabla 9:</b>	Valores resumidos de promedio ( $\bar{X}$ ) y desviación estándar ( $S$ ).	100
<b>Tabla 10:</b>	Prueba F de homogeneidad de varianzas de los biopolímeros 4 y 5.	101
<b>Tabla 11:</b>	Prueba F de homogeneidad de varianzas de los biopolímeros 4 y 6.	102
<b>Tabla 12:</b>	Prueba F de homogeneidad de varianzas de los biopolímeros 5 y 6.	102
<b>Tabla 13:</b>	Prueba t para varianzas homogéneas – biopolímeros 4 y 5.	103
<b>Tabla 14:</b>	Prueba t para varianzas homogéneas – biopolímeros 4 y 6.	103
<b>Tabla 15:</b>	Prueba t para varianzas homogéneas – biopolímeros 5 y 6.	103
<b>Tabla 16:</b>	Prueba t' para varianzas heterogéneas – biopolímeros 4 y 6.	104
<b>Tabla 17:</b>	Desplazamiento $\delta$ (ppm) del espectro RMN- $^1\text{H}$ del 5-hidroximetil-2-furaldehído.	105
<b>Tabla 18:</b>	Desplazamiento $\delta$ (ppm) del espectro RMN- $^{13}\text{C}$ del 5-hidroximetil-2-furaldehído.	105
<b>Tabla 19:</b>	Desplazamiento $\delta$ (ppm) del espectro RMN- $^1\text{H}$ del 5-nitro-2-furaldehído.	105
<b>Tabla 20:</b>	Desplazamiento $\delta$ (ppm) del espectro RMN- $^{13}\text{C}$ del 5-nitro-2-furaldehído.	106
<b>Tabla 21:</b>	Desplazamiento $\delta$ (ppm) del espectro RMN- $^1\text{H}$ del glicerol.	106
<b>Tabla 22:</b>	Desplazamiento $\delta$ (ppm) del espectro RMN- $^{13}\text{C}$ del glicerol.	106
<b>Tabla 23:</b>	Comparación de los valores obtenidos de los espectros FTIR.	107

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b>	Representación de los diferentes tipos de polímeros: a) lineal, b) ramificado, c) entrecruzado.	7
<b>Figura 2:</b>	Tipos de copolímeros: a) al azar, b) di-bloque, c) tri-bloque, d) de injerto, e) estrella.	8
<b>Figura 3:</b>	Configuraciones de un polímero en distintos solventes: a) extendido en un buen disolvente, b) enrollado en un disolvente pobre.	10
<b>Figura 4:</b>	Las cristalitas son áreas de estructura cristalina de la gran masa de un polímero sólido.	12
<b>Figura 5:</b>	Una fotografía de típica estructura esferulítica bajo un microscopio polarizador.	13
<b>Figura 6:</b>	Diagrama esquemático de un polímero reticulado.	14
<b>Figura 7:</b>	Complejidad estructural de las redes polimérica.	15
<b>Figura 8:</b>	Proceso de formación de bandas en un polímero $\pi$ -conjugado en función del número de unidades repetidas.	16
<b>Figura 9:</b>	Clasificación de semiconductores orgánicos $\pi$ -conjugados.	17
<b>Figura 10:</b>	Dopado en polímeros: a) dopado tipo p, b) dopado tipo n.	18
<b>Figura 11:</b>	Etapas de formación de un polarón, bipolarón y solitón.	19
<b>Figura 12:</b>	Representación de la celulosa a partir de un tallo de una planta	20
<b>Figura 13:</b>	Cadena (1→4)- $\alpha$ -D-ácido galacturónico.	21
<b>Figura 14:</b>	Estructura esquemática de la pectina.	22
<b>Figura 15:</b>	Grupos funcionales en pectina.	23
<b>Figura 16:</b>	Estructura de pectina con a) alto metoxílo, b) bajo metoxílo.	24
<b>Figura 17:</b>	Solubilidad y gelificación de pectina y ácido péctico.	24
<b>Figura 18:</b>	Mecanismos de entrecruzamiento de pectina a) PMB en presencia de $\text{Ca}^{+2}$ , b) PAM en medio ácido (pH 2.0-3.5 en presencia de sucrosa del 60-65%).	25
<b>Figura 19:</b>	Estructura microscópica de un hidrogel cargado.	30
<b>Figura 20:</b>	Estructuras formadas por hidrogeles por a) entrecruzamiento propio, b) entrecruzamiento	31

	polimérico híbrido, c) redes semi-interpenetradas, d) entrecruzamiento iónico.	
<b>Figura 21:</b>	Degradación acídica de xilosano a furfural.	33
<b>Figura 22:</b>	Productos o intermediarios de interés derivados de furfural.	33
<b>Figura 23:</b>	Transformación de HMF en aditivos combustibles y alcanos líquidos.	34
<b>Figura 24:</b>	Derivados del HMF por rehidratación.	34
<b>Figura 25:</b>	Sustitución nucleofílica en el 5-nitro-2-furaldehído.	35
<b>Figura 26:</b>	Espectro UV de soluciones acuosas de furfural a diferentes concentraciones a) $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol x L}^{-1}$ ; b) $4.0 \times 10^{-5} \text{ mol x L}^{-1}$ ; c) $6.0 \times 10^{-5} \text{ mol x L}^{-1}$ ; d) $8.0 \times 10^{-5} \text{ mol x L}^{-1}$ .	37
<b>Figura 27:</b>	Espectros IR de pectina obtenido de extracción asistida ácida (negro), extracción asistida por microondas (rojo), comparadas con pectina comercial (azul).	39
<b>Figura 28:</b>	Espectro $^1\text{H}$ -RMN de pectina (400.13 MHz, D <sub>2</sub> O).	41
<b>Figura 29:</b>	Espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN representativo (500 MHz, D <sub>2</sub> O) de pectina asistida por microondas de la variedad Honey.	42
<b>Figura 30:</b>	Formación de geles y caracterización de los biopolímeros plásticos.	46
<b>Figura 31:</b>	Obtención de geles de pectina.	47
<b>Figura 32:</b>	Geles de pectina con solución hidro-alcohólica de HMF a $-3 \text{ }^\circ\text{C}$ .	48
<b>Figura 33:</b>	Modificación del 5-nitro-2-furaldehído a pH 13 usando $\text{NH}_4\text{OH}_{\text{cc}}$	49
<b>Figura 34:</b>	Producto obtenido del ensayo preliminar 1.	51
<b>Figura 35:</b>	Biopolímeros plásticos sintetizados.	51
<b>Figura 36:</b>	Biopolímeros en solución acuosa: a) biopolímero obtenido a pH 4, b) biopolímero obtenido a pH 4.5, c) biopolímero obtenido a pH 9, d) biopolímero obtenido a pH 13	52

## ÍNDICE DE ANEXOS

<b>Anexo 1:</b>	Espectro UV-Vis del 5-hidroximetil-2-furaldehído.	80
<b>Anexo 2:</b>	Espectro UV-Vis del 5-nitro-2-furaldehído.	81
<b>Anexo 3:</b>	Espectro UV-Vis del polímero 3.	82
<b>Anexo 4:</b>	Espectro UV-Vis del polímero 4 (verde), polímero 5 (naranja) y el polímero 6 (rojo).	83
<b>Anexo 5:</b>	Espectro FT-IR del polímero base (pectina-glicerol).	84
<b>Anexo 6:</b>	Espectro FT-IR del polímero 3.	85
<b>Anexo 7:</b>	Espectro FT-IR del polímero 4.	86
<b>Anexo 8:</b>	Espectro FT-IR del polímero 5.	87
<b>Anexo 9:</b>	Espectro FT-IR del polímero 6.	88
<b>Anexo 10:</b>	Espectros RMN- <sup>13</sup> C (superior) y RMN- <sup>1</sup> H (inferior) del 5-hidroximetil-2-furaldehído.	89
<b>Anexo 11:</b>	Espectros RMN- <sup>13</sup> C (superior) y RMN- <sup>1</sup> H (inferior) del 5-nitro-2-furaldehído.	90
<b>Anexo 12:</b>	Espectros RMN- <sup>13</sup> C (superior) y RMN- <sup>1</sup> H (inferior) del glicerol.	91
<b>Anexo 13:</b>	Espectro RMN- <sup>1</sup> H del polímero 3.	92
<b>Anexo 14:</b>	Espectro RMN- <sup>13</sup> C del polímero 3.	93
<b>Anexo 15:</b>	Espectro RMN- <sup>1</sup> H del polímero 4.	94
<b>Anexo 16:</b>	Espectro RMN- <sup>13</sup> C del polímero 4.	95
<b>Anexo 17:</b>	Espectro RMN- <sup>1</sup> H del polímero 5.	96
<b>Anexo 18:</b>	Espectro RMN- <sup>13</sup> C del polímero 5.	97
<b>Anexo 19:</b>	Espectro RMN- <sup>1</sup> H del polímero 6.	98
<b>Anexo 20:</b>	Espectro RMN- <sup>13</sup> C del polímero 6.	99
<b>Anexo 21:</b>	Comparación de medias experimentales de los resultados obtenidos por análisis elemental	100
<b>Anexo 22:</b>	Espectros RMN- <sup>13</sup> C y RMN- <sup>1</sup> H de los reactivos	105
<b>Anexo 23:</b>	Comparación de valores obtenidos por FTIR de los biopolímeros	107

## LISTA DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

$\alpha$	coeficiente de expansión térmica
<b>5NF</b>	5-nitro-2-furaldehido
$\beta$	coeficiente de compresibilidad isotérmica
<b>N*f<sub>0</sub></b>	factor de fricción molecular
<b>S/cm</b>	siemens/centímetro
<b>BC</b>	banda de conducción
<b>BV</b>	banda de valencia
<b>C<sub>p</sub></b>	capacidad calorífica
<b>DE</b>	grado de esterificación
<b>DOP</b>	di-octil-ftalato
<b>RG I</b>	ramnogalacturonano I
<b>RG II</b>	ramnogalacturonano II
<b>HG</b>	homogalacturano
<b>HMF</b>	5-hidroximetilfurfural
<b>HR</b>	hairy región (región de cabellera)
<b>SR</b>	smooth región (región lisa)
<b>T<sub>g</sub></b>	temperatura de transición vítrea
<b>PABM</b>	pectinas amídicas de bajo metoxílo
<b>PAM</b>	pectinas de alto metoxílo
<b>PBM</b>	pectinas de bajo metoxílo
<b>PPy</b>	poli-pirrol
<b>Py</b>	pirrol
<b>PVC</b>	poli-cloruro de vinilo
<b>PVOH</b>	poli-(vinil alcohol)
<b>SINP</b>	redes semi-interpenetradas
<b>XGA</b>	xilogalacturonanos

## INTRODUCCIÓN

Todos los materiales contienen partículas cargadas de electrones e iones que se mueven en respuesta a un voltaje aplicado (Suo, 2010). Bajo este criterio el campo de investigación dedicado a la semi-conducción y la conducción de moléculas orgánicas  $\pi$  conjugados y polímeros, ha crecido significativamente en los últimos años (Braun et al., 2009).

Los polímeros conductores presentan propiedades electrodinámicas, es decir, sus propiedades eléctricas cambian con su estado de oxido-reducción y éste de estructura (Baeza, 2012) y poseen buenas propiedades eléctricas mediante el control del estímulo eléctrico (Balint et al., 2014).

El campo de la Ciencias de Materiales se ha centrado en su estudio denominándolos “metales orgánicos” (Cotarelo, 2008), los cuales pueden ser clasificados en polímeros conjugados, complejos o sales de transferencia de carga, metalomacrociclos y fullerenos (Cano, 2008).

La importancia que tienen los polímeros conductores actualmente, fue motivo de la presente investigación basada en la síntesis de biopolímeros conductores a base de depósitos de derivados de furfural en geles de pectina.

El primer capítulo del trabajo describe la problemática del estudio, menciona los objetivos y justifica la importancia de la investigación.

El segundo capítulo comprende el marco teórico, este capítulo da a conocer el estado del arte de los materiales conductores haciendo mención a trabajos realizados por diferentes investigadores, describe las bases teóricas del proyecto mediante los siguientes temas: polímeros, polisacáridos, pectina, plásticos, hidrogeles y el fundamento de las técnicas espectroscópicas que se usaron en la caracterización de los biopolímeros. Así mismo plantea las hipótesis de la investigación.

El tercer capítulo desarrolla la metodología utilizada en el trabajo, indicando los reactivos, materiales y equipos que se utilizaron; y describe los ensayos preliminares y el desarrollo experimental para obtener los biopolímeros conductores.

El cuarto, quinto y sexto capítulo mencionan los resultados, discusiones y conclusiones, respectivamente obtenidos de la síntesis de los biopolímeros conductores.

Este trabajo se realizó con el propósito de obtener nuevos materiales, el cual propone el uso de pectina que es un polisacárido natural, incentivando la investigación de los polisacáridos para la síntesis de biopolímeros conductores.

# CAPÍTULO I

## PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

### 1.1. Descripción del problema

Dentro del universo de los compuestos químicos existe una familia que es fundamental en los procesos naturales y sintéticos: los polímeros (Baeza, 2012). Un polímero es un compuesto químico natural o sintético, formado por polimerización de unidades estructurales repetidas (Arias, 2007). Entre ellos se menciona la celulosa, almidón, proteínas, fibras sintéticas, plásticos, cauchos, pinturas, adhesivos, entre otros (Areizaga et al., 2002, p. 14).

Los materiales dieléctricos, entre ellos polímeros; son aquellos cuyas partículas cargadas no se mueven debido a que sus electrones se encuentran fuertemente ligados a las moléculas de las cuales forman parte (Muñoz, 2011), por lo tanto, estos materiales no son buenos conductores eléctricos, pudiendo llegar a tener una resistividad de  $10^8$  a  $10^{16} \Omega\text{m}$  (Puente et al., 2012), y valores bajos de conductividad ( $10^{-12}$  a  $10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$ ) (Ramos de Andrade, 2010).

Los plásticos de origen petroquímicos son muy demandados por las empresas y los consumidores finales (Meneses et al., 2007). La generación de desechos constituye un problema medioambiental que se agrava cada vez más (Elgegren et al., 2012). La cifra global de residuos plásticos aumenta año tras años, debido a su consumo que alcanza un millón de bolsas plásticas por minuto (Valero et al., 2013).

El aumento y la conciencia ambiental generalizada, así como los esfuerzos para reducir el flujo de volumen de residuos y aumentar el uso de materias primas renovables (Endres y Siebert, 2012), pone en énfasis el desarrollo de nuevos materiales y el mejoramiento de las propiedades de los materiales

actuales. Entre ellos el desarrollo de plásticos con buenas propiedades eléctricas (Ballester, 1985).

## **1.2. Formulación del problema**

Los plásticos son aislantes eléctricos, sin embargo, las investigaciones modernas afirman que los plásticos son débilmente conductores eléctricos y por ello se enfocan en el desarrollo de nuevos materiales conductores. Si bien estos materiales se pueden obtener mezclando físicamente polímeros neutros con metales, actualmente se enfocan en la síntesis de materiales con propiedades eléctricas intrínsecas.

## **1.3. Objetivos**

### **1.3.1. Objetivo General**

Síntesis de biopolímeros conductores a base de depósitos de derivados de furfural en geles de pectina.

### **1.3.2. Objetivos Específicos**

Realizar las formulaciones y determinar las condiciones óptimas para la síntesis de los biopolímeros conductores.

Desarrollo de la síntesis a escala de laboratorio.

Determinar la conductividad en solución acuosa de los mejores productos plásticos obtenidos en la síntesis.

Realizar la caracterización química de los productos sintetizados mediante los análisis de UV-Vis, FTIR,  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN.

#### **1.4. Justificación e importancia de la investigación**

El estudio de polímeros conductores orgánicos tiene alta importancia científica, debido que durante muchos años los polímeros orgánicos fueron considerados materiales aislantes eléctricos siendo utilizados en recubrimiento de metales. Sin embargo, las investigaciones recientes se enfocan en sintetizar polímeros eléctricos que posean una conductividad eléctrica igual o mayor que los metales.

Entre las investigaciones recientes se menciona los estudios realizados por el ARS (Servicio de Investigación Agrícola) de los Estados Unidos, que demuestran que los polisacáridos modificados a través de una plastificación y un proceso de dopaje, producen polímeros con buenas propiedades eléctricas respecto a los plásticos convencionales. Otros estudios proponen la adición de iones en forma de sales ( $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{KClO}_4$ , etc.) dentro de la matriz polimérica.

Debido que en el Perú no se evidencia muchos trabajos realizados en la investigación de síntesis de biopolímeros conductores; esta investigación propone la síntesis de biopolímeros conductores orgánicos utilizando una matriz polimérica de un polisacárido natural comercial a la cual se injertará derivados de furfural modificados a diferentes niveles de pH, para obtener biopolímeros plásticos con buena conductividad, sin utilizar iones dentro de la matriz, basándose en el diseño de conductividad por medio de conjugación de dobles enlaces.

## **CAPÍTULO II**

### **MARCO TEÓRICO**

#### **2.1. Estado del arte**

Los compuestos orgánicos han sido considerados durante mucho tiempo como materiales aislantes. Este concepto comenzó a cambiar en 1954, con un complejo de bromo-perileno con conductividad de  $1 \text{ S.cm}^{-1}$ . Este tipo de compuesto dio lugar a la aparición de un nuevo término: “metal orgánico” (Cano, 2008).

Durante el periodo 1960-80, físicos y químicos reconocieron que tanto las cadenas de valencia mixta orgánicas como inorgánicas, mostraban propiedades eléctricas poco usuales, haciendo el término cables metálicos moleculares de uso común actualmente (Tejel, 2005).

La poli-anilina es el producto de oxidación de la anilina en condiciones ácidas, cuya síntesis se conoce desde 1862. En 1968 se reportó que su conductividad depende de la acidez del medio y su estado de oxido-reducción (Baeza, 2012).

La formación de películas brillantes de poli-pirrol (PPy) negro sobre un electrodo de platino en 1968, durante la oxidación de pirrol (Py) en ácido sulfúrico diluido, obtuvo un polímero con una conductividad de  $8 \text{ S.cm}^{-1}$  (Carrillo, 1996).

En 1975 comenzó la colaboración entre el químico Alan MacDiarmid (EE.UU., Nueva Zelanda), el físico Alan Heeger (EE.UU.), y el químico Hideki Shirakawa (Japón), descubriendo que oxidando el poli-acetileno con vapores de cloro, bromo o iodo producía una película  $10^9$  veces más conductora que lo que era originalmente, proporcionando una nueva ruta química para la obtención de materiales conductores (Arias, 2007), este trabajo los hizo ganadores del Premio Nobel de Química del año 2000 (Finkenstadt, 2005).

Una línea específica en el área de estudio de nuevos materiales, son los biopolímeros conductores (Montoya y Arrieta, 2017). Estos materiales son utilizados como electrodos en baterías, en microelectrónica, como materiales electro-crómicos para dispositivos sensores y como soporte de catalizadores en celdas de combustible (Fabián et al., 2005); debido a su flexibilidad, peso ligero, tolerancia a la fractura y su facilidad de fabricación (Hong, G. et al., 2014).

Los materiales conductores obtenidos a partir de polímeros naturales tales como almidón, celulosa, quitosano, pectina, ácido hialurónico, agarosa y carragenina, han atraído la atención en los últimos tiempos (Ma et al., 2008). Es por ello que diversos trabajos están enfocados al uso polisacáridos, para obtener materiales con buenas propiedades eléctricas. A continuación, se mencionan algunos trabajos realizados:

Arrieta y Osorio (2009) utilizaron poli-pirrol y almidón de yuca, mezclado con glicerol, glutaraldehído y perclorato de litio, y obtuvieron un material cuyo rango de conductividad es de  $10^{-4} - 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  ubicándolo dentro del grupo de semiconductor.

Zapata et al., (2009), realizaron estudios de transporte iónico de las membranas basadas en poli-(vinil alcohol) (PVOH), fosfato di-hidrogenado de litio ( $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ ) y agua. Observaron que la conductividad disminuye según el contenido de agua como consecuencia de la deshidratación de la membrana.

Ramos de Andrade (2010), sintetizó polímeros de pectina con perclorato de litio y glicerol. Los films con 68% de glicerol presentaron valores de conductividad iónica que varían de  $1,61 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  a temperatura ambiente a  $1,72 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Adnadjevic et al., (2013), evaluaron las condiciones de reacción de los hidrogeles de PAAG (Poli (ácido acrílico) -g-gelatina) los cuales presentan buena conductividad eléctrica, la concentración del reticulante aumenta la conductividad, pero el aumento en el grado de neutralización disminuye la conductividad, mientras que la concentración de gelatina no influye en la conductividad de los hidrogeles de PAAG.

Arrieta y Jaramillo (2014), sintetizaron bio-películas a partir de almidón de yuca, mezclado con glicerol, poli-etilenglicol, glutaraldehído y perclorato de litio a diferentes proporciones y encontraron que las bio-películas obtenidas poseen características físicas según la adición de las diferentes cantidades de cada uno de los compuestos, influyendo en la morfología, la conductividad, la estructura molecular y la estabilidad térmica del material.

Samsudin et al., (2014), sintetizaron un biopolímero conductor utilizando carboxi-metil-celulosa y añadiendo  $\text{NH}_4\text{Br}$ , la conductividad del biopolímero-sal a temperatura ambiente es de  $1,12 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  para una muestra que contiene 25% peso de la sal.

Los compuestos orgánicos fueron clasificados como materiales aislantes por varios años, sin embargo, los trabajos mencionados obtienen biopolímeros conductores con buenas propiedades eléctricas, utilizando polímeros naturales, renovables y biodegradables, atrayendo la atención a este campo.

## **2.2. Bases Teóricas**

### **2.2.1. Polímeros**

Un polímero es una molécula de masa molecular elevada formado por monómeros (Wade, 2004, p. 1182), el monómero es una molécula de pequeña masa molecular que unida a otros monómeros, por medio de enlaces

generalmente covalentes forman macromoléculas llamadas polímeros (Martínez y Vásquez, 2009).

Las cadenas poliméricas no comienzan a formarse simultáneamente, por ello, en una muestra pueden existir cadenas que tengan la misma masa molecular y no necesariamente tendrán las mismas dimensiones o formas moleculares (Arias, 2007). La estructura depende de la naturaleza de la unidad repetitiva y, en el caso de copolímeros, de la composición y la distribución de los monómeros en la cadena, pueden ser lineales o ramificadas y las unidades repetitivas pueden estar arregladas al azar, alternante, en bloque o en injerto (Figura 1) (Fernández, I., 2003).

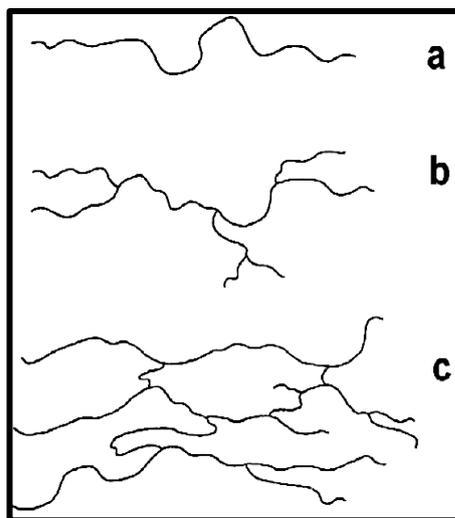


Figura 1: Representación de los diferentes tipos de polímeros: a) lineal, b) ramificado, c) entrecruzado.

Fuente: Arias (2007).

Los copolímeros en bloques son sustancias formadas por macromoléculas constituidas por bloques dispuestos en una secuencia lineal. Existen copolímeros formados por dos o por tres bloques, a los que se suelen simbolizar, respectivamente, como AB y ABA o BAB, donde A y B son los bloques poliméricos (Figura 2). También son posibles copolímeros en bloques constituidos por la repetición de unidades formadas por dos bloques,  $(AB)_n$  y por la incorporación a un polímero de dos bloques de una tercera cadena

(ABC). Otros tipos de copolímeros formados por bloques son los copolímeros injertados y los copolímeros estrella (Pasquali et al., 2005).

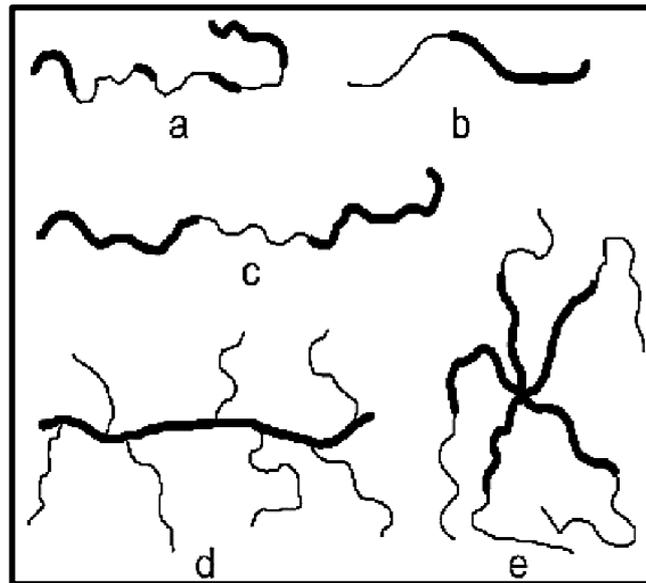


Figura 2: Tipos de copolímeros: a) al azar, b) di-bloque, c) tri-bloque, d) de injerto, e) estrella.

Fuente: Pasquali et al., (2005).

Los copolímeros de injerto se consideran como un tipo de polímero ramificado que contiene bloques conectados a la cadena principal, se obtienen por diversos métodos: iniciación de nuevas cadenas a partir de sitios o grupos funcionales laterales, reacción de polímeros vivos o controlados con polímeros que contienen grupos funcionales en la cadena o laterales o, mediante el empleo de macro-monómeros (polímeros con grupos funcionales extremos polimerizables, ejemplo doble enlace) (Areizaga et al., 2002, p. 145).

Las ventajas ofrecidas por este tipo de materiales son múltiples, y sus aplicaciones se han hecho extensivas a diversas áreas. Esto hace que, materiales inertes puedan ser funcionalizados adecuadamente y ser utilizados como adhesivos, materiales biocompatibles, catalizadores y hasta incluso ser reciclados. Además, la introducción de grupos funcionales sirve como punto de anclaje de diferentes moléculas orgánicas, en una variedad de aplicaciones tanto de interés biológico como en otras áreas (Martinelli et al., 2003).

### **2.2.1.1. Propiedades fisicoquímicas de los polímeros**

A pesar que los polímeros son moléculas muy largas, se puede explicar sus propiedades químicas y físicas a partir de las moléculas más pequeñas que los conforman (Wade, 2004, p. 1196). Cada polímero contiene cadenas moleculares de longitudes variables, es decir, de masa molecular variable. La distribución de la masa (longitud) es importante en la determinación de las propiedades del polímero (Ward y Sweeney, 2004, p. 4).

Las propiedades que involucran grandes deformaciones dependen principalmente de la naturaleza de cadena polimérica y de su configuración. Los factores importantes para este grupo de propiedades incluyen el peso molecular y su distribución, ramificación de la cadena y su reticulación. Las propiedades físicas asociadas con pequeñas deformaciones están influenciadas por factores que determinan la forma en que los átomos de la cadena interactúan a pequeñas distancias (Billmeyer, 1984, p. 330).

Por ejemplo, las cadenas lineales tienden a ser más cristalinas, las cadenas ramificadas tienden a poseer un punto de fusión más alto que sus cadenas lineales contrarias, y la reticulación se añade a la rigidez neta que posee un polímero (Balani, et al., 2015, p. 12).

#### **2.2.1.1.1. Solubilidad**

La disolución de un polímero es un proceso lento que se produce en dos etapas. En primer lugar, las moléculas disolventes se difunden lentamente en el polímero produciendo un gel hinchado, debido a las fuerzas intermoleculares polímero-polímero producto de la reticulación, la cristalinidad o la fuerte unión de hidrógeno. Pero si estas fuerzas son superadas por interacciones polímero-disolvente, sucede la segunda etapa, transformando el gel hinchado en una solución verdadera (Billmeyer, 1984, p. 151). Estás

etapas están determinadas por las características estructurales de la cadena macromolecular solvatada. (Fernández, I., 2003).

Cuando un polímero se encuentra en una solución, los grupos ionizables de este, se disocian en cargas fijas unidas al polímero y generan iones móviles en la solución (Hong, W. et al., 2010). En un “buen” disolvente (caso I), existe una interacción más fuerte entre polímero-disolvente a comparación del disolvente-disolvente o entre varios segmentos del polímero; desenrollándose el polímero en la solución. En un “pobre” disolvente (caso II), los segmentos del polímero permanecen enlazados con otros segmentos de la molécula polimérica, enredándose en sí misma (Figura 3) (Castellan, 1987, p. 969). Se denomina “solvente  $\theta$  (Theta)” aquél donde el comportamiento de la macromolécula es intermedio entre los casos I y II (Capparelli, 2013, p. 901).

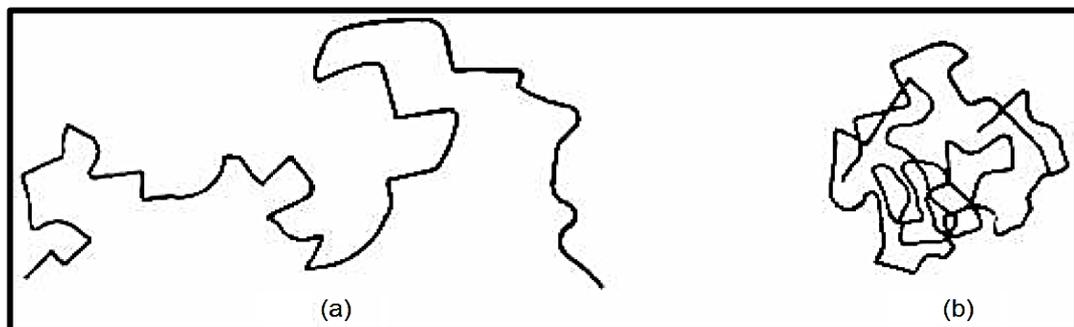


Figura 3: Configuraciones de un polímero en distintos disolventes: a) extendido en un buen disolvente, b) enrollado en un disolvente pobre.

Fuente: Castellan (1987, p. 969).

Para que se produzca la disolución es fundamental que la energía libre de Gibbs disminuya ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ), donde  $T$  es temperatura constante,  $\Delta H$  es variación de entalpía y  $\Delta S$  indican variación de entropía. Suponiendo que los tamaños de los segmentos del polímero son parecidos a los de las moléculas del disolvente, Flory y Huggins obtuvieron la expresión de la energía libre de Gibbs molar parcial de disolución que incluye el parámetro adimensional de interacción de Flory-Huggins (Seymour y Carraher, 1995, p. 67).

La energía libre de Gibbs molar parcial de disolución viene a ser dada por la siguiente ecuación:  $\Delta G_m = kT[(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2) + \chi n_1 \phi_2]$ , donde “ $n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2$ ” es un término combinatorio y “ $\chi n_1 \phi_2$ ” es un término de contacto. El parámetro adimensional de interacción “ $\chi$ ” (caracterizado por las interacciones entre pares de segmentos poliméricos, entre pares de moléculas de disolvente y entre un segmento de polímero y una molécula de disolvente) se define por:  $\chi = \frac{z \Delta w_{12} v}{kT}$ , donde “ $z$ ” es el número de sitios que son vecinos más cercanos a una celda en un espacio tridimensional, “ $\Delta w_{12}$ ” se refiere a la energía de contacto asociada con la mezcla de polímero y disolvente, “ $v$ ” es el cociente del volumen de una molécula de polímero entre el volumen de una molécula de disolvente, “ $k$ ” es la constante de Boltzmann ( $1.380662 \times 10^{-23}$  J/K) y “ $T$ ” es temperatura (Moctezuma, 2008).

La teoría fue formulada a principio de la década de los cuarenta, y la expresión para la energía libre de Gibbs que se deriva de ella se ha aplicado a una amplia variedad de sistemas en los que al menos uno de los componentes es un polímero. Estos incluyen sistemas binarios que consisten en un disolvente y un polímero mono o poli-disperso y sistemas ternarios que contienen mezcla de polímeros o de disolventes. También se ha empleado para el estudio del equilibrio de fases de especies poliméricas, incluidos los homo-polímeros lineales o ramificados, los copolímeros de bloque o aleatorios y los polímeros solubles o insolubles en agua (Cancho, 1998).

#### **2.2.1.1.2. Cristalinidad**

Los polímeros, son parcialmente cristalinos, esto se corrobora por estudios de difracción de rayos X. Los patrones de rayos X de los polímeros cristalinos muestran rasgos agudos asociados con regiones de orden tridimensional y características más difusas, características de sustancias molecularmente desordenadas como líquidos. La ocurrencia de ambos tipos de característica

es evidencia que las regiones ordenadas y desordenadas coexisten en la mayoría de los polímeros cristalinos (Billmeyer, 1984, p. 266).

Las regiones cristalinas microscópicas son denominadas cristalitas (Figura 4). Un polímero regular que se empaquete en retículos cristalinos será altamente cristalino y generalmente, será más denso, más fuerte y más rígido que un polímero similar con un grado de cristalinidad más bajo (Wade, 2004, p. 1197).

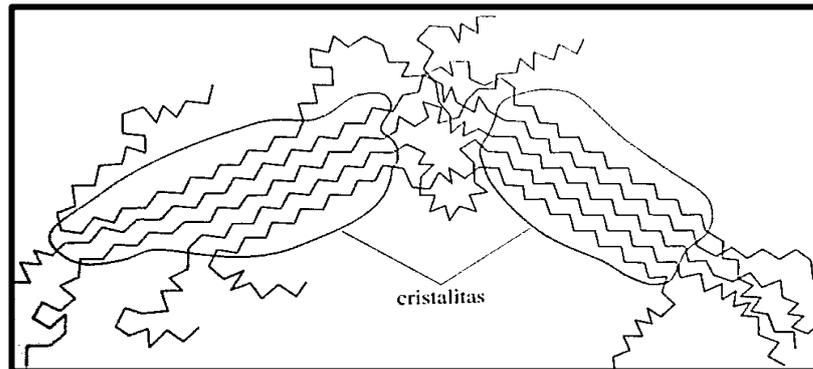


Figura 4: Las cristalitas son áreas de estructura cristalina de la gran masa de un polímero sólido.

Fuente: Wade (2004, p. 1197).

El grado de cristalinidad de un polímero (porcentaje de cristalitas), depende de las fuerzas intermoleculares entre las cadenas. En un polímero, la densidad aumenta con la cristalinidad debido que las cadenas enrolladas al azar representan un volumen. La eficiencia de empaquetamiento de las cadenas está fuertemente afectada con el grado en que se ramifica la cadena polimérica (Carey y Giuliano, 2011, p. 1222).

Las cadenas poliméricas muy largas se encuentran en dos formas: **Forma cristalina laminar**, donde las cadenas se pliegan formando una estructura laminar, dispuestos en forma regular y amorfa. Las láminas están incrustadas en la parte amorfa y se comunican a través de moléculas de unión y **Esferulita** (Figura 5), que es el crecimiento en dirección radial de las láminas cristalinas desde un núcleo a lo largo de las tres dimensiones resultando una estructura

esférica producto del enfriamiento del polímero fundido, la región amorfa está entre las láminas cristalinas (Balani et al., 2015, p 331-332).



Figura 5: Una fotografía de típica estructura esférica bajo un microscopio polarizador.

Fuente: Ward y Sweeney (2004, p. 14).

### **2.2.1.1.3. Propiedades térmicas**

En la región amorfa del polímero, a menor temperatura, sus moléculas se encuentran en estado congelado, donde vibran ligeramente pero no son capaces de moverse. Este estado se denomina estado vítreo, donde el polímero es frágil, duro y rígido similar al vidrio. Cuando el polímero se calienta, sus cadenas se mueven entre sí, y el polímero se vuelve blando y flexible similar al caucho. Este estado se denomina estado gomoso. La temperatura de transición del estado vítreo al estado gomoso se llama temperatura de transición vítrea “Tg” (Balani et al., 2015, p 333).

Los polímeros de cadena larga y alta cristalinidad, a temperaturas superiores a la temperatura de transición vítrea “Tg”, se hacen flexibles y moldeables y los polímeros de cadena larga con cristalinidad baja, cuando se calientan por

encima de la temperatura de transición vítrea “Tg”, se vuelven elásticos, a mayor temperatura los polímeros se transforman en un líquido viscoso sin punto de fusión definido (Wade, 2004, p. 1197).

Cuando un material se calienta por encima de la Tg, se observan cambios en las propiedades físicas como la capacidad calorífica “Cp”, el coeficiente de expansión térmica “ $\alpha$ ”, el coeficiente de compresibilidad isotérmica “ $\beta$ ”, las propiedades mecánicas, etc. (González, 2002).

#### 2.2.1.1.4. Entrecruzamiento físico

Los enmarañamientos (Figura 6) son uniones entre las cadenas poliméricas; estas uniones pueden ser físicas (uniones iónicas o de tipo Van der Waals) o químicas (enlaces covalentes), resultando redes reversibles e irreversibles respectivamente (Reyes, F. et al., 2012).

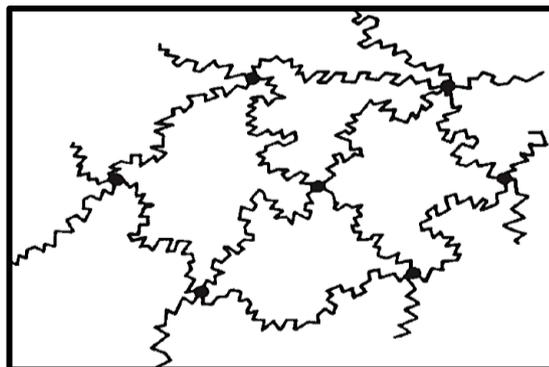


Figura 6: Diagrama esquemático de un polímero reticulado.

Fuente: Ward y Sweeney (2004, p. 3).

Bueche definió un factor de fricción molecular, que es un concepto sumamente útil para expresar la función de los enmarañamientos en el flujo de las sustancias poliméricas. El factor de fricción molecular ( $N \cdot f_0$ ) se define como la fuerza necesaria para jalar una molécula enmarañada con una velocidad unitaria. De esta forma se expresa que los enmarañamientos producen una fricción adicional entre las moléculas, imponiendo resistencia al movimiento (Torres, G. 2000).

Los geles son polímeros entrecruzados con un 0,5 - 2,0 % de agente entrecruzante, lo cual se considera de leve a bajo grado de entrecruzamiento. Esto, le permite tener altos porcentajes de hinchamiento, cuando se los coloca en un disolvente adecuado y en estado seco los poros colapsan. En este tipo de polímeros, las cadenas son muy móviles y los tamaños de poros no son bien definidos. Los rendimientos de reacción pueden ser afectados por el grado de entrecruzamiento; cuanto mayor sea el grado de entrecruzamiento, menor será el rendimiento de modificación química y cuanto menor sea el grado de entrecruzamiento, comienza a ser difícil su manejo y se producen fragmentos solubles (Martinelli et al., 2003).

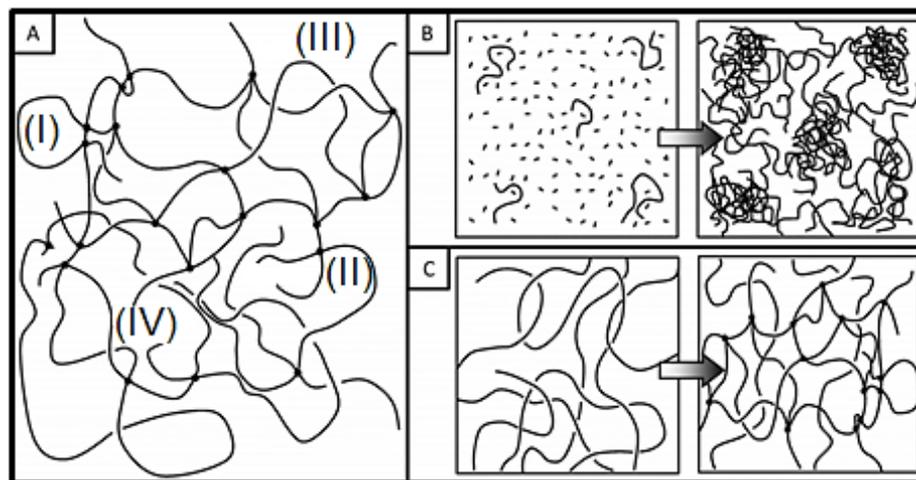


Figura 7: Complejidad estructural de las redes poliméricas.

Fuente: Seiffert y Sprakel (2012).

En la figura 7, se observa las diferentes estructuras de las redes poliméricas donde: a) es un esquema de defectos de la red topológica tales como lazos (I) y bucles colgantes (II), que no contribuyen a la elasticidad de la red, junto con otras complejidades estructurales tales como enredos de cadena (III) y asociaciones de cadenas semi-cristalinas (IV) que contribuyen a la elasticidad de la red. b) es la formación de in-homogeneidades espaciales de la densidad de entrecruzamiento durante una co-polimerización de reticulación de monómeros bi-funcionales y multifuncionales y c) es la interconexión de cadenas de polímero prefabricadas a través de una reacción polimérica análoga conduce a una red más homogénea (Seiffert y Sprakel, 2012).

### 2.2.1.1.5. Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica es la capacidad que tiene un material de dejar pasar la corriente eléctrica a través de él, sus unidades son *siemens*/centímetro (S/cm). La teoría de las bandas explica la conductividad basándose en el concepto de “distancia entre capas electrónicas”, es decir, el espacio simbólico que hay entre la capa más energética ocupada por electrones (banda de valencia - HOMO) y la capa menos energética libre (banda de conducción - LUMO) (Coda, 2011).

La diferencia de energía entre estas dos bandas se conoce como hueco de banda o band-gap (Figura 8). El band-gap de un polímero  $\pi$ -conjugado neutro generalmente oscila entre 1.5 – 4.0 eV; depende de la separación de los niveles de energía HOMO y LUMO, de la anchura de ambas bandas, y de factores estructurales como la longitud de la cadena (sistemas poliméricos), la planaridad, alternancia de la longitud de enlace y presencia de unidades dadoras y aceptores de electrones (García, G. 2012).

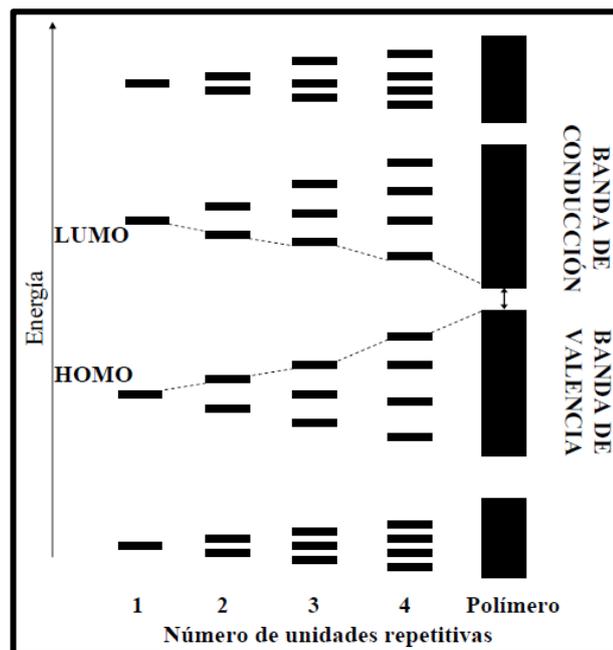


Figura 8: Proceso de formación de bandas en un polímero  $\pi$ -conjugado en función del número de unidades repetidas.

Fuente: García, G. (2012).

La conductividad es una propiedad intrínseca del material, los polímeros conductores poseen dobles enlaces C=C (Figura 9), alternándose con enlaces carbono-carbono sencillos a lo largo de la cadena, por ejemplo: poliacetileno, polipirrol, politiofeno, polianilina, etc. (Fernández, T., 2003).

Las propiedades eléctricas de los polímeros están relacionadas con su comportamiento mecánico. Los polímeros polares, poseen momentos dipolares permanentes y almacenan más energía eléctrica, mientras que los polímeros no polares dependen de los dipolos inducidos para el almacenamiento de energía eléctrica. La respuesta de un polímero a una corriente aplicada puede retrasarse debido a las interacciones entre las cadenas poliméricas, la presencia de grupos moleculares determinados y efectos relacionados con las interacciones dentro de los propios átomos (Seymour y Carraher, 1995, p. 144-145).

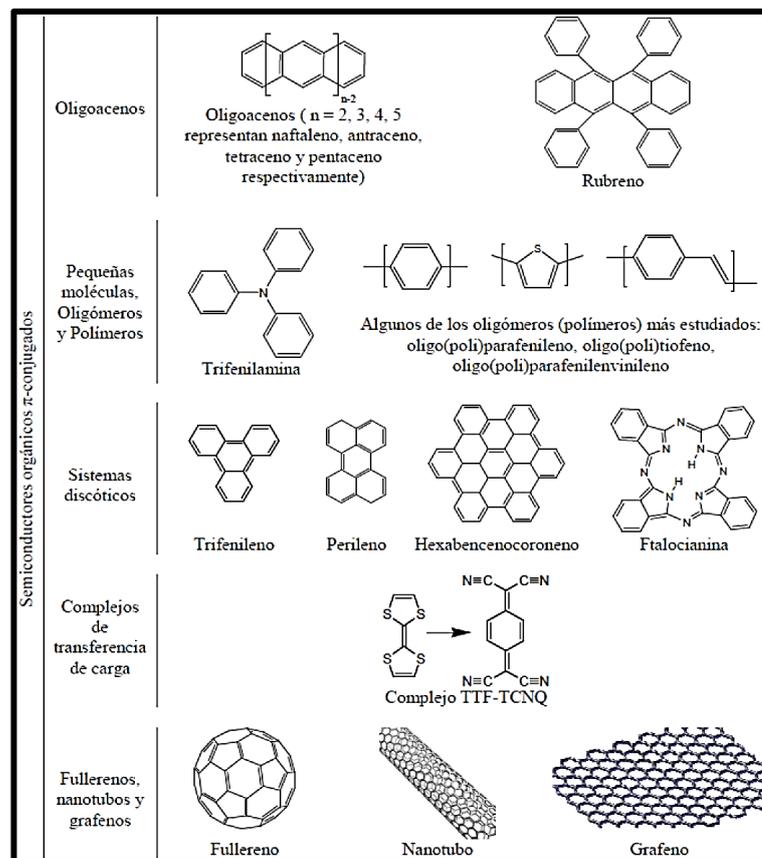


Figura 9: Clasificación de semiconductores orgánicos  $\pi$ -conjugados.

Fuente: García, G. (2012).

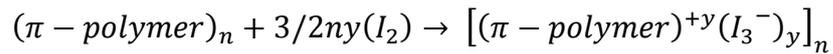
### 2.2.1.1.5.1. Dopaje de polímeros

En 1975, Hideki Shirakawa (Instituto de Tecnología de Tokio), A. MacDiarmid (Universidad de Pensilvania) y A. Heeger (Universidad de California) descubren que la oxidación con yodo u otros reactivos transforman la película de poli-acetileno a  $10^9$  veces más conductor que el original. Este proceso se denomina dopado (Choy, 2003).

Existen dos tipos de bandas que determinan la conducción de electricidad. La banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC) (López-Planes y Dasilva, 2007). El dopado altera la estructura tomando electrones de la banda de valencia (dopado tipo p dado que la cadena adquiere carga positiva) o cediendo electrones a la banda de conducción (dopado tipo n) (Arribas, 1991).

Ejemplos de dopado tipo p y n, según menciona Heeger (2001).

Dopado tipo p:



Dopado tipo n:

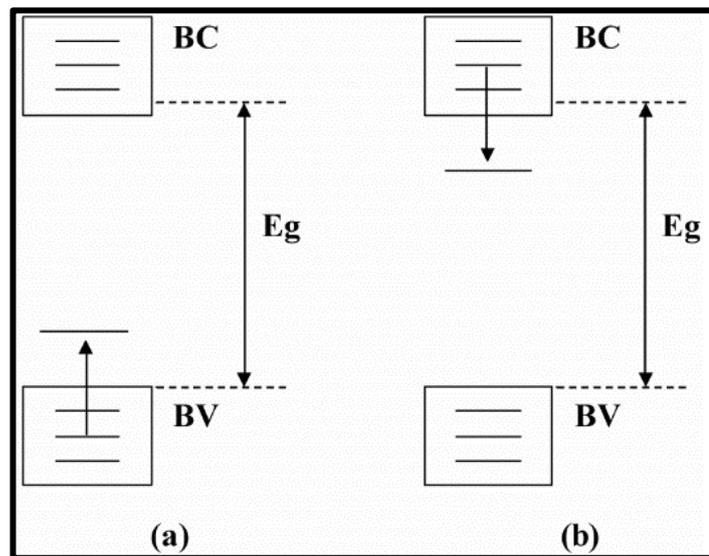
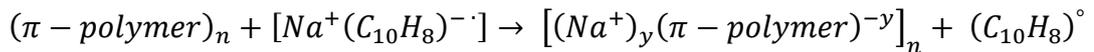


Figura 10: Dopado en polímeros: a) dopado tipo p, b) dopado tipo n.

Fuente: López-Planes y Dasilva (2007).

La carga introducida produce cambios estructurales, generando nuevos estados energéticos (Figura 11). Estos estados (solitón, polarón y bipolarón) empiezan a solaparse entre sí obteniéndose bandas semillenas en las cuales los electrones fluyen libremente, convirtiendo al polímero en un polímero conductor de electricidad (Arias, 2007).

Un solitón es un estado del sistema que pasa de un mínimo de potencial al otro, asemejándose a pliegues o nudos de la cadena que se extienden sobre varios enlaces propagándose de un segmento a otro. Un polarón es la interacción entre un solitón neutro y otro cargado positivamente. Cuando ambos solitones tienen cargas opuestas se anulan, pero si las cargas son iguales, se estabilizan, la interacción entre cadenas tiende a unirlos mientras que las fuerzas electrostáticas los separan. La entidad que se forma, recibe el nombre de Bipolarón (Carrillo, 1996).

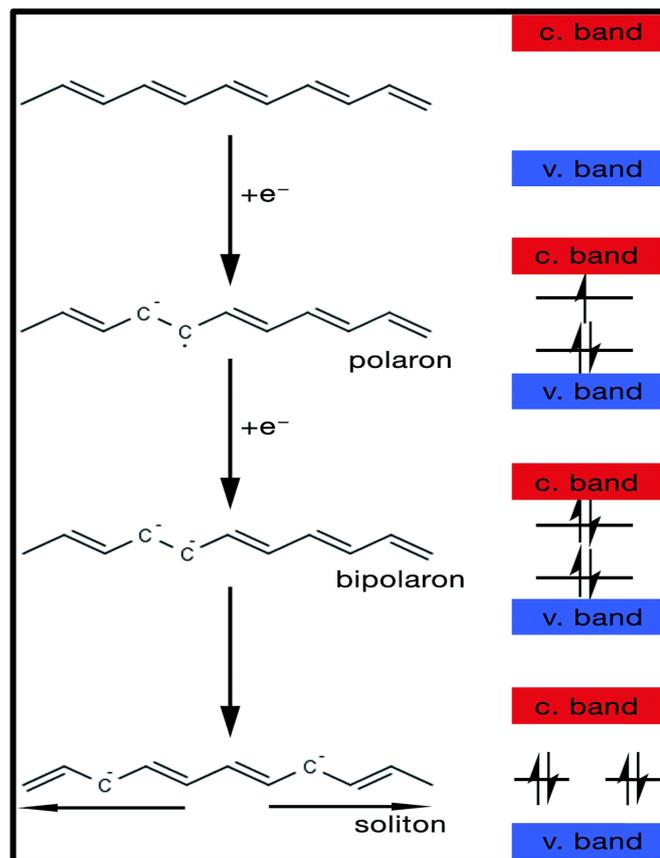


Figura 11: Etapas de formación de un polarón, bipolarón y solitón.

Fuente: Abdelhamid et al., (2015).

## 2.2.2. Polisacáridos

Las paredes de las células vegetales en crecimiento se llaman paredes celulares primarias. Los polisacáridos constituyen del 90 al 100% de los polímeros estructurales de las paredes celulares primarias. Cuando una célula crece, los enlaces entre las paredes existentes de polisacáridos, se rompen y según se expande la pared, los polisacáridos recién sintetizados se insertan entre los existentes (Albersheim et al., "s.f." citados en Visser y Voragen. 1996).

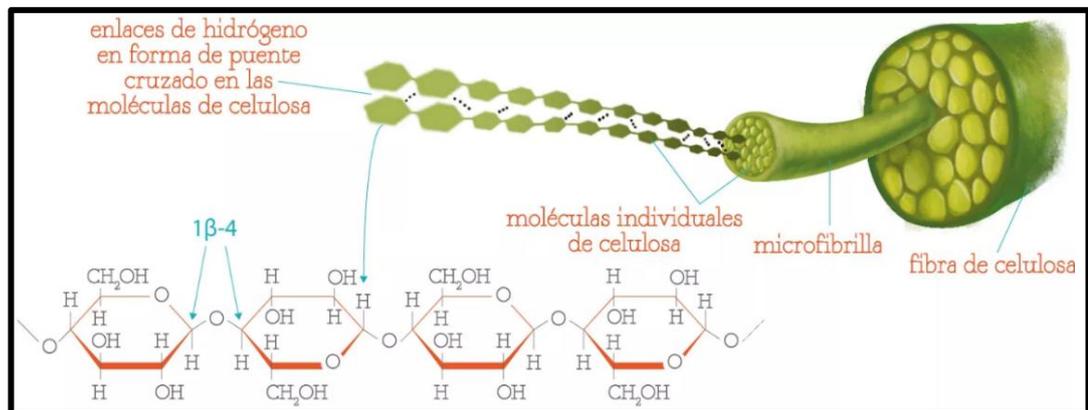


Figura 12: Representación de la celulosa a partir de un tallo de una planta.

Fuente: <http://portalacademico.cch.unam.mx/>

Los polisacáridos son carbohidratos que contienen unidades de monosacáridos unidos entre sí por enlaces glicosídicos formando cadenas de polímeros, son una clase de biopolímero que no reaccionan con el reactivo de Tollens y no sufren muta-rotación (Wade, 2004, p. 1095).

Se conocen más de 200 monosacáridos diferentes; y se agrupan según el número de átomos de carbono que contienen. Si son poli-hidroxi aldehídos se denominan aldosas y si son poli-hidroxi cetonas se denominan cetosas, (Carey y Giuliano, 2011, p. 1024).

Los polisacáridos, difieren entre sí por la longitud de sus cadenas, el tipo de enlace entre sus unidades, su grado de ramificación y sus unidades

monoméricas repetitivas; clasificándose en homo-polisacáridos por contener un solo tipo de monómero (almidón, glucógeno, celulosa, pectina y quitina) y hetero-polisacáridos por contener dos o más tipos diferentes de monómeros (la capa rígida de la envoltura de la célula bacteriana es envuelta por el peptidoglucano) (Nelson y Cox, 2009, p. 244).

Las características de los polisacáridos tales como estructura, conformación e interacción molecular están estrechamente vinculadas con sus propiedades de solubilidad, viscosidad y capacidad de gelificar. Esta relación estructura-propiedades ha incrementado el interés de modificar algunos polisacáridos para el desarrollo y mejoramiento de sus propiedades funcionales (Rascón et al., 2016).

### 2.2.3. Pectina

La pectina es un polímero heterogéneo (Ramos De Andrade, 2010), consiste principalmente de ácido (1→4)- $\alpha$ -D galacturónico (Figura 13), contiene cadenas ramificadas insertadas en la columna vertebral y cadenas laterales de azúcares neutros (Fishman et al., 2000).

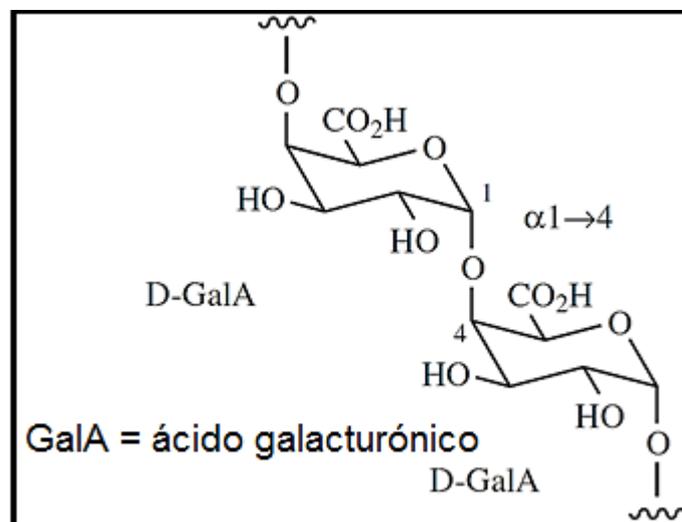


Figura 13: Cadena (1→4)- $\alpha$ -D-ácido galacturónico.

Fuente: Dewick (2002, p. 475).

Contienen dos regiones definidas (Figura 14), la “región lisa” (smooth región, SR) u homogalacturano (HG) que consiste en un esqueleto de residuos de ácido D-galaturónico unidos mediante enlaces  $\alpha(1\rightarrow4)$ , y la “región de cabellera” (hairy región, HR) o ramnogalacturonano I (RG I) en el que los residuos de ácido D-galacturónico del esqueleto están unidos con residuos de L-ramnosa mediante enlaces  $\alpha(1\rightarrow2)$ . Otros elementos estructurales de la pectina son xilogalacturonanos (XGA) y el ramnogalacturonano II (RG II) que contiene residuos de azúcares tales como Api (D-apiosa), AceA (3-C-carboxi-5-deoxi-L-xilosa), Dha (ácido 2-ceto-3-deoxi-D-lixo-heptulosarico) y Kdo (ácido 2-ceto-3-deoxi-D-manano-octulosónico) (García, J. 2009).

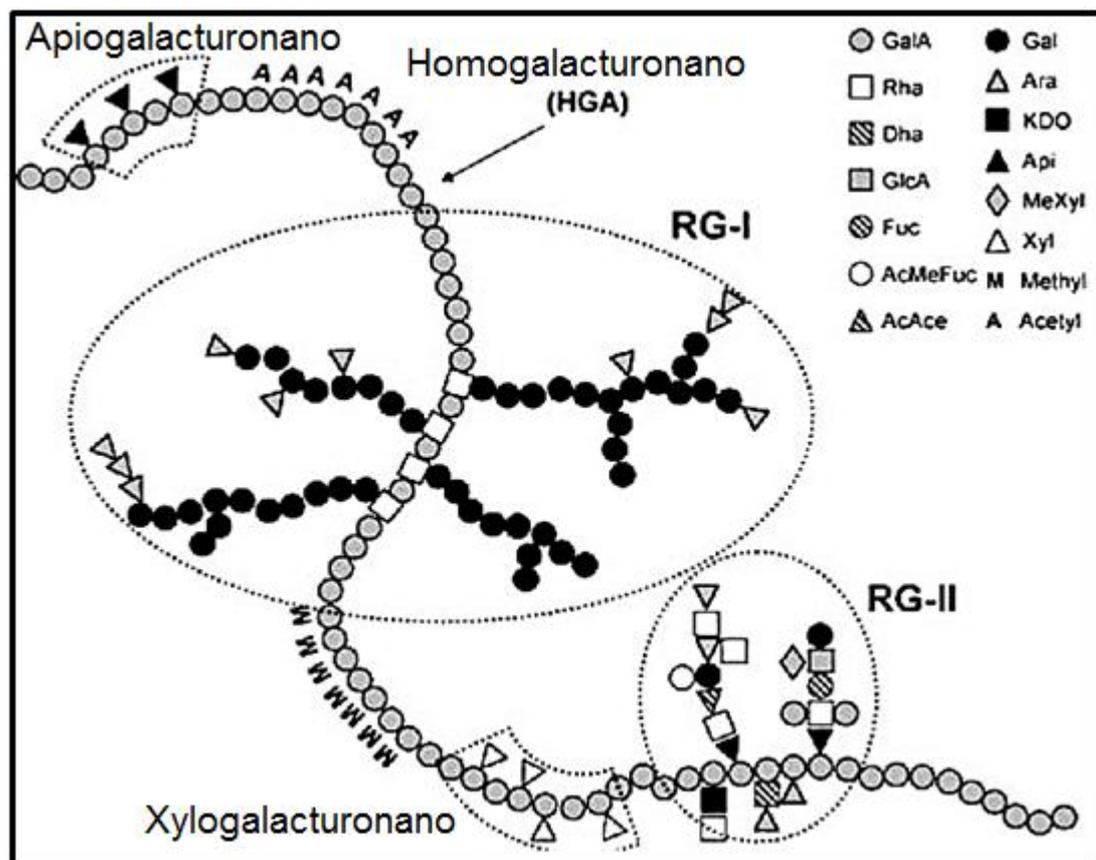


Figura 14: Estructura esquemática de la pectina.

Fuente: Smestad y Barsett (2005).

La composición y propiedades de la pectina varían según la fuente de procedencia, el método utilizado y el tratamiento en su obtención. Durante la extracción con un ácido débil, se produce despolimerización hidrolítica e

hidrólisis de los grupos metil-éster. En todas las pectinas, algunos de los grupos carboxilo libres pueden neutralizarse parcial o totalmente, formando parcial o totalmente grupos carboxilato de sodio, potasio o amonio (Damodaran et al., 2008, p. 145).

La suspensión en alcohol cambia las características de las pectinas. Por tratamiento ácido o alcalino en alcohol y a una temperatura menor a 50 °C, se modifica el grado de esterificación (DE). Obteniendo pectinas de alto metoxilo ( $\geq 65\%$ ) y de bajo metoxilo ( $\leq 65\%$ ) (Chasquibol et al., 2008). Las pectinas de bajo metoxilo obtenidas por tratamiento con amoniaco en suspensión alcohólica, poseen proporciones de grupos funcionales tales como amida, carboxilo y éster de metilo (Thibault y Ralet “s.f.” citados en Voragen et al., 2003).

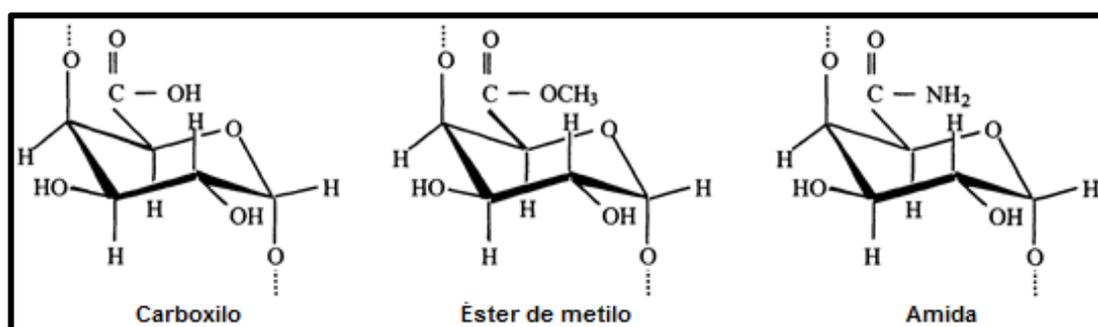


Figura 15: Grupos funcionales en pectina.

Fuente: Thibault y Ralet “s.f.” citados en Voragen et al., (2003).

Las pectinas de alto metoxilo (**PAM**) contienen más del 50 % de los grupos carboxilo del ácido galacturónico esterificados y forman geles a pH 2.8 - 3.5; las pectinas de bajo metoxilo (**PBM**) contienen menos del 50 % de los grupos hidroxilo esterificadas con metanol y forman geles a pH 1.0 – 7.0 o superior, requieren cationes divalentes, ( $\text{Ca}^{+2}$ ), formando una red tridimensional con los grupos carboxilos (Muñoz, F. 2011) y las pectinas amídicas de bajo metoxilo (**PABM**) producidas por desmetoxilación usando amoniaco en lugar de ácidos, requieren pequeñas cantidades de iones calcio para gelatinizar (Devia, 2003).

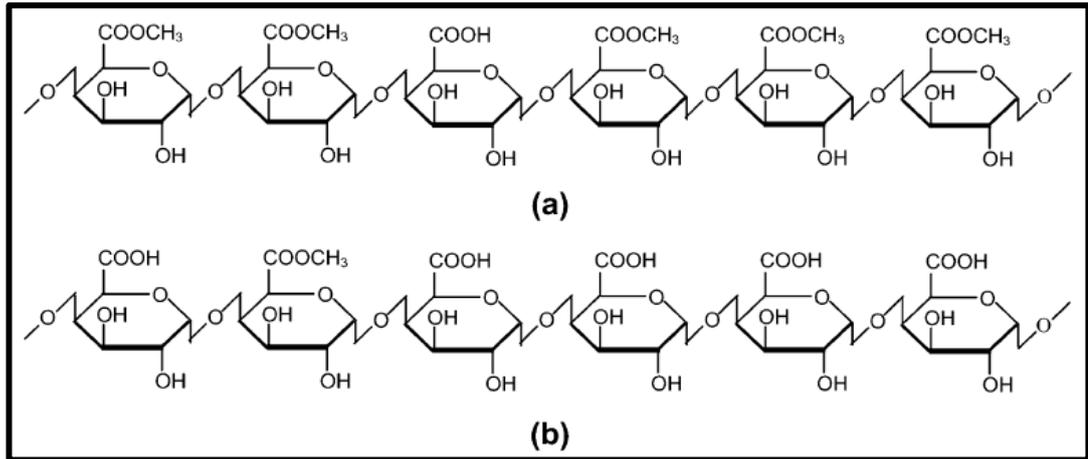


Figura 16: Estructura de pectina con a) alto metoxilo, b) bajo metoxilo.

Fuente: Tharanathan (2003).

La cantidad y distribución de residuos de carboxilato no esterificados de la pectina controlan la unión de contra-iones, afectando la disposición para formar agregados, geles y precipitados (Goldberg et al., 1996). Las PAM requieren grandes cantidades de azúcar y un pH bajo para formar el gel, mientras que las PBM forman geles con o sin azúcar en presencia de cationes divalentes (Figura 17) (Correa et al., 1999).

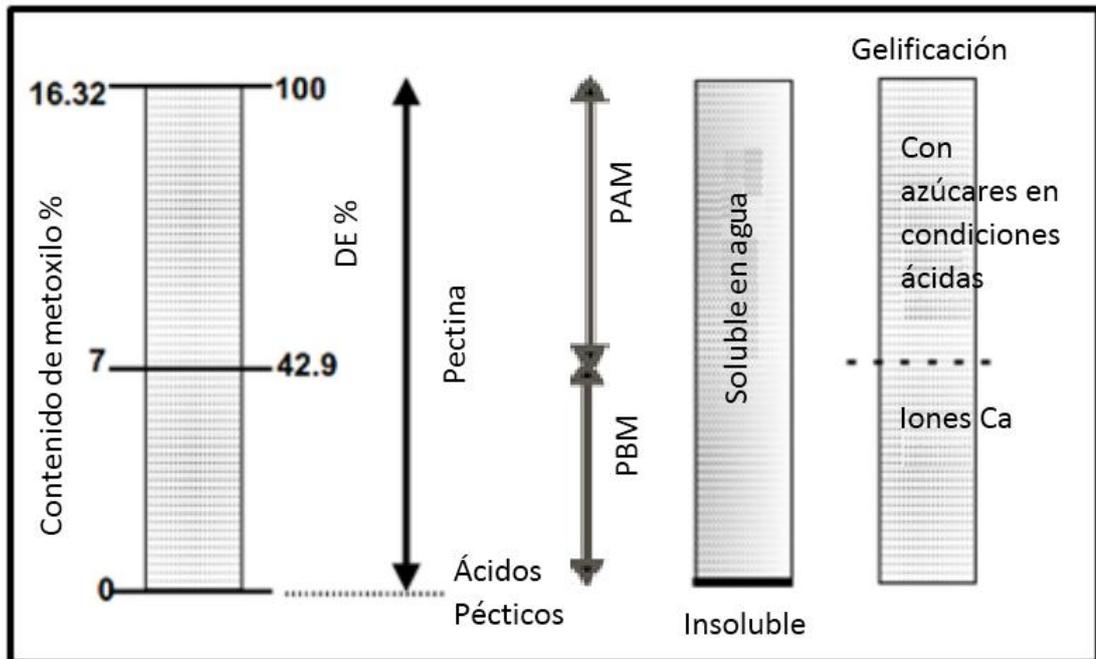


Figura 17: Solubilidad y gelificación de pectina y ácido péctico.

Fuente: Hatakeyama, T y Hatakeyama H (2004, p. 153).

Estos geles son producidos por enlaces de hidrógeno e interacciones hidrofóbicas entre las moléculas en las PAM y por enlaces iónicos a través de puentes de calcio entre dos grupos carboxilo pertenecientes a diferentes cadenas en las PBM (Irijima et al., 2000). Cuando la solución de PBM es recocida a alta temperatura, forma geles más blandos que los recocidos a baja temperatura (Hatakeyama, T y Hatakeyama H, 2004, p. 153).

Debido a la presencia de ácidos urónicos, las pectinas son poli-electrolitos, las propiedades electrostáticas dependen directamente del parámetro de carga ( $\lambda$ ) relacionado con la distancia media entre dos grupos cargados en la cadena. El parámetro de carga está dado por  $\lambda = \frac{\nu e^2}{DLkT}$ ; donde  $\nu$  es el número de carga iónica sobre una molécula de longitud de contorno  $L$ ;  $e$  es la carga electrónica,  $D$  es la constante dieléctrica del disolvente y  $kT$  el término de Boltzmann (Rinaudo, 1996).

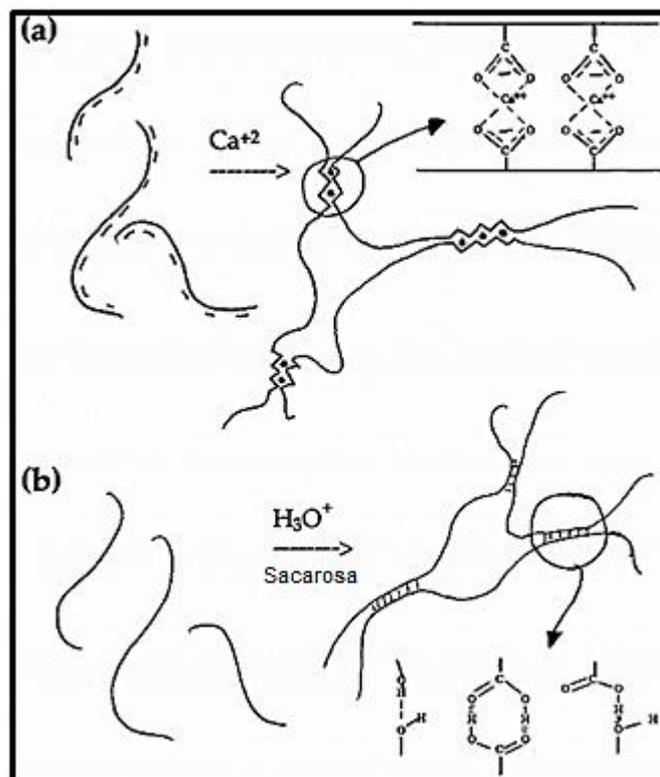


Figura 18: Mecanismo de entrecruzamiento de pectina a) PMB en presencia de  $\text{Ca}^{+2}$ , b) PAM en medio ácido (pH 2.0-3.5 en presencia de sucrosa del 60-65%).

Fuente: Rinaudo (1996).

### 2.2.3.1. Uso de pectina

La estructura de la pectina determina la fuerza y flexibilidad en la pared celular de las plantas (Muñoz, J. 2007), es de gran importancia según su composición (Tabla 1) y se utiliza en la industria de alimentos debido a su propiedad espesante y gelificante en productos tales como gelatinas, mermeladas, jaleas, gomas, usos en repostería, conservas vegetales y productos lácteos (Gamboa, 2009).

**Tabla 1:** Composición de pectinas extraídas de diferentes fuentes.

Componentes	Pulpa de caña de azúcar (p/p)	Manzanas (p/p)	Cáscaras de cítricos (p/p)	Vaina de los guisantes (p/p)
Ramosa y fucosa	1,1	1,5	1,3	0,9
Arabinosa	17,3	8,0	6,4	4,2
Xylosa	1,5	5,5	2,4	14,6
Manosa	1,5	1,8	2,2	1,0
Galactosa	4,3	5,0	3,2	1,2
Ácido galacturónico	18,9	25,2	26	12,7
Metanol	2,3	2,2	-	0,5
Etanol	3,6	2,0	-	1,0
Proteínas	8,0	5,7	-	3,8
Lignina	1,8	-	-	-
Cenizas	8,4	2,0	-	1,7

Fuente: Gamboa (2009).

Otra forma de uso de la pectina es como adsorbente de metales pesados (Hg, Cd y Pb) en aguas residuales. El plomo presenta mayor afinidad a la biosorción por quelación, este mecanismo es determinado por la cantidad de grupos de ácidos carboxílicos presentes, los cuales son mayores en PBM y en menor cantidad a alto grado de metoxilación (García, V. et al., 2010).

Las pectinas de alto metoxílo, se utilizan en tratamientos de gastritis y úlceras, ya que, al ser ingeridas cubren las paredes estomacales con una película gelificada y la protege de hipersecreciones gástricas y biliares. Además, es desintoxicante, debido al poder adsorbente de la macromolécula péptica que inhibe las toxinas (Cabarcas et al., 2012).

#### **2.2.4. Plásticos**

A inicios del siglo veinte surgió un nuevo tipo de materiales, los polímeros sintéticos, producidos a partir de compuestos químicos derivados de fuentes fósiles, los cuales se fueron desarrollando lentamente hasta la segunda guerra mundial, después de la cual se expandió la industria petroquímica y se impulsó la síntesis de nuevos polímeros, llegando a ser tal su uso que algunos han denominado a este fenómeno la era del plástico (Cerón, A. 2013).

Plástico es el nombre convencional con el que se conoce a los materiales poliméricos (pueden incluir algún tipo de aditivo) (Torres, F. 1999), son muy resistentes a las agresiones del medio, son livianos en comparación con otros materiales y son de bajo costo debido a su alta producción en escala industrial, características que los hacen productos muy demandados por las empresas y los consumidores finales (Meneses et al., 2007).

Estos materiales se utilizan como sustitutos de materiales tradicionales tales como maderas y fibras naturales (Conesa, 1996), debido que presentan características tales como resistencia a la tracción, resistencia al desgarro (Jo et al., 2005), impermeabilidad, claridad y son económicos (Martínez y Vásquez, 2009). Su producción aumentó durante los últimos 60 años, de 0.5 millones de toneladas en 1950 ha 260 millones de toneladas en el 2008; utilizando cerca del 8 % de la producción mundial del petróleo (Garcez, 2010).

Debido a la excesiva cantidad de desechos de materiales no degradables desechados todos los días (Dias et al., 2010), representan un serio problema ambiental (Famá et al., 2009). No sólo porque son materiales no degradables sino también porque su eliminación implica incineración, produciendo gases contaminantes a la atmósfera (Merchán et al., 2009).

Su degradación genera partículas llamadas “micro-plásticos” de tamaño inferior a 5 mm, que se acumulan en los ecosistemas marinos (3 a 5 kg/km<sup>2</sup>) pudiendo llegar hasta 30 kg/km<sup>2</sup> y en arena de playas (Segura et al., 2007).

### **2.2.5. Plásticos biodegradables**

Los plásticos biodegradables se introdujeron por primera vez en 1980 (Vroman y Tighzert, 2009) y se han convertido en una gran alternativa como sustituto de los polímeros sintéticos (Mendoza y Velilla, 2010).

Son materiales biodegradables aquellos que, por acción de microorganismos, enzimas (Cerón, 2013), bacterias, hongos o algas son degradados aerobios o anaeróbicamente a compuestos más sencillos (dióxido de carbono, agua y metano) (Remersaro et al. 2010).

La introducción de los polímeros naturales dentro de matrices poliméricas sintéticas y el procesamiento para dar como producto final un plástico, fueron las bases del desarrollo de los plásticos biodegradables (Arévalo, 1996). Estos materiales están elaborados por polímeros de origen natural tales como las proteínas (colágeno, queratina, gelatina, proteínas de leche, proteínas de soya, entre otras) (Rubio y Guerrero, 2012), lípidos (Pérez et al., 2013) y polisacáridos (almidón (Caicedo et al., 2010), celulosa (Martínez y Vásquez, 2009) y pectina (Aldana et al., 2011), entre otros).

Al usar polisacáridos y proteínas (Quintero et al., 2010), como compuestos en la formulación de plásticos se obtienen películas transparentes que presentan propiedades mecánicas moderadas. Sin embargo, estas películas son solubles en agua y permeables al vapor de agua. Para mejorar dichas condiciones se adicionan compuestos hidrofóbicos como ceras o aceites, se realizan tratamientos de entrecruzamientos de moléculas (Domínguez y Jiménez, 2012) añadiendo un plastificante (Abdorrezza et al., 2011).

### 2.2.6. Plastificantes

El uso de plastificante en polímeros para elaboración de plásticos se remonta a 1865, cuando se adicionaba en exceso, aceite de semilla de algodón y ricino para el nitrato de celulosa. En 1930 surgió el DOP (di-octil-ftalato), uno de los plastificantes de mayor uso en la actualidad, utilizado en la plastificación del PVC (poli-cloruro de vinilo). En 1934 existían 56 plastificantes, en 1943 eran 150, en la década de los 60 ya eran 300 y al final de los años 70 existían más de 600 variedades de plastificantes (Ramos De Andrade, 2010).

Los plastificantes son solventes inertes de baja volatilidad ("plastificantes" n.d.), Estas sustancias aumentan la flexibilidad en la cadena del polímero, la resistencia a la fractura, la constante dieléctrica y al mismo tiempo reducen la tensión de deformación, la dureza, la densidad, la viscosidad, la carga electrostática de un polímero (Adeodato et al., 2011), la temperatura de fusión y la temperatura de transición vítrea (Enríquez et al., 2012).

Tradicionalmente son clasificados como primarios o secundarios, los primarios son usados en mayor proporción en el sistema (ftalatos, fosfatos, adipatos, etc.) para obtener las características deseadas en el producto terminado y los secundarios son utilizados junto a un plastificante primario para obtener una característica adicional (Córdoba y Medina, 2009).

Ejemplo de un polímero plastificado es el poli (cloruro de vinilo). La forma inicial tiene una Tg alrededor de 80 ° C, muy por encima de la temperatura ambiente. Sin un plastificante, el "vinilo" es rígido y quebradizo. Se añade ftalato de di-butilo (reactivo ligeramente volátil) al polímero para reducir su Tg a aproximadamente 0 °C, resultando un material plastificado flexible, algo elástico (Wade, 2004, p. 1238)

Los plastificantes están clasificados en 6 grupos, según su naturaleza química (García, S. 2006); pueden ser ésteres di-básicos, alifáticos o aromáticos, di-

ésteres glicólicos derivados de ácidos monobásicos, poliésteres lineales, glicéridos epoxidados e hidrocarburos aromáticos de mono-ésteres, así como hidrocarburos alifáticos clorados (“materias primas y aditivos del PVC” n.d.).

### 2.2.7. Hidrogeles

Diversos tipos de polisacáridos, tales como agarosa, carragenano, goma gellan, glucomanano de konjac, entre otros, son conocidos por formar geles en medios acuosos (Hatakeyama, T y Hatakeyama H, 2004, p. 131). En un gel las cadenas están entrelazadas entre sí formando una especie de malla, la cual es capaz de retener en su estructura hasta un líquido. Así, el estado gel se puede considerar como intermedio entre líquido y sólido. Cuando la fase líquida es agua se denomina hidrogel (Díaz, 2006).

Los hidrogeles son un tipo de coloide formado por polímeros entrecruzados en forma de red tridimensional, que aumentan su volumen en contacto con el agua, formando materiales amorfos sin ordenamiento estructural; en estado deshidratado son sólidos, duros y se les conoce como xerogeles. Si el gel retiene en el interior de su estructura reticulada un disolvente orgánico se le denomina organogel (Cardona, 2012).

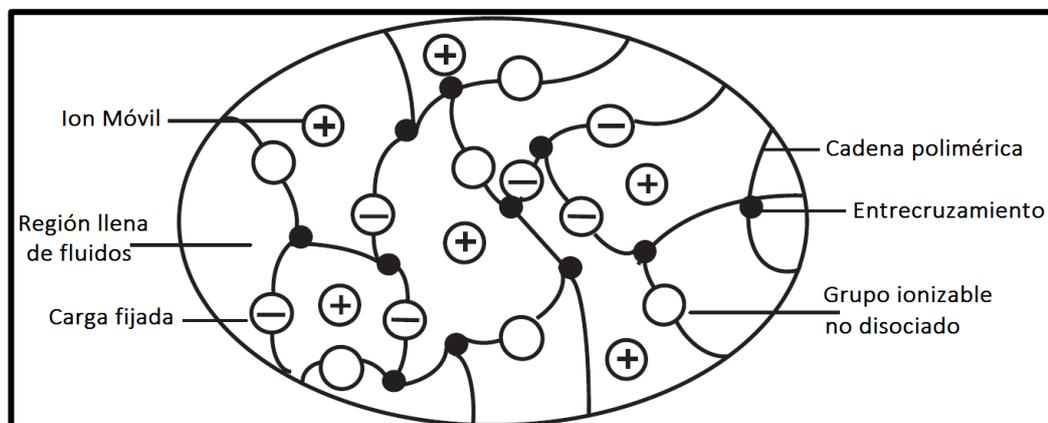


Figura 19: Estructura microscópica de un hidrogel cargado.

Fuente: Li et al., (2007).

Se clasifican según el tipo de reticulación, pudiendo ser química o física. La reticulación química consiste en enlaces transitorios entre las cadenas poliméricas por enmarañamientos de polímeros, tales como interacciones hidrofóbicas, enlaces de hidrógeno e interacciones electrostáticas. La reticulación física produce geles más débiles, más susceptibles al cizallamiento por fuerzas mecánicas y con transición desde solución (sol) a gel sin cambio de volumen (Jun y Scherman, 2013, p. 40).

Los hidrogeles que presentan ambos tipos de entrecruzamiento, físico y químico, dan lugar a redes semi-interpenetradas (SINP). Este tipo de redes poseen la capacidad de sufrir deformaciones temporales cuando se les aplica un esfuerzo externo de intensidad limitada. Dicha deformación desaparece cuando el esfuerzo cesa, y el hidrogel recupera parcialmente su estructura inicial, mientras que otra parte del esfuerzo aplicado se disipa en forma de calor (Reyes et al., 2012).

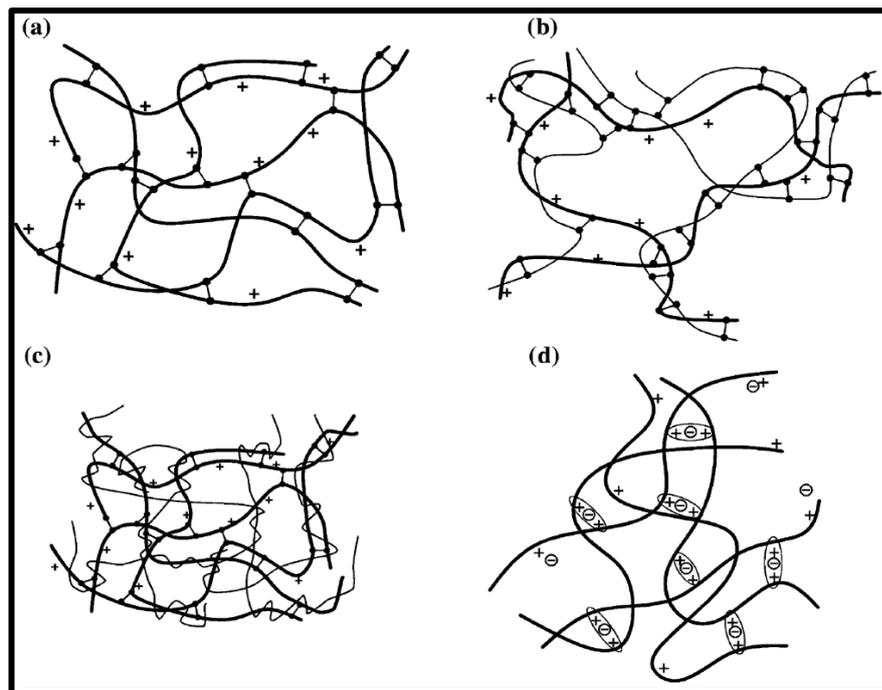


Figura 20: Estructuras formadas de hidrogeles por a) entrecruzamiento propio, b) entrecruzamiento polimérico híbrido, c) redes semi-interpenetradas, d) entrecruzamiento iónico.

Fuente: Berger et al., (2004)

Entre las propiedades de los hidrogeles se mencionan: su elevado contenido de agua, baja tensión interfacial entre la superficie del hidrogel y una solución acuosa, estructura micro-porosa y buena permeabilidad al oxígeno (Silva, 2013).

Estos materiales mediante mezcla, dopaje o modificación química con materiales electro-activos pueden poseer mejores propiedades eléctricas. La conductividad depende del dopante, su tipo y eficiencia para abstraer o inducir un electrón dentro de la matriz y la movilidad de los portadores de carga que podrían ocurrir intra o inter-cadena. Por ejemplo, en el dopaje, el comportamiento electroconductor se debe a la transferencia de carga en la matriz polimérica ya sea por tipo n (reducción) o por tipo p (oxidación), lo que da lugar a la creación de portadores de carga no unidos (Shi et al., 2016). Combinando una estructura 3D hidratada con funciones eléctricas (Kalia, 2016, p. 21).

Este tipo de material se hincha, encoge o dobla bajo estímulo eléctrico y transforma la energía eléctrica en energía mecánica (Shang et al., 2008); poseen buena conductividad iónica y sensibilidad al medio ambiente, así como biocompatibilidad y biodegradabilidad, son candidatos ideales de tejidos funcionales manipulados aplicados como músculo artificial y sensores en sistemas biológicos micro-electro-mecánicos (BioMEMS) (Li et al., 2007).

Los hidrogeles se utilizan en campos de ingeniería química, medicina y productos farmacéuticos, procesamiento o preparación de alimentos y agricultura. El desarrollo de nuevas aplicaciones es en sistemas controlados de administración de fármacos, actuadores lineales suaves, robóticos, sensores, dispositivos bio-miméticos de transducción de energía, materiales conductores, sensores y materiales de liberación, materiales absorbentes de ondas y técnicas de separación (Adnadjevic et al., 2013).

## 2.2.8. Furfural y derivados

El furfural fue descubierto por Döbereiner en 1821, sin embargo, Quaker Oats inició su producción industrial en 1921 a partir de residuos agrícolas de cáscaras de avena, estos residuos contienen pentosanos (xilosanos o xilanos) que al ser hidrolizados vía ácida a pentosa (xilosa), y luego por un proceso de ciclodeshidratación inducida por ácido de xilosa, se obtiene el furfural (Campos, 2015).

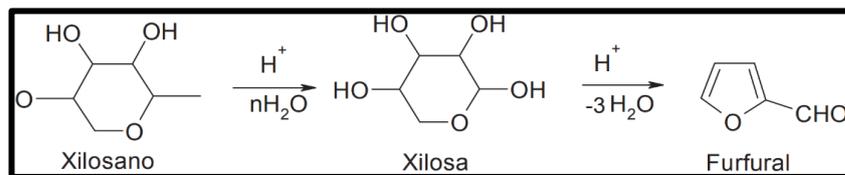


Figura 21: Degradación ácida de xilosano a furfural.

Fuente: Campos (2015).

Es un aceite transparente e incoloro utilizado como material de partida para la preparación de otros disolventes orgánicos, que expuesto al oxígeno sufre oxidación tornándose de color marrón-rojizo (Ribeiro et al., 2012).

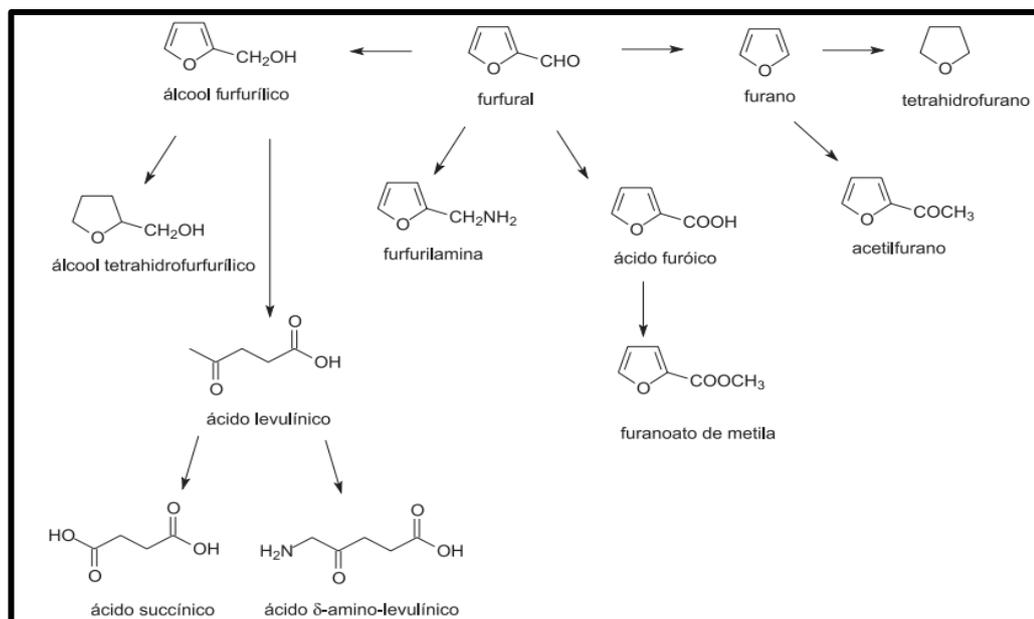


Figura 22: Productos o intermediarios de interés derivados de furfural.

Fuente: Ribeiro et al. (2012).

### 2.2.8.1. 5-hidroximetil-2-furaldehido

El 5-hidroximetilfurfural es un compuesto orgánico obtenido de la deshidratación de azúcares, es soluble en agua, cuyo peso molecular es 126.11 g/mol, temperatura de ebullición 114-116 °C/1 mm Hg, punto de fusión: 28-34 °C, densidad 1,243 g/mL a 25°C y solubilidad de 50 mg/ml en etanol al 95% de color amarillo (“5-Hydroxymethyl-2-furaldehyde” n.d.).

El furfural y el 5-hidroximetilfurfural (HMF) se consideran excelentes moléculas de plataformas para producir aditivos de combustible tales como 2-metilfurano y 2,5-dimetilfurano que son propulsores de octano, monómeros (2,5-hidroximetilfurano, 2,5-carboxifurano, etc.) e intermediarios para la química fina (Climent et al., 2014).

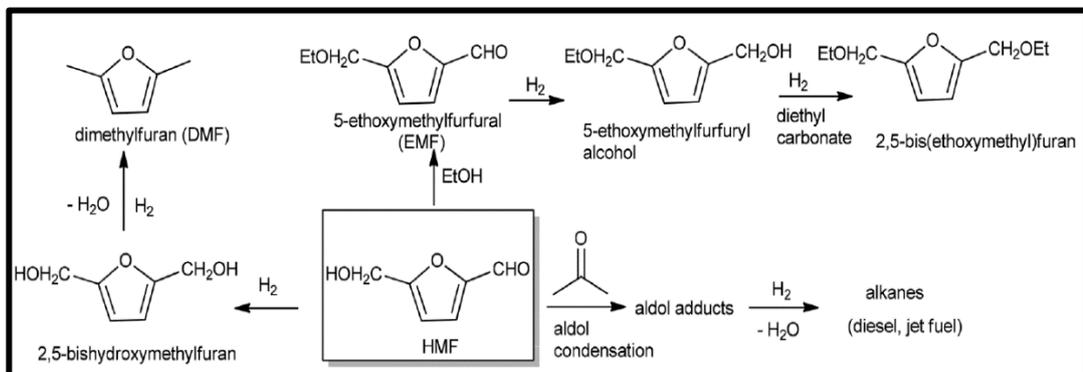


Figura 23: Transformación de HMF en aditivos combustibles y alcanos líquidos.

Fuente: Climent et al. (2014).

En mezclas acuosas el HMF entra en una reacción consecutiva tomando dos moléculas de agua, para producir ácido levulínico y ácido fórmico (Kuster, 1990).

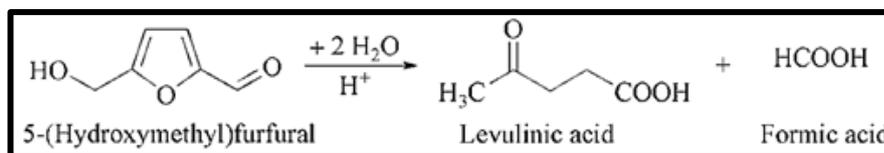


Figura 24: Derivados del HMF por rehidratación.

Fuente: Hoydonckx et al. (2012, p. 293).

### 2.2.8.2. 5-hidroximetil-2-furaldehido

El 5-nitro-2-furaldehido (5NF) se obtiene por la nitración del furfural con ácido nítrico fumante en anhídrido acético a  $-10^{\circ}\text{C}$  en la posición 5 del furfural (Hoydonckx et al., 2012, p. 289). Puede sufrir sustitución nucleofílica al desplazarse el grupo nitro con azida de sodio u otro nucleófilo (Montalvo et al., 2013, p. 50).

Posee peso molecular 141.08 g/mol, temperatura de ebullición  $121^{\circ}\text{C}/10\text{ mm Hg}$ , punto de fusión:  $37\text{-}39^{\circ}\text{C}$ , densidad 1,349 g/mL a  $25^{\circ}\text{C}$ , con densidad 1.349 g/mL a  $25^{\circ}\text{C}$  ("5-Nitro-2-furaldehyde" n.d.).

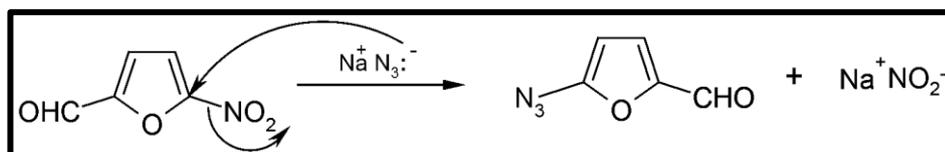


Figura 25: Sustitución nucleofílica en el 5-nitro-2-furaldehído.

Fuente: Montalvo et al. (2013, p. 50).

### 2.2.9. Caracterización de polímeros

Las técnicas espectroscópicas para el estudio de polímeros deben producir alta resolución, poseer una sensibilidad suficiente para detectar y controlar niveles muy bajos de estructura en el polímero. Además, deben ser técnicas no destructivas, no invasivas y capaces de estudiar el polímero en su forma útil, ya sea fibra, película, compuesto, revestimiento o adhesivo (Koenig, 1999, p. 33)

Cada tipo de espectroscopia se desarrolla independientemente de los demás. Un espectro de RMN se ve diferente de un espectro IR, y ambos se ven diferentes de un espectro UV-VIS, pero todos proporcionan información complementaria y son útiles entre sí (Carey y Giuliano, 2011, p. 541)

Por ejemplo, los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  y  $^1\text{H}$  detallan información sobre el esqueleto de la molécula, pero no detallan sobre los grupos funcionales; sin embargo, la espectroscopia infrarroja (IR) proporciona información sobre los grupos funcionales al detectar el estiramiento y flexión de los enlaces en lugar de cualquier propiedad de los átomos mismos. Por esta razón ambas técnicas se complementan en el análisis estructural (Clayden et al., 2012, p. 63-64)

### **2.2.9.1. Espectroscopia por absorción ultravioleta y visible**

La principal aplicación de la espectroscopia UV-Vis, depende de las transiciones entre los niveles electrónicos de energía, identificando sistemas de electrones  $\pi$  conjugados. La energía para promover un electrón de un estado electrónico al siguiente se encuentra en el rango visible y ultravioleta; así, la región visible corresponde a 400-800 nm y la región ultravioleta se encuentra en el rango de 200-400 nm (Carey y Giuliano, 2011, p. 582)

La espectroscopia de absorción en compuestos orgánicos se basa en la transición de los electrones  $n$  y  $\pi$  al estado  $\pi^*$ , la energía requerida para este proceso lleva la banda de absorción hacia la región ultravioleta-visible (200 a 700 nm). Ambas transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  y  $\pi \rightarrow \pi^*$  requieren la presencia de un grupo funcional no saturado que aporte los orbitales  $\pi$ . Las moléculas que contienen dicho grupo funcional y absorben la radiación UV-visible se les denomina cromóforos (Skoog et al., 2008, p. 369).

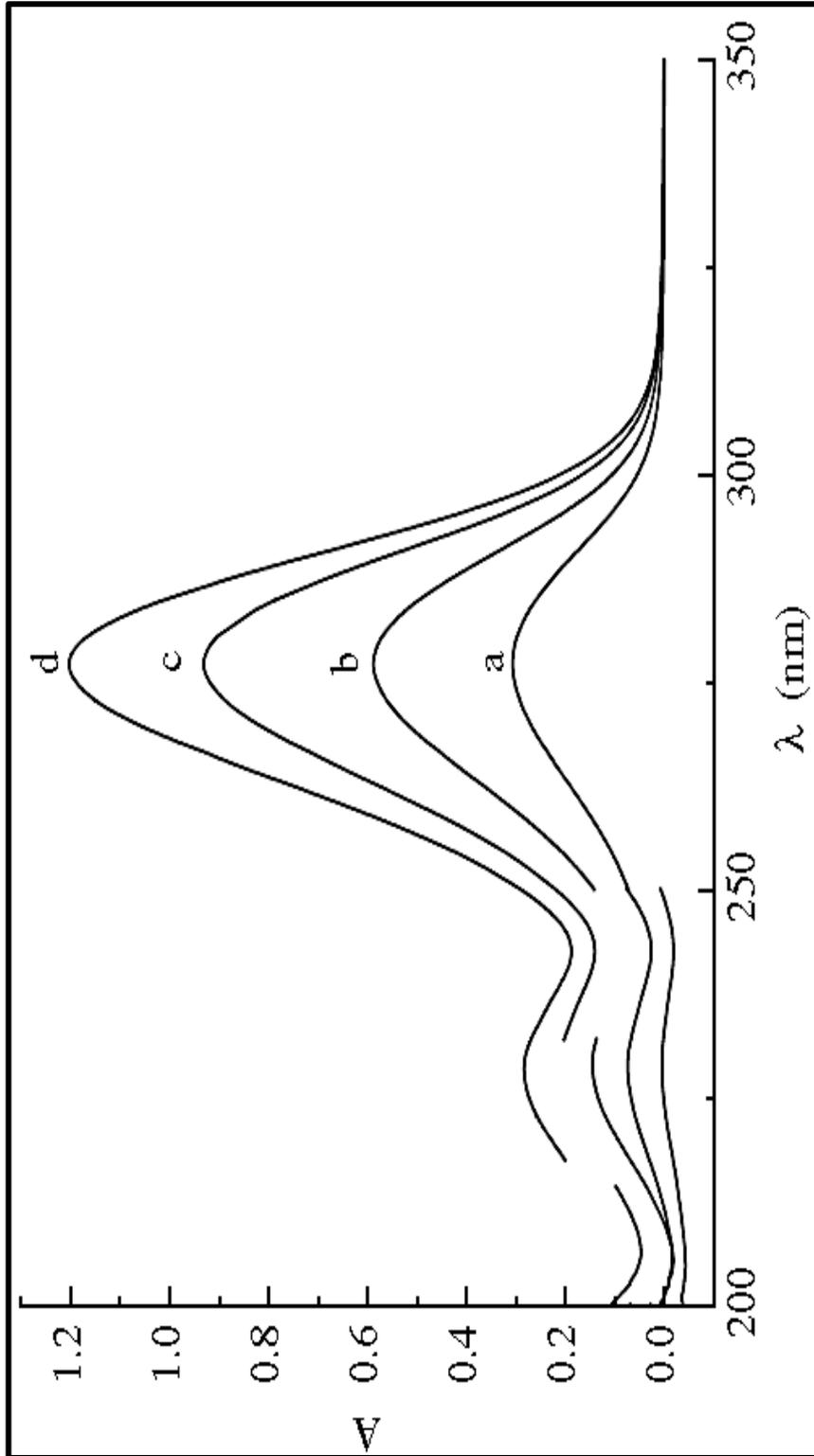


Figura 26: Espectro UV de soluciones acuosas de furfural a diferentes concentraciones a)  $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol x L}^{-1}$ , b)  $4.0 \times 10^{-5} \text{ mol x L}^{-1}$ , c)  $6.0 \times 10^{-5} \text{ mol x L}^{-1}$ , d)  $8.0 \times 10^{-5} \text{ mol x L}^{-1}$ .

Fuente: Joaquim et al., (2005)

### **2.2.9.2. Espectroscopia en la región de infrarrojo por la transformada de fourier (FT-IR)**

La región infrarroja del espectro corresponde a frecuencias que se encuentran justo por debajo del visible, y por encima de las microondas más altas (Wade, 2004, p. 492). Las bandas características en la espectroscopia IR son la frecuencia (energía en longitud de onda,  $\text{cm}^{-1}$ ), intensidad (carácter polar), capa de banda (entorno de enlace), y la polarización de los distintos modos, es decir, direcciones de transición de momento en el marco molecular (Koenig, 1999, p. 38).

La identificación de un compuesto está basada en la existencia de las frecuencias características de ciertos grupos de átomos (Castellan, 1987, p. 672). Es así, que en la región de  $4000\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ , se encuentran las vibraciones características de los grupos funcionales, mientras que la región  $1500\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  pertenece a la región de huella digital (Carey y Giuliano, 2011, p. 576-577).

Los compuestos orgánicos presentan bandas de absorción en toda la región del infrarrojo medio, y con frecuencia es imposible encontrar un solvente que no produzca traslape de picos, por esta razón sus espectros se obtienen del sólido en una matriz líquida o sólida (Skoog et al., 2008, p. 458-459).

Por ejemplo, las bandas características de absorción de la pectina, a  $1700\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$  corresponde al metil-éster/ácido ( $-\text{COOCH}_3/-\text{COOH}$ ), a  $1350\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$  se observa junto con el grupo  $-\text{CH}_3$  una banda de adsorción de flexión debido al  $-\text{CH}_3$  esterificado y la banda de absorción a  $1600\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente corresponde al carboxilato de sodio ( $-\text{COONa}$ ) (Matharu et al., 2016).

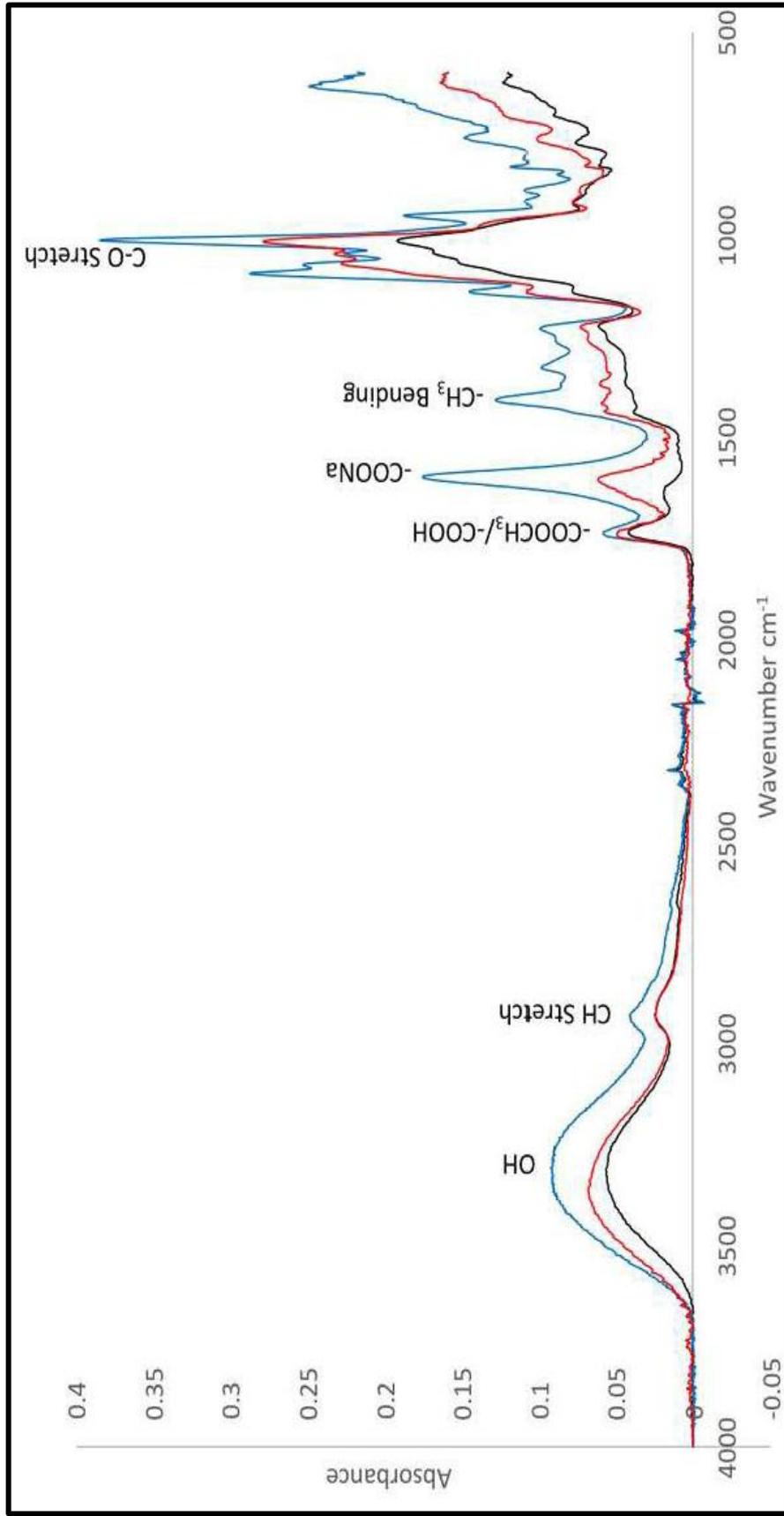


Figura 27: Espectros IR de pectina obtenido de extracción asistida ácida (negro), extracción asistida por microondas (rojo), comparadas con pectina comercial (azul).

Fuente: Matharu et al., (2016)

### 2.2.9.3. Resonancia magnética nuclear

La frecuencia a la cual el protón absorbe energía no es una propiedad fija del protón, sino que depende de su ambiente magnético; si el ambiente magnético se altera, el valor del campo al cual el protón absorbe energía también se alterará. El corrimiento químico ( $\delta$ ), es una medida de diferencia del ambiente magnético y está dado por la siguiente ecuación  $\delta (ppm) = \frac{B_r - B}{B_r} \times 10^6$ , donde relaciona el desplazamiento del campo resonante ( $B_r$ ) con la sustancia de referencia en el mismo campo ( $B$ ) (Castellan, 1987, p. 641).

Se utiliza como compuesto de referencia al tetra-metil-silano ((CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si), debido que el silicio es menos electronegativo que el carbono, sus grupos metilos son ricos en electrones y sus protones están muy apantallados y absorben a intensidades más altas que la mayoría de los hidrógenos enlazados al carbono u otros elementos; por lo que las señales de una muestra en RMN aparecen en campo bajo de la señal del TMS (Wade, 2004, p. 545).

El grado de esterificación de pectinas, se puede determinar mediante resonancia magnética nuclear, donde los espectros obtenidos por espectroscopia de <sup>1</sup>H-RMN de alta resolución (HR) (Figura 28), contienen una señal aguda a 3,78 ppm, que es la señal de los protones en los grupos metoxilo de la pectina esterificada (Winning et al., 2007).

La espectroscopia de <sup>13</sup>C-RMN ayuda a cuantificar el grado de esterificación usando el área integral del grupo carbonilo (ácido galacturónico libre, 175,1 ppm) y el área integral del grupo carbonilo esterificado (Ácido galacturónico esterificado, 170,7 ppm) como se observa en la figura 29 (Matharu et al., 2016).

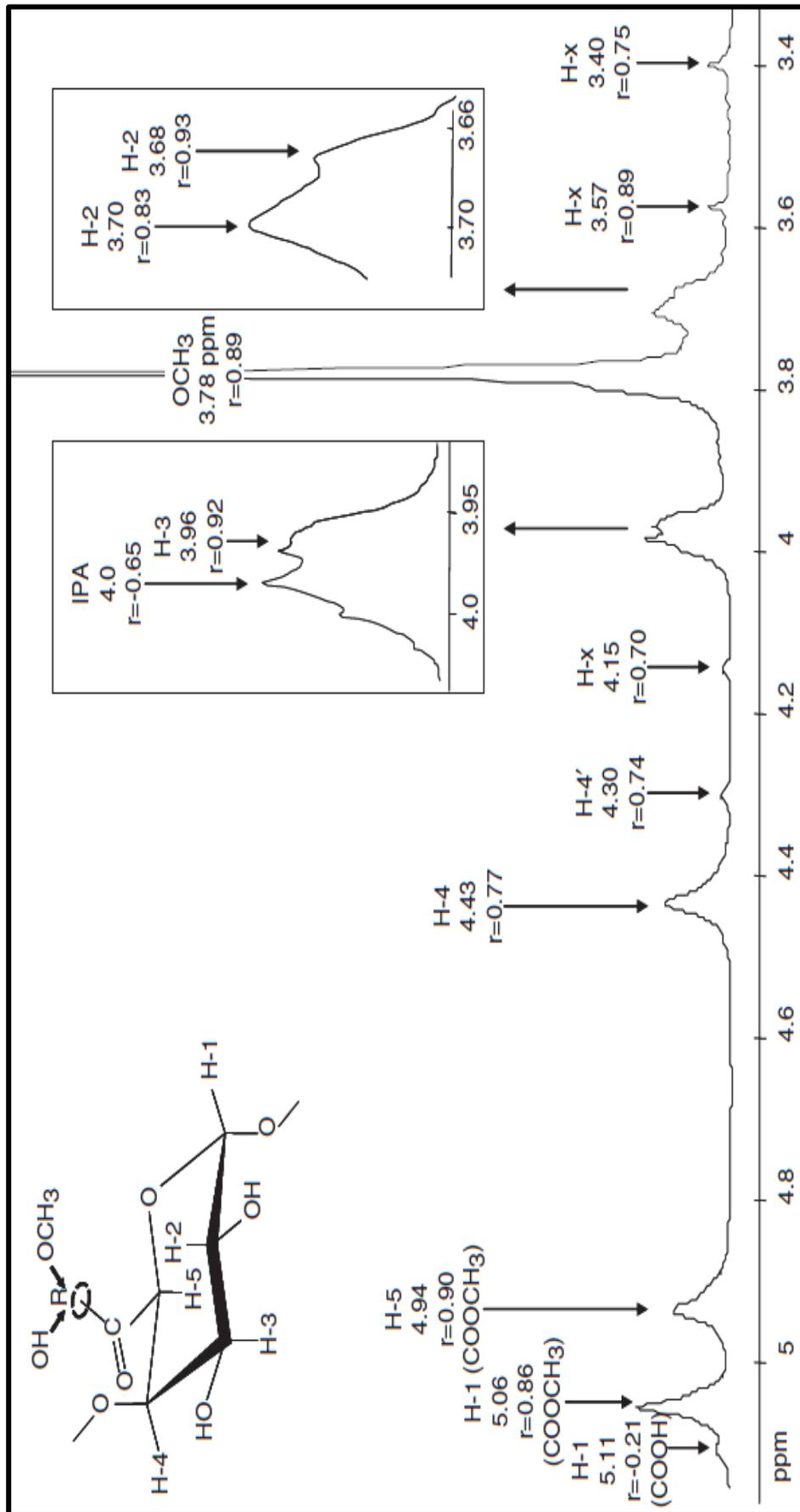
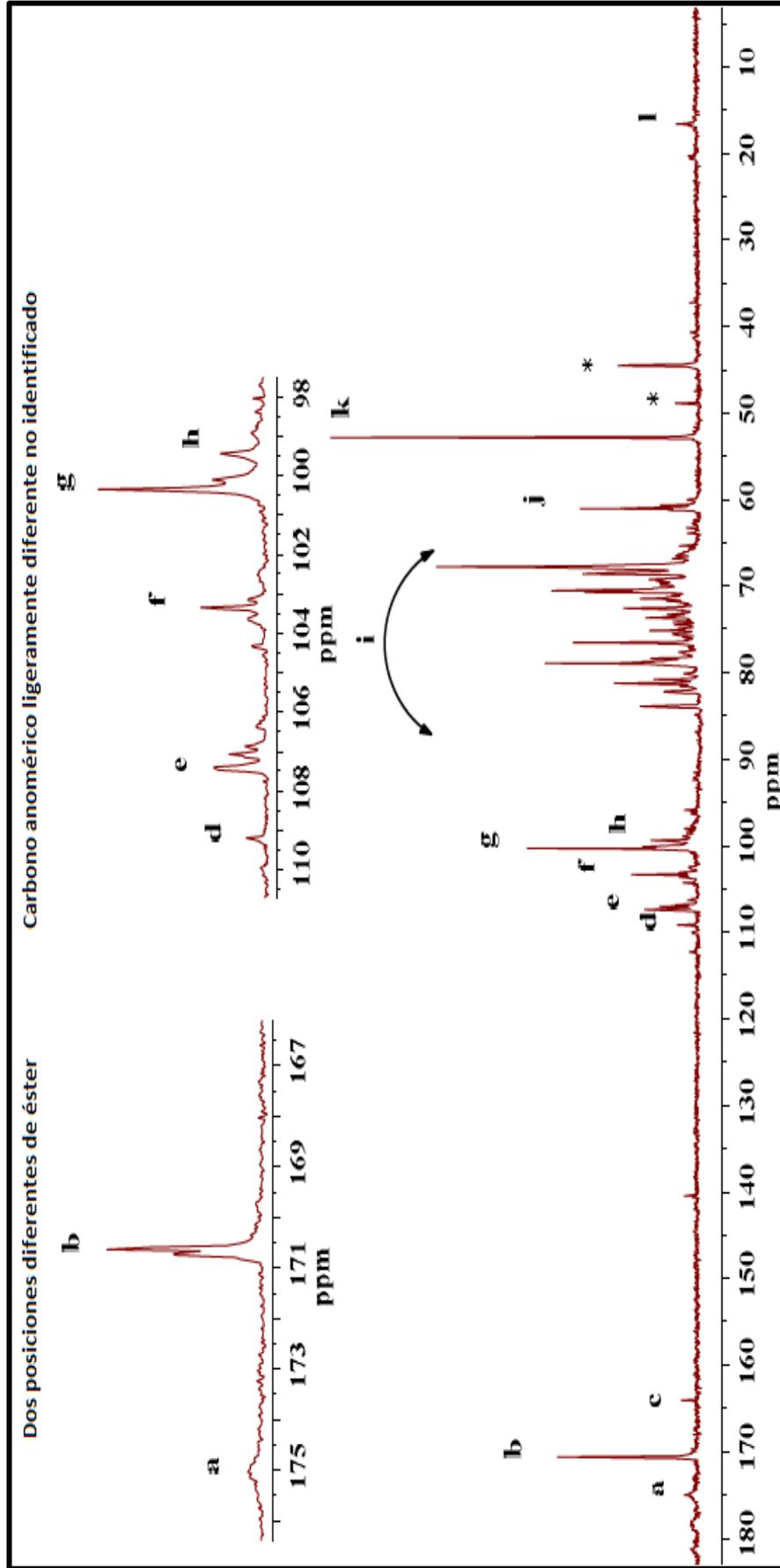


Figura 28: Espectro  $^1\text{H}$ -RMN de pectina (400,13 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )

Fuente: Winning et al., (2007).



\* Picos no identificados

Figura 29: Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN representativo (500 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ) de Pectina asistida por microondas de la variedad Honey.

Fuente: Matharu et al., (2016).

## **2.3. Formulación de hipótesis y variables**

### 2.3.1. Hipótesis

#### 2.3.1.1. Hipótesis general

- Los biopolímeros elaborados a base de pectina y derivados de furfural poseen buena conductividad eléctrica

#### 2.3.1.2. Hipótesis específicas

- Los derivados de furfural (5-hidroximetil-furfural y 5 nitro-furfural) se injertarán dentro de la matriz polimérica de la pectina a través de reacciones de esterificación para obtener biopolímeros conductores.
- Los biopolímeros obtenidos de pectina y 5-nitro-furfural poseen mejor conductividad eléctrica que los biopolímeros obtenidos de pectina y 5-hidroximetil-furfural.

### 2.3.2. Variables

#### Variable Independiente

- La reacción de la pectina con los derivados de furfural.

#### Variables dependientes

- Buena conductividad eléctrica de los biopolímeros obtenidos.

## CAPÍTULO III

### MÉTODO

El desarrollo experimental se realizó en dos partes:

La síntesis de los biopolímeros y ensayos preliminares se desarrolló en:

- Laboratorio de Química Analítica de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemática de la Universidad Nacional Federico Villarreal.

La caracterización de los biopolímeros mediante diferentes técnicas:

- Espectroscopia UV-Vis de los biopolímeros se desarrolló en el laboratorio de Química Instrumental de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas de la Universidad Nacional Federico Villarreal.
- Espectroscopia de infrarrojo se desarrolló en el laboratorio de análisis fisicoquímicos y control de calidad de la empresa HAC Comercio y Manufactura S.A. (HACSA).
- Resonancia magnética nuclear (RMN-<sup>1</sup>H, RMN-<sup>13</sup>C) y el análisis elemental se desarrolló en el laboratorio de química y mineralogía de la Universidad de Leipzig – Alemania.

#### 3.1. Reactivos

- 5-hidroximetil-2-furaldehído (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>) marca SIGMA-ALDRICH®.
- 5-nitro-2-furaldehído (C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>4</sub>) marca SIGMA-ALDRICH®.
- Ácido sulfúrico concentrado (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).
- Agua destilada (2 μS/cm).
- Etanol destilado grado 95.
- Glicerol marca SIGMA-ALDRICH®.
- Hidróxido de amonio concentrado (NH<sub>4</sub>OH).
- Pectina comercial marca SIGMA-ALDRICH®.

### **3.2. Materiales**

- Balón de 250 mL.
- Baño de hielo.
- Espátula.
- Lunas de reloj.
- Placas Petri.
- Papel indicador de pH (rango 0 - 14) marca Panpeha™
- Termómetro de mercurio.
- Vasos de precipitado de 50 mL.

### **3.3. Equipos**

- Agitador magnético con plancha calefactora marca Glassco modelo 700AG.
- Balanza analítica marca Mettler.
- Conductímetro marca HACH modelo CO 150.
- Espectrofotómetro Bruker Avance DRX 300.
- Espectrofotómetro Evolution 201 marca Thermo Scientific.
- Espectrofotómetro Nicolet iS10 marca Thermo Scientific.
- Espectrofotómetro Spectrum Two marca Perkin Elmer.
- Espectrofotómetro UV-1800 marca Shimadzu.
- Estufa marca Thelco modelo 17.
- Micro-analizador elemental Fisons-Carlo Erba
- Potenciómetro marca Waterproof modelo PC S Testr 35.

### **3.4. Procedimiento para la síntesis de los biopolímeros**

El desarrollo experimental de los biopolímeros plásticos se realizó según el siguiente esquema:

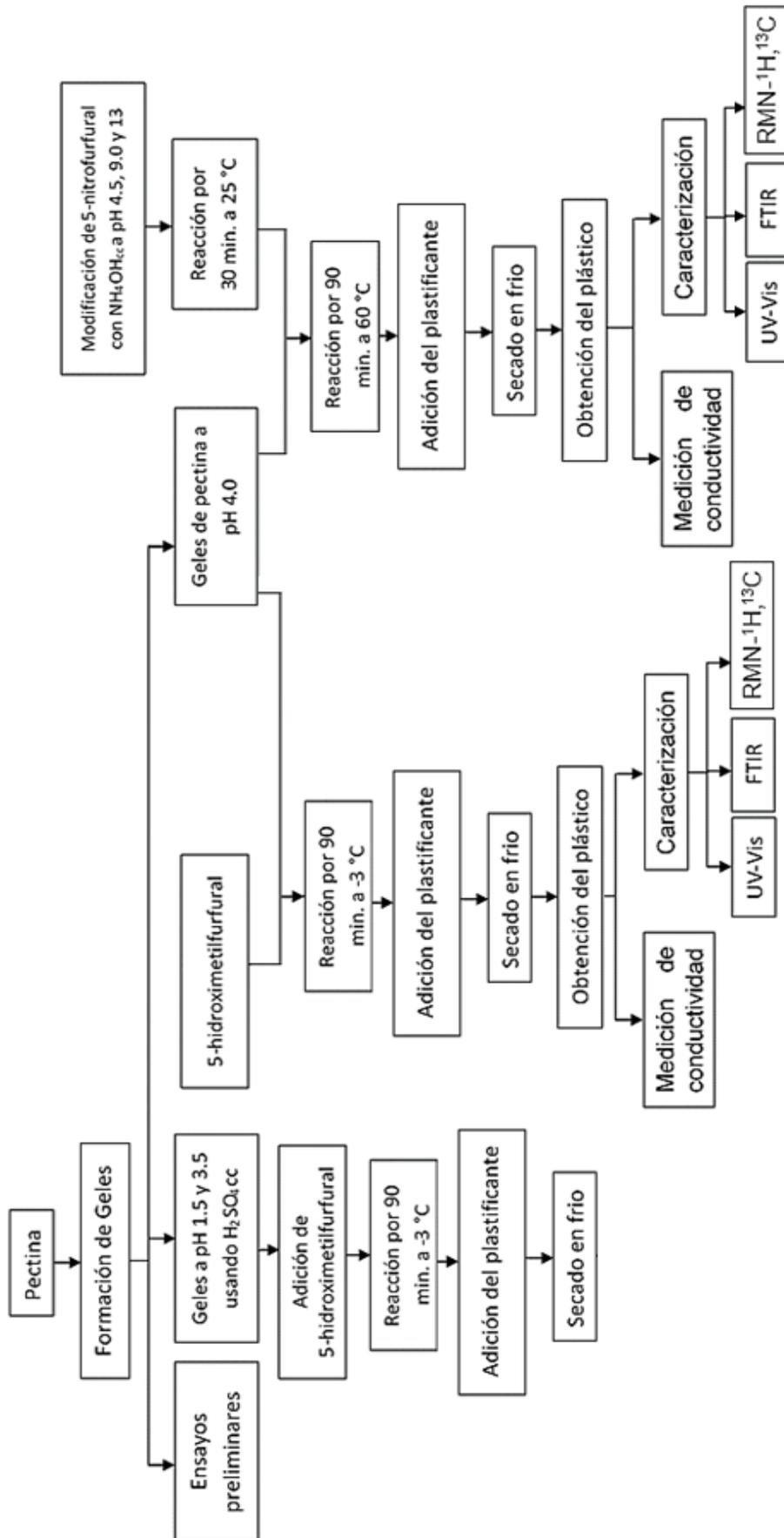


Figura 30: Formación de geles y caracterización de los biopolímeros plásticos.

Fuente: Elaboración propia.

### 3.5. Elaboración de geles de pectina

Los geles de pectina se prepararon mezclando 0.4 g de pectina comercial SIGMA-ALDRICH® con 30 mL de agua destilada (conductividad igual a 2  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), a 60 °C bajo agitación magnética (Arrieta y Osorio, 2009), por un lapso de 40 minutos.



Figura 31: Obtención de los geles de pectina.

Fuente: Fotografía propia.

### 3.6. Determinación de las condiciones óptimas para la síntesis de los biopolímeros utilizando 5-hidroximetil-2-furaldehído

Debido a la inestabilidad del 5-hidroximetil-2-furaldehído, se realizaron tres ensayos preliminares: El primer ensayo preliminar se realizó adicionando una solución de 0.1 g de 5-hidroximetil-2-furaldehído en 20 mL de agua sobre los geles de pectina, sin modificar su pH y se dejó reaccionar por 90 minutos a 25 °C. Luego se dejó secar la solución acuosa en estufa a 30 °C durante 3 horas.

El segundo ensayo preliminar se realizó adicionando una solución de 0.1 g de 5-hidroximetil-2-furaldehído en 20 mL de agua sobre los geles de pectina que estaban en baño de hielo a una temperatura de -3 °C, sin modificar su pH y se dejó reaccionar por 90 minutos a 25 °C. Luego se dejó secar la solución acuosa en estufa a 30 °C durante 3 horas.

El tercer ensayo preliminar se realizó adicionando una solución de 0.1 g de 5-hidroximetil-2-furaldehído en 20 mL de agua sobre los geles de pectina que estaban en baño de hielo a una temperatura de  $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sin modificar su pH y se dejó reaccionar por 90 minutos a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Luego se dejó secar la solución acuosa en una placa Petri en frío durante 10 días.

### 3.7. Síntesis de los biopolímeros utilizando el 5-hidroximetil-2-furaldehído

El 5-hidroximetil-2-furaldehído se preparó disolviendo 0.1 g del reactivo en 20 mL de una solución hidro-alcohólica (1:4 etanol:agua), bajo agitación constante por 30 minutos a  $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la solución se depositó sobre los geles de pectina previamente tratados con  $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{cc}}$  y llevados a pH 1.5 y 3.5; y sobre geles de pectina sin tratamiento (pH 4); dejando reaccionar durante 90 minutos bajo agitación constante a  $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



Figura 32: Geles de pectina con solución hidro-alcohólica de HMF a  $-3^{\circ}\text{C}$ .

Fuente: Fotografía propia.

La plastificación de cada biopolímero se realizó añadiendo 0.5 g de glicerol a cada solución, bajo agitación constante por 30 min sin modificar su temperatura. Luego se depositaron las soluciones plastificadas en placas Petri y se secaron en frío durante 10 días.

### 3.8. Determinación de las condiciones óptimas para la síntesis de los biopolímeros utilizando 5-nitro-2-furaldehído

Debido que el 5-nitro-2-furaldehído es más estable que el 5-hidroximetil-2-furaldehído a condiciones ambientales y térmicas, no se realizó ensayos preliminares para determinar las condiciones óptimas de la síntesis.

### 3.9. Síntesis de los biopolímeros utilizando el 5-nitro-2-furaldehído

El 5-nitro-2-furaldehído se preparó disolviendo 0.1 g del reactivo en 20 mL de una solución hidro-alcohólica (1:4 etanol:agua), bajo agitación constante por 30 minutos a 25 °C, el pH de la solución se llevó a escala básica (pH 4.5, 9 y 13) usando  $\text{NH}_4\text{OH}_{cc}$  y se dejó reaccionar la solución durante 30 minutos en agitación constante a 25 °C.

La solución modificada de 5-nitro-2-furaldehído con  $\text{NH}_4\text{OH}_{cc}$  se depositó sobre los geles de pectina y se dejó reaccionar la mezcla por 90 minutos bajo agitación constante a 60 °C.



Figura 33: Modificación del 5-nitro-2-furaldehído a pH 13 usando  $\text{NH}_4\text{OH}_{cc}$

Fuente: Fotografía propia.

La plastificación de cada biopolímero se realizó añadiendo 0.5 g de glicerol a cada solución, bajo agitación constante por 30 min sin modificar su temperatura. Luego se depositaron las soluciones plastificadas en placas Petri y se secaron en frío durante 10 días.

### 3.10. Medición de conductividad y pH

Los parámetros de conductividad y pH en solución acuosa de los biopolímeros fueron evaluados utilizando un conductímetro marca HACH modelo CO 150 y un potenciómetro marca Waterproof modelo PCS Testr 35. Las soluciones acuosas de los biopolímeros se obtuvieron pesando 0.1000 g. de cada biopolímero y añadiendo 10 mL de agua destilada (conductividad de 2  $\mu\text{S}/\text{cm}$  y pH 7).

### 3.11. Caracterización

Los biopolímeros fueron caracterizados realizando su análisis elemental utilizando un micro-analizador elemental Fisons-Carlo Erba y mediante diferentes técnicas:

- Espectroscopia por absorción molecular ultravioleta y visible (UV-Vis) usando un espectrofotómetro UV-1800 marca Shimadzu y un espectrofotómetro Evolution 201 marca Thermo Scientific.
- Espectroscopia en la región de infrarrojo por la transformada de Fourier (FT-IR) en estado sólido usando la técnica de reflectancia atenuada total (ATR) en el rango de 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$  usando un espectrofotómetro Nicolet iS10 marca Thermo Scientific y un espectrofotómetro Spectrum Two marca Perkin Elmer.
- Resonancia magnética nuclear RMN- $^1\text{H}$  (300 MHz) y RMN- $^{13}\text{C}$  (75.5 MHz) usando un espectrofotómetro Bruker Avance DRX 300 con solventes usando  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$  y  $[\text{D}_6]\text{glicerol}$  como solventes; los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) fueron medidos con respecto al tetrametilsilano (TMS) en el caso  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

## CAPÍTULO IV RESULTADOS

### 4.1. Respecto a los biopolímeros sintetizados

Los productos obtenidos de los dos ensayos preliminares que fueron secados a 30 °C durante 3 horas presentaron apariencia granular y de color negruzco.

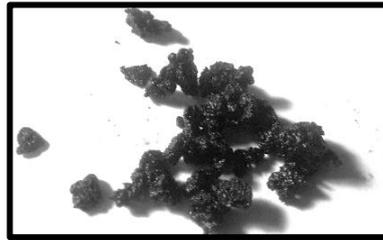


Figura 34: Producto obtenido del ensayo preliminar 1

Fuente: Fotografía propia.

Se obtuvo un total de 7 biopolímeros, de los cuales 5 son plásticos y 2 son gránulos, el biopolímero (a) es producto de la reacción de pectina con glicerol, el biopolímero (b) es producto de la reacción de pectina con HMF sin modificar el pH del medio (pH 4.0) y los biopolímeros (c), (d) y (e) son producto de la reacción pectina con 5-NF modificado a pH 4.5, pH 9.0 y pH 13.0, respectivamente.

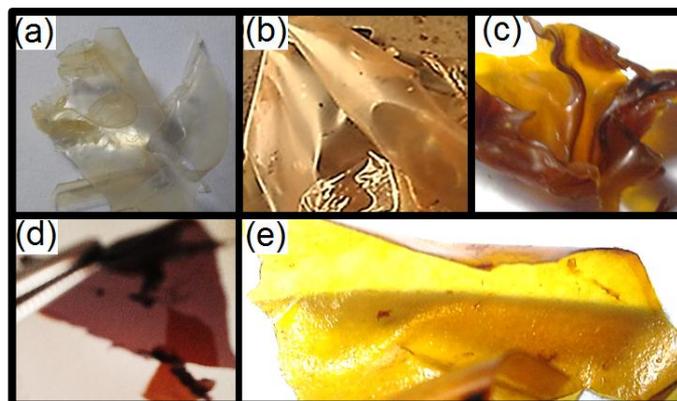


Figura 35: Biopolímeros plásticos sintetizados

Fuente: Fotografía propia.

## 4.2. Resultados de la caracterización físico-química de los biopolímeros obtenidos

Los resultados de la caracterización físico-química se detallan a continuación:

**Tabla 2:** Características de los biopolímeros obtenidos a partir de pectina.

#	pH	Medio	Injerto	Apariencia física	Color
0	4.0	-	-	Plástica	Blanco opaco
1	1.5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HMF	Granular	Amarillo tenue
2	3.5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HMF	Granular	Amarillo tenue
3	4.0	-	HMF	Plástica	Amarillo negruzco
4	4.5	(NH <sub>4</sub> ) <sup>+</sup> (OH) <sup>-</sup>	5NF	Plástica	Amarillo negruzco
5	9.0	(NH <sub>4</sub> ) <sup>+</sup> (OH) <sup>-</sup>	5NF	Plástica	Negruzco
6	13.0	(NH <sub>4</sub> ) <sup>+</sup> (OH) <sup>-</sup>	5NF	Plástica	Amarillo negruzco

# - identificación de cada biopolímero mediante numerología.

**pH** - valor de pH medido en la reacción del polímero.

**HMF** – (5-hidroximetil-2-furaldehido).

**5NF** – (5-nitro-2-furaldehido).

Fuente: Elaboración propia.

Para la determinación de la conductividad, cada biopolímero (3, 4, 5 y 6) fue diluido en 10 mL de agua, los valores obtenidos se detallan en la tabla 3.

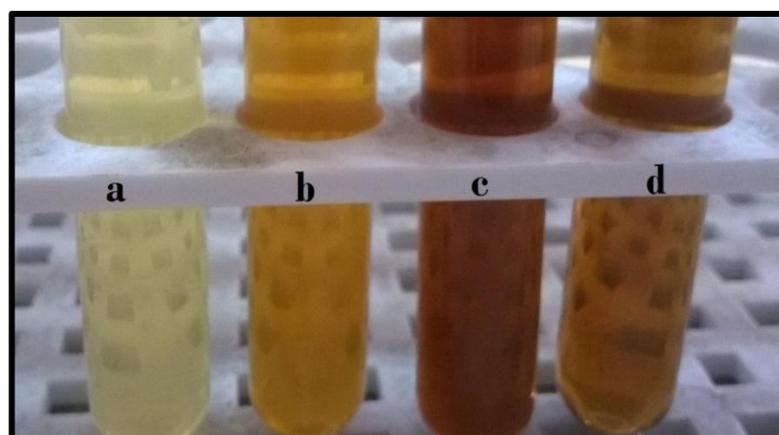


Figura 36: Biopolímeros en solución acuosa: a) biopolímero obtenido a pH 4, b) biopolímero obtenido a pH 4.5, c) biopolímero obtenido a pH 9, d) biopolímero obtenido a pH 13.

Fuente: Fotografía propia.

**Tabla 3:** Conductividad y pH de los biopolímeros obtenidos.

#	pH (*)	W <sub>biopolímero</sub> (g)	pH (**)	Conductividad ( $\mu$ S/cm)	T (°C)
0	4.0	0.1005 g.	3.01	1474	23.0
3	4.0	0.1007 g.	4.39	460	23.2
4	4.5	0.1002 g.	4.25	284	23.3
5	9.0	0.1004 g.	6.50	1179	23.5
6	13.0	0.1003 g.	6.90	265	22.6

# - identificación de cada biopolímero mediante numerología

(\*) - valor de pH medido en la reacción de síntesis del biopolímero.

(\*\*) - valor de pH de la solución acuosa del biopolímero.

**Fuente:** Elaboración propia.

El análisis elemental de los biopolímeros obtenidos por la reacción de pectina con los derivados de furfural y glicerol (polímeros 3, 4, 5 y 6), se realizó utilizando un micro-analizador elemental Fisons-Carlo Erba 1108, los resultados obtenidos del porcentaje de H, C y N se detallan en la tabla 4.

**Tabla 4:** Análisis elemental de los biopolímeros obtenidos.

# Biopolímero	W <sub>biopolímero</sub> (mg)	% N	% C	% H
3	2,968	0,37	37,19	7,07
	4,364	0,31	35,98	7,11
	3,962	0,30	38,44	6,96
4	4,270	0,69	33,54	7,74
	6,533	0,75	33,93	7,49
	3,138	0,63	35,07	7,34
5	3,147	2,12	30,18	7,89
	3,102	2,19	30,04	7,87
	3,923	2,20	30,50	7,94
6	4,319	3,37	30,46	7,01
	4,038	3,44	30,44	7,56
	3,534	3,34	30,37	7,45

**Fuente:** Elaboración propia.

Los valores obtenidos de los espectros UV-vis del 5-hidroximetil-2-furaldehído, el 5-nitro-2-furaldehído y los biopolímeros (3, 4, 5 y 6) se detallan a continuación:

**Tabla 5:**  $\lambda_{\max}$  de los reactivos y biopolímeros obtenidos con UV-Vis.

<b>Reactivo y/o polímero</b>	<b><math>\lambda_{\max}</math></b>	<b><math>\lambda</math></b>
5-hidroximetil-2-furaldehido	283.996	229.184
5-(nitro)-2-furaldehido	310.001	226.082
Biopolímero 3	282.638	215.280
Biopolímero 4	-	-
Biopolímero 5	-	-
Biopolímero 6	-	-

**Fuente:** Elaboración propia.

Los valores obtenidos de los espectros FTIR de los biopolímeros (3, 4, 5 y 6) y el biopolímero base (0), se detallan en la tabla 6.

**Tabla 6:**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) de los espectros FTIR de los polímeros obtenidos.

<b>Biopolímero 0</b>		<b>Biopolímero 3</b>		<b>Biopolímero 4</b>		<b>Biopolímero 5</b>		<b>Biopolímero 6</b>	
<b><math>\text{cm}^{-1}</math></b>	<b>%T</b>								
831.87	76	923.63	73	922.41	71	921.53	70	922.41	73
922.85	74	966.75	63	1028.03	46	1024.79	44	955.17	66
922.85	74	1098.85	58	1101.35	61	1100.25	55	1017.51	45
1099.43	53	1145.67	80	1226.74	78	1229.98	76	1097.52	55
1223.71	80	1227.61	79	1356.60	77	1416.57	69	1142.43	76
1647.09	95	1369.20	81	1415.97	78	1595.43	70	1331.88	72
1735.36	87	1401.48	80	1638.59	84	2939.30	81	1412.35	64
2936.73	94	1522.19	87	1745.01	82	3255.86	63	1590.83	64
3303.68	75	1661.40	70	2935.41	83			2926.02	78
		1741.59	89	3294.38	67			3246.68	65
		2935.52	90						
		3316.67	71						

**Fuente:** Elaboración propia.

Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN-<sup>13</sup>C y RMN-<sup>1</sup>H) de los biopolímeros (3, 4, 5 y 6) fueron obtenidos utilizando un Espectrómetro Bruker Avance DRX 300.

**Tabla 7:** Desplazamientos  $\delta$  (ppm) de los espectros RMN-<sup>1</sup>H de los biopolímeros.

<b>Biopolímero 3</b> <b>ppm</b>	<b>Biopolímero 4</b> <b>ppm</b>	<b>Biopolímero 5</b> <b>ppm</b>	<b>Biopolímero 6</b> <b>ppm</b>
9.55	-	-	-
-	-	8.25	8.33
7.50	-	-	-
7.49	-	-	-
6.61	-	-	-
6.60	-	-	-
-	-	6.02	6.02
5.58	-	-	-
5.57	-	-	-
-	-	-	4.86
-	4.40	-	-
-	-	-	4.26
-	-	-	1.24

**Fuente:** Elaboración propia.

**Tabla 8:** Desplazamientos  $\delta$  (ppm) de los espectros RMN-<sup>13</sup>C de los biopolímeros.

<b>Biopolímero 3</b> <b>ppm</b>	<b>Biopolímero 4</b> <b>ppm</b>	<b>Biopolímero 5</b> <b>ppm</b>	<b>Biopolímero 6</b> <b>ppm</b>
178.45	-	-	-
162.61	-	-	-
152.18	-	-	-
124.93	-	-	-
110.17	-	-	-
56.39	-	-	-
40.82	-	-	-

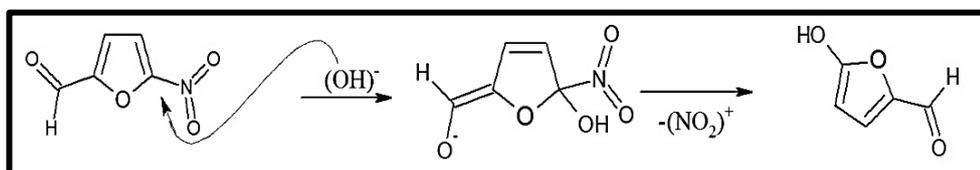
**Fuente:** Elaboración propia.

## CAPÍTULO V DISCUSIÓN

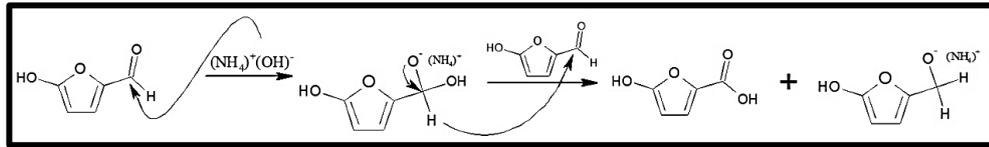
La variación de pH a niveles más ácidos (pH 1.5 y 3.5) de la pectina, corta los enlaces glucosídicos de la pectina, evitando la formación de geles para su posterior plastificación obteniendo biopolímeros en forma granular, debido que el pH ácido de mayor estabilidad en los geles de pectina es cercano a 4, valores superiores e inferiores producen desesterificación y despolimerización; la desesterificación ocurre normalmente por mecanismos catalizados ácidos y básicos de hidrólisis éster (García, J. 2009).

El espectro UV-Vis refleja ligeros desplazamientos, tanto en la banda secundaria ( $\lambda_{\max}$  282.638) como en la banda primaria ( $\lambda_{\max}$  215.280) del biopolímero 3, dichos desplazamientos, son productos de un efecto hipsocrómico, por lo que se presume un aumento de grupos con enlaces no conjugados a la estructura principal de furfural. Sin embargo, no existe señales de ninguna banda en los espectros UV-vis de los biopolímeros 4, 5 y 6, sintetizados utilizando el 5-nitro-2-furaldehído, por lo tanto, el anillo heterocíclico del furfural desaparece debido a la reacción con  $\text{NH}_4\text{OH}$  en la síntesis de dichos polímeros; dicha apertura o ruptura del anillo heterocíclico es debido a un desplazamiento inicial del grupo nitro del 5-nitrofurfural, por la presencia de un nucleófilo ( $\text{OH}^-$ ) proveniente del hidróxido de amonio y basándose en la reacción de Cannizzaro, se explica que los grupos aldehídos sin ningún hidrógeno en el carbono  $\alpha$ , experimentan des-proporcionamiento auto-redox en álcalis concentrados, por lo que se propone esta ruta para explicar la ruptura o apertura del anillo heterocíclico del 5-nitrofurfural por acción del hidróxido de amonio:

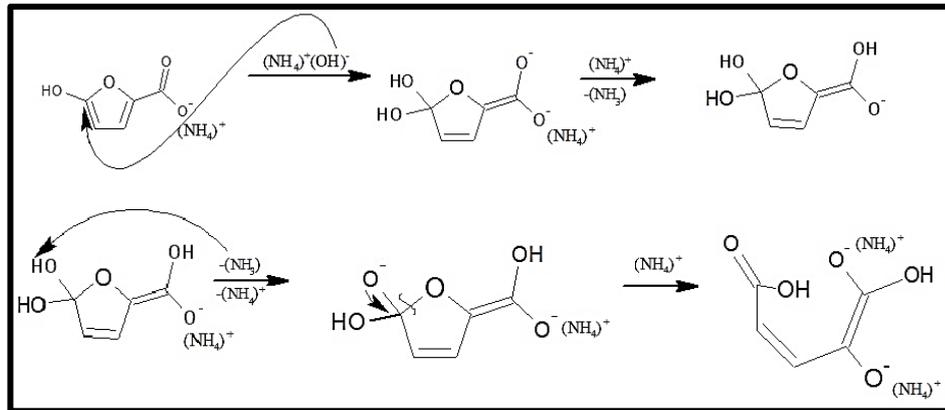
### 1.- Sustitución nucleofílica



## 2.- Reacción de Cannizzaro



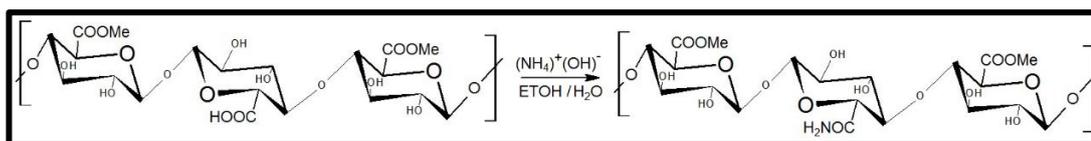
## 3.- Apertura del anillo de furano



Los resultados de FTIR de los biopolímeros 5 y 6 no evidencian señales en las regiones de  $1620\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$  (grupos carboxilatos) y de  $1735\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$  (grupos ésteres) características de la pectina. Sin embargo, estas bandas se evidencian en el biopolímero 4; al igual que en el biopolímero base 0 (pectina-glicerol). La desaparición de dichas bandas pertenecientes a grupos ésteres y carboxilatos, en los biopolímeros 5 y 6; se debe a la reacción de la pectina con el  $\text{NH}_4\text{OH}_{\text{cc}}$  presente en la solución de la reacción de 5-nitro-2-furaldehído con  $\text{NH}_4\text{OH}_{\text{cc}}$ , produciendo una desesterificación básica en la pectina (Devia, 2003). Sin embargo, en el biopolímero 4 no desaparecen dichas bandas en el espectro FTIR, debido que la cantidad de  $\text{NH}_4\text{OH}_{\text{cc}}$  presente en la solución de la reacción de 5-nitro-2-furaldehído con  $\text{NH}_4\text{OH}_{\text{cc}}$  fue mínima.

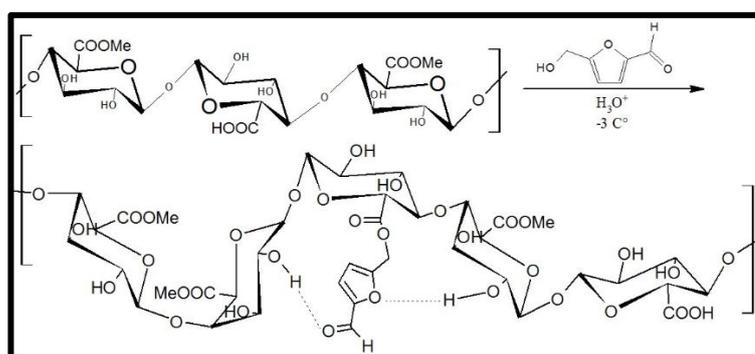
El siguiente esquema muestra la probable reacción de amidación de la pectina mediante la reacción con el excedente hidróxido de amonio (presente en la solución hidro-alcohólica para la modificación del 5-nitro-furaldehído), debido

a la desaparición de las bandas en las regiones  $1620-1680\text{ cm}^{-1}$  y  $1735-1750\text{ cm}^{-1}$  que son características de la pectina.



Se realizaron los análisis por resonancia magnética nuclear (RMN- $^1\text{H}$  y RMN- $^{13}\text{C}$ ) a los biopolímeros 3, 4, 5 y 6; sin embargo fueron leídos disolviendo los biopolímeros en  $[\text{D}_6]\text{-DMSO}$  y  $[\text{D}_6]\text{-glicerol}$  y a una frecuencia de 300 MHz (RMN- $^1\text{H}$ ) y 75.5 MHz (RMN- $^{13}\text{C}$ ), muy inferior a los espectros RMN de pectina usados como referencia que fueron leídos a 400.13 MHz disuelto en  $\text{D}_2\text{O}$  en el espectro de RMN- $^1\text{H}$  (Winning et al., 2007) y 500 MHz disuelto en  $\text{D}_2\text{O}$  en el espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  (Matharu et al., 2016) por lo que no permite un correcto análisis estructural del biopolímero.

Los espectros de RMN- $^1\text{H}$  y RMN- $^{13}\text{C}$  del biopolímero 3 no ayudan a determinar si la matriz polimérica sufrió algún cambio estructural, pero si evidencia que el 5-hidroximetil-2-furaldehído no sufrió variación estructural durante la reacción, debido que algunas trazas fueron diluidas en  $[\text{D}_6]\text{-DMSO}$  y  $[\text{D}_6]\text{-glicerol}$  para realizar la lectura de RMN. Los resultados de FTIR, del biopolímero 3 evidencian bandas en las regiones  $1620-1680\text{ cm}^{-1}$  (grupos carboxilatos) y de  $1735-1750\text{ cm}^{-1}$  (grupos ésteres característicos de la pectina), por lo que se presume que existe reacciones de esterificación de la pectina con el 5-hidroximetil-2-furaldehído. La posible reacción de esterificación se detalla a continuación:



## CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos del análisis elemental de cada biopolímero, fueron comparados utilizando los límites de confianza de cada media en muestras pequeñas a un 95% de confianza, según la Prueba t de Student para varianzas homogéneas y la Prueba t' de Student para varianzas heterogéneas realizada al porcentaje de N-, C- e H- de los biopolímeros 4, 5 y 6 obtenidos de la reacción de pectina con 5-nitro-2-furaldehído modificado a diferentes valores de pH usando  $\text{NH}_4\text{OH}_{\text{cc}}$ . Por lo cual se comprueba que difieren en el porcentaje de Nitrógeno en cada biopolímero producto del aumento de  $\text{NH}_4\text{OH}_{\text{cc}}$  para modificar el pH de la solución del 5-nitro-2-furaldehído.

Las lecturas de los biopolímeros por resonancia magnética nuclear al ser leídas a muy baja intensidad no ayudan al estudio de caracterización del biopolímero; sin embargo, la aparición de picos en los espectros RMN- $^1\text{H}$  y RMN- $^{13}\text{C}$  y el espectro UV-Vis del biopolímero 3, confirman que el 5-hidroximetil-2-furaldehído utilizado en esta reacción no presenta cambios significativos en su estructura. Sin embargo, al no aparecer señales en los espectros RMN- $^1\text{H}$  y RMN- $^{13}\text{C}$  y el espectro UV-Vis de los biopolímeros 4, 5 y 6 se afirma que el 5-nitro-2-furaldehído sufrió una modificación al reaccionar con  $\text{NH}_4\text{OH}_{\text{cc}}$  desapareciendo el anillo furánico presente en su estructura.

La aparición de picos en los espectros de FT-IR pertenecientes a la región de sales de amina en los biopolímeros 5 y 6 y la desaparición de los picos en las regiones de carboxilato y ésteres presentes en el biopolímero base (0) presumen que la pectina sufrió una modificación química debido a la presencia de  $\text{NH}_4\text{OH}_{\text{cc}}$  en la solución de la reacción de 5-nitro-2-furaldehído con  $\text{NH}_4\text{OH}_{\text{cc}}$  a diferentes pH, más no por el 5-nitro-2-furaldehído modificado previamente.

Los espectros FT-IR de los biopolímeros 3 y 4 en contraste con los espectros FT-IR del polímero base (0), no presentan cambios característicos en sus

grupos funcionales, por lo que se presume que el 5-hidroximetil-2-furaldehído y el 5-nitro-2-furaldehído modificado con  $\text{NH}_4\text{OH}_{\text{cc}}$ , utilizados en la síntesis de estos biopolímeros respectivamente; están enlazados a las cadenas poliméricas de las pectinas.

El biopolímero 5 disuelto en solución acuosa presenta una conductividad de  $1179 \mu\text{S}/\text{cm}$ , muy cercana a la conductividad del biopolímero base disuelto en solución acuosa de  $1474 \mu\text{S}/\text{cm}$ . Por lo tanto, los biopolímeros obtenidos (polímero 3, 4, 5 y 6) por modificación de la pectina utilizando moléculas orgánicas (5-hidroximetil-2-furaldehído y el 5-nitro-2-furaldehído modificado con  $\text{NH}_4\text{OH}_{\text{cc}}$  a diferentes niveles de pH (4.5, 9.0 y 13) no son buenos conductores eléctricos.

## RECOMENDACIONES

1. Desarrollar un análisis de voltamperometría cíclica a cada biopolímero plástico obtenido, con el fin de corroborar el análisis de conductividad en su estado plástico.
2. Realizar un ensayo de caracterización química utilizando la técnica de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de Sólidos, con el propósito de obtener información relacionado a los posibles enlaces de esterificación que se proponen en esta investigación.

## FUENTES DE INFORMACIÓN

### 7.1. Bibliográficas

Areizaga, J., Cortázar, M., Elorza, J., Iruin, J. (2002). Polímeros. (1st Ed.). España. Síntesis, S.A. ISBN: 9788497560269.

Balani, K., Verma, V., Agarwal, A., Narayan, R. (2015). Biosurfaces: A Materials Science and Engineering Perspective. USA. John Wiley and Sons. ISBN: 9781118299975.

Billmeyer, F. (1984). Textbook of Polymer Science. (3th Ed.). USA. John Wiley and Sons. ISBN: 0471031968.

Castellan, G. (1987) Fisicoquímica, (2nd Ed.). USA. Addison-Wesley Iberoamericana. ISBN: 9684443161.

Capparelli, A. (2013). Fisicoquímica básica. (1st Ed.). Argentina. Universidad Nacional de la Plata. ISBN 9789503409725.

Carey, F., Giuliano, R. (2011). Organic Chemistry. (8th Ed.). USA. McGraw-Hill. ISBN: 9780073402611.

Clayden J., Greeves, N., Warren, S. (2012). Organic Chemistry. (2nd Ed.). USA. OUP Oxford. ISBN: 9780199270293.

Damodaran, S., Parkin, K., Fennema, O. (2008). Fennema's Food Chemistry (4th Ed.). USA. CRC Press. ISBN: 9788420011424.

Dewick, P. (2002). Medicinal Natural Products a Biosynthetic Approach (2nd Ed.). Inglaterra. John Wiley and Sons. ISBN: 047149640.

- Hatakeyama, T., Hatakeyama, H. (2004). Thermal properties of Green polymers and biocomposites (4th Ed.). USA. Kluwer Academic Publishers. ISBN: 1402019076.
- Hoydonckx, H., Van Rhijn, W. M., Rhijn, W., De Vos, D., Jacobs, P. (2012). Furfural and derivatives. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. John Wiley and Sons. ISBN: 9783527306732.
- Jun, X., Scherman, O. (2013). Polymeric and self-assembled hydrogels from fundamental understanding to applications. UK. The Royal Society of Chemistry. ISBN: 9781849735612.
- Kalia, S. (2016). Polymeric hidrogels as smart biomaterials – Springer series on polymer and composite materials. Suiza. Springer International Publishing. ISBN 9783319253220.
- Koenig, J. (1999). Spectroscopy of Polymers (2<sup>nd</sup> Ed.). USA. Elsevier Science Inc. ISBN: 9780080541570.
- Montalvo, R., Salinas, M., Becerra, E., Barrón, A. (2013). Química Orgánica: Introducción a la química heterocíclica. Universidad Autónoma de Nayarit – México. ISBN: 9786077868552.
- Nelson, D., Cox, M. (2009). Lehninger principles of Biochemistry (5th Ed.). España. Ediciones Omega, S.A. ISBN: 9788428214865.
- Seymour, R., Carraher, C. (1995). Introducción a la Química de los Polímeros (3th Ed.). España. Reverté, S.A. ISBN: 8429179267
- Skoog, D., Holler, F., Crouch, S. (2008). Principios de Análisis Instrumental (6th Ed.). México. Cengage Learning Editores. S.A. ISBN: 9789706868299

Wade, L. (2004). *Química Orgánica* (5th Ed.). España. Pearson Educación. S.A. ISBN: 8420541028

Ward, I., Sweeney, J. (2004). *An Introduction to The Mechanical Properties of Solid Polymers* (2nd Ed.). Inglaterra. John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 0471496251.

## **7.2. Electrónicas**

Abdelhamid, M., O'Mullane, A., Snook, G. (2015). Storing energy in plastics a review on conducting polymers and their role in electrochemical energy storage. *Royal society of chemistry*, 5, 11611-11626. Recuperado de <http://www.pubs.rsc.org/>

Abdorrezza, M., Cheng, L., Karim, A. (2011). Effects of plasticizers on thermal properties and heat seal ability of sago starch films. *Food hydrocolloids*, 25, 55-60. Recuperado de <http://www.sciencedirect.com/>

Adeodato, M., Altenhofen, M., Oliveira, L., Masumi, M. (2011). Natural based plasticizers and biopolymer films: A review. *European polymer journal*, 47, 254-263. Recuperado de <http://www.sciencedirect.com/>

Adnadjevic, B., Colic, J., Jovanovic, J. (2013). The effects of reaction conditions on the electrical conductivity of PAAG hydrogels. *Reactive and functional polymers*, 73, 1–10. Recuperado de <http://www.sciencedirect.com/>

Albersheim, P., Darvill, A., O'Neill, M., Schols, H., Voragen, A. "s.f." An hypothesis: The same six polysaccharides are components of the primary cell walls of all higher plants. Citado en Visser, J., Voragen, A. (1996). Pectin

and pectinase: Proceedings of an international symposium, 47-55. Elsevier Science B.V. Recuperado de <http://www.sciencedirect.com/>

Aldana, D., Aguilar, C., Contreras, J., Nevárez, G. (2011). Moléculas pécticas: extracción y su potencial aplicación como empaque. *Tecnociencia Chihuahua*, 2. Recuperado de <http://www.tecnociencia.uach.mx/>

Arévalo, K. (1996). Elaboración de plásticos biodegradables a partir de polisacáridos y su estudio de biodegradación a nivel de laboratorio y campo. (Tesis Doctoral inédita). Recuperado de la Biblioteca digital de la Universidad Autónoma de Nuevo León – México, <http://www.eprints.uanl.mx/>

Arias, J. (2007). Síntesis y caracterización de polímeros conductores basados en anilinas sustituidas y su aplicación en electrocatálisis. (Tesis Doctoral inédita). Recuperado de la Biblioteca digital de la Universidad de Alicante – España, <http://www.cervantesvirtual.com/>

Arribas, C. (1991). Investigación de nuevos materiales conductores: polipirrol crecido en polímeros sulfonados. (Tesis Doctoral inédita). Recuperado de la Biblioteca digital de la Universidad Complutense de Madrid – España, <http://www.eprints.ucm.es/>

Arrieta, A., Jaramillo, A. (2014). Bioplásticos eléctricamente conductores de almidón de yuca. *Revista Colombiana de Materiales*, 5, 42-49. Recuperado de <http://www.aprendeonline.udea.edu.co/>

Arrieta, A., Osorio, K. (2009). Obtención de un polímero conductor a base de almidón de yuca (Cassava)/Polypyrrol. *Desarrollo y aplicación de nuevos materiales*, Universidad Pontificia Bolivariana – Colombia. Recuperado de <http://www.iberomet2010.260mb.com/>

- Baeza, A. (2012). Polímeros Conductores Inteligentes. Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México - México. Recuperado de <http://www.microelectrochemalexbaeza.com/>
- Balint, R., Cassidy, N., Cartmell, S. (2014). Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering. *Acta biomaterialia*, 10, 6, 2341-2353. Recuperado de <http://www.elsevier.com/>
- Ballester, M. (1985). Metales orgánicos. Una perspectiva de nuevos materiales. *Materiales de construcción*, 35, 199. Recuperado de <http://www.materconstrucc.revistas.csic.es/>
- Berger, J., Reist, M., Mayer, J., Felt, O., Peppas, N., Gurny, R. (2004). Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications. *European journal of pharmaceutics*, 57, 19-34. Recuperado de <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/>
- Braun, S., Salaneck, W., Fahlman, M. (2009). Energy-level alignment at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces. *Advanced materials*, 21, 1450-1472. Recuperado de <http://www.onlinelibrary.wiley.com/>
- Cabarcas, E., Guerra, A., Henao, C. (2012). Extracción y caracterización de pectina a partir de cascaras de plátano para desarrollar un diseño general del proceso de producción. (Tesis de Grado inédita). Recuperado de la Biblioteca digital de la Universidad de Cartagena – Colombia, <https://www.biblioteca.unicartagena.edu.co/>
- Caicedo, C., Ayala, G., Aguadelo, A., Vargas, R. (2010). Efecto del glicerol en las propiedades eléctricas, comportamiento de fase y permeabilidad al vapor de agua en películas basadas en almidón de papa. *Revista colombiana de física*, 42, 3, 439-448. Recuperado de <https://www.researchgate.net/>

- Campos, M. (2015). Nuevos procesos catalíticos para la obtención de furfural. (Tesis Doctoral inédita). Recuperado de la Biblioteca digital de la Universidad Autónoma de Madrid – España, <https://www.repositorio.uam.es/>
- Cancho, S. (1998). Disoluciones de polímeros. Efecto de los enlaces de hidrógeno sobre sus propiedades termofísicas. (Tesis Doctoral inédita). Recuperado de la Biblioteca digital de la Universidad Complutense de Madrid - España, <http://www.biblioteca.ucm.es/>
- Cano, M. (2008). Diseño y aplicación de sensores electroquímicos basados en moléculas orgánicas conductoras. (Tesis Doctoral inédita). Recuperado de la Biblioteca digital de la Universidad de Córdoba - España, <http://www.uco.es/publicaciones/>
- Cardona, V. (2012). Preparación y caracterización fisicoquímica y estructural de un gel conductor a base de quitosano. (Tesis de Grado inédita). Recuperado de la Biblioteca digital de la Universidad del Valle – Colombia, <http://www.bibliotecadigital.univalle.edu.co/>
- Carrillo, I. (1996). Polímeros conductores de polifurano. Síntesis y caracterización electroquímica, estructura y morfología. (Tesis Doctoral inédita). Recuperado de la Biblioteca digital de la Universidad Complutense de Madrid – España, <http://www.biblioteca.ucm.es/>
- Cerón, A. (2013). El problema de la hidrofiliidad en materiales plásticos derivados de almidón. Biotecnología en el sector agropecuario y agroindustrial, 2, 41-48. Recuperado de <http://www.scielo.org.co/>
- Chasquibol, N., Arroyo, E., Morales, J. (2008). Extracción y caracterización de pectinas obtenidas a partir de frutos de la biodiversidad peruana. Ingeniería

- industrial, Universidad de Lima – Perú, 26, 175-199. Recuperado de <http://www.redalyc.org/>
- Choy, M. (2003). Polímeros conductores como alternativa tecnológica en la protección de nuestro ambiente. *Revista iberoamericana de polímeros*, 4,2, 53-68. Recuperado de <http://www.ehu.es/reviberpol/>
- Climent, M., Corma, A., Iborra, S. (2014). Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels. *Green chemistry – royal society of chemistry*, 16, 516-547. Recuperado de <http://www.pubs.rsc.org/>
- Coda, F. (2011). Nuevas aplicaciones de los polímeros conductores. *Técnica Industrial*, 291, 24-33. Recuperado de <http://www.tecnicaindustrial.es>
- Conesa, J. (1996). Estudio de la pirólisis de residuos plásticos de polietileno y neumáticos usados. (Tesis Doctoral inédita). Recuperado de la Biblioteca digital de la Universidad de Alicante – España, <http://www.rua.ua.es/>
- Córdoba, A., Medina, J. (2009). Optimización de formulaciones de PVC flexible: Sistema plastificante DOP-ESBO. *Revista iberoamericana de polímeros*. Recuperado de <http://www.ehu.es/reviberpol/>
- Correa, C., Garza, Y., Rodríguez, J., Aguilar, C., Contreras-Esquivel, J. (1999). Geles de pectina de bajo metoxilo modificadas enzimáticamente. *Revista de la Sociedad Química de México*, 43, 1, 15-17. Recuperado de <http://www.redalyc.org/>
- Cotarelo, M. (2008). Síntesis de polímeros conductores obtenidos a partir de dímeros de anilina. (Tesis Doctoral inédita). Recuperado de la Biblioteca digital de la Universidad de Alicante – España, <http://www.rua.ua.es/>

Devia, J. (2003). Proceso para producir pectinas cítricas. Revista Universidad EAFIT – Colombia, 29. Recuperado de <http://www.publicaciones.eafit.edu.co/>

Dias, A., Muller, C., Larotonda, F., Laurindo, J. (2010). Biodegradable films based on rice starch and rice flour. Journal of cereal science. 51, 213-219. Recuperado de <http://www.sciencedirect.com/>

Díaz, D. (2006). Los geles: una maravilla de la ciencia al servicio de la sociedad. Un breve viaje por la ciencia. Universidad de la Rioja - España. Recuperado de <https://www.dialnet.unirioja.es>

Domínguez, M., Jiménez, M. (2012). Películas comestibles formuladas con polisacáridos: Propiedades y aplicaciones. Temas selectos de ingeniería de alimentos, 6, 2, 110-121. Recuperado de <http://www.web.udlap.mx>

Elgegren, M., Tiravanti, G., Ortíz, B., Otero, M., Wagner, F., Cerrón, D., Nakamatsu, J. (2012). Reciclaje químico de desechos plásticos. Revista Sociedad Química del Perú. Recuperado de <http://www.scielo.org.pe/>

Endres, H., Siebert, A. (2012). Performance profile of biopolymers compared to conventional plastics. Institute for bioplastics and biocomposites (IFBB) - Alemania. Recuperado de <http://www.sciencedirect.com/>

Enríquez, M., Velasco, R., Ortiz, V. (2012). Composición y procesamiento de películas biodegradables basadas en almidón. Biotecnología en el sector agropecuario y agroindustrial, 10, 1, 182-192. Recuperado de <http://www.unicauca.edu.co/>

Fabián, H., Geoffrey, J., Alonso, B. (2005). Síntesis de poli-anilina por oxidación electroquímica. Dyna, 72, 147, 57-63. Recuperado de <http://www.scielo.org.co/>

- Famá, L., Gerschenson, L., Goyanes, S. (2009). Nanocompuestos biodegradables y comestibles: almidón-polvo de ajo. Suplemento de la Revista latinoamericana de metalurgia y materiales, 3, 1235-1240. Recuperado de <http://www.rlmm.org/>
- Fernández, I. (2003). Polímeros en solución y aplicación de los polímeros en la industria petrolera. Revista iberoamericana de polímeros, 1-14. Recuperado de <http://www.ehu.es/reviberpol/>
- Fernández, T. (2003). Polímeros Conductores: Síntesis, propiedades y aplicaciones electroquímicas. Revista iberoamericana de polímeros, 4, 4, 36-68. Recuperado de <http://www.ehu.es/reviberpol/>
- Finkenstadt, V. (2005). Natural polysaccharides as electroactive polymers. Applied microbiology and biotechnology – Springer, 67, 6, 735-745. Recuperado de <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/>
- Fishman, M., Coffin, D., Konstance, R., Onwulata, C. (2000). Extrusion of pectin/starch blends plasticized with glycerol. Carbohydrate polymers, 41, 317-325. Recuperado de <http://www.sciencedirect.com/>
- Gamboa, M. (2009). Aprovechamiento de los residuos obtenidos del proceso de despulpado del mango (*Mangifera indica* L.), de las variedades Smith, Tommy Atkins, Haden y Bocado como materias primas para la obtención de pectinas. (Tesis Magistral inédita). Recuperado de la Biblioteca digital de la Universidad de Oriente – Venezuela, <http://www.bibliotecadigital.udo.edu.ve/>
- Garcez, M. (2010). Produção de plásticos biodegradáveis utilizando hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana-de-açúcar. (Tesis Doctoral inédita). Recuperado de la Biblioteca digital de la Universidad de São Paulo, <http://www.teses.usp.br/>

- García, G. (2012). Semiconductores orgánicos Pi-conjugados basados en tiofeno. Un estudio teórico. (Tesis Doctoral inédita). Recuperado de la Biblioteca digital de la Universidad de Jaén – España, <http://www.ruja.ujaen.es/>
- García, J. (2009). Evaluación del rendimiento de extracción de pectina en aguas mieles del beneficiado de café procedentes de desmucilaginado mecánico. (Tesis de grado inédita). Recuperado de la Biblioteca digital de la Universidad de El Salvador – República de El Salvador, <http://www.ri.ues.edu.sv/>
- García, S. (2006). Migración de plastificantes de PVC. (Tesis Doctoral inédita). Recuperado de la Biblioteca digital de la Universidad de Alicante – España, <http://ww.rua.ua.es/>
- García, V., Yipmantin, A., Guzmán, E., Pumachagua, R., Maldonado, H. (2010). Estudio de la cinética de biosorción de iones plomo en pectin reticulada proveniente de cáscaras de cítricos. Revista de la Sociedad Química del Perú, 77, 3, 173-181. Recuperado de <http://www.scielo.org.pe/>
- Goldberg, R., Morvan, C., Jauneau, A., Jarvis, M. (1996). Methyl-esterification, de-esterification and gelation of pectins in the primary cell wall. Progress in biotechnology, 14, 151-172. Recuperado de <http://www.sciencedirect.com/>
- González, E. (2002). Compatibilidad de mezclas de polímeros: Estudio de la interacción del poli(4-hidroxiestireno) con poli(-caprolactona) y con polivinilacetato. (Tesis de grado inédita). Recuperado de la Biblioteca digital de la Universidad Complutense de Madrid – España, <http://www.eprints.ucm.es/>
- Heeger, A. (2001). Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials (Nobel Lecture). Angewandte chemie

international edition. 40, 2591 – 2611. Recuperado de <http://www.onlinelibrary.wiley.com/>

Hong, G., Ni, Q., Natsuki, T. (2014). Fabrication and characterization of polymer-based electroactive nanocomposite actuator. *Microelectronic engineering*, Universidad Shinshu - Japón. Recuperado de <http://www.elsevier.com/>.

Hong, W., Zhao, X., Suo, Z. (2010). Large deformation and electrochemistry of polyelectrolyte gels. *Journal of the mechanics and physics of solids*, 58, 558-577. Recuperado de <http://www.sciencedirect.com/>

Irijima, M., Nakamura, K., Hatakeyama, T., Hatakeyama, H. (2000). Phase transition of pectin with sorbed water. *Carbohydrate polymers*, 41, 101-106. Recuperado de <http://www.sciencedirect.com/>

Jo, C., Kang, H., Young, N., Ho, J., Woo, M. (2005). Pectin and gelatin based film: effect of gamma irradiation on the mechanical properties and biodegradation. *Radiation physics and chemistry*, 72, 745-750. Recuperado de <http://www.sciencedirect.com/>

Joaquim, J., Serpa, A., Simoes, R. (2005). Electrochemical polymerization of furfural on a platinum. *Electrode in aqueous solutions of potassium biphthalate*. *Materials research*, 8, 1, 23-39. Recuperado de <http://www.scielo.br/>

Kuster, B. (1990). 5-Hydroxymethylfurfural (HMF). A review focussing on its manufacture. *Starch/stärke*, 42, 8, 314-321. Recuperado de <http://www.onlinelibrary.wiley.com/>

- Li, H., Luo, R., Lam, K. (2007). Modeling and simulation of deformation of hydrogels responding to electric stimulus. *Journal of Biomechanics*, 40, 1091-1098. Recuperado de <http://www.jbiomech.com/>
- López-Planes, R., Dasilva, S. (2007). Estudio teórico de las nubes electrónicas del poliacetileno dopado con los metales de transición Fe, Co y Ni. *Revista Mexicana de Física*, 53, 7, 316-319. Recuperado de <http://www.redalyc.org/>
- Ma, X., Yu, J., Wang, N. (2008). Glycerol plasticized-starch/multiwall carbón nanotube composites for electroactive polymers. *Composites science and technology*, 68, 268-273. Recuperado de <http://www.elsevier.com/>
- Martinelli, M., Froimowicz, P., Calderon, M., Strumia, M. (2003). Materiales poliméricos funcionalizados. Parte I: Síntesis y polimerización de monómeros funcionalizados. *Revista iberoamericana de polímeros*, 4, 4, 30-47. Recuperado de <http://www.ehu.eus/reviberpol>
- Martínez, N., Vásquez, M. (2009). Obtención y caracterización de un material polimérico a partir de la mezcla de polietileno de baja densidad (PEBD) y almidón de maíz modificado. (Tesis de grado inédita). Recuperado de la Biblioteca digital de la Universidad Veracruzana – México, <https://www.uv.mx/bvirtual/>
- Matharu, A., Houghton, J., Lucas-Torres, C., Moreno, A. (2016). Acid-free microwave-assisted hydrothermal extraction of pectin and porous cellulose from mango peel waste-towards a zero waste mango biorefinery. *Green chemistry*, 18, 5280-5287. Recuperado de <http://www.pubs.rsc.org/>
- Mendoza, R., Vellilla, W. (2010). Metodología para la caracterización termomecánica de películas plásticas biodegradables. Grupo de investigación en materiales, procesos y tecnologías de fabricación.

Universidad Autónoma del Caribe - Colombia. Recuperado de <http://www.dialnet.unirioja.es/>

Meneses, J., Corrales, C., Valencia, M. (2007). Síntesis y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca. *Revista escuela de ingeniería de Antioquia*, 8, 57-67. Recuperado de <http://revista.eia.edu.co/>

Merchán, J., Ballesteros, D., Jiménez, I., Medina, J., & Álvarez, O. (2009). Estudio de la biodegradación aerobia de almidón termoplástico (TPS). *Suplemento de la Revista latinoamericana de metalurgia y materiales*, 1, 39-44. Recuperado de <http://www.rimm.org/>

Moctezuma, E. (2008). La Teoría de Flory-Huggins en la ingeniería de soluciones y mezclas de polímeros. *Revista de educación en ciencia e ingeniería – Contactos*, 68. Recuperado de <http://www.izt.uam.mx/newpage/contactos/>

Montoya, M., Arrieta, A. (2017). Estudio electroquímico de biopolímeros conductores de almidón de yuca (cassava) elaborados a diferente pH. *Memorias III Seminario internacional de ciencias ambientales SUE – Caribe*, 104-106. Recuperado de <http://www.revistas.unicordoba.edu.co/>

Muñoz, J. (2007). Biosorción de plomo (II) por cáscara de naranja “*Citrus cinensis*” pre-tratada. (Tesis de Grado inédita). Recuperado de la Biblioteca digital de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos – Perú, <http://www.cybertesis.unmsm.edu.pe/>

Muñoz, F. (2011). Extracción y caracterización de la pectina obtenida a partir del fruto de dos ecotipos de cocona (*Solanum sessiliflorum*), en diferentes grados de madurez, a nivel de planta piloto. (Tesis Magistral inédita). Recuperado de la Biblioteca digital de la Universidad Nacional de Colombia – Colombia, <http://www.bdigital.unal.edu.co/>

- Pasquali, R., Chiappetta, D., Bregni, C. (2005). Los copolímeros en bloques anfífilicos y sus aplicaciones farmacéuticas. *Acta farmacéutica bonaerense*, 24, 4, 610-618. Recuperado de <http://www.latamjpharm.org>
- Pérez, P., Xian, W., Avena, R., Ferreira, N., McHugh, T. (2013). Edible films from pectin: Physical-mechanical and antimicrobial properties – A review. *Food hydrocolloids*. Recuperado de <http://www.sciencedirect.com/>
- Puente, J., Reyes, M., López, B., González, V. (2012). Materiales poliméricos dieléctricos. *Ingenierías*, 15, 57. Recuperado de <http://ingenierias.uanl.mx/>
- Quintero, C., Falguera, V., Muñoz, A. (2010). Películas y recubrimientos comestibles: Importancia y tendencias recientes en la cadena hortofrutícola. *Revista tumbaga*, 1, 5, 93-118. Recuperado de <https://www.dialnet.unirioja.es>
- Ramos De Andrade, J. (2010). Eletrólitos poliméricos géis á base de pectina. (Tesis Magistral inédita). Recuperado de la Biblioteca digital de la Universidad de São Paulo, <http://www.teses.usp.br/>
- Rascón, A., Martínez, A., Carvajal, E., Martínez, K., Campa, A. (2016). Gelificación iónica de pectina de bajo grado de esterificación extraída de manzanas inmaduras de raleo. *Revista fitotecnia mexicana*, 39, 1, 17-24. Recuperado de <http://www.scielo.org.mx/>
- Remersaro, J., Medina, D., Hernández, M., Latrónica, L. (2010). Ensayos fisicoquímicos para el estudio de la degradación de bolsas de supermercado. *Revista del laboratorio tecnológico del Uruguay - LATU*. Recuperado de <http://www.ojs.latu.org.uy/index.php/INNOTECH>
- Reyes, F., Rodriguez, G., Aguilar, M., García-San Marín, J., Martínez, A., San Román, J. (2012). Comportamiento reológico de geles biodegradables para

- aplicaciones en medicina regenerative. *Biomecánica* 30, 7-19. Recuperado de <https://www.upcommons.upc.edu>
- Ribeiro, P., Mota, J., Geris, R. (2012). Furfural – Da biomasa ao laboratorio de química orgánica. *Química nova*, 35, 5, 1046-1051. Recuperado de <http://www.scielo.br/>
- Rinaudo, M. (1996). Physicochemical properties of pectins in solution and gel states. *Progress in biotechnology*, 14, 21-33. Recuperado de <http://www.sciencedirect.com>
- Rubio, M., Guerrero, J. (2012). Polímeros utilizados para la elaboración de películas biodegradables. *Temas selectos de ingeniería de alimentos*, 6, 2, 173-182. Recuperado de <http://www.web.udlap.mx/tsia/>
- Samsudin, A., Lai, H., Isa, M. (2014). Biopolymer materials based carboxymethyl cellulose as a proton conducting biopolymer electrolyte for application in rechargeable proton battery, *Electrochimica Acta*, 129, 1-13. Recuperado de <http://www.sciencedirect.com/>
- Segura, D., Noguez, R., Espín, G. (2007). Contaminación ambiental y bacterias productoras de plásticos biodegradables. *Biotecnología*, 14, 361-372. Recuperado de <https://www.researchgate.net>
- Seiffert, S., Sprakel, J. (2012). Physical chemistry of supramolecular polymer networks. *Chemical society reviews*, 41, 909-930. Recuperado de <http://www.pubs.rsc.org/>
- Shang, J., Shao, Z., Chen, X. (2008). Chitosan-based electroactive hydrogel. *Polymer*, 49, 5520-5525. Recuperado de <http://www.sciencedirect.com/>

- Shi, Z., Gao, X., Wajid, M., Li, S., Wang, Q., Yang, G. (2016). Electroconductive natural polymer-based hydrogels. *Biomaterials*, 111, 40-54. Recuperado de <http://www.sciencedirect.com/>
- Silva, M. (2013). Hidrogéis poliméricos com nanopartículas de prata para aplicações médicas. (Tesis de Grado inédita). Recuperado de la base de datos del Instituto de Pesquisas Energéticas e nucleares – Asociado a la Universidad de São Paulo – Brasil, <http://www.teses.usp.br/>
- Smestad, B., Barsett, H. (2005). Bioactive Pectic Polysaccharides. *Advances in polymer science*, 186, 69–101. Recuperado de <https://www.link.springer.com/>
- Suo, Z. (2010). Theory of dielectric elastomers. *Ata Mechanica Solida Sinica*. Universidad de Harvard – USA. Recuperado de <http://www.sciencedirect.com/>
- Tejel, C. (2005). Oligómeros metálicos lineales. *Revista de la real academia de ciencias de Zaragoza*, 60, 29-56. Recuperado de <https://www.researchgate.net/>
- Tharanathan, R. (2003). Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends in Food Science and Technology*, 14, 71-78. Recuperado de <http://www.sciencedirect.com/>
- Thibault, J., Ralet, M. “s.f.” Physico-chemical properties of pectins in the walls and after extraction. Citado en Voragen, F., Schols, H., Visser, R. (2003). *Advances in pectin and pectinase Research*, 91-105. Kluwer Academic Publisher. Recuperado de <https://www.link.springer.com>

Torres, F. (1999). Polímeros: Proceso de manufactura y diseño – Parte 1: Termoplásticos. Revista de química, 13, 1. Recuperado de <http://www.revistas.pucp.edu.pe>

Torres, G. (2000). Reología de Polímeros: Parte 1. Nociones básicas y modelos reológicos. Revista de química, 14, 1. Recuperado de <http://www.revistas.pucp.edu.pe>

Valero, M., Ortigón, Y., Uscategui, Y. (2013). Biopolímeros: Avances y perspectivas. Dyna, 80, 181, 171-180. Recuperado de <http://www.scielo.org.co/>

Vroman, I., Tighzert, L. (2009). Biodegradable Polymers. Materials, 2, 307-344. Recuperado de <http://www.mdpi.com/journal/materials>.

Winning H., Viereck, N., Norgaard, L., Larsen, J., Engelsen, S. (2007). Quantification of the degree of blockiness in pectins using <sup>1</sup>H NMR spectroscopy and chemometrics. Food hydrocolloids, 21, 256-266. Recuperado de <http://www.sciencedirect.com/>

Zapata, V., Castro, W., Vargas, R. (2009). Estudios de conductividad y relajación eléctrica en el sistema polimérico PVOH + LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O. Revista colombiana de física, 41, 1, 75-78. Recuperado de <https://www.researchgate.net>

### **7.3. Hemerográficas**

5-Hydroxymethyl-2-furaldehyde. (n.d.). Revisado 06 de noviembre de 2016. Recuperado de <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/h40807?lang=en&region=PE>

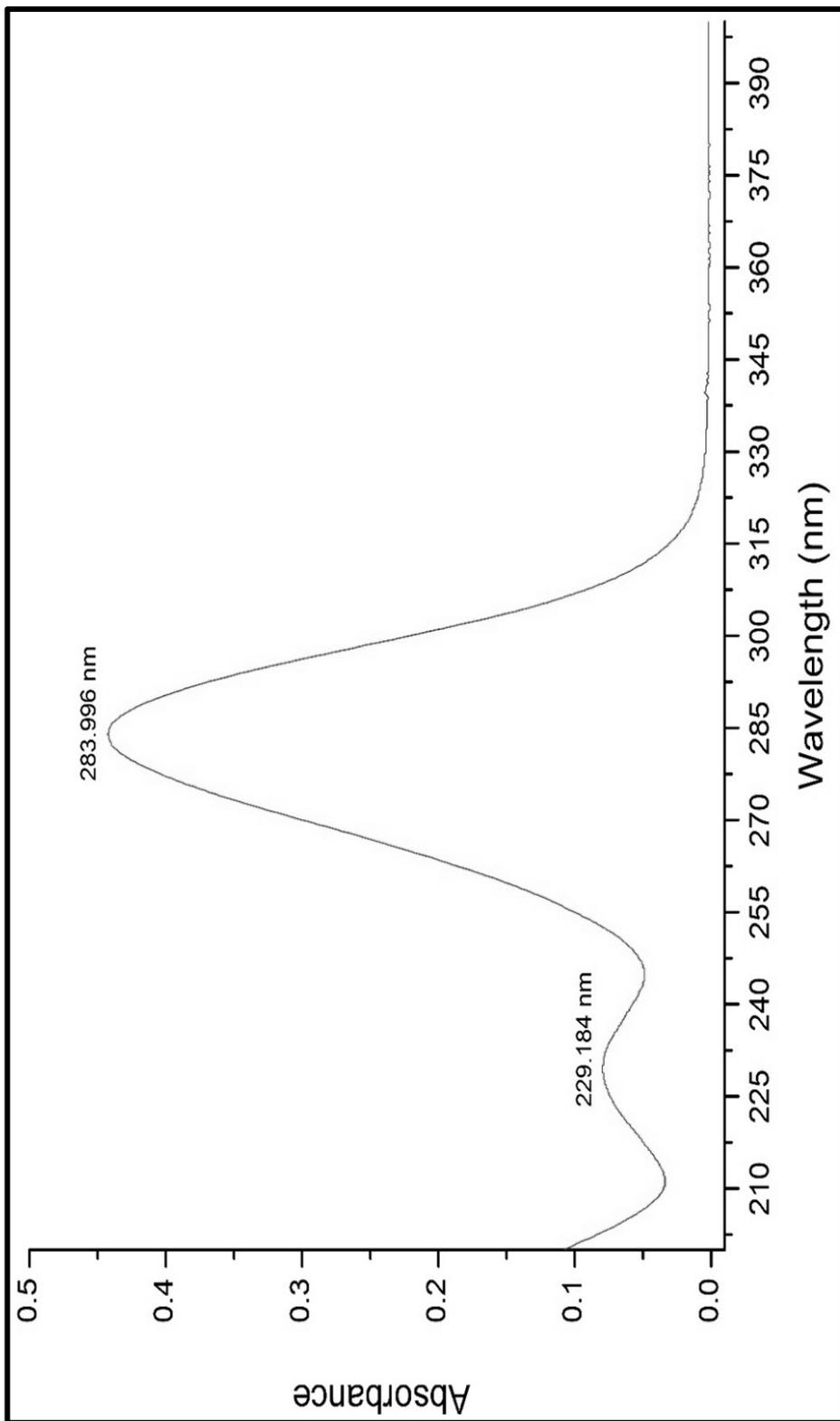
5-Nitro-2-furaldehyde. (n.d.). Revisado 06 de noviembre de 2016. Recuperado de <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/170968?lang=en&region=PE>

Materias primas y aditivos del PVC. (n.d.). Revisado el 24 de junio de 2017. Recuperado de <http://www.eis.uva.es/~macromol/curso07-08/pvc/materiasprimasyaditivos.html>

Plastificantes. (n.d.). Revisado el 03 de febrero de 2017. Recuperado de [http://www.traquisa.com/index.php?option=com\\_content&view=category&layout=blog&id=9&Itemid=16&lang=es](http://www.traquisa.com/index.php?option=com_content&view=category&layout=blog&id=9&Itemid=16&lang=es)

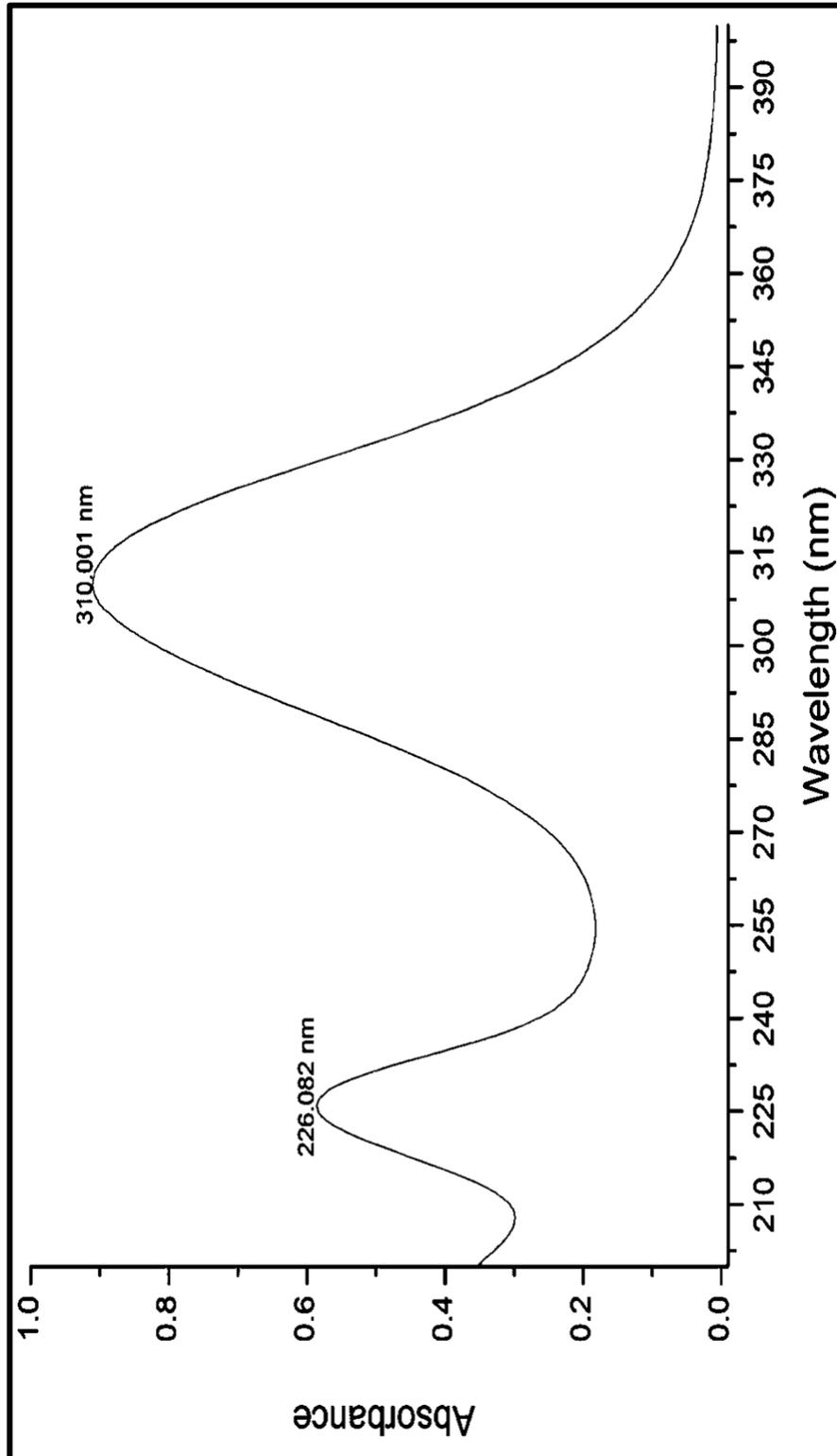
Polisacáridos. (n.d.) Revisado el 10 de setiembre de 2017. Recuperado de <http://portalacademico.cch.unam.mx/alumno/quimica2/unidad2/carbohidratos/polisacaridos>

ANEXO 1  
ESPECTRO UV-VIS DEL 5-HIDROXIMETIL-2-FURALDEHIDO



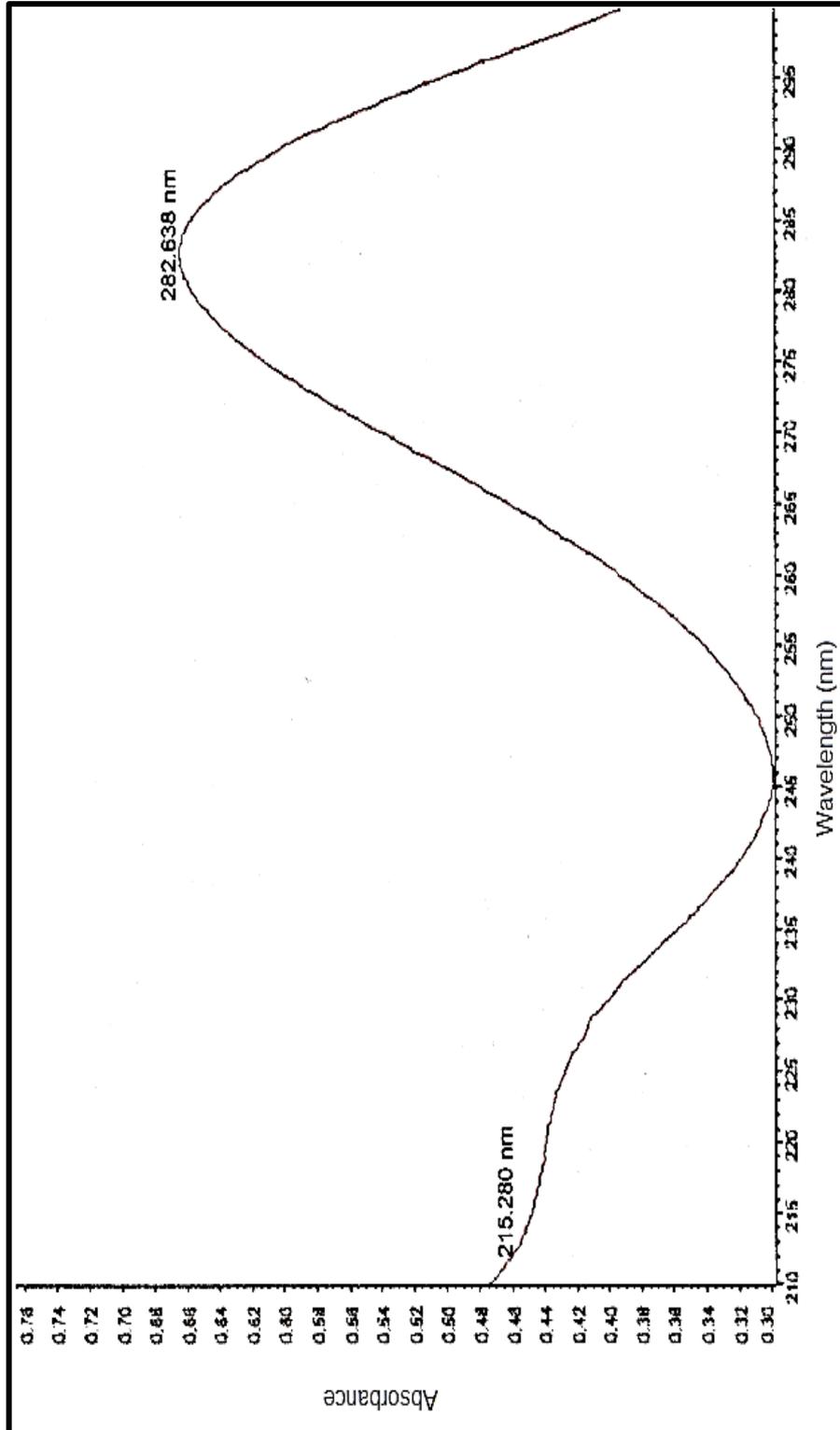
**Fuente:** Polímero caracterizado usando un espectrofotómetro UV-1800 marca Shimadzu.

ANEXO 2  
ESPECTRO UV-VIS DEL 5-NITRO-2-FURALDEHIDO



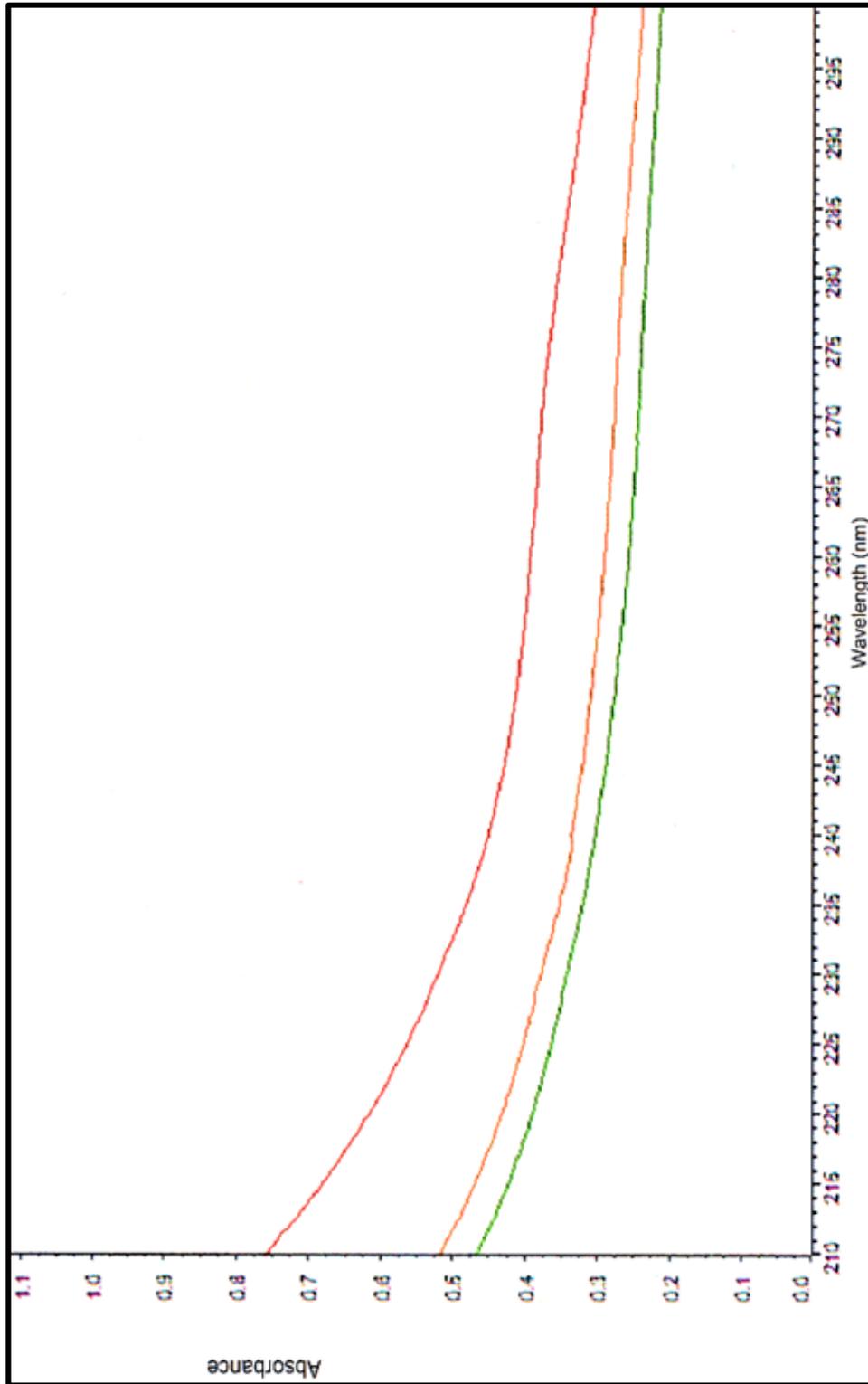
Fuente: Polímero caracterizado usando un espectrofotómetro UV-1800 marca Shimadzu.

ANEXO 3  
ESPECTRO UV-VIS DEL POLÍMERO 3



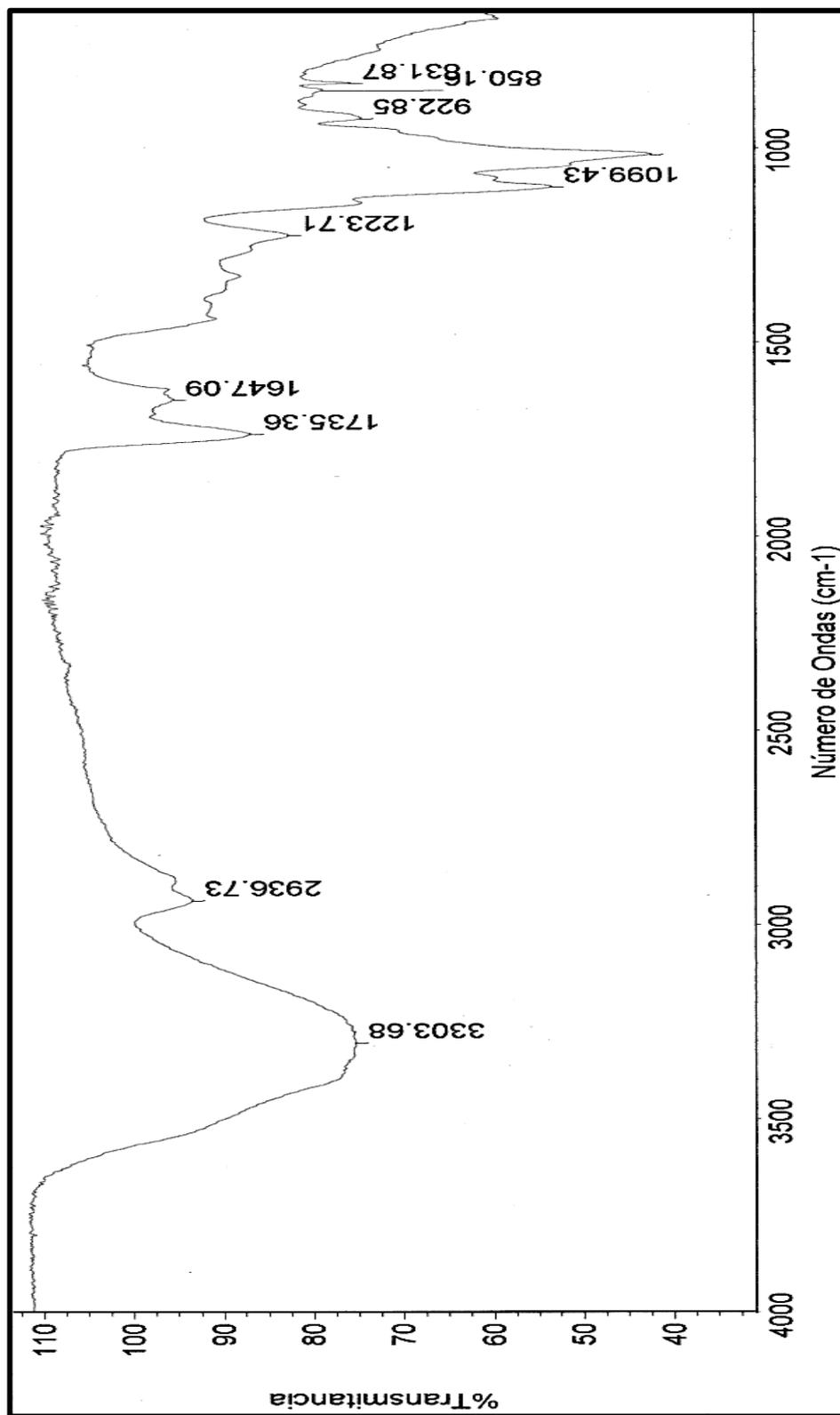
Fuente: Polímero caracterizado usando un espectrofotómetro Evolution 201 marca Thermo Scientific.

**ANEXO 4**  
**ESPECTRO UV-VIS DEL POLÍMERO 4 (VERDE), POLÍMERO 5**  
**(NARANJA) Y EL POLÍMERO 6 (ROJO)**



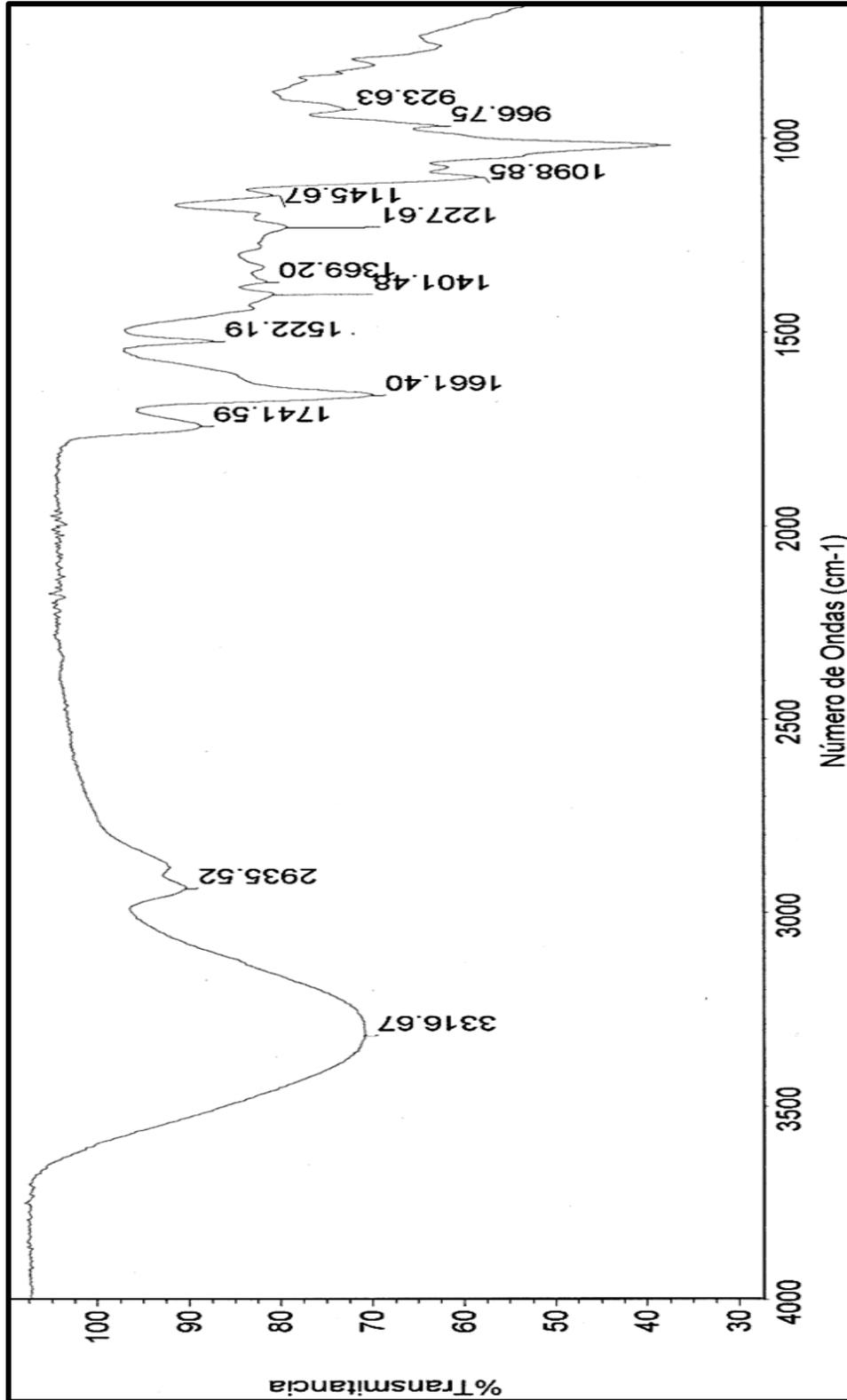
**Fuente:** Polímero caracterizado usando un espectrofotómetro Evolution 201 marca Thermo Scientific.

ANEXO 5  
ESPECTRO FT-IR DEL POLÍMERO BASE (PECTINA-GLICEROL)



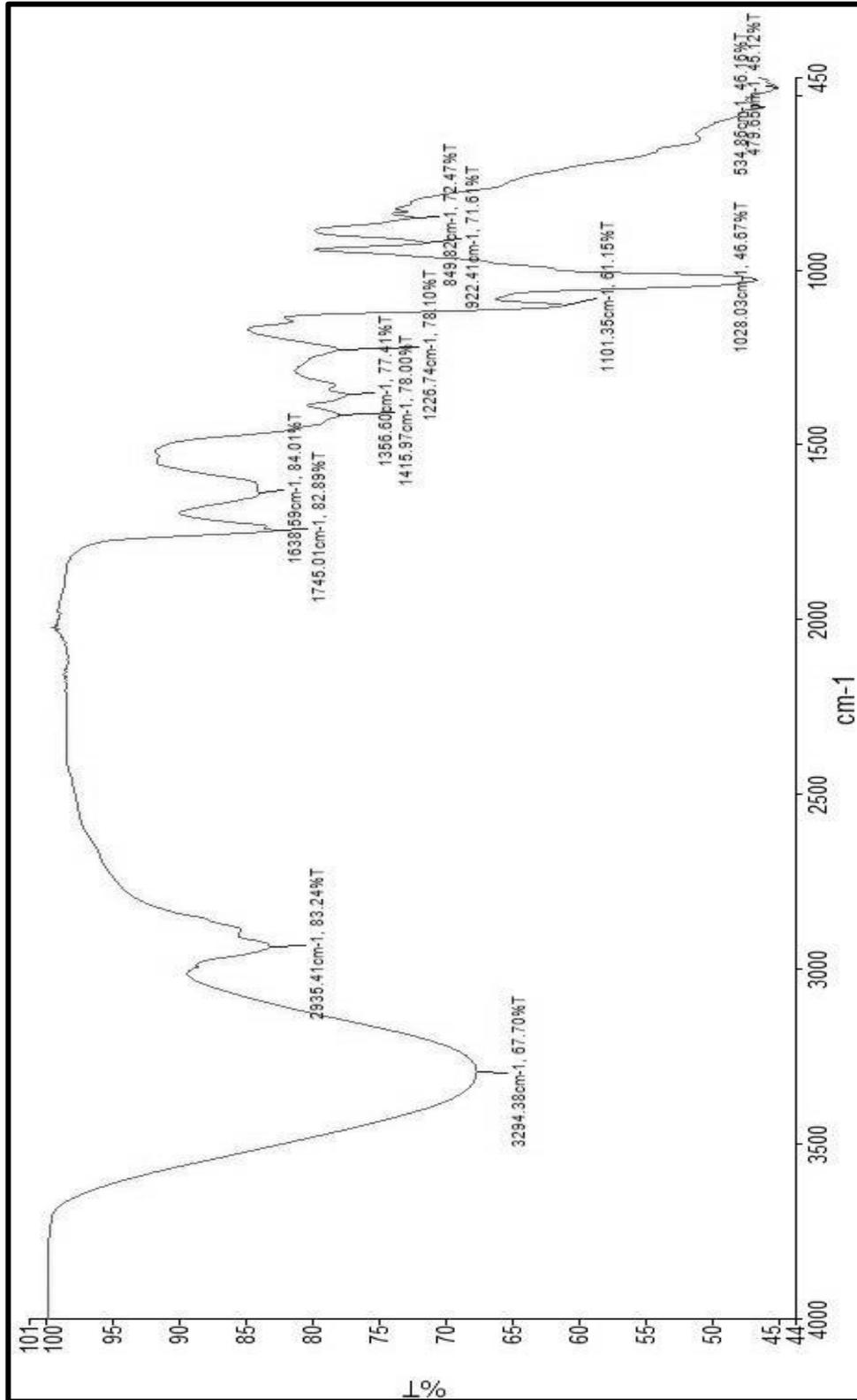
Fuente: Polímero caracterizado usando un espectrofotómetro Nicolet iS10 marca Thermo Scientific

ANEXO 6  
ESPECTRO FT-IR DEL POLÍMERO 3



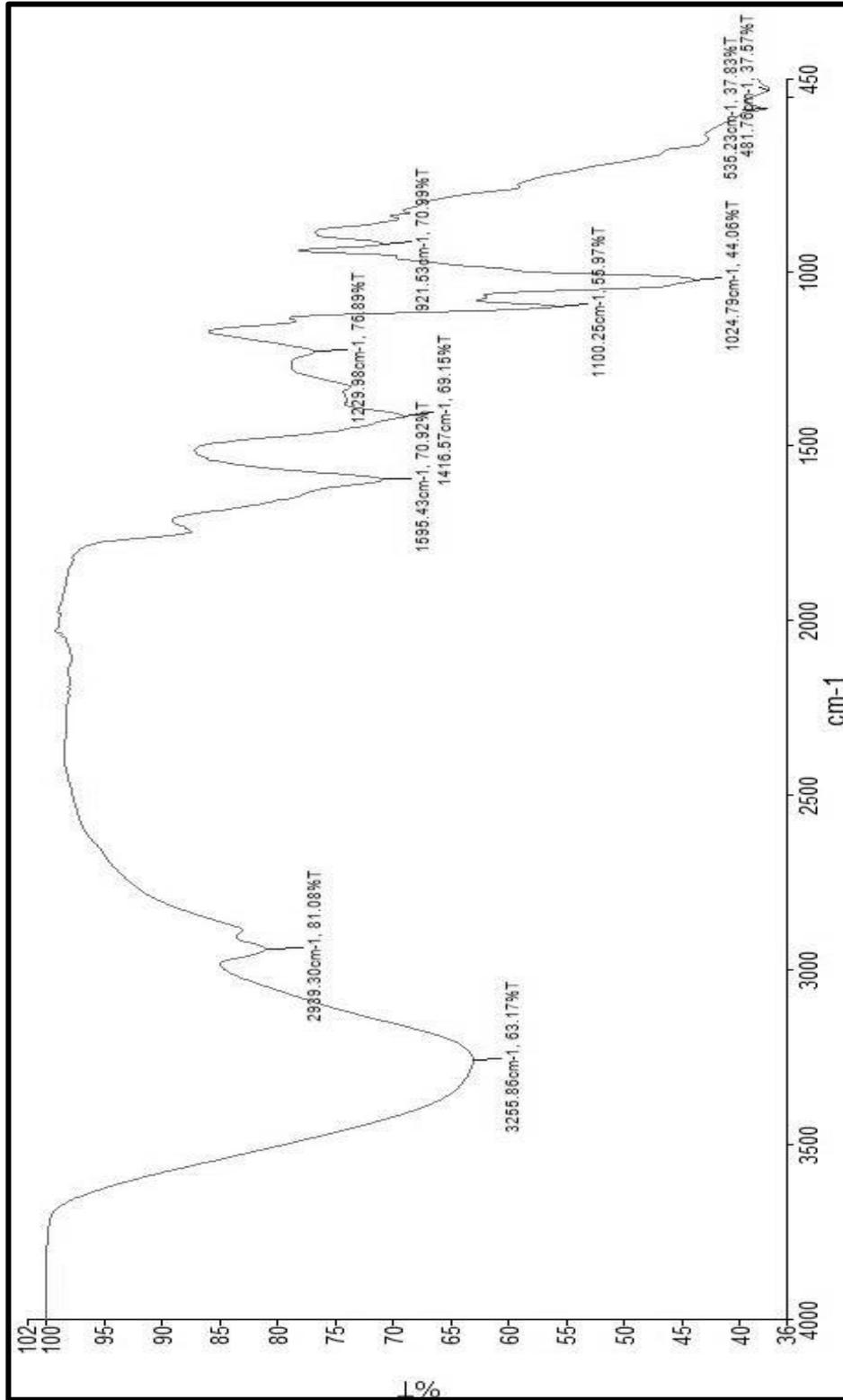
Fuente: Polímero caracterizado usando un espectrofotómetro Nicolet iS10 marca Thermo Scientific

ANEXO 7  
ESPECTRO FT-IR DEL POLÍMERO 4



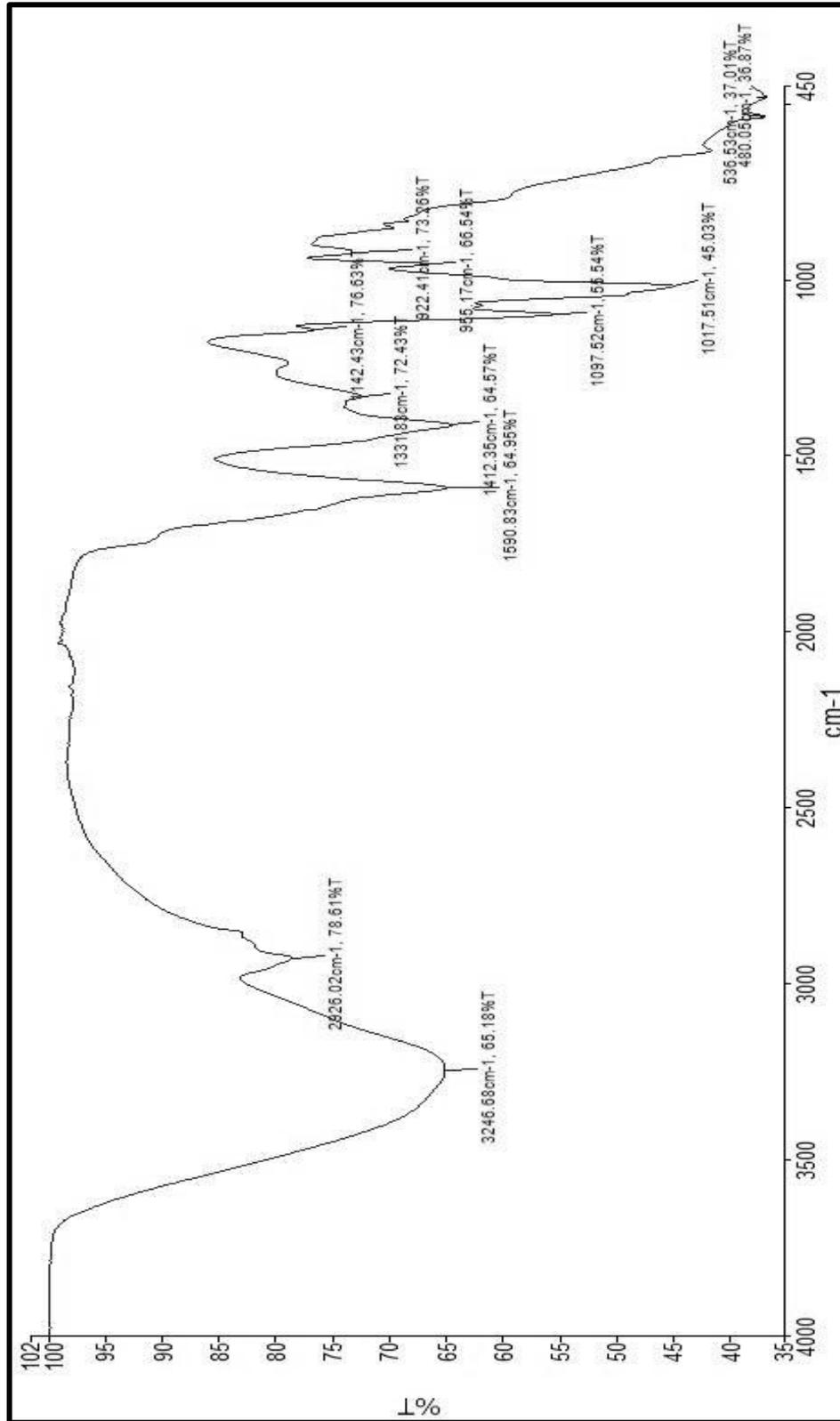
Fuente: Polímero caracterizado usando un espectrofotómetro Spectrum Two marca PerkinElmer

ANEXO 8  
ESPECTRO FT-IR DEL POLÍMERO 5



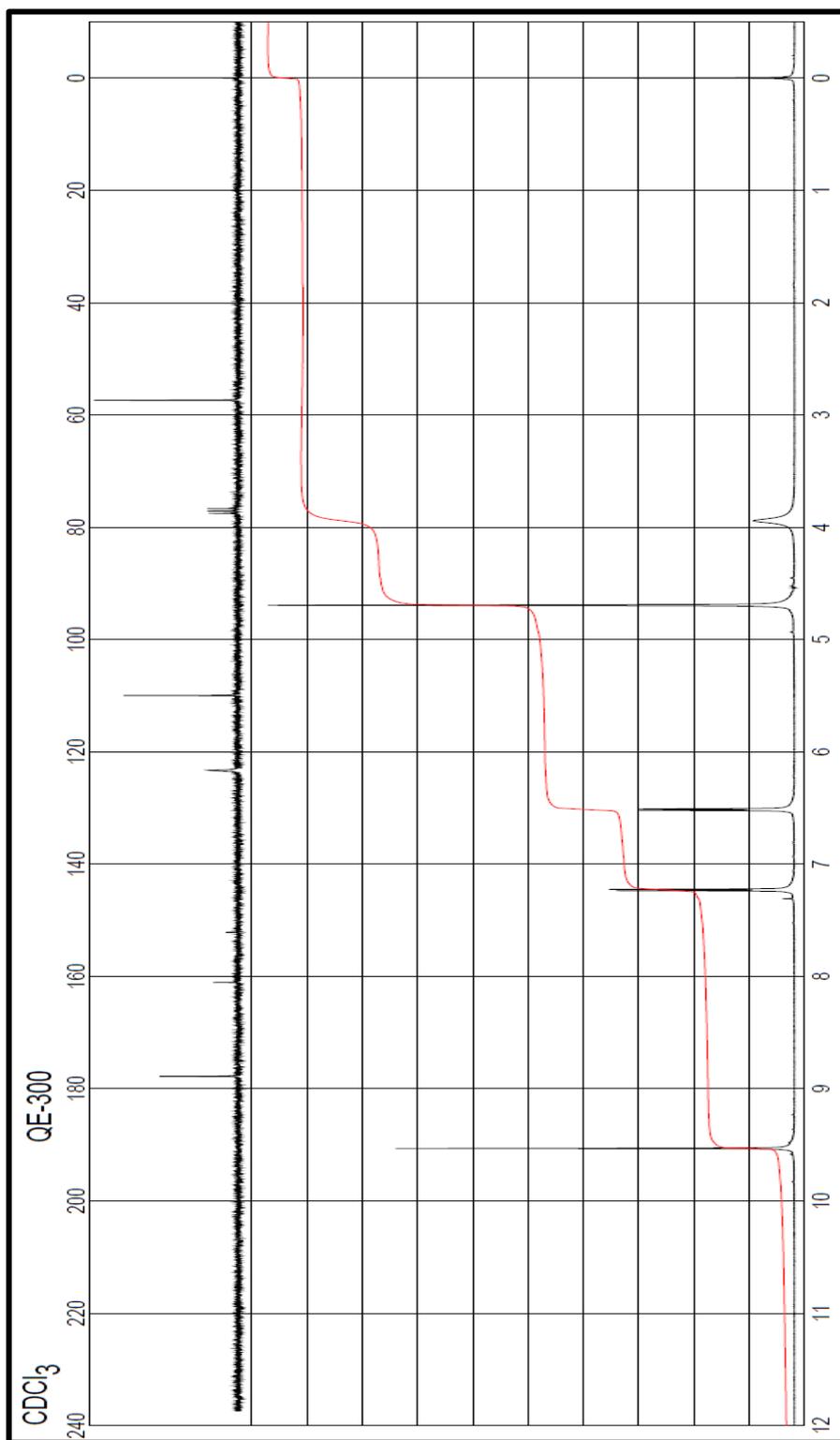
Fuente: Polímero caracterizado usando un espectrofotómetro Spectrum Two marca PerkinElmer

ANEXO 9  
ESPECTRO FT-IR DEL POLÍMERO 6



Fuente: Polímero caracterizado usando un espectrofotómetro Spectrum Two marca PerkinElmer

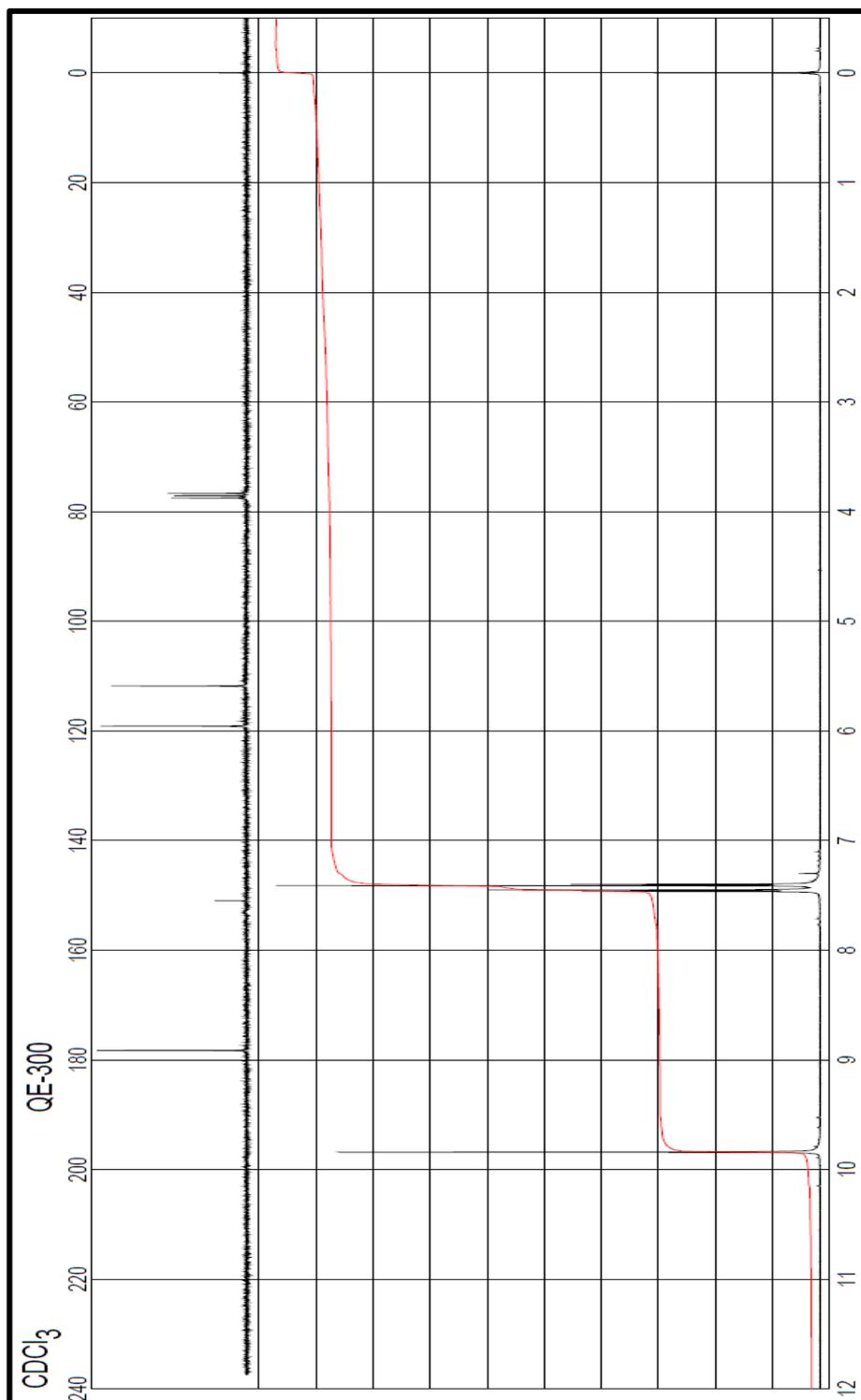
ANEXO 10  
ESPECTROS RMN-<sup>13</sup>C (SUPERIOR) Y RMN-<sup>1</sup>H (INFERIOR) DEL 5-  
HIDROXIMETIL-2-FURALDEHIDO



Fuente: Base de datos de Sigma Aldrich.

<http://www.sigmaaldrich.com/spectra/fnmr/FNMR010649.PDF>

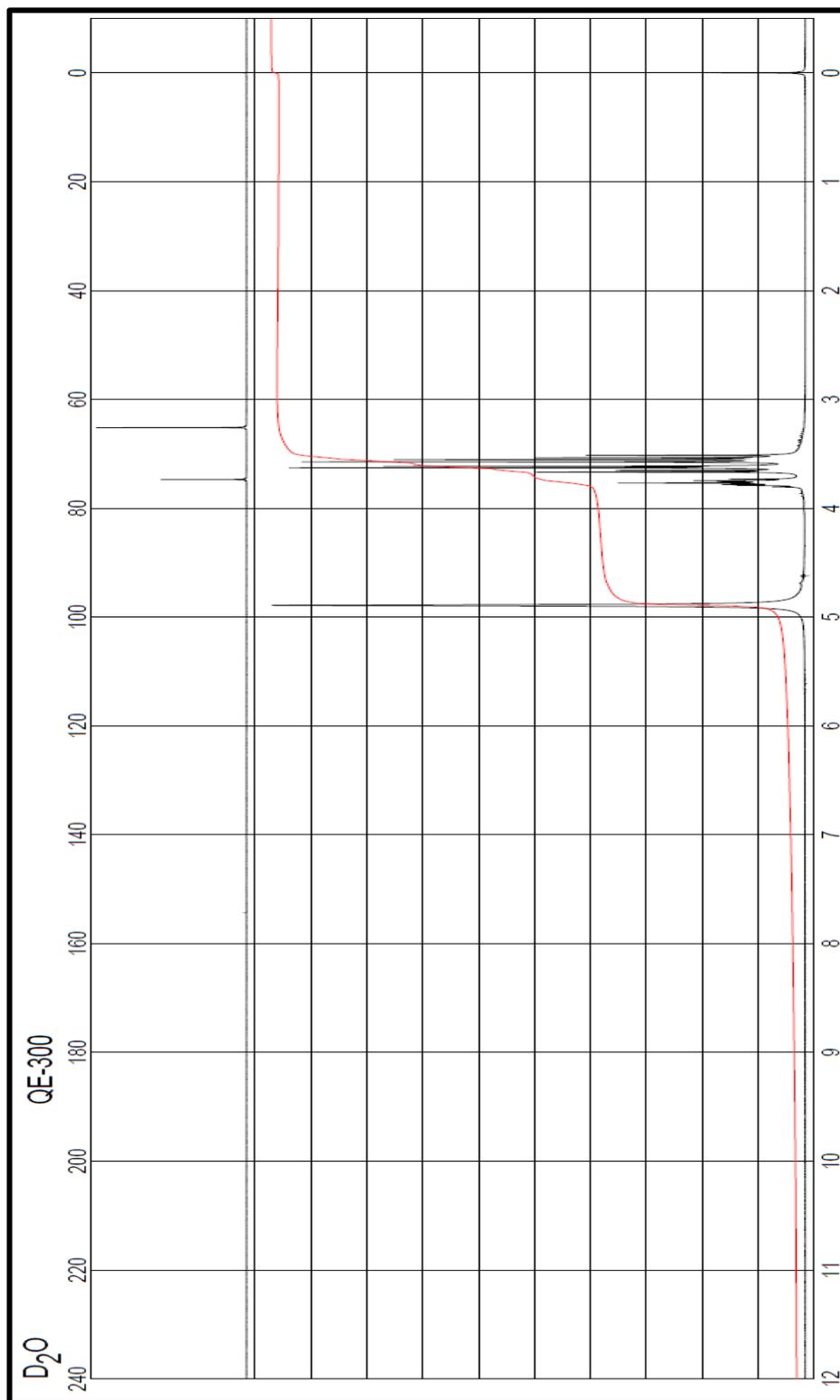
ANEXO 11  
ESPECTROS RMN-<sup>13</sup>C (SUPERIOR) Y RMN-<sup>1</sup>H (INFERIOR) DEL 5-NITRO-  
2-FURALDEHIDO



Fuente: Base de datos de Sigma Aldrich.

<http://www.sigmaaldrich.com/spectra/fnmr/FNMR002056.PDF>

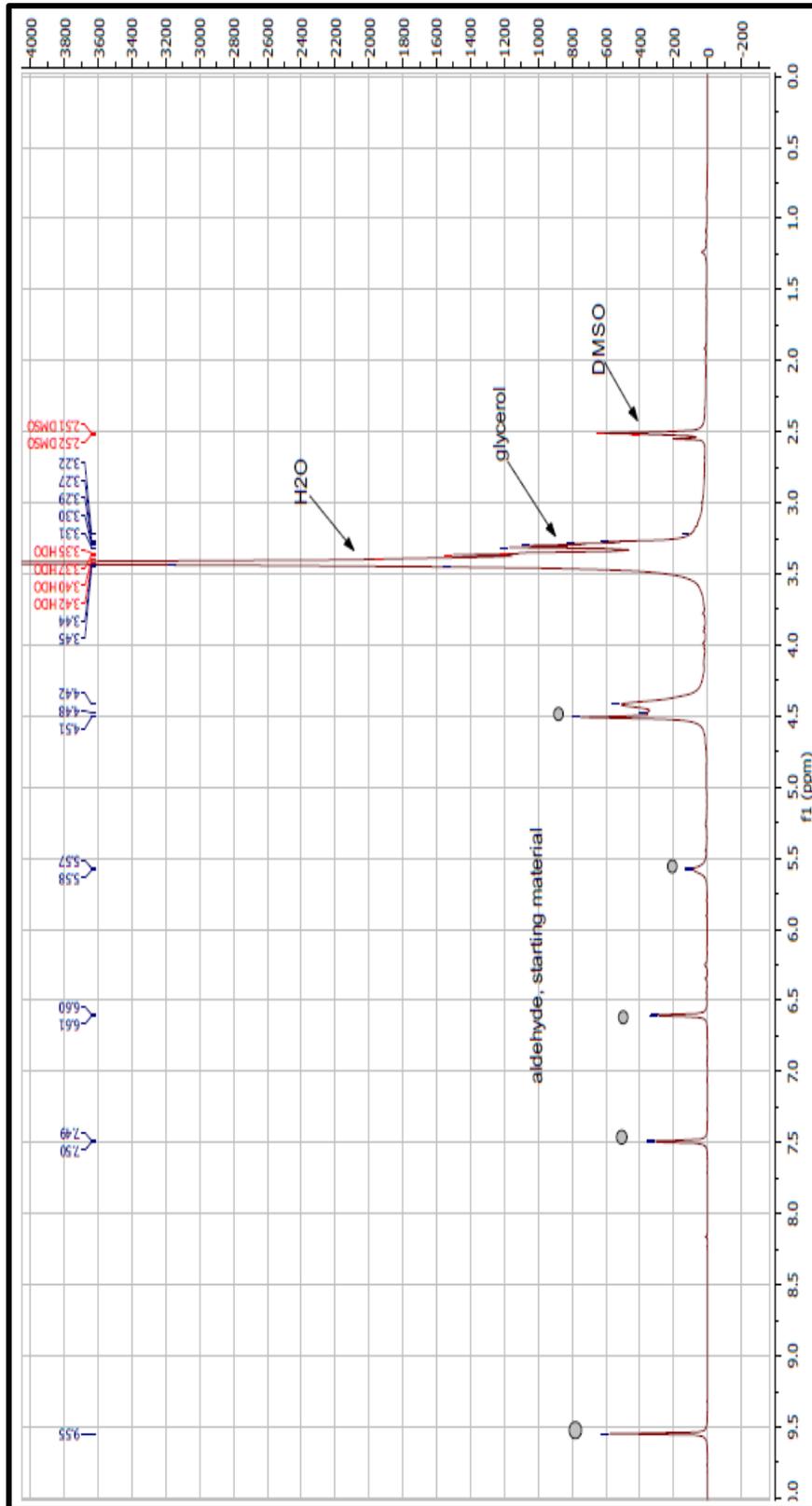
ANEXO 12  
ESPECTROS RMN-<sup>13</sup>C (SUPERIOR) Y RMN-<sup>1</sup>H (INFERIOR) DEL  
GLICEROL



Fuente: Base de datos de Sigma Aldrich.  
<http://www.sigmaaldrich.com/spectra/fnmr/FNMR000983.PDF>

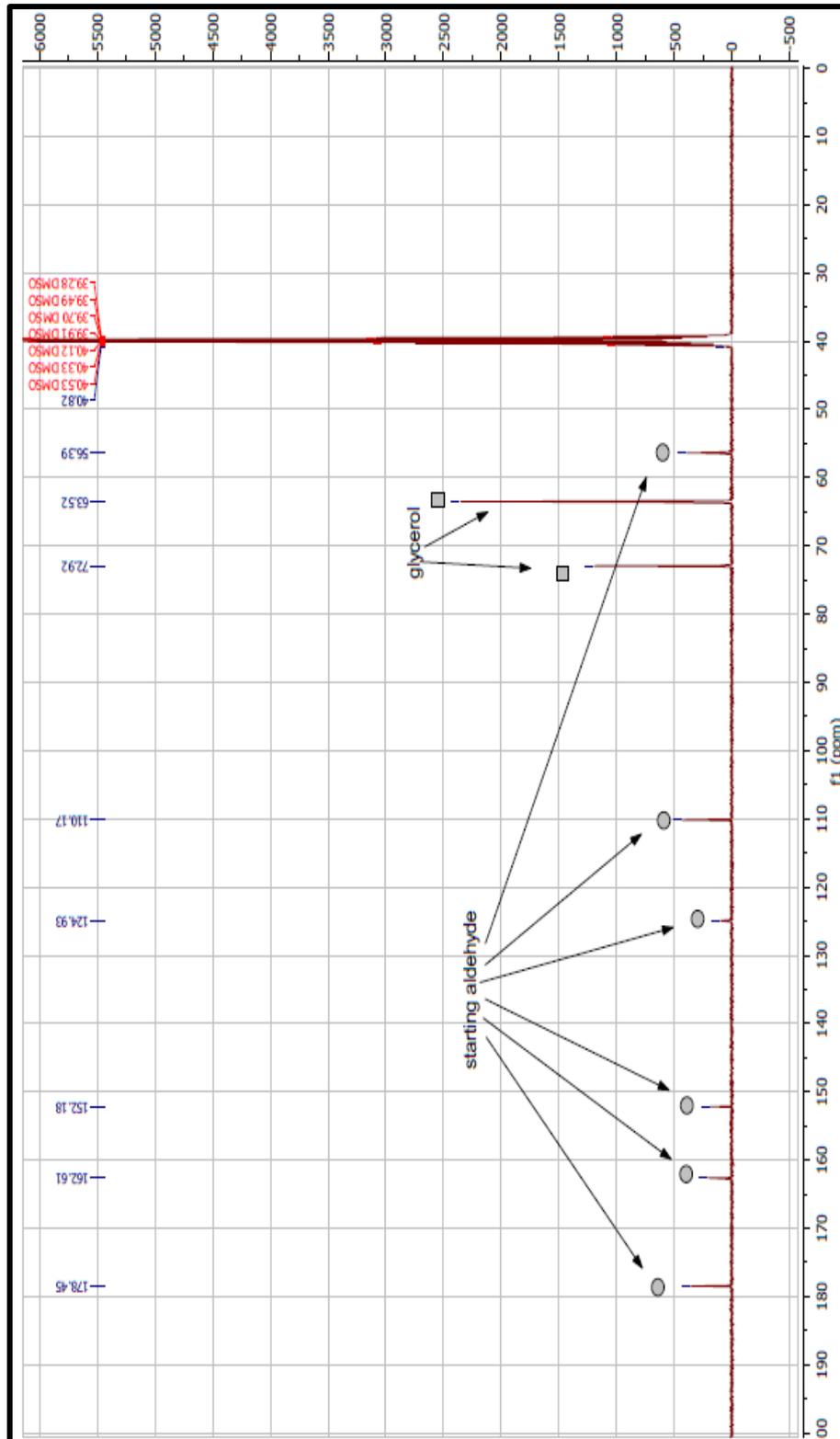
# ANEXO 13

## ESPECTRO RMN-<sup>1</sup>H DEL POLÍMERO 3



Fuente: Polímero caracterizado usando un espectrómetro Bruker Avance DRX 300.

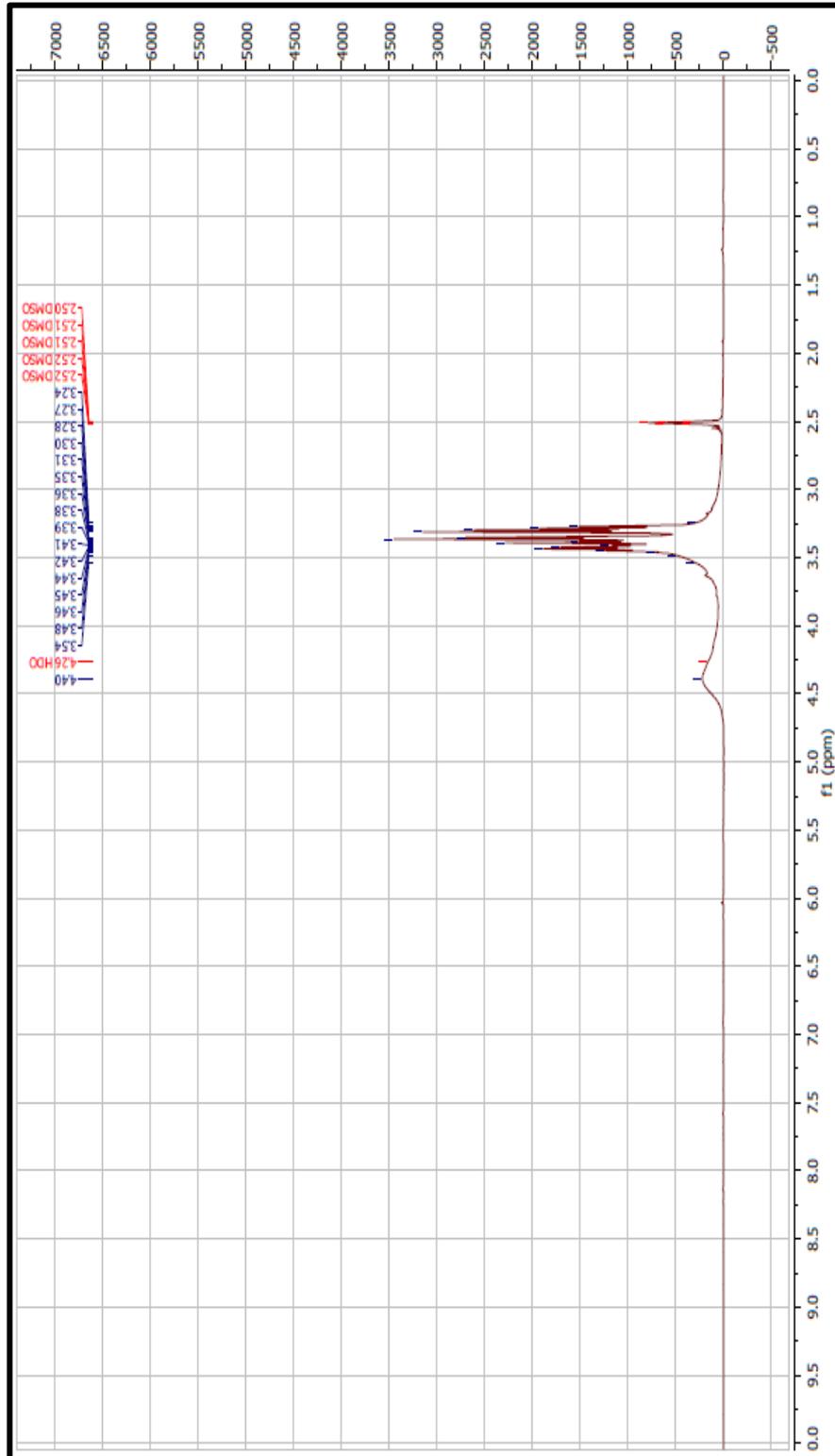
# ANEXO 14 ESPECTRO RMN-<sup>13</sup>C DEL POLÍMERO 3



Fuente: Polímero caracterizado usando un espectrómetro Bruker Avance DRX 300.

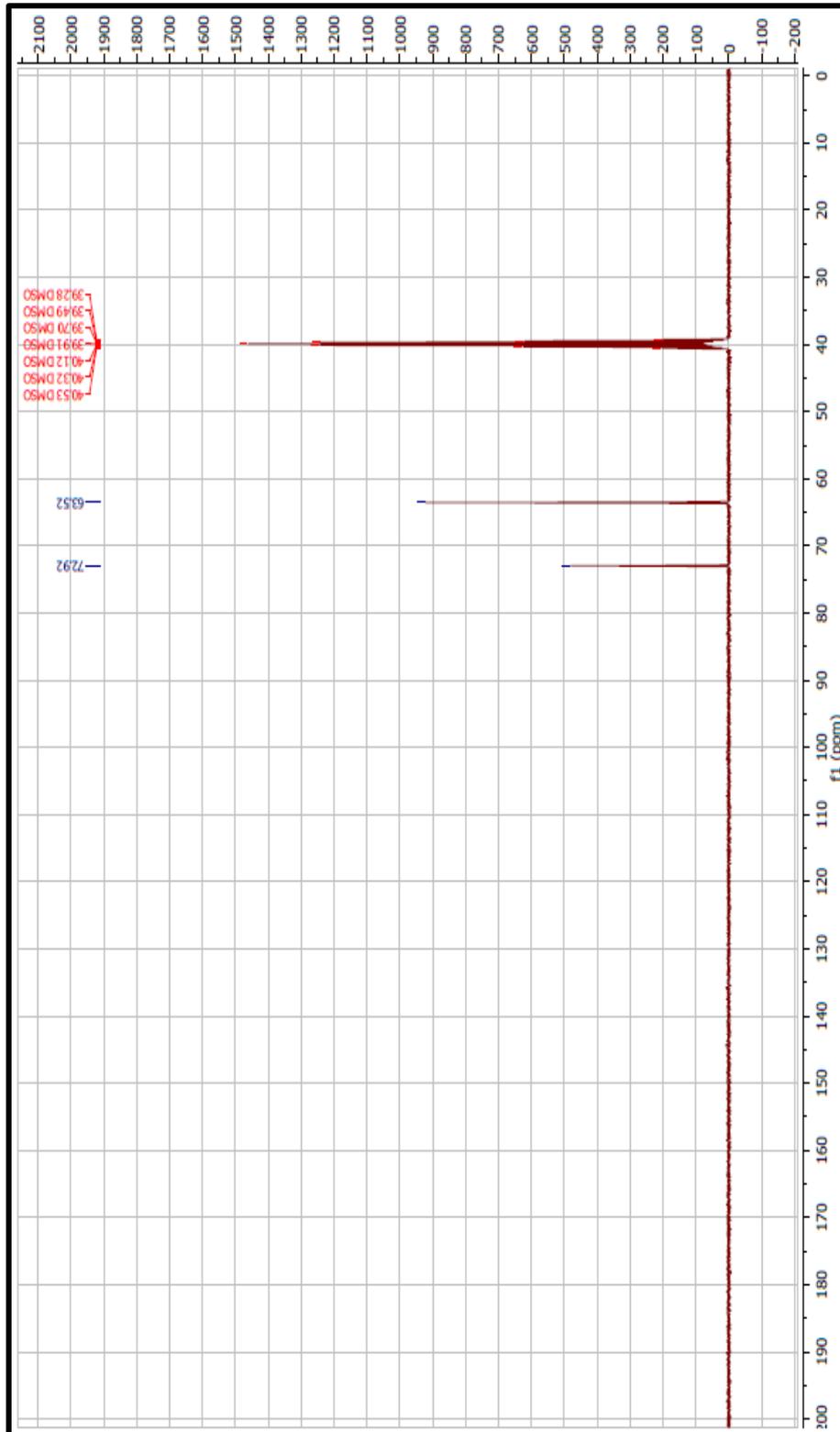
# ANEXO 15

## ESPECTRO RMN-<sup>1</sup>H DEL POLÍMERO 4



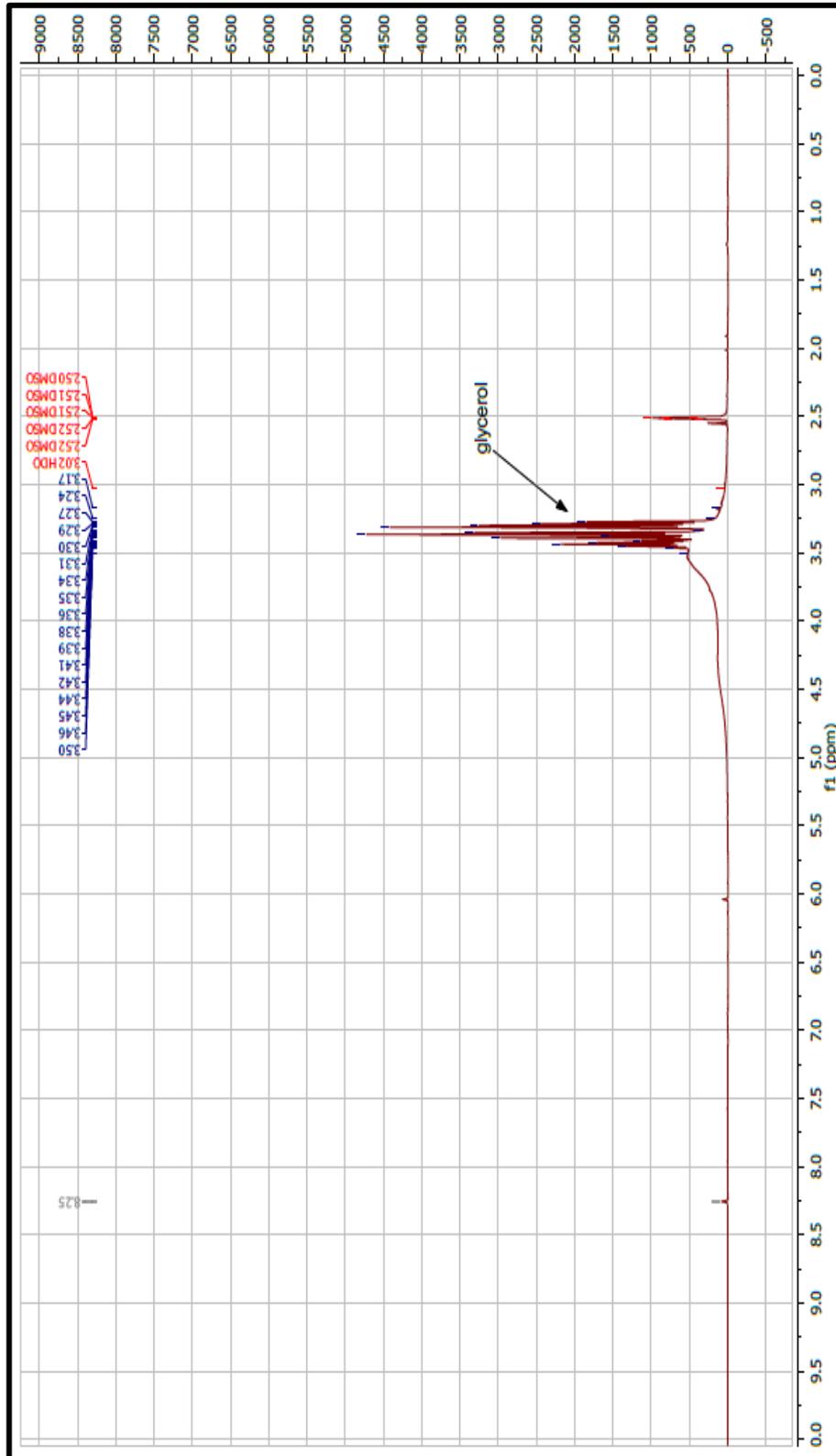
Fuente: Polímero caracterizado usando un espectrómetro Bruker Avance DRX 300.

ANEXO 16  
ESPECTRO RMN-<sup>13</sup>C DEL POLÍMERO 4



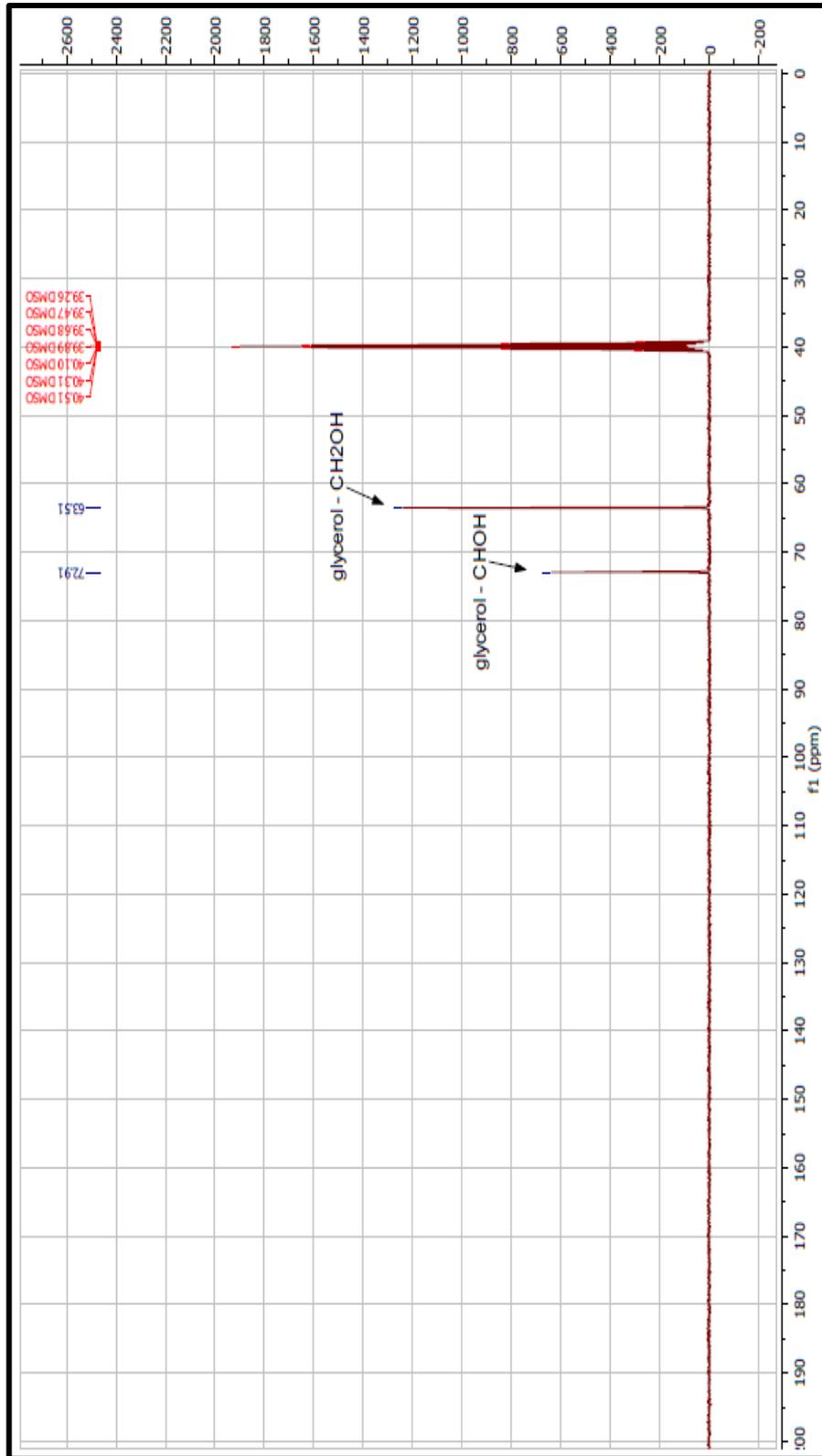
Fuente: Polímero caracterizado usando un espectrómetro Bruker Avance DRX 300.

ANEXO 17  
ESPECTRO RMN-<sup>1</sup>H DEL POLÍMERO 5



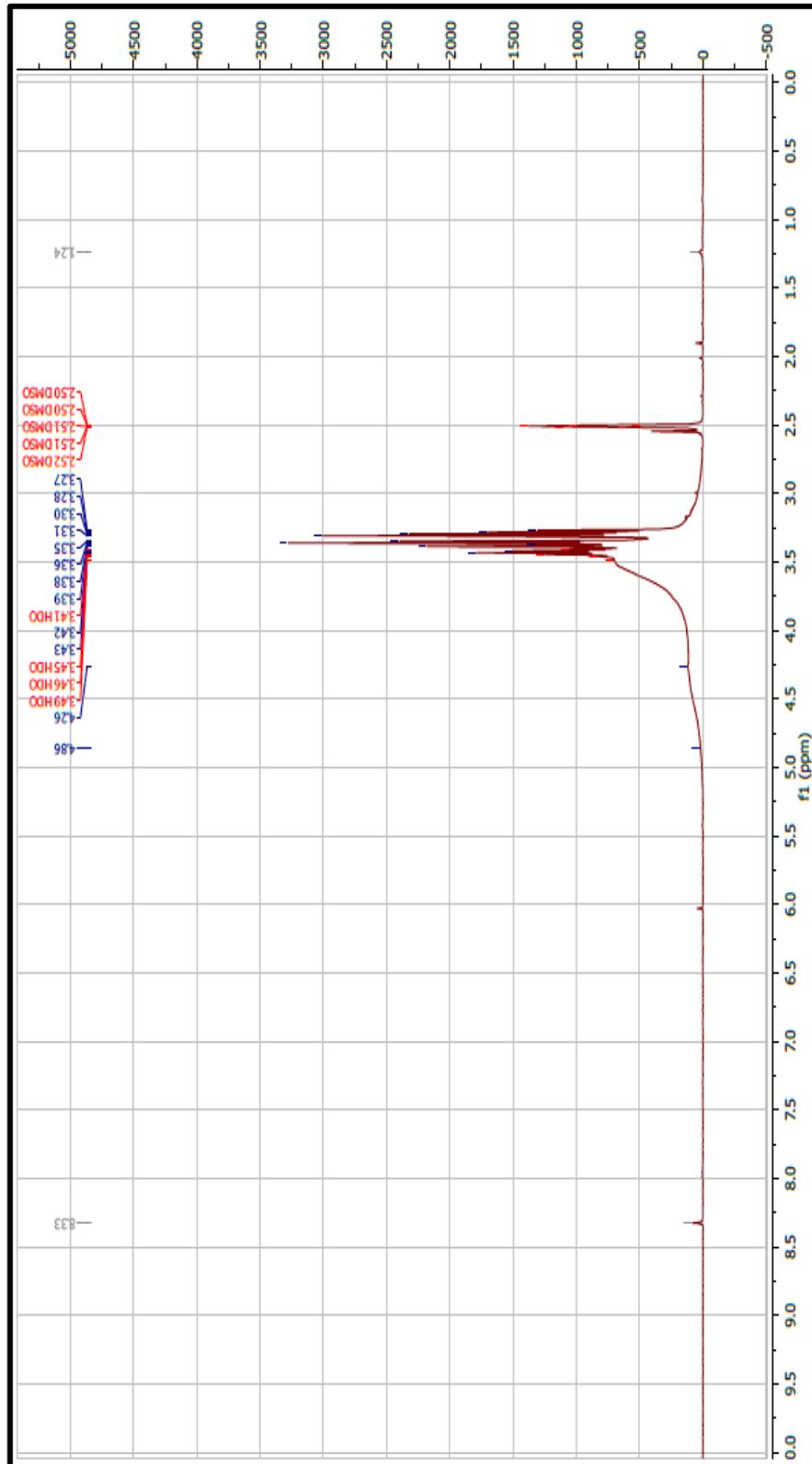
Fuente: Polímero caracterizado usando un espectrómetro Bruker Avance DRX 300.

ANEXO 18  
ESPECTRO RMN-<sup>13</sup>C DEL POLÍMERO 5



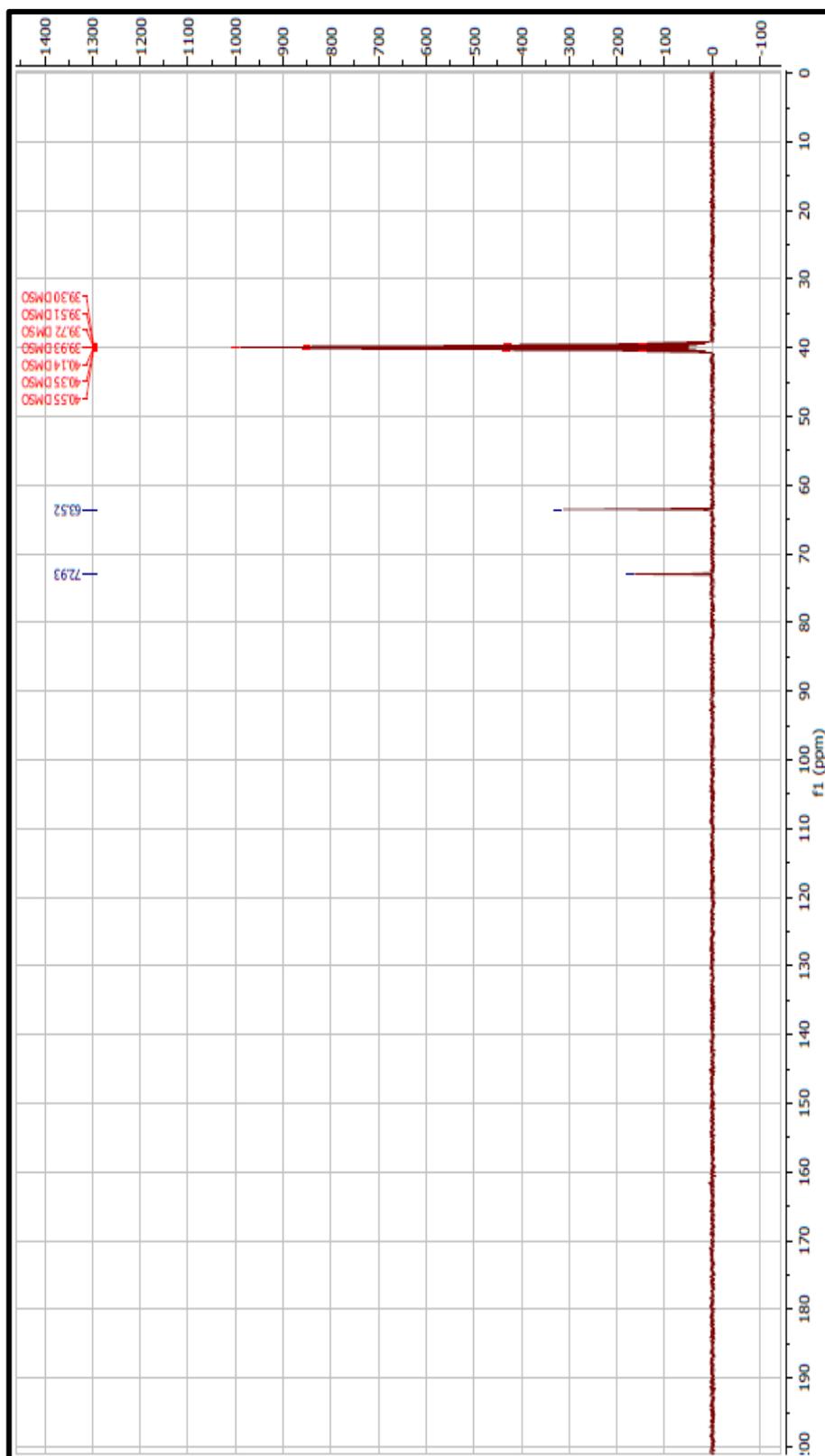
Fuente: Polímero caracterizado usando un espectrómetro Bruker Avance DRX 300.

ANEXO 19  
ESPECTRO RMN-<sup>1</sup>H DEL POLÍMERO 6



Fuente: Polímero caracterizado usando un espectrómetro Bruker Avance DRX 300.

ANEXO 20  
ESPECTRO RMN-<sup>13</sup>C DEL POLÍMERO 6



Fuente: Polímero caracterizado usando un espectrómetro Bruker Avance DRX 300.

## ANEXO 21

### COMPARACIÓN DE MEDIAS EXPERIMENTALES DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS POR ANÁLISIS ELEMENTAL

Los resultados obtenidos del análisis elemental de los biopolímeros, muestran valores que varían en los porcentajes de nitrógeno, carbono e hidrógeno entre los biopolímeros 4, 5 y 6. Para comprobar si dichos resultados son estadísticamente iguales o diferentes, se realiza una comparación de medias experimentales, comparando los biopolímeros 4 y 5; luego los biopolímeros 4 y 6 y finalmente los biopolímeros 5 y 6.

**Tabla 9:** Valores resumidos de promedio ( $\bar{X}$ ) y desviación estándar ( $S$ )

Polímero #	$W_{\text{polímero}}$ (mg) $\bar{X}$	% N		% C		% H	
		$\bar{X}$	$S$	$\bar{X}$	$S$	$\bar{X}$	$S$
3	3,765	0,327	0,038	37,203	1,230	7,047	0,078
4	4,647	0,690	0,060	34,180	0,795	7,523	0,202
5	3,391	2,170	0,044	30,240	0,236	7,900	0,036
6	3,964	3,383	0,051	30,423	0,047	7,340	0,291

**Fuente:** Elaboración propia.

Para realizar los análisis estadísticos se presentan las siguientes hipótesis:

- La hipótesis nula ( $H_0$ ): los porcentajes de N, C e H no difieren significativamente entre los biopolímeros.
- La hipótesis alterna ( $H_a$ ): La  $H_a$ : los porcentajes de N, C e H difieren significativamente entre los biopolímeros.

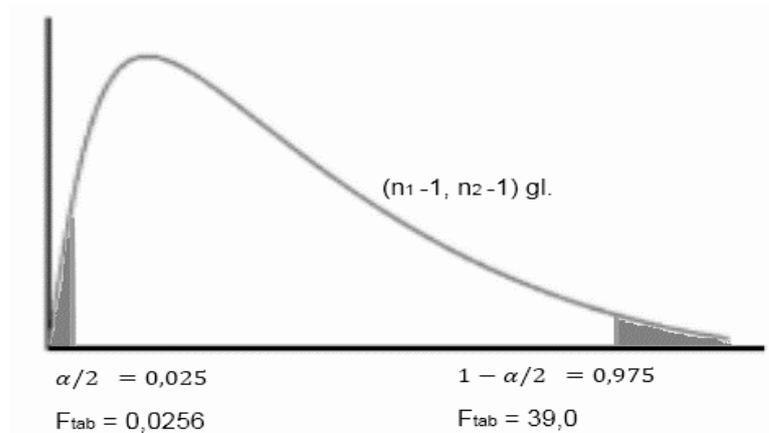
Para evaluar las hipótesis primero se realiza la Prueba F de Fisher para comparar las varianzas, a un 95% de confianza.

## Prueba F

Hipótesis nula:  $\sigma^2_1 = \sigma^2_2$

Hipótesis alterna:  $\sigma^2_1 \neq \sigma^2_2$

$\alpha = 0,05$



Se acepta la Hipótesis nula si:  $0,0256 < F_{calc} < 39,0$

Se rechaza la Hipótesis nula si:  $F_{calc} < 0,0256$  ó  $F_{calc} > 39,0$

donde el  $F_{calc} = \frac{S^2_1 * \sigma^2_2}{S^2_2 * \sigma^2_1}$  donde  $\sigma^2_1 = \sigma^2_2$

por lo tanto:  $F_{calc} = \frac{S^2_1}{S^2_2}$

El análisis estadístico de la Prueba de F, se realiza evaluando el biopolímero 4 (S<sub>1</sub>) con el biopolímero 5 (S<sub>2</sub>), el biopolímero 4 (S<sub>1</sub>) con el biopolímero 6 (S<sub>2</sub>) y el biopolímero 5 (S<sub>1</sub>) con el biopolímero 6 (S<sub>2</sub>).

**Tabla 10:** Prueba F de homogeneidad de varianzas de los biopolímeros 4 y 5

% N	% C	% H
$F_{calc} = \frac{0,060^2}{0,044^2}$	$F_{calc} = \frac{0,795^2}{0,236^2}$	$F_{calc} = \frac{0,202^2}{0,036^2}$
$F_{calc} = 1,8595$	$F_{calc} = 11,3477$	$F_{calc} = 31,4845$

**Fuente:** Elaboración propia.

**Tabla 11:** Prueba F de homogeneidad de varianzas de los biopolímeros 4 y 6

% N	% C	% H
$F_{calc} = \frac{0,060^2}{0,051^2}$	$F_{calc} = \frac{0,795^2}{0,047^2}$	$F_{calc} = \frac{0,202^2}{0,291^2}$
$F_{calc} = 1.3840$	$F_{calc} = 286,1136$	$F_{calc} = 0,4818$

Fuente: Elaboración propia.

**Tabla 12:** Prueba F de homogeneidad de varianzas de los biopolímeros 5 y 6

% N	% C	% H
$F_{calc} = \frac{0,044^2}{0,051^2}$	$F_{calc} = \frac{0,236^2}{0,047^2}$	$F_{calc} = \frac{0,036^2}{0,291^2}$
$F_{calc} = 0,7443$	$F_{calc} = 25,2132$	$F_{calc} = 0.0153$

Fuente: Elaboración propia.

Si el  $F_{calc}$  está dentro del intervalo  $0,0256 < F_{calc} < 39,0$  las varianzas son homogéneas y se realiza la prueba t de Student, si no están dentro de dicho intervalo las varianzas son no homogéneas y se utiliza la prueba t' de Student.

$\sigma^2_1, \sigma^2_2$  son desconocidas y homogéneas

$$t = \frac{(\bar{X}_1 - \bar{X}_2) - (\mu_1 - \mu_2)}{\sqrt{\left(\frac{(n_1-1)S_1^2 + (n_2-1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}\right)\left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right)}}$$

$\sigma^2_1, \sigma^2_2$  son desconocidas y heterogéneas

$$t' = \frac{(\bar{X}_1 - \bar{X}_2) - (\mu_1 - \mu_2)}{\sqrt{\left(\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}\right)}}$$

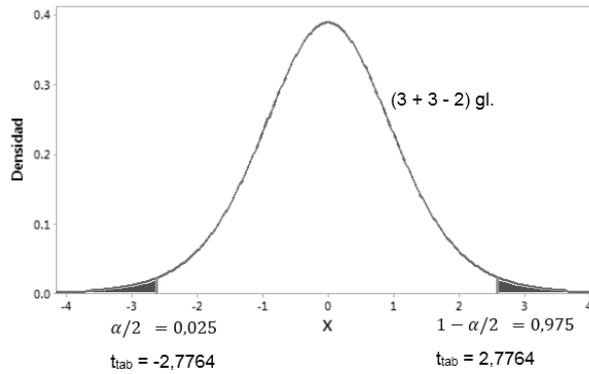
$\sigma^2_1, \sigma^2_2$  son desconocidas y homogéneas

**Prueba t**

Hipótesis nula:  $\mu^2_1 = \mu^2_2$

Hipótesis alterna:  $\mu^2_1 \neq \mu^2_2$

$\alpha = 0,05$



Se acepta la Hipótesis nula si:  $-2,7764 < t_{calc} < 2,7764$

Se rechaza la Hipótesis nula si:  $t_{calc} < -2,7764$  ó  $t_{calc} > 2,7764$

**Tabla 13:** Prueba t para varianzas homogéneas - biopolímeros 4 y 5

% N	% C	% H
$t_{calc} = -34,4528$	$t_{calc} = 8,2291$	$t_{calc} = -3,1824$

Fuente: Elaboración propia.

**Tabla 14:** Prueba t para varianzas homogéneas - biopolímeros 4 y 6

% N	% C	% H
$t_{calc} = -59,2333$	varianzas heterogéneas	$t_{calc} = 0,8948$

Fuente: Elaboración propia.

**Tabla 15:** Prueba t para varianzas homogéneas - biopolímeros 5 y 6

% N	% C	% H
$t_{calc} = -31,1916$	$t_{calc} = -1,3172$	$t_{calc} = 3,3079$

Fuente: Elaboración propia.

$\sigma^2_1, \sigma^2_2$  son desconocidas y heterogéneas

**Prueba t'**

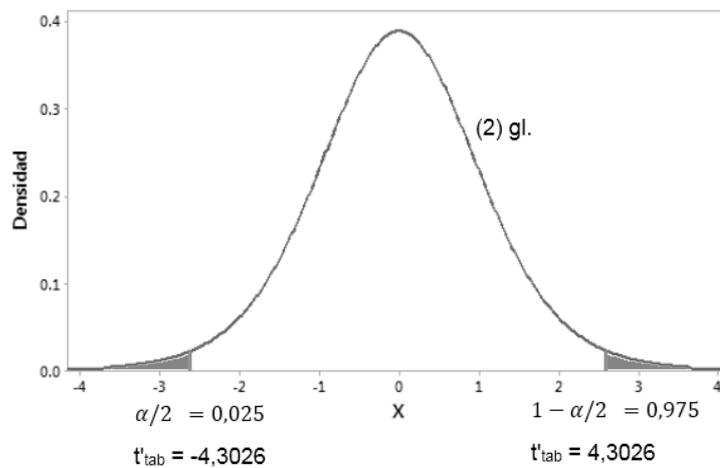
Hipótesis nula:  $\mu^2_1 = \mu^2_2$

Hipótesis alterna:  $\mu^2_1 \neq \mu^2_2$

$\alpha = 0,05$

Los grados de libertad se determinan según la siguiente fórmula:

$$v = \frac{\left(\frac{S^2_1}{n_1} + \frac{S^2_2}{n_2}\right)^2}{\frac{\left(\frac{S^2_1}{n_1}\right)^2}{n_1-1} + \frac{\left(\frac{S^2_2}{n_2}\right)^2}{n_2-1}} = 2,0180$$



Se acepta la Hipótesis nula si:  $-2,7764 < t'_{calc} < 2,7764$

Se rechaza la Hipótesis nula si:  $t'_{calc} < -2,7764$  ó  $t'_{calc} > 2,7764$

El  $t'_{calc}$  de la comparación de medias experimentales de los biopolímeros 4 y 6 en el porcentaje de C se obtiene:

**Tabla 16:** Prueba t' para varianzas heterogéneas - biopolímeros 4 y 6

% N	% C	% H
varianzas homogéneas	$t'_{calc} = 8,1710$	varianzas homogéneas

Fuente: Elaboración propia.

## ANEXO 22

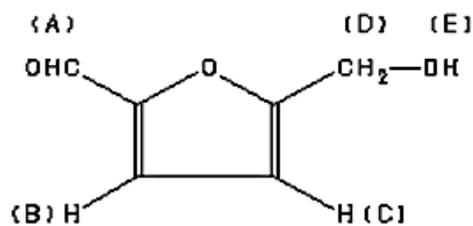
### ESPECTROS RMN-<sup>13</sup>C Y RMN-<sup>1</sup>H DE LOS REACTIVOS

Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN-<sup>13</sup>C y RMN-<sup>1</sup>H) de los reactivos derivados de furfural (5-hidroximetil-2-furaldehído (HMF) y 5-nitro-2-furaldehído (5NF)) y del glicerol, fueron obtenidos de la base de datos de Sigma Aldrich.

Los valores obtenidos se detallan a continuación:

**Tabla 17:** Desplazamiento  $\delta$  (ppm) del espectro RMN-<sup>1</sup>H del 5-hidroximetil-2-furaldehído.

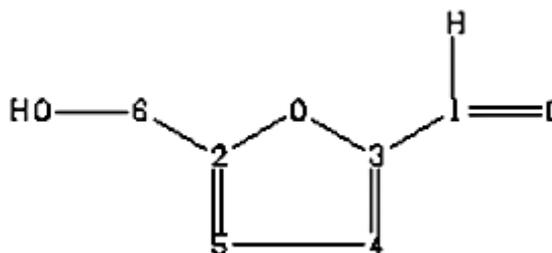
Parámetro	ppm
D(A)	9.5
D(B)	7.2
D(C)	6.5
D(D)	4.6
D(E)	3.9



Fuente: Elaboración propia.

**Tabla 18:** Desplazamiento  $\delta$  (ppm) del espectro RMN-<sup>13</sup>C del 5-hidroximetil-2-furaldehído.

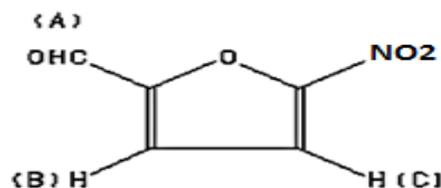
Número	ppm
1	178
2	161
3	152
4	123
5	110
6	57



Fuente: Elaboración propia.

**Tabla 19:** Desplazamiento  $\delta$  (ppm) del espectro RMN-<sup>1</sup>H del 5-nitro-2-furaldehído.

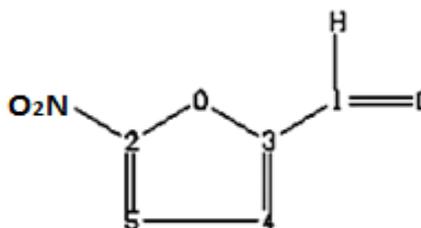
Parámetro	ppm
D(A)	9.85
D(B)	7.45
D(C)	7.40



Fuente: Elaboración propia.

**Tabla 20:** Desplazamiento  $\delta$  (ppm) del espectro RMN- $^{13}\text{C}$  del 5-nitro-2-furaldehído.

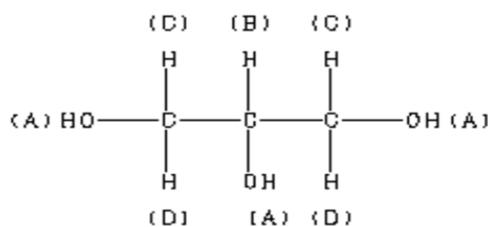
Número	ppm
1	185
2	153
3	151
4	119
5	112



Fuente: Elaboración propia.

**Tabla 21:** Desplazamiento  $\delta$  (ppm) del espectro RMN- $^1\text{H}$  del glicerol.

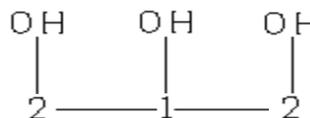
Parámetro	ppm
D(A)	4.48
D(B)	3.44
D(C)	3.38
D(D)	3.31



Fuente: Elaboración propia.

**Tabla 22:** Desplazamiento  $\delta$  (ppm) del espectro RMN- $^{13}\text{C}$  del glicerol.

Número	ppm
1	72
2	63



Fuente: Elaboración propia.

**ANEXO 23**  
**COMPARACIÓN DE VALORES OBTENIDOS POR FTIR DE LOS**  
**BIOPOLÍMEROS**

Para evaluar si existe o no indicios de una reacción de esterificación en los biopolímeros obtenidos, se evalúan los datos obtenidos de los espectros FTIR en los rangos de los grupos funcionales (-COOCH<sub>3</sub>/-COOH) de la pectina.

**Tabla 23:** Comparación de los valores obtenidos de los espectros FTIR.

Grupo funcional	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Biopolímero				
		N° 0	N° 3	N° 4	N° 5	N° 6
-OH	3100-3500	3303.68	3316.67	3294.38	3255.86	3246.68
-CH	2850-2950	2936.73	2935.52	2935.41	2939.30	2926.02
-COOCH <sub>3</sub>	1735-1750	1735.36	1741.59	1745.01	-	-
-COOH	1700-1725	-	-	-	-	-
-COO <sup>-</sup>	1620-1680	1647.09	1661.40	1638.59	-	-
Sales de Amina	1575-1600	-	-	-	1595.43	1590.83
-CH <sub>3</sub>	1375-1470	-	1401.48	1415.97	1416.57	1412.35

**Fuente:** Elaboración propia.