



BUAP

Ingeniería en Materiales

BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

Facultad de Ingeniería Química

Colegio de Ingeniería en Materiales

ANÁLISIS ESTRUCTURAL, MORFOLÓGICO Y ELEMENTAL DEL FRUTO DE HIGUERILLA (*Ricinus Communis*)

TESINA PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIATURA EN INGENIERÍA EN MATERIALES

PRESENTA:

JOSÉ ALEJANDRO HERNÁNDEZ GONZÁLEZ

ASESOR:

DR. MANUEL SÁNCHEZ CANTÚ

Febrero 2024



Autorización de Impresión de Tesina

Ingeniería Química	()	
Ingeniería Ambiental	()	Matrícula: 201743764
Ingeniería en Alimentos	()	
Ingeniería en Materiales	(X)	

Al C. Sustentante José Alejandro Hernández González

De acuerdo a la presentación y revisión de la tesina:

Análisis estructural, morfológico y elemental del fruto de Higuierilla (*Ricinus communis*)

se aprueba la impresión y empastado de la misma.


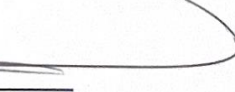
Jurado de examen profesional:

Presidente: Dr. José Humberto Camacho García

Firma



Secretario: M. I. Carolina Osnaya Gamboa

Vocal: Dr. Manuel Sánchez Cantú

Fecha de examen: 15 de febrero de 2024

H. Puebla de Zaragoza a 17 de enero de 2024.

Agradecimientos

Agradezco a dios, por permitirme vivir hasta el día de hoy, por brindarme la fuerza necesaria para concluir proyectos y seguir adelante, porque gracias a él me he convertido en una buena persona y próximamente si así lo desea, un excelente profesionista.

A mi padre el Dr. Saldaña, por haberme brindado todas las herramientas a lo largo de mi vida académica, por ser un gran padre y apoyarme. Le agradezco todo el sacrificio que hizo por su familia, por tantos años, le agradezco por todo y espero que el día en que pueda leer esto se sienta orgulloso de tener un hijo que lo ama y aprecia en todos los sentidos, tal vez no fui un excelente hijo, pero quiero que sepas que siempre hice lo que mejor estaba en mis manos.

A mi madre Alejandra, aquella mujer que se preocupó siempre por su hijo, sé que siempre viste por mi bienestar y eso lo agradezco, vivimos muchas cosas juntos y nos faltan muchas más, gracias por todas las enseñanzas que me brindaste y todas las pláticas que llegamos a tener juntos.

A mi hermano el Mtr. J. Andrés H., por su guía durante estos últimos años, por sentarse a platicar, por compartirme sus proyectos, deseos y buena vibra, gracias por todas las enseñanzas. Sin duda sé que vamos a ser grandes profesionistas.

A mi hermano Manuel por todas las ocurrencias que me dice, sin duda siempre saca una buena sonrisa, gracias por todas las pláticas y datos interesantes que me dices, gracias por preguntarme tus dudas en la escuela y por siempre apoyarme en todo aun cuando nadie me apoyaba, gracias mi hermanito querido.

A el amor para mi vida (mi novia) Gabriela, gracias por ser una luz en mi vida, por apoyarme en la escritura de esta tesina. Gracias por brindarme todas esas pláticas interesantes, por amarme tal y como soy, por enseñarme a agradecer. Gracias por todo amor, cada momento contigo es, ha sido y será un momento increíble; aún nos hacen falta muchas cosas por vivir y sé que nos esperan cosas grandiosas. Le agradezco a la vida por hacerme coincidir contigo, sigamos escribiendo esta hermosa historia. Gracias por dejarte compartir este momento conmigo. Te amo.

Le agradezco a mi asesor de tesina el Dr. Manuel Sánchez Cantú por todo lo que me enseñó durante mi estancia en la carrera de Ingeniería en Materiales, desde los primeros semestres fue un gran maestro, me hizo dar cuenta de mis virtudes y mis defectos, me escuchó cuando lo necesitaba y lo más importante, me apoyo. Sin duda agradezco a Dios por hacerme coincidir y poner en mi camino una grandiosa persona, un ejemplo a seguir. Le agradezco por compartirme todos sus conocimientos, consejos y experiencias, le agradezco absolutamente todo lo que me brindó.

Le agradezco a mi sinodal el Dr. Humberto Camacho por la importancia que le brindo a la presente tesina, aunque lo que más le agradezco es su amistad a lo largo de la carrera de Ingeniería de Materiales, siempre fue una grandiosa persona conmigo, me brindo conocimiento, amistad, consejos y muchas otras cosas más. Gracias Dr. por ser un increíble maestro en la facultad y por ser una excelente persona.

Le agradezco a mi sinodal la Mtra. Carolina Osnaya por la importancia que le brindo a la presente tesina, le agradezco todas las enseñanzas y consejos. Recuerdo que en la clase de Introducción a los Materiales (hace 4 años) usted dijo “Yo sé quién terminará la carrera de Ingeniería en Materiales y quien no”, nunca supe su perspectiva sobre mí, pero espero haber sido una de las personas en la cual creyó porque ese día usted me brindo las fuerzas para no rendirme y el día de hoy a nada de concluir todo, se lo agradezco.

Le agradezco a mi mejor amigo el Ing. David Villa, todas las experiencias contigo fueron increíbles, sin duda eres el amigo que quiero para toda mi vida, coincidimos en todo y quiero que sigamos siendo así, toda la carrera nos apoyamos y de la misma forma espero que toda la vida nos apoyemos. Gracias por coincidir contigo, eres una increíble persona, te admiro y te quiero. Espero que te sientas orgulloso de mi, porque yo de ti, si lo estoy.

Contenido

Agradecimientos.....	3
Resumen	10
Objetivo general	11
Objetivos Específicos	11
Hipótesis	11
Introducción.....	12
Bibliografía.....	14
1. Antecedentes.....	15
1.1 Higuierilla.....	16
1.2 Aceite de Ricino	20
1.2.1 Extracción del Aceite de Ricino	21
1.2.2 Residuos del proceso de extracción del aceite de ricino	22
1.3 Usos de la Higuierilla (Planta, Torta, Cáscara, Aceite).....	24
1.3.1 Agricultura.....	24
1.3.2 Industria.....	25
1.4.3 Medicina	26
1.4 Materiales lignocelulósicos	26
1.4.1 Caracterización de los materiales lignocelulósicos	28
1.5 Bibliografía.....	29
2. Experimental.....	35
2.1 División de la muestra	36
2.2 Preparación de la muestra.....	38
2.3 Caracterización	39

2.3.1	Análisis elemental.....	39
2.3.2	Difracción de rayos X.....	39
2.3.3	Microscopia Electrónica de Barrido	40
2.4	Bibliografía.....	41
3.	Resultados y discusiones	42
3.1	Análisis Elemental por Espectroscopia de Energía Dispersiva	43
3.1.1	Análisis Elemental de la Camada Externa.....	44
3.1.2	Análisis elemental de la cáscara	45
3.1.3	Análisis elemental del tegumento.....	47
3.2	Análisis por difracción de rayos X	48
3.2.1	Identificación de fases cristalinas	49
3.2.1.2	Cáscara de Higuierilla.....	53
3.2.1.3	Tegumento	55
3.3	Análisis Morfológico por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	62
3.3.1	Camada Externa.....	62
3.3.2	Cáscara.....	63
3.3.3	Tegumento	64
3.4	Perspectiva del fruto de la Higuierilla	66
3.5	Bibliografía.....	68
4.	Conclusiones.....	74

Índice de Figuras

Figura 1.1 Partes de la Higuierilla. a) Altura [9], b) Tallo color verde y recto [10], c) Nervaduras centrales [10] y d) Racimo [11].	17
Figura 1.2 Sección transversal de fruto de Higuierilla y sus partes. Camada externa: contiene a los acúelos. Cáscara: también llamada ajo es la capa interna del fruto. Tegumento: parte exterior de la semilla. Imagen de referencia [12], modificada.	18
Figura 1.3 Fruto de Higuierilla. a) Sin presencia de acúelos, b) Con presencia de acúelos, c) Dehiscencia presente d) Dehiscencia ausente. Imagen de referencia [6], modificada.	18
Figura 1.4 Color principal de semillas de Higuierilla, a) blanco, color secundario (CS) marrón oscuro b) marrón claro, CS marrón oscuro, c) marrón oscuro, CS marrón medio, d) negro y e) gris oscuro, CS marrón oscuro, partes de la semilla: tegumento y carúncula.	19
Figura 1.5 Disposición espacial de celulosa hemicelulosa y lignina en las paredes celulares de biomasa lignocelulósica [56].	27
Figura 2.1 Muestras del fruto de Higuierilla recolectadas en la región de Atlixco, Puebla.	36
Figura 2.2 Separación del fruto de Higuierilla.	37
Figura 2.3 División e identificación de las partes del fruto de Higuierilla.	38
Figura 3.1 Ficha JCPDS #50-2241 correspondiente a la celulosa.	50
Figura 3.2 Patrón de Difracción de rayos X de Lignina, Xilano y Camada Externa de la muestra M1, M2, M3 y M4. Δ KHCO_3 , λ SiO_2 , ε KCl θ $\text{Mg}_{0.129}\text{Ca}_{0.871}\text{CO}_3$, Φ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, η CaCO_3 , Ψ $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$	51
Figura 3.3 Patrón de Difracción de rayos X de Lignina, Xilano y Cáscara de la muestra M1, M2, M3 y M4. Ψ $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$	54
Figura 3.4 Patrón de Difracción de rayos X de Lignina, Xilano y Tegumento de la muestra M1, M2, M3 y M4. κ KHCO_3 , μ SiO_2 , θ $\text{Mg}_{0.129}\text{Ca}_{0.871}\text{CO}_3$, α $\text{Mg}_{0.064}\text{Ca}_{0.936}\text{CO}_3$, σ $\text{Mg}_{0.03}\text{Ca}_{0.97}\text{CO}_3$, Ψ $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, ν $(\text{CaCO}_3)_{\text{vaterita}}$ y Φ $(\text{CaCO}_3)_{\text{calcita}}$	56

Figura 3.5 Patrón de Difracción de Rayos X para el cálculo del Índice de cristalinidad por el método de Deconvolución y Altura máxima de las muestras a) y b) M1C, c) y d) M2C, e) y f) M3C, g) y h) M4C 61

Figura 3.6 Microscopia electrónica de Barrido (SEM) de la camada externa a) M1CE, b) M2CE c) M3CE, d) M4CE..... 63

Figura 3.7 Microscopia Electrónica de Barrido de la Cáscara de Higuierilla a) MC1 b) MC2 c) MC3 y d) MC4 64

Figura 3.8 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) del Tegumento a) M1T, b) M2T, c) M3T y d) M4T 65

Índice de tablas

Tabla 1.1 Composición del aceite de ricino [24,26].	21
Tabla 2.1 Identificación de las muestras del fruto de Higuierilla.	37
Tabla 3.1 Análisis elemental de las diferentes partes del fruto de Higuierilla	46
Tabla 3.2 Índice de cristalinidad y tamaño promedio de cristal de la cáscara de Higuierilla	61

Resumen

En el presente trabajo de investigación se llevó a cabo el análisis estructural, morfológico y elemental de tres secciones del fruto de Higuierilla correspondiente a la Camada Externa (CE), Cáscara y Tegumento. Las muestras son cuatro y se recolectaron en la región de Atlixco, Puebla. El objetivo comprende el estudio de sus propiedades para una propuesta de aprovechamiento.

Los análisis se realizaron mediante las técnicas de Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS), Difracción de rayos X y Microscopia Electrónica de Barrido (MEB). En general, los resultados del EDS arrojaron la presencia de C, O, Mg, Si, Cl, K, y Ca para la camada externa; C, O, Mg, Cl, K, y Ca para la cáscara y C, O, Mg, K, y Ca para el tegumento.

Respecto a DRX, se identificó para la CE y tegumento una mezcla de fases cristalinas, las cuales son: Kalicinita, Calcita Magnesio, Dolomita, Cristobalita, Aragonita y Silvita para la CE, mientras que para el tegumento son: Kalicinita, Calcita Magnesio, Cuarzo, Calcita y Vaterita.

La cáscara presentó un espectro de difracción característico de la celulosa (por lo que se identificó a la celulosa como única fase cristalina), en este sentido se procedió a realizar el cálculo del Índice de cristalinidad (IC) y Tamaño Promedio de Cristal (TPC). Los resultados indican que la muestra M1C es la de mayor IC, mientras que la muestra M4C es la que tiene menor. El TPC se encuentra en el orden de 2.54-2.81 nm, los resultados son parecidos a otras investigaciones.

Las micrografías mediante MEB, arrojaron para la CE una estructura fibrosa baja y la presencia de pequeños curcos. La cáscara, por su parte mostró una morfología más fibrosa y con una notoria porosidad, mientras que el tegumento arrojó una estructura más rígida y no tan porosa.

En cuanto a las posibles aplicaciones se propone su uso como fertilizante orgánico, extracción de celulosa, material de combustión y producción de carbón activado. Los resultados serán de utilidad para futuras investigaciones.

Objetivo general

I. Caracterizar estructural, morfológica y elementalmente 4 diferentes tipos de fruto de Higuierilla (*Ricinus communis L.*).

Objetivos Específicos

I. Analizar el fruto de higuierilla (camada externa, cáscara y tegumento) por Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS).

II. Caracterizar por difracción de rayos X (DRX) el fruto de Higuierilla (camada externa, cáscara y tegumento) para determinar las fases cristalinas presentes, tamaño promedio de cristal e índice de cristalinidad.

III. Analizar la morfología del fruto de Higuierilla (camada externa, cáscara y tegumento) por microscopia electrónica de barrido (MEB).

Hipótesis

La caracterización química, morfológica y estructural de la camada externa, cáscara y tegumento del fruto de Higuierilla permitirá conocer posibles aplicaciones de los residuos que genera la industria del aceite de ricino.

Introducción

La Higuierilla, conocida científicamente como *Ricinus communis L*, fue descrita taxonómicamente en 1753 por Linnaeus [1]. Aunque se discute su origen exacto, se considera que la planta es originaria tanto de Asia como de América. Existen registros históricos que evidencian su cultivo desde hace aproximadamente seis mil años [2], destacando su uso en la antigua medicina tradicional. Además, se han descubierto evidencias de la Higuierilla en sarcófagos egipcios, por lo que su uso data desde las antiguas civilizaciones.

Esta se extendió a lo largo de la historia, desde la antigua Grecia hasta la antigua Roma, no fue hasta el siglo XX cuando el Aceite de Higuierilla o también conocido como aceite de ricino (componente que se extrae de su semilla), comenzó a tener relevancia en la industria (a tal grado de que fue considerado como uno de los aceites más puros) aumentando su cultivo considerablemente. En la actualidad, la planta de Higuierilla es cultivada en 30 países diferentes, entre los cuales se encuentra Mozambique, Brasil, China e India; siendo este último es el más grande productor (alrededor del 75%) a nivel mundial.

Actualmente tiene una relevancia económica en el cultivo industrial de semillas oleaginosas, siendo su valor industrial en 2023 de aproximadamente 1.21 mil millones de dólares estadounidenses [3]. Por otra parte, según los analistas de IDE, el mercado en América Latina alcanzó un valor de 122 millones de dólares estadounidenses en el año 2022[4]. En la actualidad, el precio de la semilla de higuierilla es de 0.7 USD aproximadamente [5], mientras que el aceite de ricino se encuentra entre 2.8 y 6.3 USD por kilogramo [6] dependiendo del tipo de aceite especificado.

Se prevé un aumento en el mercado mundial, esto debido a la diversidad de aplicaciones del aceite de ricino, sus derivados y subproductos de extracción. Sus usos abordan diferentes áreas como la medicina tradicional, industria (polimérica, farmacéutica, cosmética) [7,8] y agricultura, los cuales se abordan más adelante. Cabe recalcar que la potencial aplicación por la cual se prevé un aumento en la producción de la higuierilla es su uso en la creación de biocombustibles.

En este contexto, México ha impulsado el cultivo de Higuierilla con el fin de que esta industria sea de importancia económica, por lo que se han realizado proyectos productivos

mediante la SAGARPA (ahora secretaria de Agricultura y Desarrollo Rural o por sus siglas SADER) en estados como Sonora y Nayarit (que producen un total de 3.5 mil toneladas) [9]. La iniciativa del aumento e importancia que se le quiere dar a la Higuierilla en México es una idea agradable para los sectores agrícolas, pues esta planta es versátil y puede cultivarse debido a que se adapta diferentes climas.

Se ha investigado que una de las problemáticas de la industria del ricino son los residuos que se generan en el proceso de extracción, como lo son la cáscara del fruto y la torta de ricino. En este sentido, existen pocas investigaciones acerca de estos residuos (especialmente la cáscara); además, su aprovechamiento es reducido, generalmente son desechados o utilizados como fertilizante orgánico e inclusive utilizados como material de combustión.

Si bien, la industria del ricino tiene antigüedad, aún no se ha resuelto el problema de la gran cantidad de residuos biomásicos que genera y se prevé que México, al impulsar esta industria también tenga estos inconvenientes.

La forma correcta tanto de disposición como de una propuesta de uso va enfocada primero en conocer sus características fundamentales como lo son: las propiedades estructurales, las propiedades morfológicas, la composición química, entre otras.

En este sentido, la presente tesina se enfoca la caracterización del fruto de higuierilla (un residuo del proceso de extracción que no tiene un uso en específico) mediante las técnicas de Espectroscopia de Energía Dispersiva, Difracción de Rayos X y Microscopia Electrónica de Barrido, con el fin de proveer información de valor que ayude al uso de este residuo y en busca de que se aproveche en su totalidad todos los productos o subproductos de la industria de Higuierilla.

Bibliografía

[1] Linnaeus C. Species plantarum. exhibentes plantas rite cognitatas ad genera relatas. Tomo 1. 1753

[2] INECOL. Higuierilla [Internet]. Inecol.mx. [citado el 1 de noviembre de 2023]. Disponible en: <https://www.inecol.mx/inecol/index.php/es/ct-menu-item-25/planta-del-mes/37-planta-del-mes/1468-higuerilla>

[3] Rationalstat LLC. Castor oil and derivatives market report with production and consumption data | industry demand, growth opportunities and trends: forecast, 2023-2030 [Internet]. GlobeNewswire News Room. 2023 [citado el 1 de noviembre de 2023]. Disponible en: [Informe de mercado de aceite de ricino y derivados con producción \(globenewswire.com\)](https://www.globenewswire.com/press-releases/castor-oil-and-derivatives-market-report-with-production-and-consumption-data-3012312)

[4] Mercado de aceite de ricino en América Latina, tamaño, cuota, 2023-2028 [Internet]. Informesdeexpertos.com. [citado el 01 de noviembre de 2023]. Disponible en: <https://www.informesdeexpertos.com/informes/mercado-de-aceite-de-ricino-en-america-latina>

[5] Castor bean (castor seed) global wholesale market price today [Internet]. Tridge. [citado el 1 de noviembre de 2023]. Disponible en: <https://www.tridge.com/intelligences/castor-bean-castor-seed/price>

[6] US castor oil prices. [Internet]. Selina Wamucii. 2020 [citado el 01 de noviembre de 2023]. Disponible en: <https://www.selinawamucii.com/insights/prices/united-states-of-america/castor-oil/>

[7] Mutlu H., Meier M. A. R., Castor oil as a renewable resource for the chemical industry. Eur J. Lipid. Technol. 2013; 112:10-30.

[8] Mondal B., Bera M., Das S. K. Castor bean cake: a paradox of toxicity and nutrient source in farm animals and aquaculture. Indian J. Anim Hlth. 2019; 58(2):157-170.

[9] Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquería. Higuierilla: planta tropical oleaginosa [Internet]. Gobierno de México [citado el 01 de noviembre de 2023]. Disponible en: <https://www.gob.mx/siap/articulos/higuerilla-planta-tropical-oleaginosa?idiom=es>

Capítulo 1

1. Antecedentes

Creo que somos lo que somos por muchas razones y tal vez nunca sabremos la mayoría de ellas. Pero incluso si no tenemos el poder de elegir de dónde venimos todavía podemos elegir hacia dónde vamos.

-Anónimo-



En el presente capítulo, se aborda la taxonomía de la planta de Higuierilla, detallando sus características morfológicas, incluyendo hojas, tallo, fruto, semillas, así como la diversidad de variedades existentes. Además, se pone énfasis en el producto comercial más importante de la higuierilla, describiendo su proceso de obtención y los subproductos o residuos generados en este proceso.

Adicionalmente, se proporcionan un listado de diversas aplicaciones en tres áreas principales. Estas aplicaciones abarcan tanto los productos y subproductos derivados de la Higuierilla, como la propia planta.

Finalmente se aborda la explicación de los materiales lignocelulósicos y su caracterización dentro del área de investigación de la biomasa.

1.1 Higuierilla

La Higuierilla (Hig), también conocida como ricino (*Ricinus Communis L.*), veranda (Bengalí), arandi (Hindi), era-gach (asamés), castor (inglés), wonderboom (hokandes), ricin (francés), es una planta arbustiva originaria de África, pertenece a la familia *Euphorbiaceae* y se encuentra en diferentes regiones geográficas principalmente en climas tropicales y subtropicales.

Esta exhibe una amplia variedad en cuanto a su altura, follaje, tallo, tamaño de fruto, tamaño de semilla, color, contenido de aceite e incluso en sus hábitos de crecimiento [1]. Respecto a su ciclo de vida, se clasifica como de larga duración, ya que tiene la capacidad de sobrevivir hasta un máximo de 12 años; no obstante, la longevidad es dependiente principalmente de la temperatura, disponibilidad de agua y presencia de plagas [2].

La raíz, de forma macroscópica es visualmente casi recta con pocas raicillas, con superficie exterior color marrón amarillento opaco, suave e inodoro [3], su sistema radical es pivotante [1], es decir, que se caracteriza por tener una raíz principal gruesa y dominante que, crece hacia abajo en línea recta llegando a medir hasta 6 metros.

En cuanto a su altura, tiene la capacidad de crecer hasta 12 metros [4], desarrollándose como un árbol (aunque la bibliografía [1] refiere a una altura máxima de 10 m). En lo que respecta a su porte, se puede categorizar en tres grupos: las variedades enanas, que miden

menos de 1.8 metros, las variedades de porte medio, que oscilan entre 1.8 y 2.5 metros, y las variedades de porte alto, que superan los 2.5 metros de altura [1].

El tallo es engrosado o ramificado [5] y recto, con colores variados (verde claro, verde medio, verde rojizo, rojizo, rojizo verdoso, púrpura [6]). Las hojas, por su parte, varían de tamaño (desde muy chica <8.5 cm hasta muy grande >30.6 cm [6]), color, ancho del lóbulo, profundidad del lóbulo, e incluso hasta el color de las nervaduras centrales en el envés.

El racimo (es una estructura de agrupación de elementos, en este caso del fruto, véase la figura 1 inciso d), puede tener formas circulares, elípticas, cilíndricas o cónicas y con diferente densidad de frutos laxa, semicomcompacta y compacta, además de diversos colores entre los cuales está el verde, amarillo, naranja, rosa, púrpura [6].

Las flores de la higuierilla son pequeñas, de color verde a amarillo, y se presentan en racimos, su reproducción es de forma anemófila [1,7,8].

En la figura 1.1 se muestra la planta de Hig, a) representa la altura tipo árbol, b) representa el color de tallo verdoso y recto, c) nervaduras centrales en el envés y d) forma de racimo tipo circular.

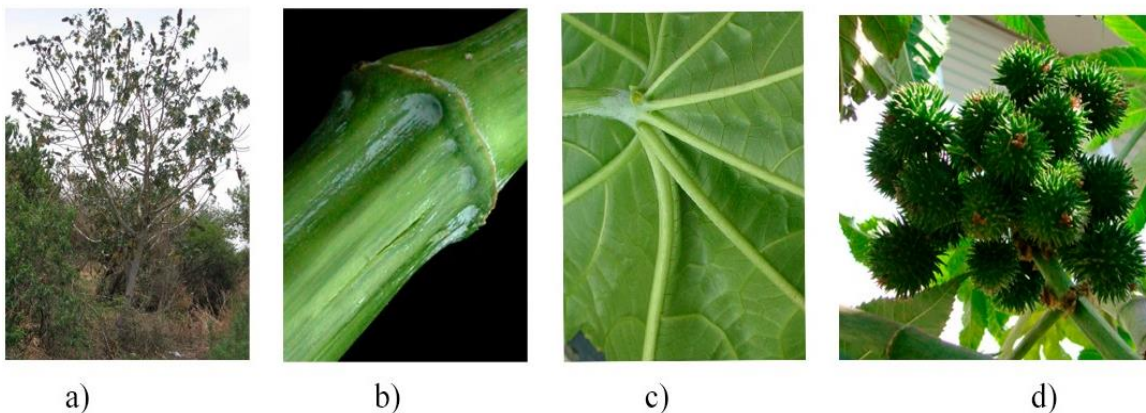


Figura 1.1 Partes de la Higuierilla. a) Altura [9], b) Tallo color verde y recto [10], c) Nervaduras centrales [10] y d) Racimo [11].

El fruto de la higuierilla puede presentarse de diferentes colores, según la SAGARPA destacan el verde, verde amarillento, verde rojizo, verde azulado, naranja, rosa y púrpura [6], se compone de tres partes: una camada externa, la cáscara y la semilla, como se muestra en

la figura 1.2. Este fruto es una cápsula tricarpelar que contiene una semilla en cada carpelo, lo que significa que hay tres semillas en cada fruto. Su forma es esférica o alargada y puede tener dehiscencia presente o ausente [1,6,7,] como se muestra en la figura 1.3 c y d.

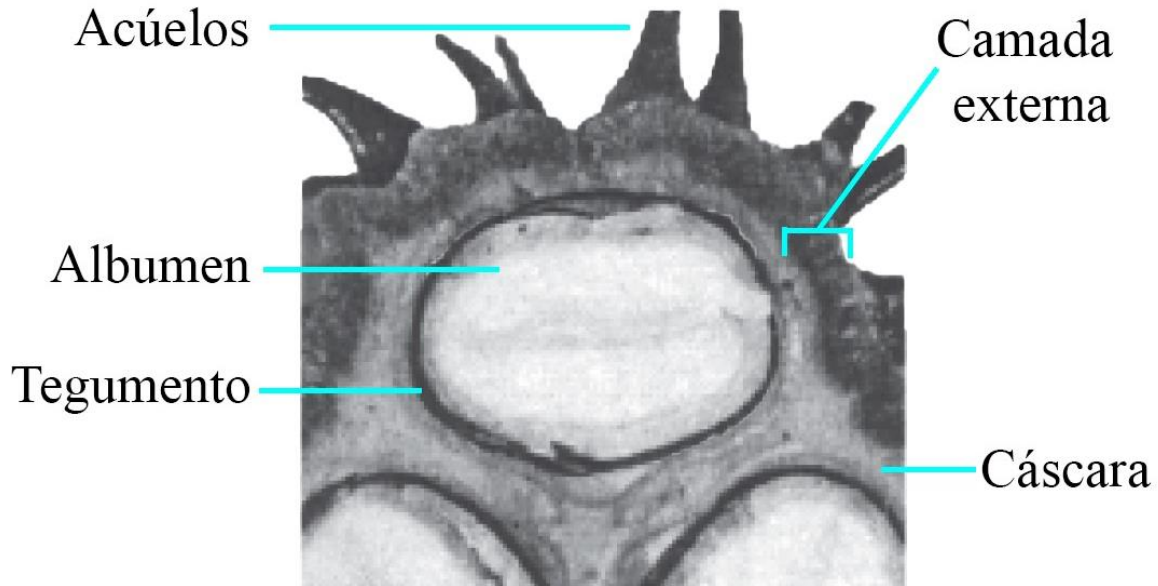


Figura 1.2 Sección transversal de fruto de Higuierilla y sus partes. Camada externa: contiene a los acúelos. Cáscara: también llamada ajo es la capa interna del fruto. Tegumento: parte exterior de la semilla. Imagen de referencia [12], modificada.

Además, la superficie del fruto puede ser lisa o tener estructuras similares a espinas llamadas acúelos (véase figura 1.2 y 1.3), los cuales pueden tener una longitud y densidad baja, media y alta respectivamente.



Figura 1.3 Fruto de Higuierilla. a) Sin presencia de acúelos, b) Con presencia de acúelos, c) Dehiscencia presente d) Dehiscencia ausente. Imagen de referencia [6], modificada.

La semilla de Higuierilla, la parte de la planta de mayor importancia a nivel económico, tiene una forma elipsoide (véase la figura 1.4), con una longitud corta < 1.26 cm, media 1.26-1.60 cm y larga 1.60 cm < [6,13], una anchura que puede ser estrecha < 0.87 cm, media 0.87-1.15 cm o ancha 1.15 cm < [6,13] y, un color principal entre los que oscilan el blanco, marrón claro, marrón medio, marrón oscuro, marrón rojizo, gris claro, gris oscuro, negro, entre otros no mencionados en la Guía técnica para la descripción varietal de higuierilla, presentada por la SAGARPA [13].

La carúncula visualmente es una excrescencia carnosa de un color entre blanco y crema (véase la figura 1.4), con forma plana, redonda, débilmente cordada, medio cordada, fuertemente cordada o puntiaguda [1,6], además, puede tener un tamaño chico, mediano o grande y, puede estar ausente o presente según el tipo de semilla. La carúncula es rica en lípidos, proteínas, almidones y vitaminas [1,14].

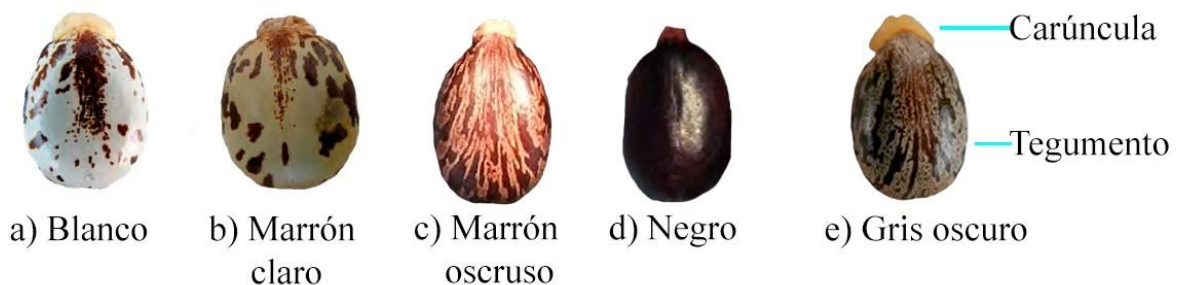


Figura 1.4 Color principal de semillas de Higuierilla, a) blanco, color secundario (CS) marrón oscuro b) marrón claro, CS marrón oscuro, c) marrón oscuro, CS marrón medio, d) negro y e) gris oscuro, CS marrón oscuro, partes de la semilla: tegumento y carúncula.

El tegumento, también llamado testa (véase en la figura 1.5 e) es una capa protectora que cubre al albumen [14], es dura y resistente.

La semilla está constituida por un 25%-35% de tegumento y 65%-75% de endospermo [1], dentro de ella se encuentran componentes citotóxicos, (ricina, aglutinina-RCA120 de *Ricinus communis*), el alcaloide ricinina y a un alérgeno.

La ricina es un polipéptido, se encuentra únicamente en el endospermo y contiene una cadena A de 32 kDa y una cadena B de 32 kDa unidas por enlaces disulfuro, se encuentra en porcentajes de 1-5% en peso de la semilla [15] y 1.5% peso en la torta de higuierilla [16], es

altamente tóxica cuando es inhalada, inyectada o por ingestión oral [17]. La ricina es considerada una de las citotoxinas más letales existentes y es clasificada como una amenaza biológica [17].

Por otra parte, la ricinina (3-ciano-4-metoxi-N-metil-2-piridona), es un alcaloide de baja toxicidad, es considerada una sustancia de defensa de la planta y se encuentra en todas las partes de la planta, en las hojas se encuentra entre 2.3-32.9 *g/kg* , en las flores 10.7 *g/kg*, 2.4*g/kg* en los tallos, 3*g/kg* en raíces y 0.43-7 *g/kg* en las semillas [18]. Por otra parte, en su fruto presenta porcentajes entre 0.26-0.43% en la testa, 0.031-0.077% en el endospermo y 0.74-1.66% en la cápsula del fruto, también se encuentra en un 0.23% en peso en la torta de higuierilla [19].

El alérgeno CB-1A pertenece a la familia de proteínas de almacenamiento “albúminas 2s”, disponible en la semilla de Hig en porcentajes de 3-6% [20]. Los alérgenos en la semilla de ricino pueden causar conjuntivitis, rinitis y urticaria, siendo este una de las limitantes en el almacenamiento y extracción del aceite de ricino.

1.2 Aceite de Ricino

La Higuierilla es considerada como una oleaginosa de uso industrial [21], es decir, que se obtiene aceite de su semilla, siendo este su componente de mayor valor. Se encuentra presente en porcentajes entre el 35% y el 60% [22-24]. La notable diferencia se debe al tipo de semilla y al proceso de extracción [22-25].

El aceite de ricino (AR) se clasifica como un polioliol, está compuesto por una mezcla de ácidos grasos, principalmente por ácido ricinoleico o ácido 12-hidroxi-9cis-octadecenoico [1]. En la tabla 1.1 se muestran los ácidos grasos presentes en la composición del AR de dos bibliografías diferentes. Se puede observar una diferencia significativa y se le atribuye al tipo de semilla, al proceso de extracción, entre algunos otros aspectos.

La presencia de ácido ricinoleico es la razón del valor del aceite de ricino, como se muestra en la tabla 1.1 se encuentra en mayor concentración >83%, se compone de una cadena lineal de 18 átomos de carbono, un doble enlace C-C y un grupo hidroxilo; el cual explica las propiedades características del AR, como lo son su alta viscosidad a diferentes

temperaturas, polaridad, gran densidad y solubilidad parcial en alcohol, esta última es de suma importancia en la reacción de transesterificación de obtención de biodiésel.

Tabla 1.1 Composición del aceite de ricino [24,26].

Ácido graso	Formula Molecular	Porcentaje [%][26]	Porcentaje [%][24]
Palmítico	$C_{16}H_{32}O_2$	0.8-1.1	2.3-8.8
Estearico	$C_{18}H_{36}O_2$	0.7-1.0	1.1-4.2
Oleico	$C_{18}H_{34}O_2$	2.2-3.3	1.1-5.1
Linoleico	$C_{18}H_{32}O_2$	4.1-4.7	1.9-4.8
Linolénico	$C_{18}H_{30}O_2$	0.5-0.7	-
Ricinoleico	$C_{18}H_{34}O_3$	87.7-90.4	83.5-92.3

El AR presenta un índice de acidez de 4 máx., índice de yodo (Wijs) 81-91, índice de saponificación 176-187, una gravedad específica 25°C g/cm³ de 0.945-0.965 y un índice de refracción de 40°C 1.466-1.473 [23]. El aceite de ricino se clasifica en N°1 y N°2, cuyos usos son medicinales e industriales respectivamente. Por otra parte, el aceite de ricino tiene una viscosidad a 25°C (St/dPaS) de 9.3-10 [24] y una densidad de 0.960 g/ml.

1.2.1 Extracción del Aceite de Ricino

El proceso de extracción del AR puede hacerse mediante prensado mecánico, o una combinación de prensado mecánico y extracción con solvente [1,22,23,26], consta de operaciones básicas (sin incluir su almacenamiento), como lo son:

Limpieza: su objetivo es separar la semilla, la cubierta externa que contiene a los acúelos (camada externa) se desprende, al igual que la cáscara [1,22].

Descascarado: se retira el tegumento de la semilla de Hig, generalmente se realiza con una máquina de descascarado, aunque puede realizarse manualmente. La importancia de

este paso radica en que la presencia del tegumento dificulta el proceso de extracción por solventes [1].

Cocimiento o calentamiento: su objetivo es eliminar la humedad de la semilla, en algunos casos se tritura (disminución en su tamaño de partícula) para romper la pared celular de la semilla y así obtener mejores rendimientos [1,25].

Extracción mecánica: se utiliza una prensa hidráulica [26] o un expulsor de aceite, se realiza generalmente a baja temperatura; la semilla de Hig es presionada obteniendo una masa aceitosa llamada Torta de Higuerrilla (TH).

Filtrado: consiste en eliminar toda suciedad y residuos sólidos [26]. La TH es la masa sólida residual del filtrado (extracción mecánica).

Extracción con solvente: se realiza a temperatura constante de 40°C, generalmente el solvente es hexano [24,26]; sin embargo, también se puede utilizar acetato de etilo y metanol e incluso otros solventes, aunque las propiedades del aceite cambian por solvente utilizado [24]. En la extracción con solvente se obtienen dos fases, el aceite con el solvente y la harina de higuerrilla húmeda (masa sólida residual). Por su parte, la harina de higuerrilla pasa por un proceso más amplio, pues debido a su toxicidad, es necesario desintoxicarla para su posible uso como fertilizante orgánico [27] o para alimento de animales rumiantes [28,29]. Por otra parte, la destilación se utiliza para recuperar el solvente utilizado y separarlo del aceite.

Es importante mencionar que el aceite pasa por un proceso de purificación, en los aceites vegetales generalmente se extraen en cuatro etapas: desgomado (separación de los fosfátidos hidratables y otras impurezas), refinado (extrae fosfátidos no hidratables), blanqueo (descomponer los peróxidos y eliminar productos de oxidación) y desodorizado (eliminar componentes volátiles desagradables) [30], una vez purificado el aceite se destina para su aplicación específica.

1.2.2 Residuos del proceso de extracción del aceite de ricino

El proceso de extracción del AR genera residuos, siendo la capa externa (aquella que contiene a la camada externa y la cáscara) el primero de ellos; esta se genera en la limpieza de la semilla, es materia orgánica sin uso específico y poco estudiada. Es un residuo

lignocelulósico por lo que contiene celulosa, lignina y hemicelulosa principalmente, y se han reportado porcentajes de la cáscara de Hig de 29.8, 10.41 y 41.46 respectivamente [31]. Por otra parte, su composición química se ha reportado con 38.5% de C, 37.9% de O, 4.8% de H, 3.2% de N y 0.26% de S [31].

Como se mencionó anteriormente, cuando se requieren mayores rendimientos se opta por retirar el tegumento (cascarilla) de la semilla, generándose el segundo residuo, el cual se encuentra alrededor del 35% en la semilla [1], por lo que, si se realiza el balance, por cada tonelada de albumen se requieren 1.54 toneladas de semilla sin descascarillar, aunque este dato puede variar por el tipo de semilla.

La TH, por su parte se obtiene después de la extracción mecánica, es un residuo sólido, se genera alrededor de 1.2 toneladas de torta por cada tonelada de aceite extraído [28], aunque este dato puede variar debido al contenido de aceite en la semilla y a la eficiencia de extracción [28].

Dentro de la composición de la torta se encuentra aceite en porcentajes que varían desde el 6% hasta 15% [32,33]. Como se mencionó anteriormente este residuo tiene ricina, alrededor del 1.5% en peso [16], por lo que es necesario desintoxicarla. Esto se puede realizar utilizando hidróxido de calcio al 6% [28,34], aunque existen más tratamientos para la remoción de la Ricina en la TH, se puede utilizar amonio, cloruro de sodio, ácido tánico, por medio de calefacción (100° y 120° C) o ebullición, [34] entre algunos otros no mencionados. La eficiencia varía respecto al tratamiento utilizado, tiempo y concentración (en caso de reactivos).

A diferencia de la cáscara de higerilla, la torta tiene un porcentaje de lignina más alto (32.34%), mayor porcentaje de celulosa (42.46%) pero menor porcentaje de hemicelulosa (20.8%) [31].

La harina de higerilla es el último residuo de Hig generado, se obtiene del proceso de extracción por medio de solventes. El proceso de obtención es sencillo; la harina húmeda es tostada, molida, desintoxicada y secada. Generalmente esta es comercializada debido a su contenido nutrimental, contiene fósforo (0.3%-0.73%), potasio, calcio (1.06%-5.67%) y proteínas (21%-48%) [35].



1.3 Usos de la Higuierilla (Planta, Torta, Cáscara, Aceite)

La importancia en la producción y cultivo de la Hig radica en su amplia variedad de aplicaciones, es por ello que a continuación se presenta un resumen de sus usos, comprendiendo desde la planta (hojas, frutos, raíz, tallo), hasta el principal producto y sus residuos como lo es la torta y la harina de higuierilla.

1.3.1 Agricultura

- 1. Fuente de Nutrientes:** Es posible utilizar los subproductos del proceso de extracción del AR como fertilizante orgánico. La TH puede aplicarse a diferentes tipos de suelo, además, reduce el costo de fertilizante. Se presume que 100 kg de torta de ricino suministrarán nitrógeno equivalente a 1800 kg de estiércol de vaca [36]. La harina de higuierilla, por otra parte, contiene nutrientes como nitrógeno ($75.4gKg^{-1}$), fósforo ($31.14gKg^{-1}$), potasio ($6.64gKg^{-1}$), calcio ($7.54gKg^{-1}$) y magnesio ($5.14gKg^{-1}$)[26] por lo que es una buena fuente de nutrientes. La cáscara, de igual manera, presenta concentraciones de nitrógeno ($18.6 gKg^{-1}$), fósforo ($2.6gKg^{-1}$), potasio ($45 gKg^{-1}$), calcio ($7.54gKg^{-1}$) y magnesio ($5.14gKg^{-1}$) [26], respectivamente. El uso de la cáscara y la harina es dependiente de su concentración, pues a concentraciones elevadas es perjudicial para las plantas.
- 2. Fitorremediación:** La fitorremediación es el empleo de las plantas y sus microorganismos para mejorar y recuperar los suelos contaminados. Se ha estudiado la capacidad fitoremediadora de la Hig [37,38], encontrándose que puede tolerar y absorber plomo y arsénico en suelos contaminados por estos metales [37], además; la Hig puede producir grandes cantidades de aceite (41-64%) aun cuando es cultivada en suelos contaminados y degradados [38]. El uso de la Hig en la fitorremediación es una alternativa económicamente viable por lo que se busca que en un futuro sea aplicada en suelos mineros.
- 3. Control de plagas:** La planta de Hig, por su parte, puede ser utilizada para el control de plagas; no obstante, la diversidad de hojas, flores, tallos y cápsulas influyen en la tolerancia a ciertas plagas (mosca blanca, saltamontes) [36], por lo que para su

aplicación es necesario conocer el tipo de ricino a plantar y el tipo de plaga que se quiere controlar.

- 4. Generación de biogás:** La generación de biogás también puede ser una aplicación en el aprovechamiento de la Hig, se ha estudiado su uso para la generación de biogás a partir del tallo, cáscara de semilla [39] y TH [40-41]. En esta última se han realizado más estudios utilizando un pretratamiento [39] e incluso agregándole al proceso una pequeña porción de estiércol de vaca [40]. Los resultados son favorecedores, ya que se han encontrado rendimientos (aproximadamente 70% de metano), mayores a los generados únicamente por estiércol de vaca. No obstante, se requieren más estudios y consideraciones.

1.3.2 Industria

- 1. Lubricante:** Como se mencionó anteriormente, el AR tiene propiedades únicas, entre las que destacan su viscosidad y protección contra el desgaste, por lo que lo es un buen candidato como lubricante verde para los motores de carreras o de diésel [42]. Se han realizado estudios con diferentes formulaciones de AR y otros componentes como Luteína y Zeaxantina, encontrando que existe una mejora significativa gracias a sus propiedades, misma que potencian su uso como lubricante para aplicaciones marítimas [43].
- 2. Producción de jabones y ceras:** El AR se puede utilizar para la fabricación de jabones [44], el porcentaje dentro de la composición puede variar entre el 5% y 10%, por otra parte, el AR también puede ser utilizado para la producción de ceras [45].
- 3. Biocombustible:** Actualmente se han realizado estudios sobre el uso de las oleaginosas para la producción de biodiésel, la Hig al ser una planta económica, altamente producida en el mundo y su alto rendimiento de semillas [46] es una buena opción. Se ha utilizado aceite de ricino para la producción de biodiésel [47,48] mediante la transesterificación biológica o usando ultrasonido, los resultados son comprometedores, pues genera beneficios entre los que destacan su biodegradabilidad, no toxicidad, renovable y de manejo seguro [47].

4. **Otros:** En la industria de los polímeros se ha estudiado el uso del AR para la obtención de poliuretano, poliésteres, poliamidas y monómeros epoxi [49]. Algunos tipos de AR transformados son: Aceite soplado (uso: aceite de alta polaridad, plastificantes de nitrocelulosa, aglomerantes), AR deshidratado (uso: resinas alquídicas y epoxi, lubricantes, aceite de baja viscosidad), AR parcialmente deshidratado (uso: plastificante para PVC para bajas temperaturas), AR técnico [50], entre algunos otros no mencionados.

1.4.3 Medicina

1. **Tradicional:** El uso de la Hig en la medicina tradicional es un caso de estudio, India la ubica como una planta medicinal por ello está en su libro de farmacopea [3], dependiendo de la parte de la planta es su aplicación (remedio). Por ejemplo, las frutas se utilizan para controlar el dolor glandular y vaginal [36], las hojas se pueden utilizar para aminorar el dolor de huesos y músculos [51] o para reducir la fiebre o el empacho [52]. El aceite se utiliza para eliminar o reducir la calvicie o bien como desparasitante e inclusive puede utilizarse para tratar enfermedades de transmisión sexual.
2. **Moderna:** El AR puede ser utilizado como vehículo de entrega de medicamentos [46]. Por otra parte, puede ser agregado ya sea el AH o un derivado a medicamentos como el miconazol, paclitaxel, saperconazol y tacrolimus entre otros [36]; a pesar de ello, su aplicación es menor debido a los usos industriales de la Hig.

Es importante mencionar que cada parte de la planta de Hig tiene un uso en específico, si bien tiene una amplia variedad de aplicaciones, aún no se han implementado en mayor cantidad, la Hig tiene un gran potencial para ser aprovechado y buscar que todo su proceso sea circular, es decir que se aproveche todo o la mayoría de los recursos de la planta.

1.4 Materiales lignocelulósicos

Los materiales lignocelulósicos son un tipo de biomasa, compuestos principalmente por polisacáridos, se clasifican en celulosa, hemicelulosa y lignina respectivamente.

La celulosa es el biopolímero más abundante en la Tierra, es un polímero de la D-glucosa, de gran peso molecular, tiene una alta cristalinidad, aunque exhibe regiones amorfas. Presenta estructuras I_{α} e I_{β} [53], donde I_{α} tiene una estructura cristalina monoclinica e I_{β}

triclínica; su composición en la biomasa varía dependiendo el tipo de biomasa. La orientación molecular y la red de enlaces de hidrógeno pueden variar, dando lugar a polimorfos de la celulosa, se ha reportado en la literatura que la celulosa tiene cuatro polimorfos, celulosa I, celulosa II, celulosa III, y celulosa IV [53,54].

Por otra parte, la hemicelulosa es un polímero ramificado cuya función es unir a las microfibras formadas por la celulosa (véase la figura 3), es una mezcla de polisacáridos, compuesta en su totalidad por azúcares como glucosa, manosa, xilosa y arabinosa y ácidos metilglucurónico y galatúronico [8,55].

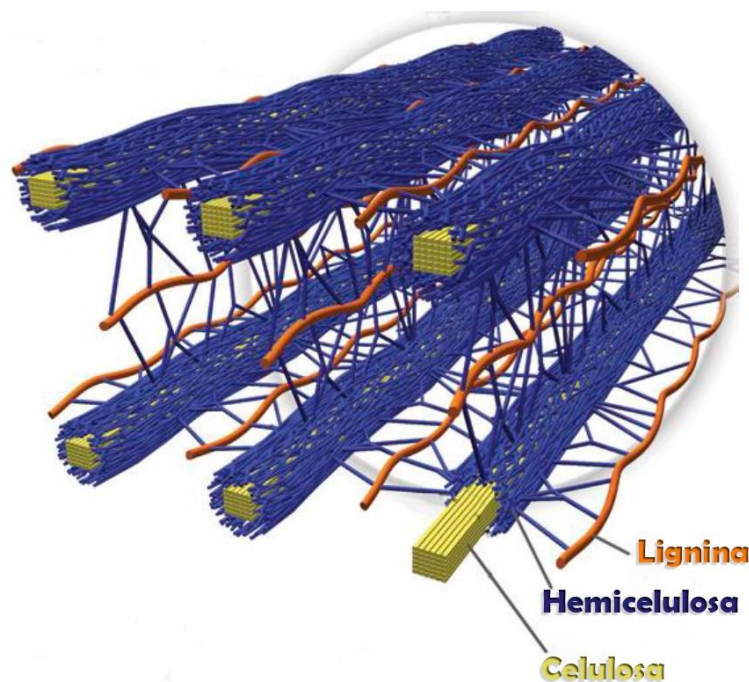


Figura 1.5 Disposición espacial de celulosa hemicelulosa y lignina en las paredes celulares de biomasa lignocelulósica [56].

La lignina puede considerarse como un grupo de compuestos amorfos, de alto peso molecular y químicamente relacionados. Los componentes básicos de la lignina son una cadena de tres átomos unida a anillos de seis átomos de carbono, llamados fenilpropanos [55,57]. La lignina proporciona impermeabilización, refuerzo estructural y resiliencia al ataque biológico y físico, por otra parte, desempeña funciones de transporte de agua, nutrientes y metabolitos en el sistema vascular [58].

1.4.1 Caracterización de los materiales lignocelulósicos

La importancia de los materiales lignocelulósicos radica en su amplia gama de aplicaciones, como la producción de biocombustibles, bioaceites, carbón vegetal, resinas, papel, entre otros.

Cada material lignocelulósico tiene sus propiedades específicas, pues provienen de diferente biomasa, es por ello que es necesario caracterizarlas con el objetivo de encontrar la aplicación en la que se desempeñe mejor y así proveer de un material (en este estudio residuo) de valor agregado.

Existen diversas técnicas de caracterización que se utilizan en la investigación de la biomasa; no obstante, el uso de cada una depende de la propiedad y el objetivo con la que se realice, por ejemplo, para estudiar la morfología se puede utilizar técnicas como la Microscopía Óptica (MO) o la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés). Para estudiar su composición utilizan técnicas como Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS). Mientras que la Difracción de Rayos X (DRX) permite conocer características estructurales.

Se pueden utilizar otras técnicas de caracterización; no obstante, en la presente tesina solo se abordan tres principales, EDS para conocer los elementos que contiene el fruto de la higuera, DRX para conocer las fases cristalinas presentes SEM para estudiar la morfología; con los resultados obtenidos se proponen nuevos usos para el aprovechamiento de la Higuera con el fin que su proceso sea circular.

1.5 Bibliografía

- [1] Cabrales R. A., Marrugo N. J. L., Abril C. J. L. Rendimientos en semilla y calidad de los aceites del cultivo de Higuierilla (*Ricinus communis L.*) en el valle del Sinú. Departamento de Córdoba. 1ra edición. Córdoba: fondo editorial-universidad de Córdoba; 2014.
- [2] Amorim, N. M. da S.; Araujo, A. E. e de Beltrão, N. E. de M. 2001. Clima e solo. In: Pedrosa, de A. M.; Lima, F. E. e Ed, O. Agronegocio da mamona no Brasil. Embrapa Algodão, Campina Grande. 62-76 pp.
- [3] Government of india -ministry of health and family welfare-department of ayush- The ayurvedic Pharmacopoeia of India. [Internet]. 2009 [Consultado el 30 septiembre 2023]. Disponible en: <https://dravyagunatvpm.wordpress.com/e-ayupharmacopoeia-of-india/>
- [4] Mahr S. Castor Bean, *Ricinus communis* [Internet]. Madison: Wisconsin Horticulture. [Consultado el 30 de septiembre de 2023]. Disponible en: <https://hort.extension.wisc.edu/articles/castor-bean-ricinus-communis/#:~:text=This%20robust%20tender%20perennial%20can,in%20a%20single%20growing%20season>
- [5] Heike V. *Ricinus communis L.*- ficha informática [Internet]. México: CONABIO [Consultado el 30 septiembre 2023]. Disponible en: [Ricinus communis - ficha informativa \(conabio.gob.mx\)](http://conabio.gob.mx)
- [6] Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca, y Alimentación (SAGARPA). Manual Gráfico para la descripción varietal de la Higuierilla (*Ricinus communis L.*). 2da edición. México. 2018.
- [7] Jachmanian I., Pégomar E. P., Villamil J., et al. El cultivo de tártajo (*Ricinus communis L.*) en el Uruguay: Información preliminar [Internet]. 2009 [Consultado el 30 septiembre 2023]. Disponible en: <http://www.ainfo.inia.uy/digital/bitstream/item/2799/1/18429261109141949.pdf>
- [8] Ortiz M. L. Pretratamiento de los residuos lignocelulósicos provenientes de la extracción de aceite de ricino para la obtención de enzimas celulasas y xilanasas [Tesis de maestría]. [Puebla]: Benemérita Universidad Autónoma de Puebla; 2014. 85 p.

- [9] Vibrans H. *Euphorbiaceae- Ricinus communis L.* Higuierilla [Internet]. Mexico: CONABIO [Consultado el 30 septiembre 2023]. Disponible en: [Ricinus communis - fotos \(conabio.gob.mx\)](https://conabio.gob.mx)
- [10] Tenorio L. P., *Euphorbiaceae- Ricinus communis L.* Higuierilla [Internet]. México: CONABIO [Consultado el 30 septiembre 2023]. Disponible en: [Ricinus communis - fotos \(conabio.gob.mx\)](https://conabio.gob.mx)
- [11] *Ricinus communis*. Biología de Plantas Vasculares [Internet]. Facultad de Ciencias, UNAM. [Consultado el 30 septiembre de 2023]. Disponible en: http://biologia.fciencias.unam.mx/plantasvasculares/ArbolesArbustosFCiencias/Angiospermas/ricinus_communis.html
- [12] Chen, G.Q., He. X., Liao L. P., et al. 2S albumin gene expression in castor plant (*Ricinus communis L.*). JAOCS. 2004;81(9): 867–872 (2004).
- [13] Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca, y Alimentación (SAGARPA). Guía Técnica para la descripción varietal de Higuierilla (*Ricinus communis L.*). México. 2014.
- [14] Portillo M. L, Rodríguez M. N., Rodríguez O.A., et al. Manejo de Higuierilla (*Ricinus communis L.*) para el valle del Mezquital, Hidalgo. 1ra edición. México: Universidad Politecnica de Francisco I. Madero; 2017.
- [15] Bradberry S.M., Dickers K.J., Rice P., et al. Ricin Poisoning. Toxicological Reviews. 2003;22(1):65–70.
- [16] Ambekar, V.R., Dole, K.K. Detoxification of castor cake. Indian J. Dairy Sci.1957: 10, 107–122.
- [17] Pita R., Anadón A., Martínez L. M. Ricina: una fitotoxina de uso potencial como arma. Rev. Toxicol. 2004;21(2-3):51-63.
- [18] Severino L.S., Auld D.L., Baldanzi M., et al. A review on the challenges for increased production of castor. Agronomy Journal. 2012;104(4):853–80.

- [19] Hinkson, J.W., Ellinger, C.A., Fuller, G. The effect of ammoniation upon ricinine in castor meal. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1972; 49:196–199.
- [20] Antao S. P., Marques L. C. M., Ludke J. V., et al. Farelo de mamona na alimentação de não ruminantes. *Revista electrónica Nutritime.* 2013; 10(6):2814-2827.
- [21] Higuierilla: planta tropical oleaginosa [Internet]. México: Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera. 31 de agosto de 2013 [Consultado el 03 de octubre de 2023]. Disponible en: <https://www.gob.mx/siap/articulos/higuierilla-planta-tropical-oleaginosa?idiom=es>
- [22] Oluwole F.A., Abdulrahim A.T., Aviara N.A., et al. Traditional method of extracting castor oil. *Continental J. Engineering Sciences.* 2013; 7(2):6-10.
- [23] Omari A., Mgani Q.A., Mubofu E.B. Fatty acid profile and physico-chemical parameters of castor oils in Tanzania. *Green and Sustainable Chemistry.* 2015;5(4):154–63.
- [24] Swaroop R.D., Vaibhav V.G., Comparative extraction of castor seed oil using polar and nonpolar solvents. *International Journal of Current Engineering and Technology.* 2013; 121-123.
- [25] Mutlu H., Meier M.A.R. Castor oil as a renewable resource for the chemical industry. *European Journal of Lipid Science and Technology.* 2010;112(1):10–30.
- [26] Chakrabarty S., Aminul I. A. K. M., Mominul I. A. K. M. Castor (*Ricinus communis*): An underutilized oil crop in the SouthEast Asia [Internet]. *Agroecosystems–Very Complex Environmental Systems.* IntechOpen; 2021. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.92746>
- [27] Rosiane L.S., Lima, Severino L. S., Sampaio L. R., et al. Blends of castor meal and castor husks for optimized use as organic fertilizer. *Industrial Crops and Products.* 2011; 33(2):364-368.
- [28] Ramírez H. I. C. Potencial uso de la torta de higuierilla (*Ricinus communis*) como suplemento alimenticio para la producción bovina [Tesis de maestría]. Colombia: Universidad Nacional de Colombia;2017. 263 p.

- [29] Gadhesatiya B. S., Malam K. V. Castor oil cake: an organic fertilizer. *Agricultural Science & Greeb Energy*.2021; 2(7):1-5.
- [30] Sánchez P. L. B. Extracción y purificación de aceite de higuierilla y jatropha para la producción de biodiesel por método alcalino [Tesis de posgrado]. Mexicali: Universidad Autónoma de Baja California; 2019. 113p.
- [31] Severino, L. S. y Gondim. de S. T. Traducción y Revisión: In Curso Sobre El Cultivo de Higuierilla. EMBRAPA. 2005: 1–32.
- [32] Valderrama J., Aravena A. M. Y. F. Industrialización de la higuierilla o planta de ricino parte II: extracción de aceite. *Información tecnológica*.1994; 5(3): 91-97.
- [33] Sengling L. R. Caracterizacáo química, bioquímica e fisicoquímica da torta de manona para seu aproveitamento na producao de material biodegradavel e na alimentacao animal [Tesis Doctoral]. Sao Paulo: Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de Sao Paulo; 2013.
- [34] Anandan S., Anil K. G. K., Ghosh K. S. J., et al. Effect of different physical and chemical treatments on detoxification of ricin in castor cake. *Animal Feed Science and Technology*. 2005; 120: 159-168.
- [35] Akande T. O., Odunsi A. A., Akinfala E. O. A review of nutritional and toxicological implications of castor bean (*Ricinus communis L.*) meal in animal feeding systems. *Journal of Animal Physiology and Animal Nutrition*. 2015; 100 (2): 201-210.
- [36] Ramanjaneyulu A. V., Anudradha G., Venkata R. M., et al. Multifarious uses of castor (*Ricinus Communis L.*). *International Journal of Economic Plants*. 2017; 4(4): 170-176.
- [37] Barrios P. M. F., Garcilazo S. A. J. Capacidad fitorremediadora de *Ricinus communis* “Higuierilla” sobre Arsénico y Plomo de suelos contaminados del sector La Porfía Pataz, [Tesis de licenciatura]. Perú: Universidad César Vallejo;2019.
- [38] Ruiz O. A., Carrillo G. R., Del Carmen A. M. et al. Potential of castor bean (*Ricinus communis L.*) for phytoremediation of mine tailings and oil production. *Journal of Environmental Management*. 2013; 114:316-323.

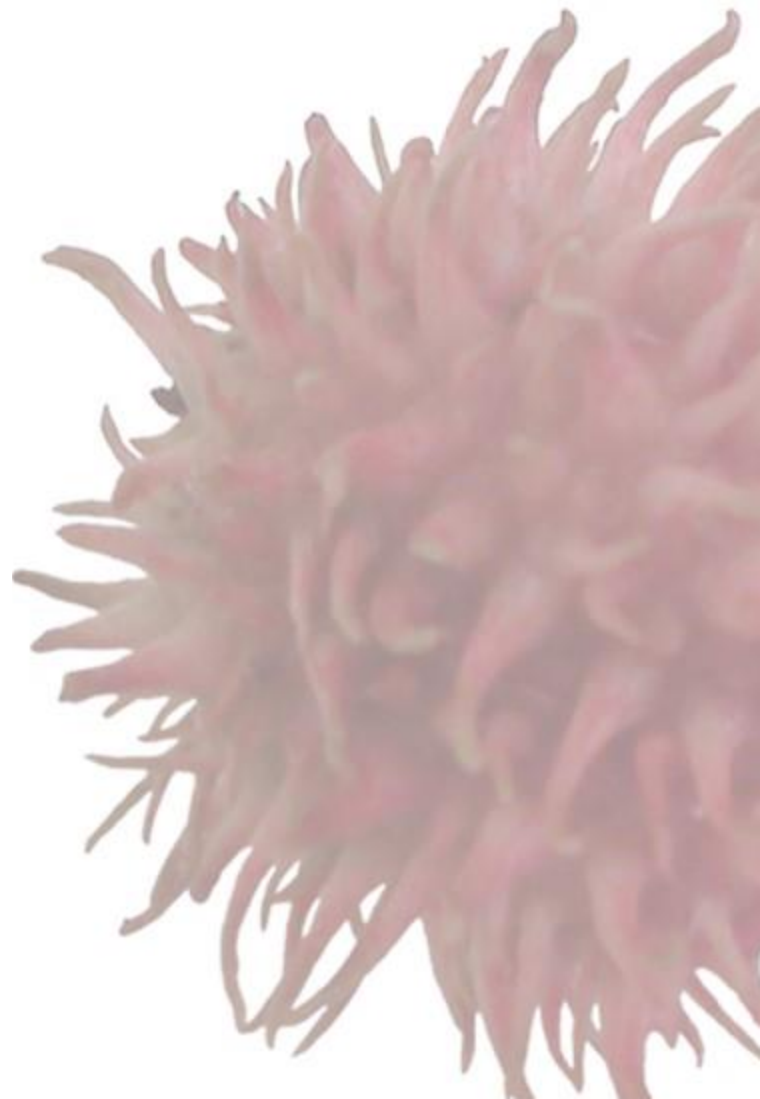
- [39] Bateni H., Karimi K., Zamani A., et al. Castor plant for biodiesel, biogas, and ethanol production with a biorefinery processing perspective. *Applied Energy*. 2014; 136: 14-22.
- [40] Lingaiah V., Rajasekaran P. Biodigestion of cowdung and organic wastes mixed with oil cake in relation to energy. *Agricultural Wastes*. 1986; 17: 161-173.
- [41] Novais A. E. E., De Fátima S. C., Antony I. K. R., et al. Potential of production of biogas from the castor bean (*Ricinus communis L.*) cake. *ASABE*. 2010; No. 1009213.
- [42] Chinchkar D. S., Satpute S. T., Kumbhar N. R. Castor oil as green lubricant: a review. *International Journal of Engineering Research & Technology*. 2012; 1 (5): 1-3.
- [43] Moreno K. J., Garcia M. J. S., Aguilera C. L. D., et al. Formulación y evaluación de lubricantes ambientalmente aceptables (EAL) a base de aceite de ricino para aplicaciones marítimas [Internet]. CEMIE-Océano. Disponible en: 10.26359/EPOMEX.CEMIE052021
- [44] Burt B. G., Wilmington, Del, et al. Process of making pure soaps. Patente Estados Unidos. 2,271,619. 1942. 5 p.
- [45] Budai L., Antal I., Klebovich I., et al. Natural oils and waxes: studies on stick bases. *Journal of cosmetic science*. 2012; 63: 93-101.
- [46] Patel V. R., Dumancas G. G., Kasi V. L. C., et al. Castor oil: properties, uses, and optimization of processing parameters in commercial production. *Lipid Insights* 2016; 9(S/N): 1-12.
- [47] Osorio G. C. S., Gómez F. N., Sandoval S. F., et al. Production of biodiesel from castor oil: a review. *Energies*. 2020;13(2467):1-22.
- [48] Keera S. T., El Sabagh S. M., Taman A. R. Castor oil biodiesel production and optimization. *Egyptian Journal of Petroleum*. 2018; 27(4):979-984.
- [49] Nekhavhambe E., Mukaya H. E., Nkazi D. B. Development of castor oil-based polymers: a review. *Journal of Advanced Manufacturing and Processing*. 2019; 1(4):1-13.
- [50] TRAQUISA. Catálogo de aceites vegetales transformados. 2020. Disponible en: <https://www.traquisa.com/contenido/fichas/Resumen-aceites-vegetales-transformados.pdf>

- [51] Galo P. Estudio de las características botánicas y etnobotánicas de Higuierilla (*Ricinus communis L.*). [Ecuador]: Universidad Católica de Ecuador. 178p.
- [52] Peña U. G. J. Morfometría y fisiología de plantas de ecotipos silvestres de Higuierilla (*Ricinus Communis L.*) del norte de México [Tesis de doctorado]. Durango, México: Universidad Autónoma de Chapingo; 2021. 65p.
- [53] Gong J., Li J., Xu J., et al. Research on cellulose nanocrystals produced from cellulose sources with various polymorphs. *The Royal Society of Chemistry*. 2017;7: 33486-33493.
- [54] Ahmad Z. F., Abdullah I., Ahmad I. The physical and chemical natures of cellulose extracted from torch ginger stems. *Int. J. Materials Engineering Innovation*. 2014; 5(1):48-60.
- [55] McKendry P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*. 2002; 83: 37-46.
- [56] Brandt A., Grasvik J., Hallett J. P., et al. Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. *Green Chemistry*. 2013; 15(3): 537-849.
- [57] Darmawam S., Wistara N. J., Maddu A., et al. Characterization of lignocellulosic biomass as raw material for the production of porous carbon-based materials. *Bioresources*. 2012; 11(2): 3561-3574.
- [58] Prinsen P. Composición química de diversos materiales lignocelulósicos de interés industrial y análisis estructural de sus ligninas [Tesis de Máster]. Universidad de Sevilla; 2010. 82 p.

2. Experimental

*Si crees que puedes, ya estas a
medio camino*

-Theodore Roosevelt-



En este capítulo, se describe la parte experimental utilizada para abordar los objetivos de la tesina. Inicialmente se detalla la división del fruto de Higuierilla, cada muestra fue etiquetada y separada, sometiéndola primero a un secado convencional; posteriormente se refiere a la preparación de la muestra consistiendo en una reducción de tamaño de partícula. Por último, se presentan las técnicas utilizadas para la caracterización, siendo: EDS (Espectroscopia de Energía Dispersiva), DRX (Difracción de rayos X) y MEB (Microscopia Electrónica de Barrido), respectivamente. Además, se proporcionan detalles sobre las ecuaciones empleadas en la técnica de DRX para calcular el tamaño promedio de cristal y el índice de cristalinidad.

2.1 División de la muestra

En el presente trabajo se analizaron cuatro muestras de diferentes tipos de frutos de Higuierilla procedentes de la región de Atlixco, Puebla, los frutos se muestran en la figura 2.1.



Figura 2.1 Muestras del fruto de Higuierilla recolectadas en la región de Atlixco, Puebla.

La muestra se dividió en tres partes camada externa [1], cáscara [2] y tegumento [1,3], es importante mencionar que el nombramiento de la división de la muestra es personal, en la literatura existen diversas posturas de división, según el caso que más le favorezca al autor, por lo que pueden existir cambios o incongruencias, es por ello que se presenta de manera detallada y visual las partes del fruto y su caracterización.

El proceso de división fue el siguiente: primero se dejó secar el fruto de Higuierilla hasta alcanzar la madurez, es decir, cuando se presenta la dehiscencia (algunos frutos tienen la dehiscencia ausente [4]). Acto seguido, se separó la camada externa (parte exterior del

fruto de Higuierilla) y la cáscara, como se muestra en la figura 2.2. Respecto a la semilla, se procedió a la separación del tegumento y el albumen (véase final de la figura 2.2).

Las cuatro muestras se nombraron como M1 (muestra 1), M2 (muestra 2), M3 (muestra 3) y M4 (muestra 4), respectivamente (véase la figura 2.3) y se le agregó la inicial de la parte del fruto que corresponda, para la camada externa de la muestra uno el nombre adjudicado es M1CE, en la tabla 2.1 se muestran los nombres utilizados en el presente trabajo, de igual manera en la figura 2.3 se presenta una imagen visual de cada muestra y cada parte del fruto de higuierilla caracterizada en la presente tesina.

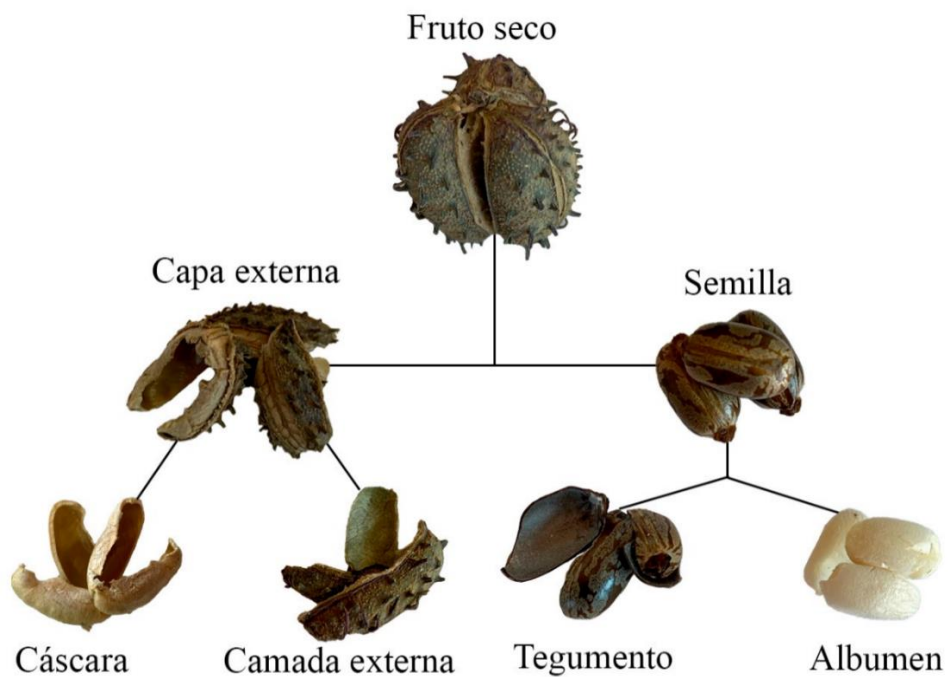


Figura 2.2 Separación del fruto de Higuierilla.

Tabla 2.1 Identificación de las muestras del fruto de Higuierilla.

Parte del fruto	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
Camada externa	M1CE	M2CE	M3CE	M4CE
Cáscara	M1C	M2C	M3C	M4C
Tegumento	M1T	M2T	M3T	M4T

2.2 Preparación de la muestra

Cada parte dividida del fruto de Higuierilla se dejó secar y se trituyó en un mortero con el objetivo de reducir el tamaño de partícula y tamizarlo por un tamiz de malla 80 (0.17 mm). Las muestras se almacenaron en un recipiente hermético para evitar contaminación y se etiquetó para su caracterización.

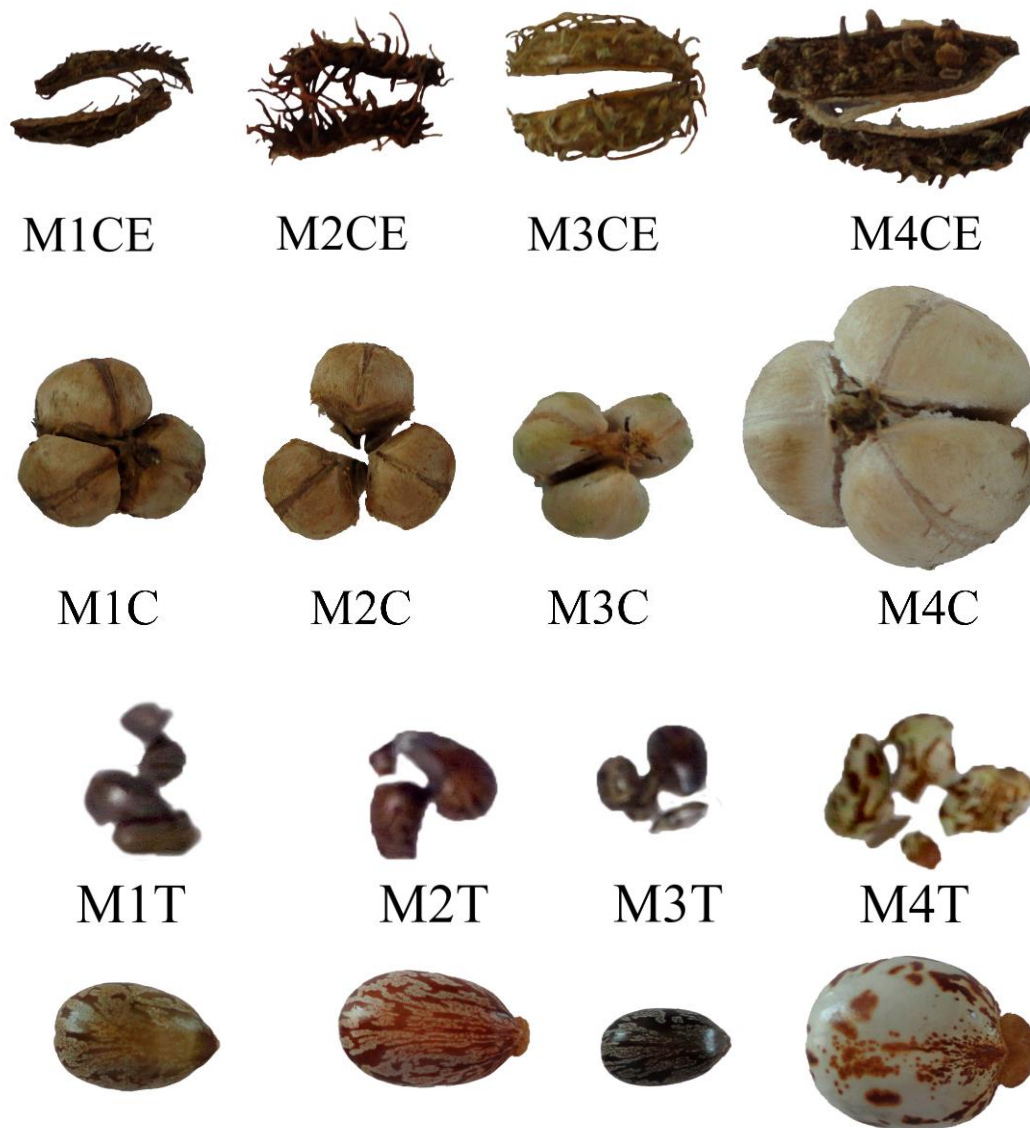


Figura 2.3 División e identificación de las partes del fruto de Higuierilla.

2.3 Caracterización

2.3.1 Análisis elemental

El análisis elemental por Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) se realizó con objetivo de determinar la composición química de la camada externa, cáscara y tegumento. El equipo que se utilizó fue un Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL modelo JSM-6610LV.

2.3.2 Difracción de rayos X

La caracterización por Difracción de Rayos X (DRX) se realizó con objetivo de encontrar las fases cristalinas presentes. El patrón de difracción se midió con un difractómetro D8 Bruker Discover que cuenta con un filamento de cobre con una longitud de onda de 1.5406 Å en un intervalo de 5 a 70° de 2-theta, con un tamaño de paso de 0.04 y un tiempo de paso de 0.5 segundos. Se utilizaron las fichas del Joint Comitee on Powder Diffraction Standars (JCPDS) para la identificación de fases cristalinas [5].

Se llevó a cabo el cálculo del índice de cristalinidad, por dos métodos. El primero de ellos es el Método de Deconvolución (MD) definido por la ecuación 1.

$$\text{Ecuación 1:} \quad C = 100 \frac{I_{crpico1} + I_{crpico3} + I_{crpico4}}{I_{crpico1} + I_{crpico3} + I_{crpico4} + I_{no-crist}} [\%] \quad [6]$$

Donde $I_{crpico1}$ representa el área bajo la curva de la reflexión centrada en 15 grados de 2θ , $I_{crpico2}$ representa la reflexión centrada en 16.5 grados de 2θ , $I_{crpico3}$ la reflexión centrada en 22.8 grados de 2θ e $I_{no-crist}$ es el área bajo la curva del pico asignado a la sección no cristalina de la celulosa.

El segundo, es conocido como Método de Segal o de Altura Máxima (AM), definido por la ecuación 2.

$$\text{Ecuación 2:} \quad CI = 100 \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} [\%] \quad [7]$$

Donde, I_{002} refiere a la intensidad máxima en el plano 002, I_{am} refiere a la altura mínima de la fase amorfa.

Por otra parte, se realizó el cálculo del tamaño promedio de cristal, en el cual, se utilizó la ecuación de Scherrer presentada en la ecuación 3, donde D es el tamaño promedio de cristal, λ es la longitud de onda, K es una constante y su valor es 0.9, β es el ancho a la mitad de altura del pico de difracción conocido como FWHM [8] y θ_B es el ángulo de difracción.

Ecuación 3:
$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta_B)} \quad [9]$$

2.3.3 Microscopia Electrónica de Barrido

La técnica MEB, por sus siglas en inglés, se utilizó para estudiar la morfología de la camada externa, cáscara y tegumento. Para realizar la caracterización se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL modelo JSM-560 LV. Cada muestra se adhirió en una cinta de carbono doble cara y se recubrió con oro; para en análisis se utilizaron electrones secundarios (SE).

2.4 Bibliografía

- [1] Severino L. S., Souza G. T. M. El cultivo de Higuierilla [Internet]. Biblioteca Digital Agropecuaria de Colombia. [Consultado el 10 de octubre de 2023]. Disponible en: <https://repository.agrosavia.co>
- [2] Huerta R. D. Obtención de carbón activado a partir de la cascara del fruto de Higuierilla para la remoción de azul de metileno. [Tesis de licenciatura]. Puebla. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla; 2021, 87p.
- [3] Gaspar O. C. M., Chalita M. C., Nakagawa J. Método de preparo das sementes de mamoneira (*Ricinus Communis L.*) Para o teste de tetrazólio. Revista Brasileira de Sementes. 2009;31(1), p.160-167.
- [4] Cabrales R. A., Marrugo N. J. L, Abril C. J. L. Rendimientos en semilla y calidad de los aceites del cultivo de Higuierilla (*Ricinus communis L.*) en el valle del Sinú, Departamento de Córdoba. 1ra edición. Córdoba: Fondo editorial-universidad de córdoba; 2014.
- [5] Pecharsky V. K., Zavalij P. Y. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. 1. New York: Springer; 2005.
- [6] Terinte N., Ibbet R., Schuster K. C. Overview on native cellulose and microcrystalline cellulose I structure studied by X-ray diffraction (WAXD): Comparison between measurement techniques. Lenzinger Berichte. 2011; 89:118-131.
- [7] Prang R. B., Thompson J. A. Characterization of the crystallographic properties of bamboo plants, natural and viscose fibers by Xray diffraction method. The Journal of The Textile Institute. 2020;112 (8): 1295-1303.
- [8] Farrauto R. J., Hobson M. C. Catalyst characterization engelhard corporation. Encyclopedia of physical science and technology. 3ra edición. 2003. 501-526.
- [9] Cullity B. D., Stocj S. R. Elements of X-ray diffraction. 3ra edición. New York: Prentice-Hall, 2001.

3. Resultados y discusiones

VENI. VIDI. VICI.

- Julio César -



En el presente capítulo se exponen los resultados derivados de la caracterización del fruto de Higuerilla, excluyendo el análisis del albumen, realizado a través de las técnicas de Espectroscopia de Energía Dispersiva, Difracción de rayos X y Microscopia Electrónica de Barrido.

Inicialmente, se exponen los resultados del análisis elemental, destacando los elementos identificados en las muestras, así como su comparación entre las mismas.

Posteriormente, se presentan las fases cristalinas presentes, tamaño promedio de cristal y el índice de cristalinidad.

Adicionalmente, se presentan las micrografías obtenidas mediante la técnica MEB. En este apartado, se realiza un análisis de la morfología observada en cada muestra, junto con su correspondiente explicación detallada. Al final, se presentan propuestas de usos a partir de los resultados obtenidos

3.1 Análisis Elemental por Espectroscopia de Energía Dispersiva

El análisis elemental es un método utilizado para obtener información sobre la composición elemental de una muestra, es decir, aquellos elementos de la tabla periódica que se encuentran presentes. Dicha información puede ser cuantitativa (cantidad de elementos) o cualitativa (elementos presentes), según la técnica y objetivo.

Las aplicaciones son muy extensas, abarcan áreas como análisis de fármacos, suelos y sedimentos, polímeros, industria alimenticia, control ambiental [1] y la ciencia e ingeniería en materiales. En esta última, el análisis elemental juega un papel importante, esto debido a que una propuesta tanto para la modificación o disposición de un material, primeramente, va enfocado en su caracterización.

En el contexto particular de la biomasa, el análisis elemental desempeña una función primordial. Esto se debe a que la presencia de elementos específicos puede ayudar a enfocar o limitar (en caso de que la biomasa contenga elementos nocivos) su uso.

La Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) es una técnica analítica utilizada para realizar estos análisis; su amplio uso se debe a sus ventajas como el tiempo de análisis, fácil interpretación de espectros o que es utilizado como un accesorio para el MEB [2]; por lo que

al ser utilizada de manera complementaria brinda información que ayuda a la caracterización precisa de materiales.

En este contexto, el análisis elemental de las distintas secciones del fruto de Higuierilla se realizó mediante la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS). Se realizaron análisis en varios puntos de manera aleatoria con el fin de obtener valores que reflejen con precisión la composición elemental de la muestra.

Posteriormente, se procedió a calcular el promedio de los resultados y se determinó su desviación estándar.

3.1.1 Análisis Elemental de la Camada Externa

En la Tabla 3.1 (primera sección) se presentan los resultados promedio del análisis elemental donde destaca una predominancia significativa de carbono (43%-47%) y oxígeno (42%-46%), atribuibles a los materiales biomásicos, particularmente a la presencia de celulosa, hemicelulosa y lignina.

El potasio es el tercer elemento con mayor porcentaje (>6%) en la CE, Thy [3] reportó valores de K de diferentes biomásas que varían entre 3.01 y 20.85%, por lo que el valor en la CE se encuentra dentro del intervalo reportado.

Respecto al calcio, se han encontrado variaciones, esto se debe al tipo de biomasa estudiada en cada investigación. Por ejemplo, Suárez [4] reportó valores de calcio en la biomasa vegetal, entre las cuales se destaca la pulpa de manzana con 0.22% y cardo con 1.4%, mientras que Nwigbo [5] reportó para la testa de Hig un valor de 8.67%, respectivamente.

La presencia de cloro en la muestra ha sido asociada al agua utilizada para el riego de la planta [6]; Björkman [7] registró para el pasto varilla y alfalfa valores de 0.79% y 0.29%, respectivamente; por lo que el Cl en la CE del fruto de Hig se encuentra en porcentajes parecidos a otras biomásas.

El magnesio y el silicio se hallaron en cantidades mínimas ($\leq 4\%$). Suárez [4], indicó que el cardo y la pulpa de manzana contenían porcentajes de 0.19% y 0.07% de magnesio, mientras que para el silicio reportó valores 0.77 y 0.28%, respectivamente. Dupont [8],

examinó diversas biomásas agrícolas, registrando concentraciones de magnesio y silicio de 0.11 y 0.05% en la alfalfa y 0.049 y 0.41% para el miscanto. Además, el silicio es un elemento estructural que refuerza la pared celular.

Finalmente, elementos como aluminio, fósforo y azufre se hicieron presentes, pero en cantidades no significativas o bien que solo se encontraron en un punto de muestreo por lo que no se consideraron representativos de la muestra.

Hallazgos similares se registraron en investigaciones previas de la Hig. Monzalvo [9], identificó elementos como carbono (C), oxígeno (O), magnesio (Mg), silicio (Si), potasio (K) y calcio (Ca); sin embargo, no se presentan los porcentajes específicos de cada elemento.

De forma general, todas las muestras (M1CE, M2CE, M3CE y M4CE) tienen similitud respecto a sus elementos, ya que la variación es reducida. Es necesario hacer énfasis en el límite de detección de la técnica, elementos con número atómico bajo no son detectados, como el hidrógeno, helio y litio, entre otros.

3.1.2 *Análisis elemental de la cáscara*

En la tabla 3.1 (segunda sección) se muestran los resultados promedio de la Cáscara de Higuierilla (CH). Se hicieron presentes elementos característicos de la biomasa, como el Carbono (43-50%) y el Oxígeno (46-51%) atribuibles de la misma manera a la celulosa, lignina y hemicelulosa; además de compuestos que pueden estar presentes en la biomasa.

El contenido de carbono y oxígeno rondan en porcentajes mayores al 94%, se han reportado en la literatura valores similares. Por ejemplo, la mazorca de maíz contiene 49.0 C % y 44.2 O %, mientras que la composición de la cáscara de avellana es de 50.8 C % y 41.1 O % [10]. Incluso la misma planta de Hig ha sido reportada con un valor de 40.75 C % y 51.72 % O [11].

Por otra parte, en comparación con valores de CH obtenidos por otros autores, existe la misma similitud; Velazco [12], reportó un valor de 49.4 % C y 47.5 % O, mientras que Huerta [6] registró un valor de 50.11 % C y 49.31 % O. De esta manera se infiere que los resultados concuerdan con lo reportado en la literatura.

Tabla 3.1 Análisis elemental de las diferentes partes del fruto de Higuierilla

Camada Externa				
Elemento	M1CE % p.	M2CE %p.	M3CE %p.	M4CE %p.
C	43.2 ± 8.2	47.4±7.9	45.1±7.2	44.2±8.8
O	46.9 ± 6.5	42.8±6.7	45.8±6.4	44.5±8.7
Mg	0.4 ± 0.2	0.3±0.2	0.2±0.1	0.3±0.1
Si	0.3± 0.4	0.3±0.1	0.3±0.3	0.4±0.3
Cl	0.9± 0.3	0.8±0.4	0.7±0.5	0.8±0.3
K	6.2± 2.1	6.7±1.2	6.2±1.4	7.0±3.3
Ca	1.7±1.6	1.4±0.8	1.30±0.4	2.47±2.1
Cáscara				
Elemento	M1C % p.	M2C %p.	M3C %p.	M4C %p.
C	50.1±3.1	44.0±9.3	47.7±3.1	46.7±2.0
O	46.2±3.3	50.7±7.6	50.8±4.1	51.4±2.1
Mg	0.3±0.4	0.2±0.1	-	-
Cl	0.1±0.1	0.5±0.3	0.05±0.09	0.2±0.4
K	0.8±0.2	3.9±1.7	1.1±0.1	1.6±0.8
Ca	0.9±0.6	0.5±0.3	0.2±0.2	0.1±0.07
Tegumento				
Elemento	M1T % p.	M2T %p.	M3T %p.	M4T %p.
C	43.3±3.9	55.0±0.4	43.2±13.4	50.6±5.2
O	45.7±5.7	41.6±0.9	49.1±7.6	44.6±1.9
Mg	0.9±0.5	0.2±0.1	0.2±0.2	0.2±0.2
K	1.2±0.8	1.2±0.4	0.4±0.3	0.9±0.4
Ca	6.4±3.3	1.9±1.0	6.9±7.4	3.5±3.8

Se identificaron cantidades reducidas de macronutrientes esenciales para el desarrollo de las plantas como el potasio, calcio y magnesio.

En cuanto al potasio, se observa un porcentaje reducido, con la excepción de la muestra M2C. El magnesio solo se encontró en las muestras M1C y M2C. Valores parecidos de K, Mg y Ca respecto a otras biomásas fueron indicados por Dupont [8], para la paja de trigo (1.3%K, 0.43%Ca, 0.08Mg%), festuca alta (1.9%K, 0.03Ca%, 0.16%Mg) y Alfalfa (2.5%K, 0.96%Ca, 0.11%Mg), correspondientemente.

En comparación con la misma CH, Huerta [6] presenta concentraciones de K de 1.15%, Ca 0.36% y Mg 0.11%. No obstante Velazco [12] no reportó Mg y Ca, pero si potasio con un valor de 2.3%.

Respecto al cloro, se hizo presente en una cantidad mínima, incluso menor que la Camada Externa. La desviación estándar es alta, debido a que no se encontró en todos los puntos de muestreo. Valores similares reportaron Huerta [6] 0.19% y Velazco [12] 0.49% para la CH.

Se detectaron en las muestras M1C y M2C cantidades no representativas (menores a 0.07%) de aluminio, fósforo, sodio y azufre. Respecto al azufre, Banquez [13] encontró una concentración de 0.26 %.

Finalmente, el silicio se detectó en las muestras M1C, M2C y M3C, respectivamente; y, de igual manera en concentraciones no representativas. Monzalvo [9] mencionó la presencia de Si en la cáscara, pero no su porcentaje, mientras que Velazco [12] reportó un valor de 0.34%. De forma general, las muestras M1C y M2C presentan mayor contenido de elementos detectados, los resultados obtenidos concuerdan con la bibliografía y se asemejan a diferentes tipos de biomasa.

3.1.3 Análisis elemental del tegumento

Los resultados promedio del análisis elemental del tegumento se presentan en la tabla 3.1 (tercera sección). Elementos característicos biomásicos como el Carbono y Oxígeno se hicieron presentes en concentraciones variadas, la muestra con menor cantidad de Carbono es M1T, mientras que la mayor es M2T, por otra parte, la muestra M3T es la que tuvo mayor porcentaje de Oxígeno, los resultados concuerdan con lo reportado por Neme [14] (presencia

de C 44.23% y O % 50.06). Sin embargo, según Sánchez [15] el porcentaje de carbono y oxígeno del tegumento es 67.5% y 31.9%, la diferencia significativa se le atribuye a la sección estudiada, pues en el presente trabajo se estudia la testa (incluyendo sus 3 principales partes) mientras que Sánchez [15] estudió una sección específica.

Respecto al elemento calcio, su contenido es variado; Nwigbo [5] reportó para la testa un porcentaje de 8.67%, Silva [16] por su parte, menciona que la torta de Hig tiene 0.75%, mientras que, Sánchez [15] indicó un valor en 0.6%. La diferencia significativa puede ser atribuida al tipo de fruto de Hig o presencia de este elemento en el suelo.

Por otra parte, se hicieron presentes elementos como magnesio y potasio, este último se encontró en mayor cantidad en la muestra M1T y M3T; no obstante, es apreciable que la desviación estándar de la muestra M3T es alta, esto se debe a que se encontró en mayor concentración en ciertos puntos. Hallazgos similares fueron descritos con anterioridad para los elementos Mn y K [4,6,8,9].

En última instancia, se detectó la presencia de cantidades no representativas de aluminio (<0.2%), azufre (<0.05%), fósforo (<0.03%) y sodio (<0.04) en las muestras M1T y M2T. La presencia de silicio fue identificada en las muestras M1T, M2T y M3T, mientras que el cloro se evidenció en todas las muestras.

En general, se pudo apreciar que se detectaron los mismos elementos en cada sección de fruto de Higuera. Las diferencias se atribuyeron a dos causas: 1) el tipo y cantidad de elemento depende de la zona donde se recolectó la muestra, ya que el suelo puede estar enriquecido de algún elemento en específico y 2) la característica intrínseca de la técnica EDS de analizar “puntualmente” una zona de la muestra.

3.2 Análisis por difracción de rayos X

Los Rayos X se descubrieron por Wilhelm Roentgen en 1895 y son una radiación electromagnética cuya longitud de onda se encuentra entre $10^{-2} - 10^2$ ángstroms [17].

La Difracción, por otro lado, es un fenómeno de dispersión [18], que ocurre cuando las ondas encuentran un obstáculo y se desvían alrededor de él. La Difracción de los rayos X la podemos definir como aquella dispersión elástica que pasa por un material cristalino,

donde los rayos X interactúan con la densidad electrónica generada por los electrones de la red cristalina.

De forma general, la instrumentación de la técnica DRX consta de un tubo de rayos X (fuente), porta muestras y un detector [19], el cual brinda la información cuantitativa y se representa en diagramas denominados difractogramas o espectro de difracción. Es necesario mencionar que la ley de Bragg es la encargada de la interpretación de la información estructural [18,20], pues la difracción ocurrirá siempre y cuando se cumpla dicha ley [18].

El método de DRX de polvo es el utilizado en la presente tesina, el material a examinar se reduce en un polvo fino al cual, se le coloca un haz de rayos X monocromático [21]. El patrón de difracción estará en función del ángulo 2-Theta [20] y generará diferentes máximos de difracción, los cuales serán característicos de cada material.

La técnica es ampliamente utilizada para identificar las fases cristalinas presentes en los materiales, así como medir sus propiedades estructurales [21] entre las que se destacan tamaño de cristal, composición de fases, orientación preferida, estructura de defectos, entre otros.

En este contexto se identificaron las fases cristalinas presentes, se calculó el tamaño promedio de cristal e índice de cristalinidad a partir de los espectros de Difracción de Rayos X de las distintas secciones del fruto de Higuera, excluyendo el albumen.

3.2.1 Identificación de fases cristalinas

Cada sustancia o material cristalino posee su propio patrón de difracción característico y único. Existen patrones estándar de difracción de polvos denominados como fichas JCPDS (Join Comitee on Powder Diffraction Standars) [22], estos tienen las señales características de un gran número de materiales inorgánicos y orgánicos además de información cristalográfica.

Generalmente la identificación de fases cristalinas se realiza mediante el método de Hanawalt [23] que, utiliza las ocho líneas más intensas y las compara con el espectro de difracción con objeto de comprobar que sean similares (las reflexiones) en su mayoría.

La importancia de la identificación de fases cristalinas radica en su aplicación, existen innumerables ejemplos en donde el conocer la fase cristalina determina su posible aprovechamiento. Por ejemplo, el dióxido de titanio en su fase anatasa es ampliamente utilizado como fotocatalizador [24], mientras que en su fase rutilo se utiliza como barrera contra la radiación ultravioleta.

En esta perspectiva, es necesario conocer la naturaleza de los materiales; es decir, si son cristalinos o amorfos, así como los compuestos que la componen para proponer una posible aplicación. De esta manera, en el presente trabajo se identificaron las fases cristalinas mediante las fichas JCPDS además, se utilizaron los análisis elementales de la sección 3.1.1.

3.2.1.1 Camada Externa

En la figura 3.2 se exhiben los espectros de Difracción de Rayos X de la Camada Externa del fruto de Higuera correspondientes a las muestras M1CE, M2CE, M3CE y M4CE respectivamente. De primera instancia, se identificaron las señales características de la Celulosa, pues al ser material biomásico su presencia es inminente. Se asoció a la ficha JCPDS #50-2241 con fórmula química $(C_6H_{10}O_5)_n$ cuyas reflexiones características están en 15.0, 16.5 y 22.8 grados en 2-Theta (véase la figura 3.1).

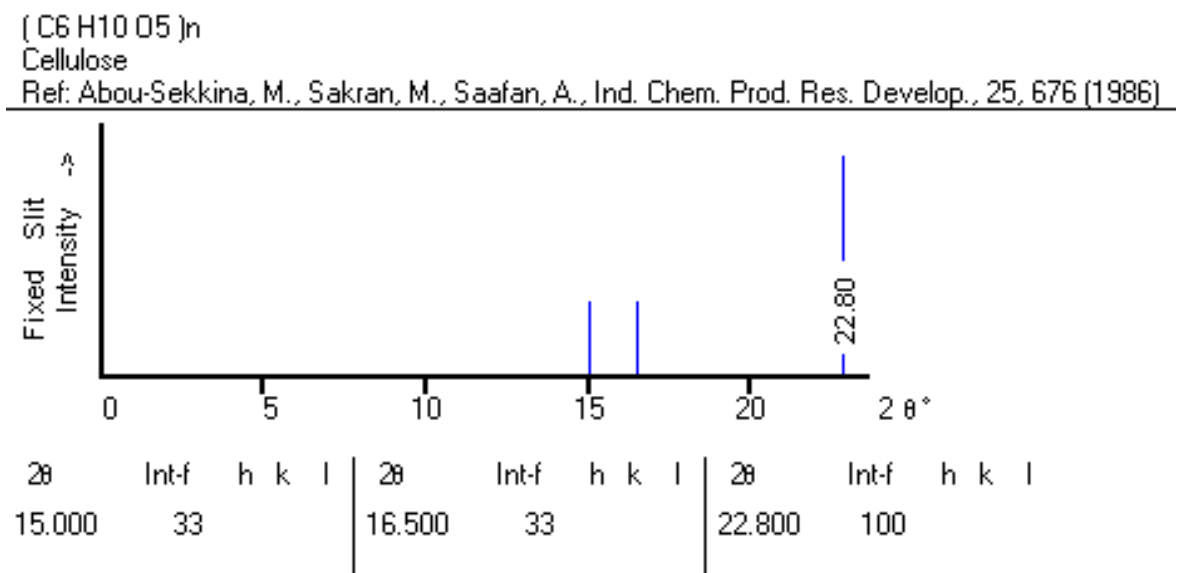


Figura 3.1 Ficha JCPDS #50-2241 correspondiente a la celulosa.

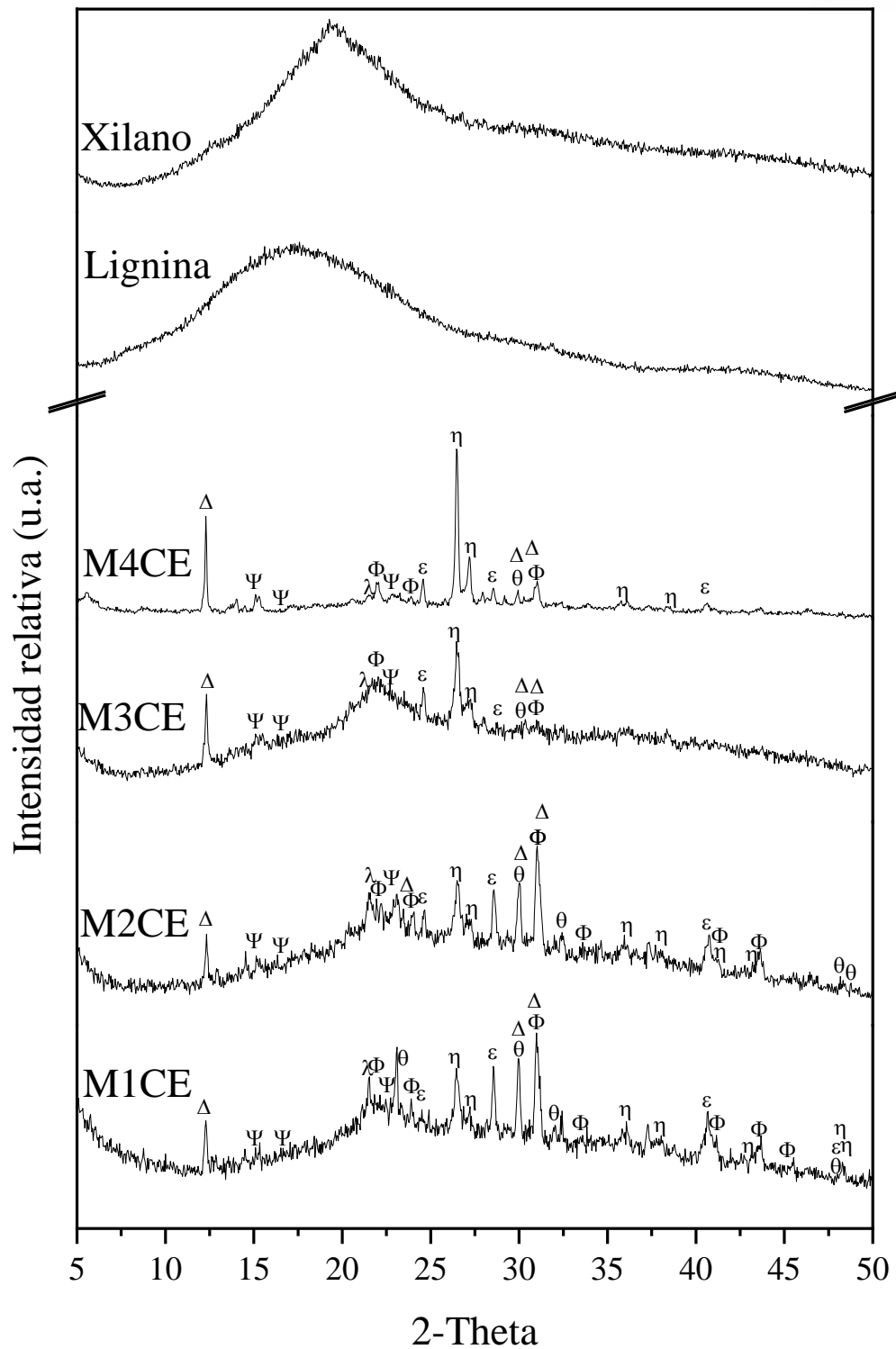


Figura 3.2 Patrón de Difracción de rayos X de Lignina, Xilano y Camada Externa de la muestra M1, M2, M3 y M4. Δ KHCO_3 , λ SiO_2 , ε KCl θ $\text{Mg}_{0.129}\text{Ca}_{0.871}\text{CO}_3$, Φ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, η CaCO_3 , Ψ $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$.

Las muestras presentaron una mezcla de fases cristalinas, es decir, coexisten una mezcla de 2 o más fases cristalinas distintas en los espectros de difracción. Las fases cristalinas identificadas (en todas las muestras) son las siguientes: Kalicinita (KHCO_3 #12-0292), Calcita Magnesio ($\text{Mg}_{0.129}\text{Ca}_{0.871}\text{CO}_3$ #86-2336), Dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ #84-1208), Cristobalita alta (SiO_2 #85-0621), Aragonita (CaCO_3 #76-0606) y Silvita (KCl #73-0380).

Respecto al SiO_2 , se ha reportado en la literatura su presencia en cenizas de biomasa [25,26]. La cáscara de coco tiene alrededor de 14.6% en peso, mientras que la caña de azúcar presenta una concentración de 86.8% [26], la presencia de esta fase es considerada como común (0.1% -10% en peso [27]), de origen primario y dominante [28].

El cloruro de potasio (KCl) ha sido identificado en otros trabajos. Por ejemplo, Olanders[26] indicó su presencia en la paja y madera, mientras que Vassilev[29] la encontró en madera de haya.

En cuanto la dolomita ($(\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2)$), ha sido encontrada en poca cantidad (entre 0.01%-1.0%) [27] por lo que solo se pueden encontrar trazas de esta fase [28], de igual manera que la fase Calcita-Magnesio ($\text{Mg}_{0.129}\text{Ca}_{0.871}\text{CO}_3$). Sánchez [15] reportó para la torta de Hig la presencia de esta fase, cuyas señales se asemejan a lo presentado en la figura 3.2.

El carbonato de calcio (CaCO_3) se identificó en otras muestras de Hig, Huerta [6] menciona una señal característica en 35° de 2-Theta para la CH, mientras que Sánchez [15] especifica la presencia de carbonato de calcio en su fase calcita para la torta de Hig, para la CE la fase cristalina identificada es Aragonita. La presencia de esta fase ha sido señalada en algas coralinas [30].

La Kalicinita (KHCO_3) ha sido encontrada en la cáscara de almendras [31] como un compuesto mayoritario y mazorcas de maíz [29], por lo que la presencia de esta fase en la muestra se fundamenta.

Finalmente, se presentan los espectros de difracción del Xilano y Lignina (figura 3.2). Se incluyeron debido a su contribución en la biomasa. El xilano es el principal componente de la hemicelulosa [32] y presenta un espectro de difracción amorfo aunque; exhibe una señal ancha en 19.5-20.0 grados de 2-Theta. La lignina, de igual manera presenta un espectro amorfo y, exhibe una señal en 17.5 grados de 2-Theta.

3.2.1.2 Cáscara de Higuera

La figura 3.3 muestra los espectros de difracción de rayos X de las diferentes muestras de la Cáscara de Higuera, correspondientes a M1C, M2C, M3C y M4C. Se identificó a la Celulosa como única fase cristalina presente y se asoció a la ficha JCPDS (Join Comitee on Powder Diffraction Standars) #50-2241; la fórmula química corresponde a $(C_6H_{10}O_5)_n$, cuyas reflexiones características se encuentran en 15.0, 16.5 y 22.8 grados en 2-Theta.

Espectros de difracción parecidos se han reportado en la literatura por Cui [33] para el bagazo de caña de azúcar, Hernández [34] con el bagazo de agave, Shahid [35] para racimos de frutos de palma aceitera, entre algunos otros, las reflexiones mayoritariamente concuerdan con lo obtenido en la presente tesina.

En comparación con muestras específicas de CH, Huerta [6] encontró un espectro parecido aunque menciona la presencia de Carbonato de Calcio en su fase calcita; la presencia de esta fase puede deberse al tipo de Hig utilizada en cada trabajo. Por otra parte; Monzalvo [9], Abdullah [36] y Velazco [12] solo identificaron Celulosa para la CH, los espectros de difracción son similares y concuerdan con la figura 3.3.

Asimismo, se agregaron los espectros de difracción de la lignina y xilano con objeto de poder observar su contribución en las muestras.

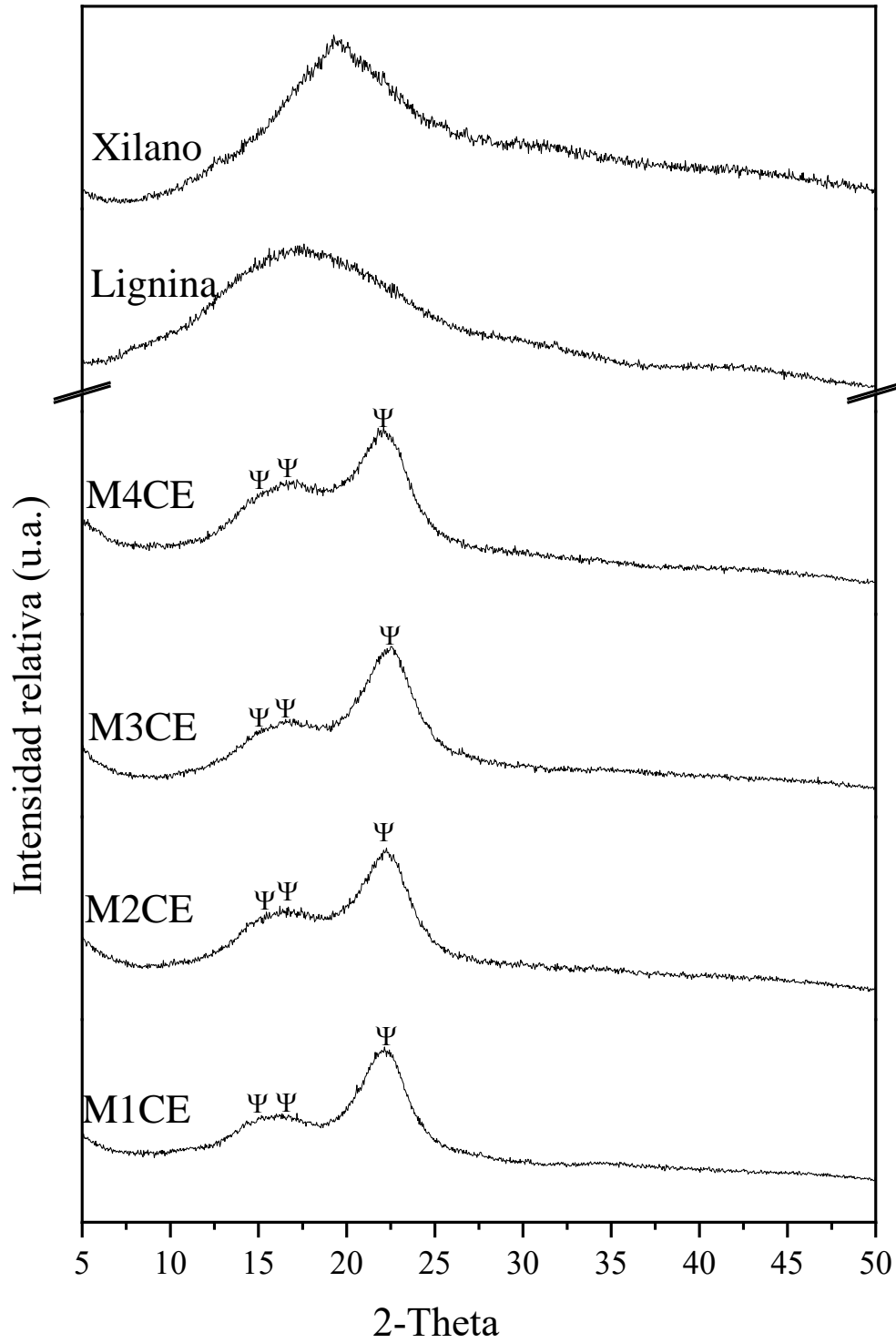


Figura 3.3 Patrón de Difracción de rayos X de Lignina, Xilano y Cáscara de la muestra M1, M2, M3 y M4. Ψ ($C_6H_{10}O_5$)_n.

3.2.1.3 Tegumento

En la figura 3.6 se exhiben los espectros de difracción correspondientes al Tegumento del fruto de Higuierilla para las muestras M1T, M2T, M3T y M4T. Estos espectros revelaron una mezcla de fases cristalinas.

Como se mencionó anteriormente, de primera instancia se pudo observar la contribución de la celulosa mediante la ficha JCPDS #50-2241, cuyas reflexiones características se encuentran en 15.0, 16.5 y 22.8 grados en 2-Theta.

Las fases cristalinas identificadas son las siguientes: Kalicinita, syn (KHCO_3 # 12-0292), Calcita Magnesio ($\text{Mg}_{0.129}\text{Ca}_{0.871}\text{CO}_3$ #86-2336), Calcita Magnesio ($\text{Mg}_{0.064}\text{Ca}_{0.936}\text{CO}_3$ #86-2335), Calcita Magnesio ($\text{Mg}_{0.03}\text{Ca}_{0.97}\text{CO}_3$ #89-1304), Cuarzo (SiO_2 #88-2302), Calcita (CaCO_3 #88-1807) y Vaterita (CaCO_3 #74-1867).

De igual manera que Ortiz [37], se identificaron carbonatos de magnesio y calcio: $\text{Mg}_{0.129}\text{Ca}_{0.871}\text{CO}_3$ y $\text{Mg}_{0.03}\text{Ca}_{0.97}\text{CO}_3$; además de $\text{Mg}_{0.064}\text{Ca}_{0.936}\text{CO}_3$, por lo que la presencia de estos se sustenta.

Por otra parte, se hizo presente el carbonato de calcio en su fase calcita, el cual se fue reportado por Ortiz [37] y Guimarães [38] para la torta de Higuierilla, asimismo que el SiO_2 . La presencia de SiO_2 y CaCO_3 ha sido reportada en las pepitas de uva, poda de viñedos y cáscara de almendras [31]. Tanto la Calcita como el cuarzo son fases que se encuentra generalmente en una concentración entre 0.1% y 10% [27], haciéndolas bastante comunes en la biomasa.

La kalicinita por su parte, ha sido encontrada en cenizas de biomasa en la mazorca de maíz [29], aunque de esta solo se pueden encontrar trazas de esta fase, debido a que no es predominante en la biomasa.

La muestra 4, presentó un espectro de difracción con una contribución de porción amorfa importante lo que dificultó la identificación de fases cristalinas, a diferencia de los demás espectros se pueden visualizar algunas señales en 25° , 27° , 33° y 43.9° de 2-Theta , a las cuales se les adjudicó la presencia de CaCO_3 en su fase vaterita.

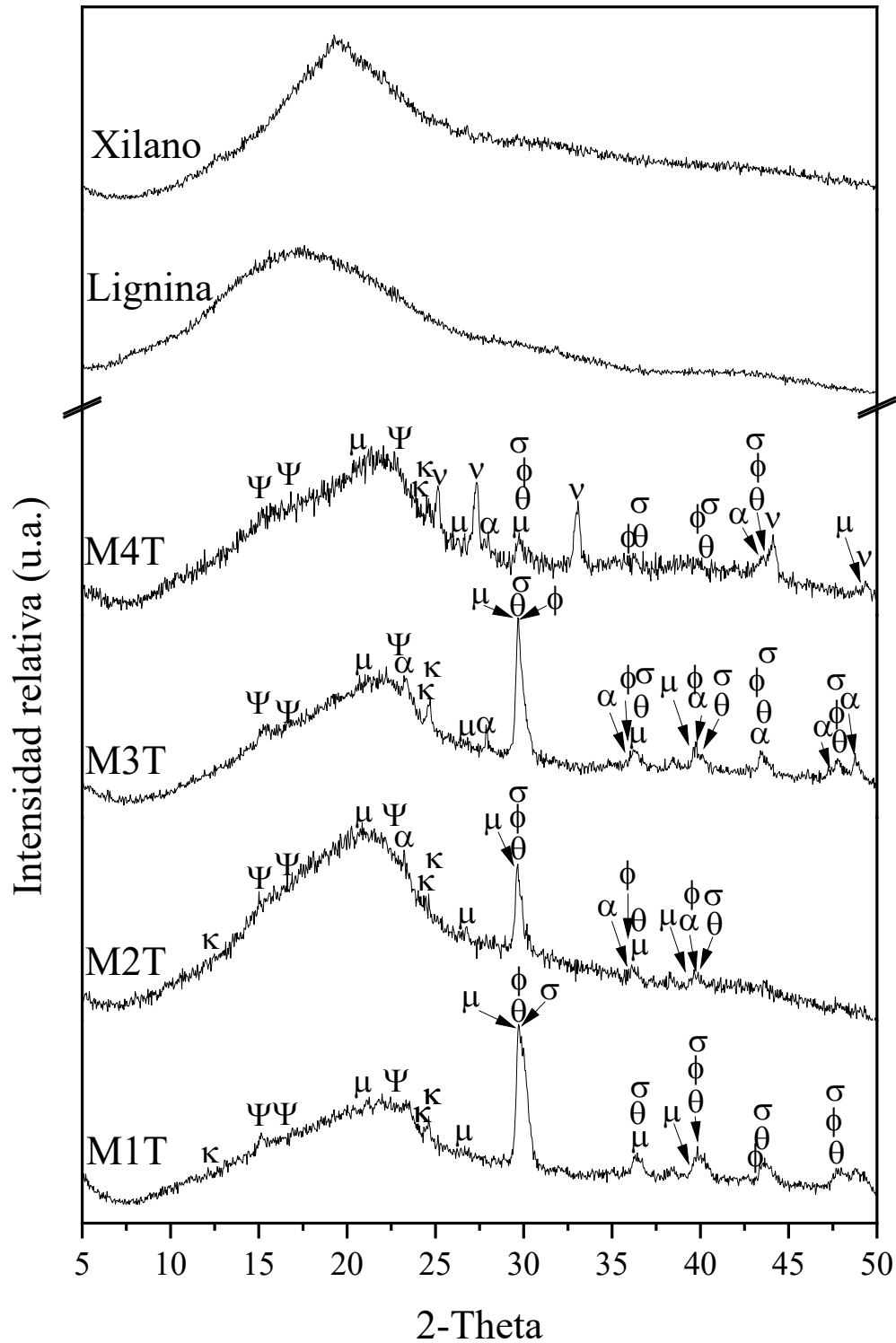


Figura 3.4 Patrón de Difracción de rayos X de Lignina, Xilano y Tegumento de la muestra

M1, M2, M3 y M4. κ KHCO_3 , μ SiO_2 , θ $\text{Mg}_{0.129}\text{Ca}_{0.871}\text{CO}_3$, α $\text{Mg}_{0.064}\text{Ca}_{0.936}\text{CO}_3$, σ

$\text{Mg}_{0.03}\text{Ca}_{0.97}\text{CO}_3$, Ψ $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, ν $(\text{CaCO}_3)_{\text{vaterita}}$ y Φ $(\text{CaCO}_3)_{\text{calcita}}$.



En relación a las fases cristalinas identificadas, se puede observar que la planta de Hig, contiene diferentes fases respecto a cada parte de la misma. Se puede considerar que cada una de estas fases está situada para desempeñar funciones específicas de la planta.

3.2.2. Cálculo del índice de cristalinidad y tamaño promedio de cristal

La cristalinidad es un indicador de medida del grado de orden estructural de un material cristalino. El índice de cristalinidad (IC) es un indicador cuantitativo de la cristalinidad [39, 40], y es un número adimensional.

El IC tiene diversas aplicaciones, en rocas de volcanso el IC resulta ser un indicador de eventos diagenéticos/metamórficos de bajo grado [41]. En los fósiles se ha estudiado la relación del IC con la edad y el contenido de iones de F y CO₃[42]. Respecto a los polímeros, por ejemplo; Ioelovich [43] menciona que la sorción es inversamente proporcional al IC para la quitina y quitosano.

Aunque, generalmente es utilizado para el estudio de materiales que contienen celulosa, específicamente para observar la porción amorfa o cristalina y su cambio (del IC), en caso de realizar algún tratamiento.

El índice de cristalinidad puede ser calculado por diferentes técnicas de caracterización, como lo son la Difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y la espectroscopia Raman [39], en la presente tesina se seleccionó DRX.

Los métodos para el cálculo del IC por DRX son 3 principales, el método de Altura Máxima, método de Deconvolución y el de Sustracción Amorfa [44]. De los cuales se propusieron los primeros dos; es importante mencionar que el cálculo del IC (y tamaño promedio de cristal) se realizó únicamente para la CH debido a que su espectro de difracción es característico de la celulosa, en caso contrario con la CE y el tegumento que presentan una mezcla de fases cristalinas, por lo que las suposiciones utilizadas en cada método (descritas a continuación) estarían sujetas a criterio propio en consecuencia, los resultados no serían confiables y certeros.

De primera instancia, se calculó el IC por el método de Deconvolución, es una técnica sofisticada que separa las contribuciones cristalinas. Generalmente se utiliza el método de

deconvolución de picos [45] con herramientas de software para realizarlo. En este contexto, se procedió a realizar el cálculo del Índice de Cristalinidad mediante el método de deconvolución de picos, utilizando el programa PEAK-FIT, se utilizó una línea base entre 10° y 40° de 2-Theta, las reflexiones se ajustaron a tipo de curva Pearson VII ajustando la intensidad, posición y anchura de tal manera que el coeficiente de correlación lineal de Pearson sea $r^2 > 0.9$.

Los ajustes para la celulosa se realizaron en las reflexiones 15° , 16.5° y 22.8° de 2-Theta, cuyos planos se obtuvieron mediante la ficha JCPDS #03-0289 y corresponden a 101, $10\bar{1}$ y 002, respectivamente. La reflexión amorfa se consideró aproximadamente en 19° - 20.5° de 2-Theta, de igual manera que algunos autores [46,47].

La figura 3.5 muestra los espectros de difracción obtenidos mediante el método de deconvolución de picos. En la tabla 3.3 se presentan los valores del Índice de Cristalinidad de la Cáscara. La muestra con mayor IC fue la muestra M1C, mientras que la de menor IC fue la muestra M4C, lo anterior puede observarse en la diferencia de ensanchamiento de la reflexión de la celulosa además de la contribución amorfa.

Se han realizado estudios acerca del IC de la Higuierilla respecto al método de deconvolución, la testa tiene un IC de 86.2% [37], la torta de ricino tiene un IC de 79.9% [15,37], mientras que la cáscara tiene un IC de 62.84% [12], este último es el comparativo para los resultados obtenidos, si bien existe una diferencia significativa, la variación puede deberse a:

- 1) Tipo de Higuierilla utilizado en cada trabajo.
- 2) Sobreestimación de la contribución de la celulosa y de su parte amorfa, pues debido a la complejidad del espectro, la dificultad de encontrar la relación pretende un factor importante en su determinación.
- 3) Curva utilizada en el análisis de datos. López [48] menciona que el IC mediante el método de deconvolución ronda entre 50%-70% y que la variabilidad de los datos puede deberse a diferentes factores, como lo es la función utilizada. En su trabajo se estudiaron 3 funciones principales Lorentz, Voigt y Gaussian; esta última es la que asemeja datos más reproducibles, si bien en el presente trabajo no se abordan dichas funciones, se optó por la selección de Pearson VII (presentada anteriormente) debido

a que diversos autores la han utilizado para el estudio de la higuera y, de esta manera podremos comparar con certeza los valores obtenidos.

De igual manera, en la figura 3.5 se presentan los espectros de difracción para la CH mediante el método de la Altura Máxima. Este método utiliza el plano 002 de la celulosa que se encuentra entre 22° y 23° de 2-Theta y la altura del mínimo amorfo que, puede variar según sea el caso. Segal reportó que la contribución amorfa fuese desde 18° de 2-Theta [49], aunque, se ha reportado en la literatura valores de hasta 22.6° de 2-Theta [50]. Por lo que para la presente tesis se eligieron valores entre 19° y 20.5° de 2-Theta.

Los resultados del IC calculados para la Cáscara de Higuera mediante el método de AM se exponen en la tabla 3.3. Los resultados se asemejan a lo reportado por Velasco [12]. Por su parte, Abdullah [36] extrajo celulosa de la CH, calculó el IC de la celulosa extraída la cual fue de aproximadamente 70%. Los resultados de la muestra M2C-M4C presentan un IC menor, mientras que la M1C presenta un IC mayor, esto puede deberse a la sobreestimación o tipo de fruto de Higuera utilizada en cada trabajo, por lo que podemos inferir que los resultados son certeros.

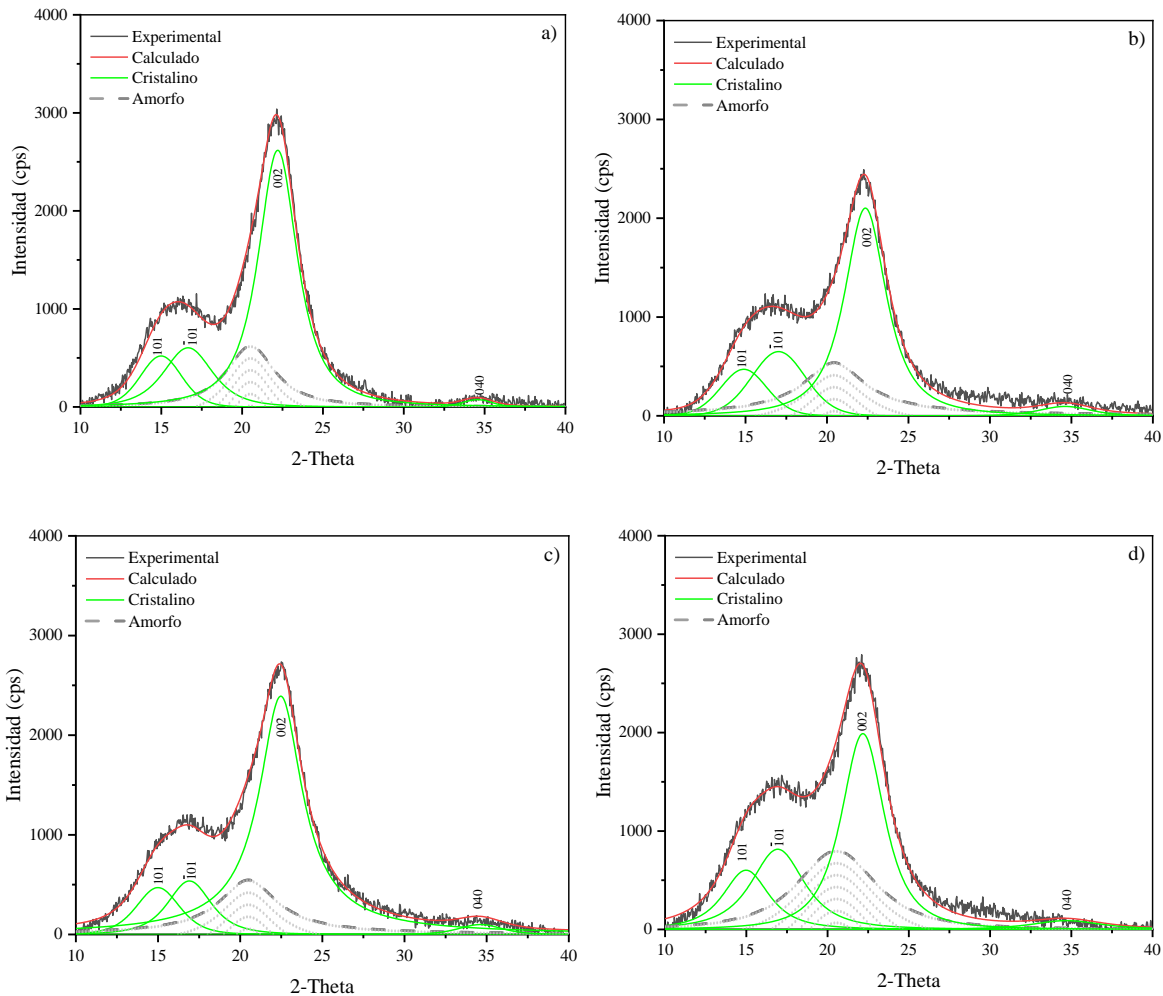
La misma conclusión se obtiene al comparar el IC respecto a diferente biomasa. Por ejemplo, la paja de trigo que tiene IC de 60.1% [50], la paja de arroz tiene un IC de 77% [51], la fibra de Buriti 71.52% [52], Bambú crudo alrededor de 64% [53] entre algunas otras.

Por otro lado, el método de DRX de polvo se puede utilizar para la estimación del Tamaño Promedio de Cristal (TPC). Se calcula mediante la ecuación 9 descrita con anterioridad.

La importancia del cálculo del TPC de la celulosa radica en su relación con la cristalinidad. Afrin [56] menciona que el cambio en la cristalinidad puede indicar las propiedades mecánicas y la capacidad de teñir. Además, el TPC puede ser un indicador importante cuando se realiza algún tratamiento. Por ejemplo, Velasco [12] observó un cambio en el TPC de la CH cuando extrajo celulosa; explica que el aumento puede deberse a una recristalización. En cambio, Sánchez [15] no observó un cambio en el TPC, pero sí en el IC y se lo atribuyó a la degradación de la celulosa no cristalina y a la eliminación de celulosa y lignina.

Para el cálculo del TPC, se utilizaron los resultados obtenidos por el MDP mediante el programa PEAK-FIT el cual, nos brinda el valor FWHM necesario en la ecuación de Scherrer. Los resultados se muestran en la tabla 3.3.

Velazco [12] menciona que el TPC de la CH es de 3.0624 nm. En este contexto, la variabilidad de los datos se debe al tipo de curva utilizado, estimación de la porción cristalina de la celulosa o al tipo de Hig utilizada en cada investigación. Los valores del TPC para la celulosa se encuentran ente 4-7 nm [44], aunque se han encontrado valores mucho más pequeños, como el de bagazo de caña de azúcar que tiene un TPC de 2nm [54], la acelga 2.9 nm [55] y el bambú de 3.5 nm [56], por lo que los resultados se encuentran en el rango de TPC para la celulosa.



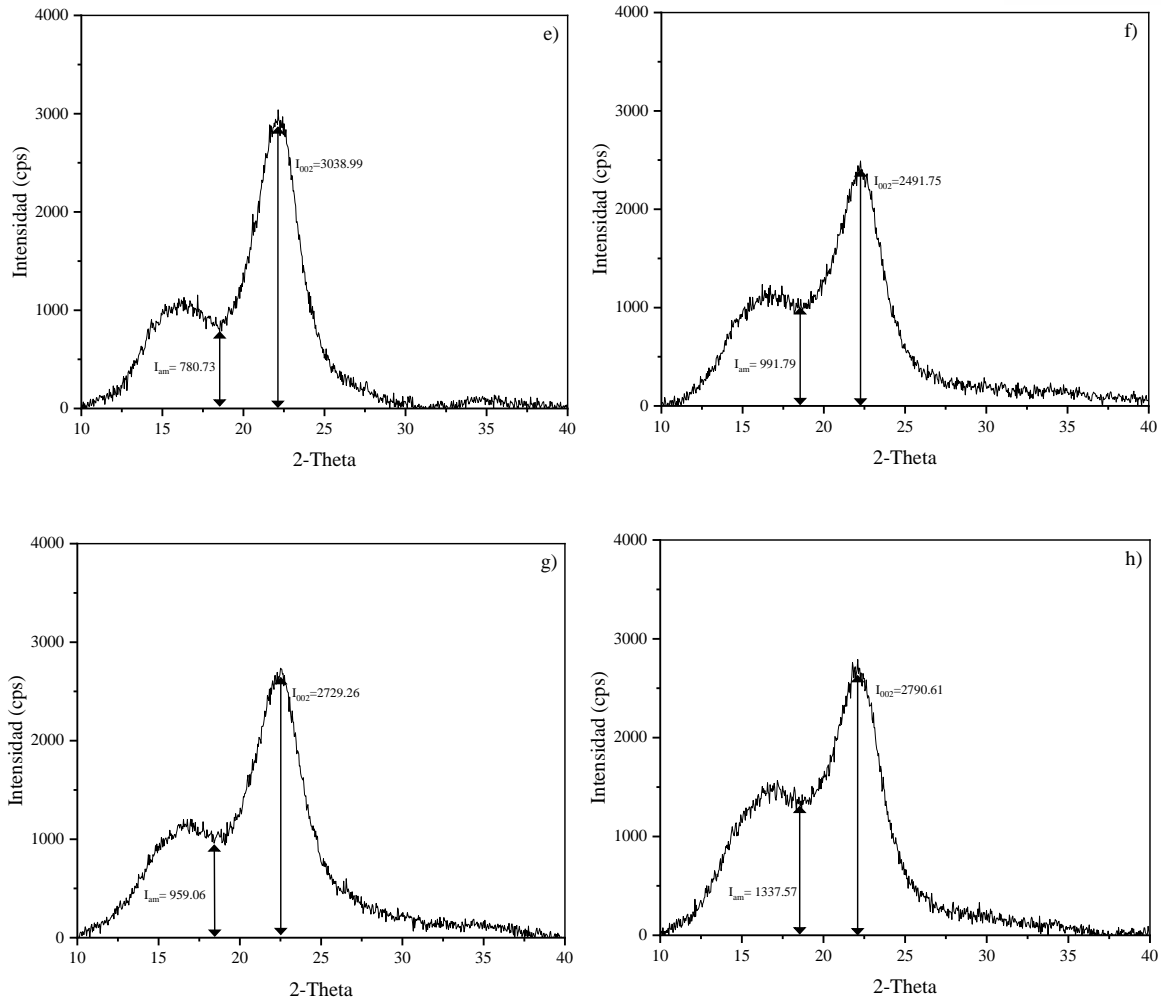


Figura 3.5 Patrón de Difracción de Rayos X para el cálculo del Índice de cristalinidad por el método de Deconvolución y Altura máxima de las muestras a) y b) M1C, c) y d) M2C, e) y f) M3C, g) y h) M4C

Tabla 3.2 Índice de cristalinidad y tamaño promedio de cristal de la cáscara de Higuierilla

Muestra	Índice de Cristalinidad (%)		Tamaño promedio de cristal (nm)
	Método de Deconvolución	Método de altura máxima	Plano 002
M1C	82.39	74.31	2.81

M2C	76.75	60.20	2.67
M3C	77.85	64.86	2.54
M4C	71.67	52.07	2.60

3.3 Análisis Morfológico por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

La Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) es una técnica estándar que se utiliza principalmente para el estudio sobre el tamaño y morfología de las muestras. De forma general, la MEB consta de una fuente de electrones, un lente magnético y un sistema de detección, el cual proporciona imágenes tridimensionales cuya resolución se encuentra entre 100 y 300 ángstroms.

El MEB al proporcionar información sobre la morfología, ayuda a la caracterización de materiales como en el caso de la madera [57] la cual, fue pionera en los principios de la técnica MEB. Asimismo, el MEB se puede utilizar para observar cambios morfológicos en muestras a las cuales se les realizó algún tratamiento. De esta manera, la morfología del fruto de higuera se visualizó por medio de la Microscopia Electrónica de Barrido (MEB). Se seleccionó la imagen que representó mayoritariamente a la muestra estudiada.

3.3.1 Camada Externa

En la figura 3.6 se muestran las micrografías de la Camada Externa (CE) del fruto de Higuera. Las muestras M1CE, M2CE y M3CE corresponden a las micrografías a), b) y c), respectivamente; y representan una estructura fibrosa (baja) característica de un material lignocelulósico. En la muestra M1CE se observa la presencia de curcos (véase el acercamiento) a lo largo de su estructura, los cuales se atribuyen al acúelo. La muestra M4CE corresponde a la micrografía d) y presenta una estructura más compacta y menos fibrosa que las demás muestras.

Cui [33] reportó dos micrografías sobre el bagazo de caña de azúcar tratada (para eliminar la hemicelulosa y lignina) y no tratada. Las imágenes obtenidas en el presente trabajo se asemejan a la muestra tratada. Cui [33] especifica que la morfología se debe a la

eliminación de la lignina y hemicelulosa; lo cual podría ser de interés para futuras investigaciones.

Los resultados se asemejan a las micrografías obtenidas por Monzalvo [9], Velazco [12] para la CH y de igual manera, existe la presencia de estructuras filiformes.

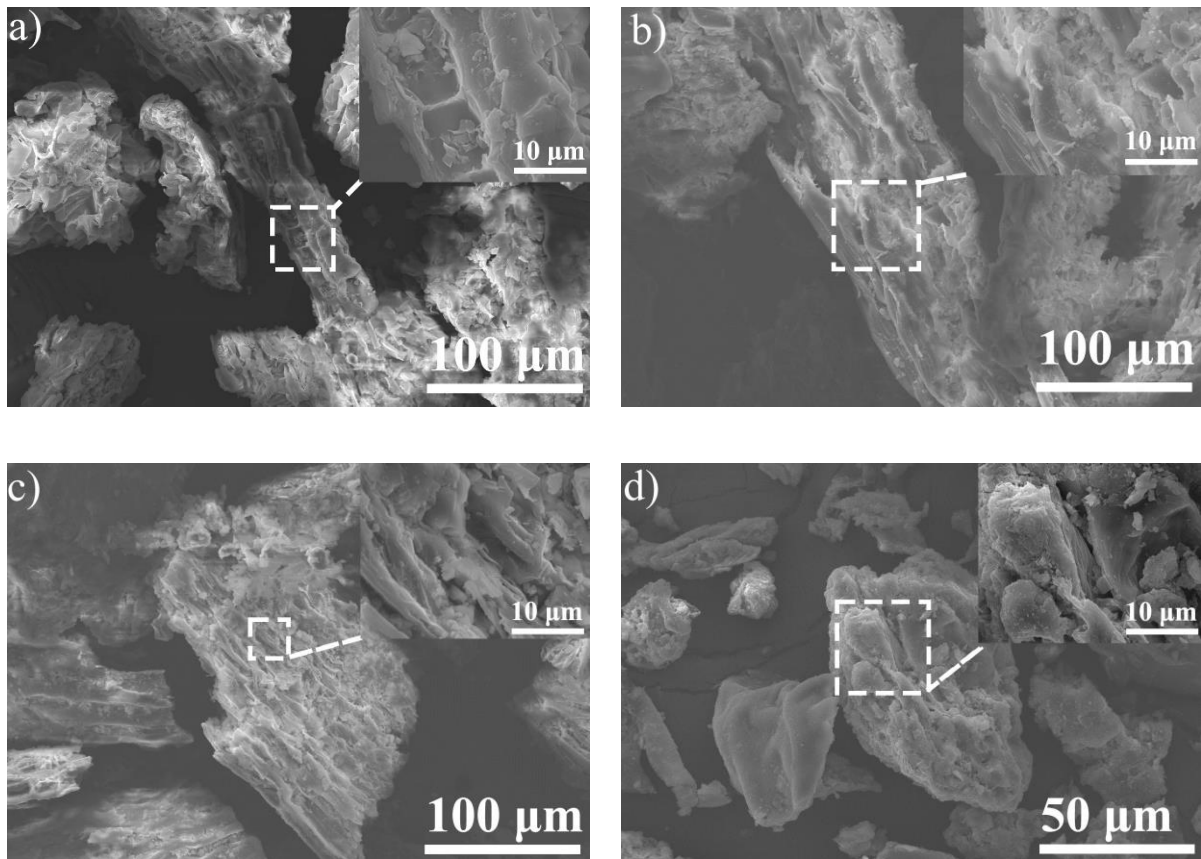


Figura 3.6 Microscopia electrónica de Barrido (SEM) de la camada externa a) M1CE, b) M2CE c) M3CE, d) M4CE

3.3.2 Cáscara

En la figura 3.7 se muestran las micrografías de la cáscara de Higuierilla correspondientes a las muestras M1C-M4C, respectivamente. Las muestras presentan una estructura medianamente fibrosa que concuerda con lo reportado por Huerta [6] y Velazco [12] (véase la figura 3.5 de la bibliografía 2), la distribución de tamaño de las fibras es heterogéneo, en términos generales, se aprecia una estructura y organización celular característica de un material lignocelulósico con conglomerados de microfibras

interconectadas mediante componentes como lignina y hemicelulosa. Las fibras rama que son aquellas fibras que se dividen debido a la trituración de las demás fibras [58] se hicieron presentes.

Las muestras exhiben una notoria porosidad, siendo la muestra MC3 la que presenta una porosidad particular (véase acercamiento del inciso c); sin embargo, se encontró que eran Puntuaciones Simples características de las fibras libriformes [59]. Además, se hicieron presentes algunas estructuras filiformes, destacándose con mayor grado de ordenamiento la muestra M2C.

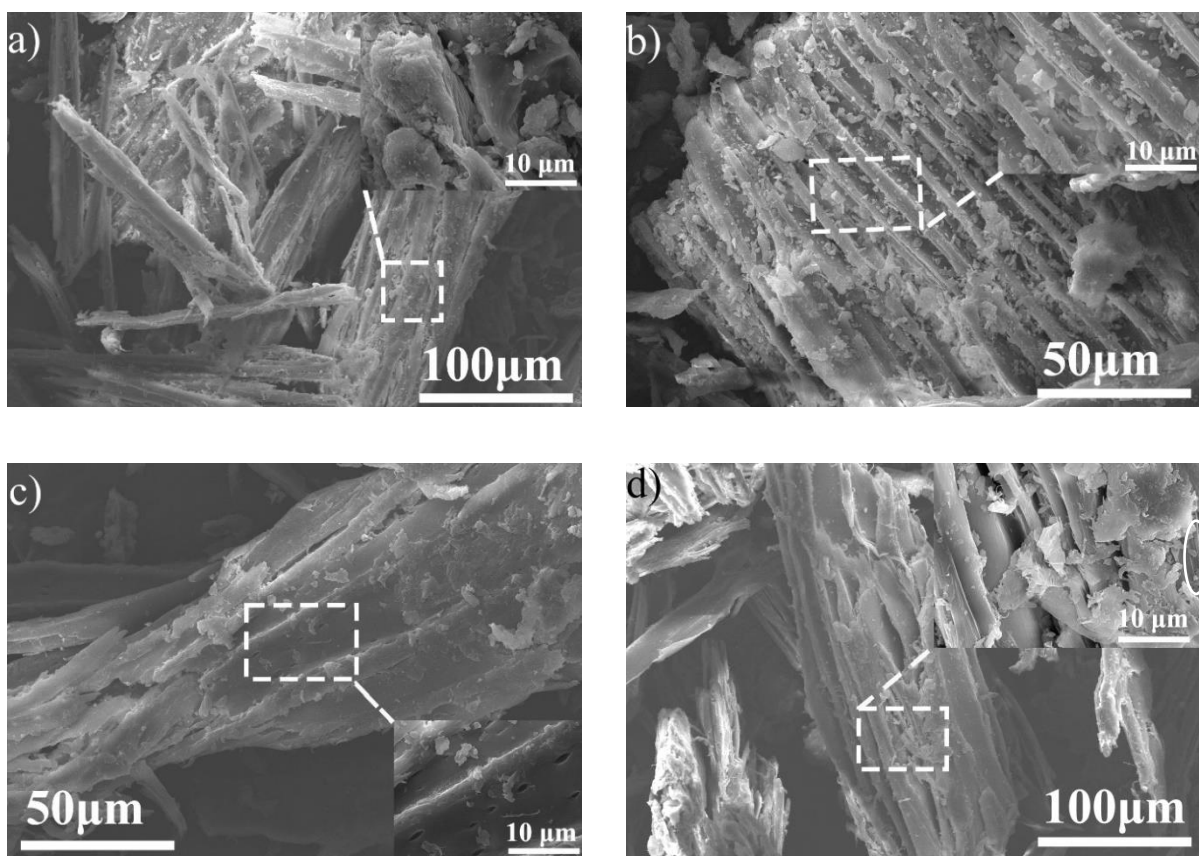


Figura 3.7 Microscopia Electrónica de Barrido de la Cáscara de Higuierilla a) MC1 b) MC2 c) MC3 y d) MC4

3.3.3 Tegumento

Finalmente, en la figura 3.8 se exhiben las micrografías del Tegumento (testa) de la muestra, correspondientes a la muestra M1T-M4T. En estas imágenes, se aprecia una

estructura rígida y no porosa que concuerda con las descripciones de Neme [14], Perea [60] y Aziz [61]. Se ha reportado en la literatura que la testa se compone de tres capas: tegumento, célula de Malpighi y epidermis [59]. El tegumento es una capa fina que protege a la semilla y está compuesto por un haz vascular (vascular bundle), aunque este elemento no se logra visualizar en las imágenes presentadas. Por otra parte, se logra apreciar la célula Malpighi en la micrografía d), esta es una capa que comprende una longitud promedio de $225\mu m$ [60], que concuerda con las bibliografías [60] y [62].

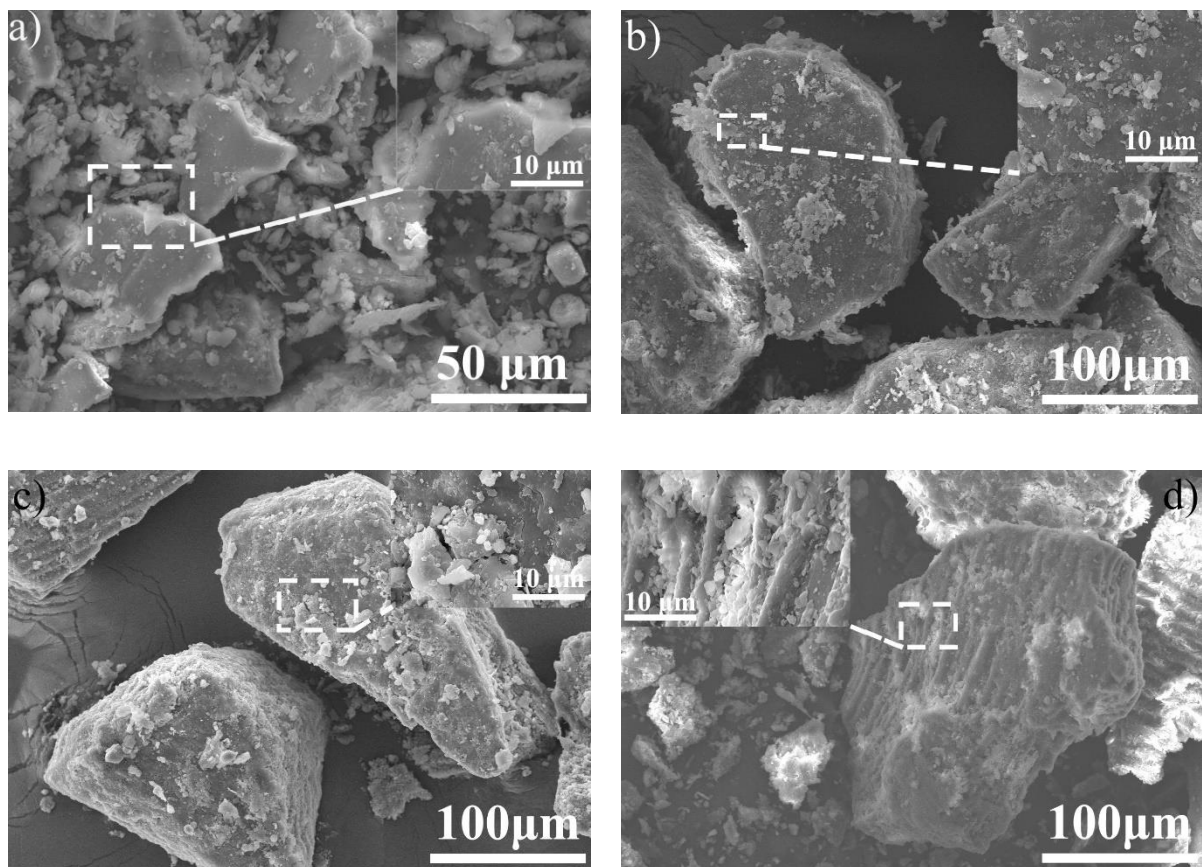


Figura 3.8 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) del Tegumento a) M1T, b) M2T, c) M3T y d) M4T

Además, se observa una ligera aglomeración a la superficie del tegumento, atribuible a la presencia de la cutícula. La cutícula está constituida por cutina, microfibras de polisacáridos y ceras, véase la referencia [59].

Las micrografías presentadas con anterioridad muestran una gran diferencia entre cada sección del fruto de Hig, en la CE se pueden apreciar unos curcos; esta es más susceptible a impurezas debido a que está en la intemperie, la CH presenta una estructura porosa y fibrosa, mientras que el tegumento es más compacto lo cual se debe a que la función que desempeña en la planta es proteger al albumen.

3.4 Perspectiva del fruto de la Higuera

A continuación, se presentan algunas posibles aplicaciones, respecto a los resultados obtenidos con anterioridad. En primera instancia se proponen los siguientes, enfocados en la técnica EDS.

- La CE puede enfocarse a su uso como fertilizante orgánico, debido a su contenido de potasio (6-7%) y macronutrientes. Adicionalmente, se contempla su posible utilización como material de combustión, seguido por la aplicación de las cenizas resultantes, que contienen compuestos beneficiosos. En este contexto, las cenizas de la biomasa pueden utilizarse para producir soluciones fertilizantes siendo para el caso de la CE el potasio el de mayor interés. Cabe mencionar que se han llevado a cabo estudios respecto a la recuperación de potasio en las cenizas de biomasa [63].
- Respecto a la CH, se puede observar concentraciones muy pequeñas de los macronutrientes, su desviación estándar es considerable. Esto se atribuye a que no se encontró en todos los puntos de muestreo o la variación entre cada punto de análisis es elevada, por lo que, para esta parte de la Hig, los elementos con mayor relevancia son el C y O, cuya aplicación podría implicarse para la creación de biocombustibles. Dourado [11] menciona que el contenido de C e H presentan una relación directa con el valor calorífico. Aunque en su trabajo especifica que la CH no representa un alto potencial en la producción de bioenergía, el bajo contenido de azufre de la CH analizada en el presente trabajo (<0.007%), en comparación con otras muestras de Hig (inclusive la reportada por Dourado), podría ser de interés. Esta consideración se fundamenta en la importancia medioambiental, ya en que la presencia de azufre en el ambiente causa amplios daños ambientales
- El posible uso del Tegumento es como fertilizante orgánico para suelos que necesiten la presencia de calcio y potasio. Además, podría mezclarse con otras partes de la

biomasa para generar composiciones variadas o más enriquecidas en los elementos requeridos.

Respecto a la técnica DRX, se propone lo siguiente:

- La CH presenta un espectro de difracción característico de la celulosa (véase la sección anterior). Basándonos en el alto IC de las muestras M1C-M3C su posible utilización se puede enfocar en la extracción de celulosa mediante un tratamiento, como el propuesto por Abdullah [36]; ya sea para la industria textil o producción de papel y materiales que requieran celulosa.

Respecto a la muestra M4C, podría utilizarse para la producción de bioetanol, cuyo sustento se basa en que la transformación de la celulosa hasta glucosa se lleva a cabo y, mientras mas ordenado este la biomasa mayor tiempo de reacción tendrá.

Respecto al análisis morfológico mediante la técnica MEB las alternativas de uso refieren:

- Utilización para la creación de carbón activado (CA), si bien todas las muestras podrían utilizarse debido a su contenido de carbono, la importancia de seleccionar la parte del fruto de Hig juega un papel muy importante. Se aprecia que la CH exhibe una morfología fibrosa, con estructuras libriformes. Además, se discutió un alto contenido de C y exhibió un espectro de difracción característico de la celulosa por lo que la hace el perfecto candidato para la producción de CA.

De igual manera, se pueden utilizar tanto la CE como el tegumento [14] para la creación de CA siempre y cuando se tenga en cuenta el área superficial y, para el caso del tegumento, la dificultad de la creación de micro y mesoporos debido a su morfología compacta.

3.5 Bibliografía

- [1] Universidad Nacional Autónoma de México. Análisis elemental [Internet]. México: Facultad de Química; [Consultado el 10 de octubre de 2023]. Disponible en: [Análisis Elemental - Facultad de Química \(unam.mx\)](#)
- [2] Girao A. V. C., Caputo G., Ferro M. C. Chapter 6 - Application of Scanning Electron Microscopy–Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS). *Comprehensive analytical chemistry*. 2017; 75 (S/N):153-168.
- [3] Thy P., Yu C., Jenkins B. M., et al. Inorganic composition and environmental impact of biomass feedstock. *Energy fuels*. 2013; 27(7): 3969-3987.
- [4] Suárez G. F., Martínez A. A., Fernández L. M., et al. Inorganic matter characterization in vegetable biomass feedstocks. *Fuel*. 2002; 80(9): 1161-1169.
- [5] Nwigbo S. C., Okafor T. C., Atuanya C.U. The mechanical properties of castor seed Shell-polyester matrix composites. *Res J. Appl. Sci. Eng. Technol*. 2013; 5(11):3159-3164.
- [6] Huerta R. D. Obtención de carbón activado a partir de la cascara del fruto de Higuera para la remoción de azul de metileno. [Tesis de licenciatura]. Puebla. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla; 2021, 87p.
- [7] Björkman E., Stömberg B. Release of chlorine from biomass at pyrolysis and gasification conditions. *Energy fuels*. 1997; 11(5): 1026-1032.
- [8] Dupont C., Jacob S., Ould M. K., et al. How inorganic elements of biomass influence char steam gasification kinetics. *Energy*. 2016; 109: 430-435.
- [9] Monzalvo G. D. O. Evaluación de bio-absorbente para lavado en seco de biodiesel. [Tesis de licenciatura]. Puebla. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla; 2017, 58 p.
- [10] Demirbas A. Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues. *Progress in energy and combustion science*. 2005; 31(2): 171-192.

- [11] Dourado D. C., Stroparo E. C., Tavares E., L., et al. Determination of the elemental contents of lignocellulosic residues coming from biodiesel production. *Espacios*.2017 38(27): 3-7.
- [12] Velazco L. U. Pretratamiento químico de la cáscara del fruto de la higuera para la obtención de celulosa. [Tesis de maestría]. Puebla: Benemérita Universidad Autónoma de Puebla; 2023. 112p.
- [13] Banquez S. M. F. Caracterización fisicoquímica de residuos agrícolas de baja calificación: podas de vid, cáscara y torta de higuera. [Tesis de Maestría]. Mexicali; 2017, 88p.
- [14] Neme I., Gonfa G., Masi C. Preparation and characterization of activated carbon from castor seed hull by chemical activation with H₃PO₄. *Results in Materials*. 2022; 15 (100304): 1-8.
- [15] Sanchez C. M., Ortiz M. L., Ramos C. M. E., et al. Solid-state treatment of castor cake employing the enzymatic cocktail produced from pleurotus djamor fungi. *Appl Biochem Biotechnol*. 2018; 185: 434-449.
- [16] Silva L. R. L., Soares S. L., Albuquerque R. C., et al. Castor cake and hulls evaluated as organic fertilizer in bases. *Revista caatinga*. 2008; 21(5): 102-106.
- [17] Inecfis.Quantum Physics Virtual Laboratory. Espectro de rayos X [Internet]. Departamento de física teórica-Universidad de Valencia, 2011 [Consultado el 01 de enero de 2024]. Disponible en: https://www.uv.es/inecfis/QPhVL/p5/p5_intro.html
- [18] Cullity B. D. Elements of X-ray diffraction. 2da edición. USA: Addison-Wesley Publishing Company, Inc. 1978.
- [19] Heiney P. XRD Basics [Internet]. Pensilvania. Septiembre 2023[Consultado el 01 de enero de 2024]. Disponible en: [XRD Basics \(upenn.edu\)](https://www.upenn.edu/xrd-basics)
- [20] Andía T. M. A. Estudio arqueométrico de materiales arqueológicos de pampa la cruz por difracción de rayos X y refinamiento estructural. [Tesis de licenciatura]. Lima, Perú: Universidad Nacional Mayor de San Marcos;2021. 100p.
- [21] Brundle C. R., Evans C. A., Wilson S. Encyclopedia of materials characterization. USA: Manning; 1992.

- [22] Pecharsky V. K., Zavalij P. Y. Fundamentals of power diffraction and structural characterization of materials. 1ra edición. New York: Springer; 2005.
- [23] Cruz G. F., Cabañas M. G., Ortega A. M. Aplicaciones de la difracción de rayos X a materiales policristalinos. México: Sociedad mexicana de cristalografía A. C.; 2005.
- [24] Ochoa Y., Ortigón Y., Rodríguez P. J. E. Síntesis de TiO_2 , fase anatasa, por el método sol-gel: estudio del efecto de la presencia de AcacH en el sistema. Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquina. 2013; 52: 29-40.
- [25] Rachniyom W., Srisittipokakun N., Kaewkhao J. Comparative study of SiO_2 in biomass ashes at different temperatures. Journal of Thai Interdisciplinary Research. 2019; 14 (3): 12-15.
- [26] Olanders B., Sreenari B. Characterization of ashes from wood and straw. Biomass and Bioenergy. 1995; 8(2): 105-115.
- [27] Lacey J., Aston J. E., Thompson V.S. Wear properties of ash minerals in biomass. Frontiers in Energy Research. 2018; 6(S/N): 119.
- [28] Vassilev S. V., Breakman- Danheux C., Laurent P. Characterization of refuse-derived char from municipal solid waste 1. Phase-mineral and chemical composition. Fuel Processing Technology. 1999; 59 (S/N): 95-134.
- [29] Vassilev S. V., Baxter D., Andersen L. K., et al. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification. FUEL. 2013; 105 (S/N). 40-76.
- [30] Hernández M.J., Rojo M., Fuentes M., et al. Memoria de resúmenes cortos, XI simposio internacional del carbono en México. Xochimilco, México. Programa mexicano del carbono; 2020.
- [31] Fernandez L. M. J., Carrasco G. J. E. Suitability of thermo-chemical corrections for determining gross calorific value in biomass. Thermochimica Acta. 2008; 468(1-2): 101-107.
- [32] Balat M. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review. Energy conversion and management. 2011; 52(2): 858-875.

- [33] Cui L., Wei X., Li J., et al. Structure and saccharification of sugarcane bagasse pretreated with acid coupled alkaline. *Advances in engineering research*. 2017; 134: 104-107.
- [34] Hernández H. H. M., Chanona P. J. J., Vega A., et al. Acetosolv treatment of fibers from waste agave leaves: Influence of process variables and microstructural study. *Industrial Crops and Products*. 2016; 86: 163-172.
- [35] Shahid N. M., Ari W. B., Wahid Y. A., et al. Eco-friendly extraction and characterization of cellulose from oil palm empty fruit bunches. *Bioresources*. 2013; 8(2): 2161-2172.
- [36] Abdullah N., Najmuldeen G.F., Sakinah M. Cellulose Extraction from Castor Shell. *International Journal of Engineering Sciences & Research Technology*. 2013; 2(12):3463-3466.
- [37] Ortiz M. L. Pretratamiento de los residuos lignocelulósicos provenientes de la extracción de aceite de ricino para la obtención de enzimas celulasas y xilanasas [Tesis de Maestría]. Puebla: Benemérita Universidad Autónoma de Puebla;2014. 94 p.
- [38] Guimaraes R. M. C., Alvarez A. N. I., Ribeiro O. C. I., et al. Mercerization effect on the properties of LDPE/PHB composites reinforced with castor cake. *Polímeros*. 2020; 30(4): 1-9.
- [39] Sa Y., Guo Y., Feng X., et al. Are different crystallinity-index-calculating methods of Hydroxyapatite efficient and consistent?. *New J. Chem*.2017; 41: 5723-5731.
- [40] Binti K. A. Chu Y. S., Wei C. E. C., et al. Barrier properties, antimicrobial and antifungal activities of chitin and chitosan-based IPNs, gels, blends, composites, and nanocomposites. En: Gopi S., editor. *Handbook of chitin and chitosan*. Vol 2. 2020. P 175-227.
- [41]
- [42] Merino L., Morales J. Relación entre el índice de cristalinidad (IC) con la edad y el contenido de los iones de F y CO₃ en muestras de vertebrados fósiles. *Estudios geológicos*.2008; 64(1):75-87.
- [43] Ielovich M. Crystallinity and hidrophility of chitin and chitosan. *Research and reviews: Jourla od chemistry*. 2014; 3(3): 7-14.



[44] Park S., Baker J. O., Himmel M. E., et al. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. *Biotechnology for Biofuels*. 2013; 3:10.

[45] Terinte N., Ibbett R., Schuster K. C. Overview on native cellulose and microcrystalline cellulose i structure studied by x-ray diffraction (waxd): comparison between measurement techniques. *Lenzinger Bertiche*. 2011; 89: 118-131.

[46] Nam S., French A. D., Condón B. D., et al. Segal crystallinity index revisited by the simulation of X-ray diffraction patterns of cotton cellulose I β and cellulose II. *Carbohydrate Polymers*. 2016; 135:1-9.

[47] Yao W., Weng Y., Catchmark J. M. Improved cellulose X-ray diffraction analysis using Fourier series modeling. *Cellulose*. 2020; 27: 5563-5579

[48] Lopez R. A., Flanagan B. M., Gilbert E. P., et al. A novel approach for calculating starch crystallinity and its correlation with double helix content: a combined XRD and NMR study. *Biopolymers*. 2008; 89(9):761-768.

[49] Segal L., Creely J. J., Martin A. E., et al. An empirical method for estimating the degree of criystallinity of native cellulose usin the X-ray diffractometer. *Textile Research Journal*. 1959; 786-794.

[50] Dhabhai R., Satyendra P., Dalai A. K. Effect of pretreatment conditions on structural characteristics of wheat straw. *Chemical Engineering Communications*. 2013; 200(9): 1251-1259.

[51] Wei C. J., Cheng C. Y. Effect of hydrogen peroxide pretreatment on the structural features and the enzymatic hydrolysis of rice straw. *Biotechnology and Bioengineering*. 1985; 27: 1478-1426.

[52] Poletto M., Ornaghi J. H. L., Zattera A. J. Native cellulose: structure, characterization and thermal properties. *Materials*. 2014; 7:6105-6119.

[53] Prang R. B., Thompson A J. Characterization of the crystallographic properties of bamboo plants, natural and viscose fibers by Xray diffraction method. *The Journal of The Textile Institute*. 2020; 112(8): 1295-1303.

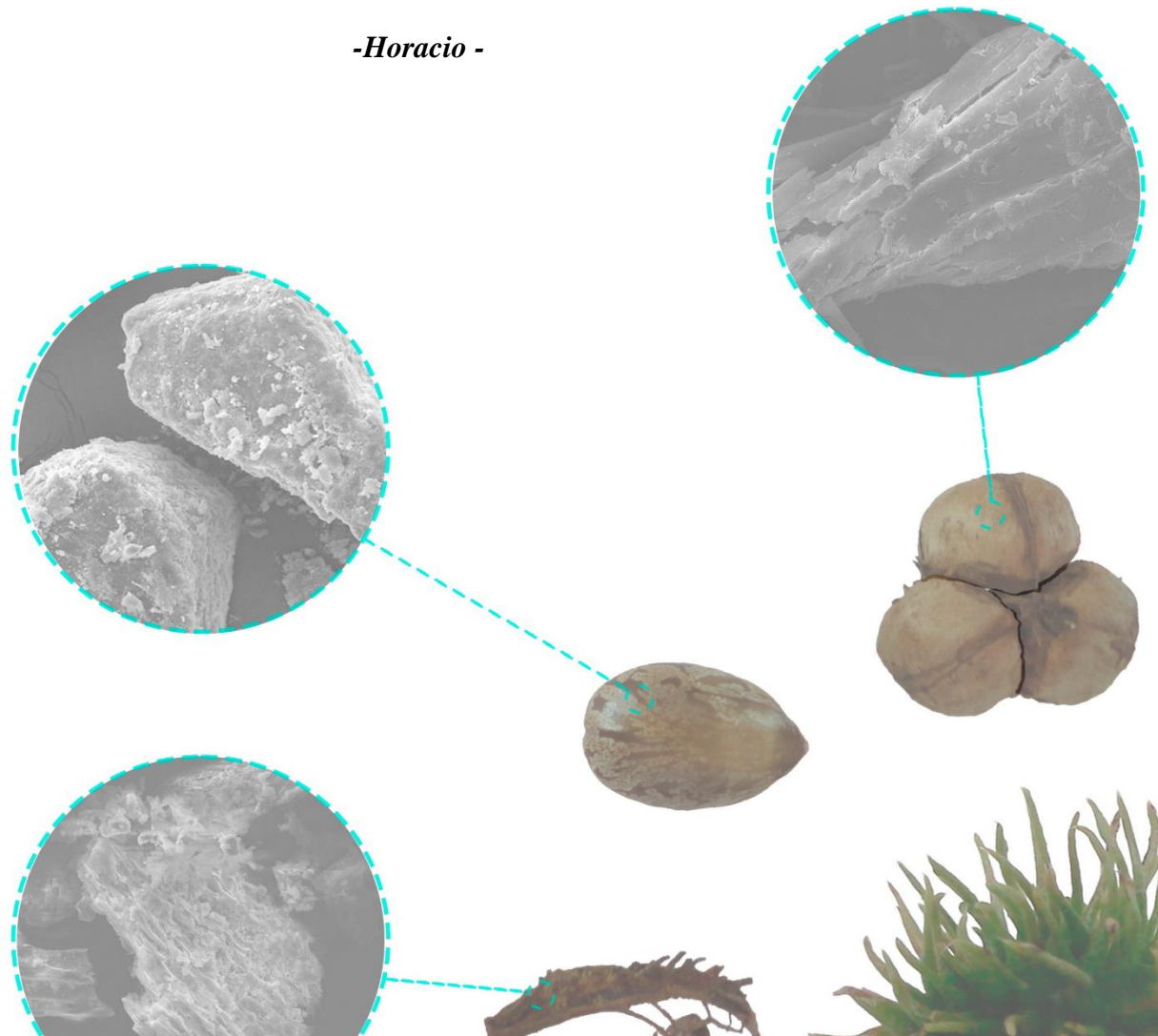


- [54] Lopez M. A., Bolio L. G. I., Solórzano V. M., et al. obtención de la delulosa a partir de bagazo de caña de azucar (*Saccharum spp.*). *Agroproductividad*. 2016; 9(7): 41-45.
- [55] Revol J. F., Dietrich A., Goring D. A. I. Effect of mercerization on the crystallite size and crystallinity index in cellulose from different sources. *Canadian Journal of Chemistry*. 1987;1724-1725.
- [56] Afrin T., Kanwar R. K., Wang X., et al. Properties of bamboo fibres produced using an environmentally benign method. *The journal of the textile institute*. 2014; 105(2): 1293-1299.
- [57] Bernard M. C. Scanning electron microscopy: a review and report of research in Wood science. *Research contributions*. 1970; 2: 113-133.
- [58] Jawaid M., Md T. P., Saba N. L. Lignocellulosic fibre and biomass-based composite materials processing, properties and applications. India: Woodhead Publishing; 2017.
- [59] Flores V. E. La planta estructura y función. Costa rica: Editorial Tecnológica de Costa Rica. 4ta edición; 2013.
- [60] Perea F. M. J., Chanona P. J. J., Garibay F. V., et al. Microscopy techniques and image analysis for evaluation of some chemical and physical properties and morphological features for seeds of the castor oil plant (*Ricinus communis*). *Industrial Crops and Products*. 2011, 34: 1057-1065
- [61] Aziz A., Ahmad M., Ullah R., et al. Microscopic techniques for characterization and authentication of oil-yielding sedes. *Microscopy Research and Technique*. 2021; 85 (3): 900-916.
- [62] GUO X. M., ZHAO X. M., Xu K., et al. Anatomy and microscopic observation of *Ricinus communis* seed structure. *Acta Agronomica Sinica*. 2020; 46(6):914-923.
- [63] Walmiki S. T., Wulandari W., Annisa A. R., et al. AIP Conf. Proc. The 11th regional conference on chemical engineering. Indonesia. Potassium recovery from tropical biomass ash. 2018. 2085(): 3-8.

4. Conclusiones

Carpe Diem

-Horacio -



En la presente tesina, se caracterizó estructural, morfológica y elementalmente cuatro diferentes tipos de fruto de Higuierilla (*Ricinus communis L.*).

En relación con la técnica EDS se derivan conclusiones significativas. Los hallazgos indican lo siguiente:

1) **Análisis elemental de la Biomasa:**

- La implementación de la técnica EDS permitió la identificación y cuantificación de los elementos presentes en la biomasa. La CE contiene mayor cantidad de C, O y K; en la CH los elementos que predominan son C y O, mientras que en el tegumento son C, O y Ca. Además, se identificaron macronutrientes comunes en la biomasa, siendo Mg, Si, Cl y Ca para la CE; Mg, Cl y Ca para la CH y Mg, K y Ca para el tegumento.

2) **Variabilidad en la composición elemental:**

- Las diferencias de la composición elemental entre cada sección del fruto de Hig se atribuyeron a la naturaleza de la técnica EDS y a la presencia de los elementos en el suelo.

Respecto la técnica de difracción de rayos X:

1) **Identificación de fases cristalinas:**

- La CE presentó una mezcla de fases cristalinas, identificadas como kalicinita, calcita-magnesio, dolomita, cristobalita alta, aragonita y silvita. Asimismo, se identificó las señales características de la celulosa.
- La CH exhibió un patrón de difracción característico de la celulosa y se comprobó como única fase cristalina presente.
- Respecto al tegumento, presentó una mezcla de fases cristalinas y se identificaron la kalicinita, 3 tipos de calcita-magnesio, cuarzo y calcita. Además, la muestra M4T presento la presencia de la vaterita.

2) **Índice de cristalinidad:**

- El cálculo del índice de cristalinidad se realizó únicamente respecto a la CH debido a su espectro característico. El sustento de no realizar el cálculo del IC para la CE y tegumento se basa en que la complejidad de los métodos, el realizarlo estaría bajo la subjetividad del autor. Además, no exhiben un espectro característico de la celulosa.

- Los resultados del IC se asemejan a lo reportado en la literatura respecto a otras biomasas. La muestra M1C presentó mayor IC el cual podría ser de interés para futuras investigaciones.
- El IC por el método de deconvolución fue mayor que el de altura máxima, la diferencia fue adjudicada a la libertad del método para la selección de la porción amorfa y cristalina, así como a su sobrestimación.

Mediante la técnica MEB se analizó la morfología de las diferentes secciones del fruto de Hig, obteniendo:

1) **Morfología:**

- Las micrografías de la CE muestran una notoria porosidad, son fibrosas y presentan estructuras filiformes.
- Respecto a la CH, se identificó la presencia de fibras rama y puntuaciones simples, las micrografías se asemejan a lo reportado por otros autores.
- El tegumento mostró una morfología compacta, lo cual fue adjudicado a que su principal tarea en la planta es proteger al albumen.

De forma general, los resultados obtenidos mediante la caracterización brindan información de contraste para posteriores investigaciones. El conocer la naturaleza de las secciones del Fruto de Hig ayudará a tomar mejores decisiones respecto a su aprovechamiento, por ejemplo: para realizar algún tratamiento superficial, ahora se sabe que el tegumento posee una estructura compacta y lisa por lo que tendría que reducirse el tamaño de partícula, cambiar el tratamiento superficial o elegir otra sección de la Hig.

La caracterización elemental, morfología y estructural permitió conocer posibles aplicaciones de las distintas secciones del fruto de Higuierilla. Los posibles usos son: material de combustión, fertilizante orgánico, producción de carbón activado y extracción de celulosa.