



c i d e t e q

CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO TECNOLÓGICO  
EN ELECTROQUÍMICA, S.C.

VALORIZACIÓN INTEGRAL DE CÁSCARAS DE NARANJA  
MEDIANTE EXTRACCIÓN DE PECTINA Y ELABORACIÓN DE  
CARBÓN ACTIVADO

# Tesis

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE

*Maestro en Ciencia y Tecnología  
en la Especialidad de Ingeniería Ambiental*

PRESENTA

Ana Karen Tovar Arce



Santiago de Querétaro, Qro., México, 1 Diciembre del 2017.

## Agradecimientos

Le agradezco a Dios por haberme acompañado y guiado a lo largo de mi maestría, por ser mi fortaleza en los momentos de debilidad y por brindarme una vida llena de aprendizajes, experiencias y felicidad.

Le doy gracias a mis padres Serafín y Angélica por apoyarme en todo momento y por haberme brindado la oportunidad de tener una excelente educación en el transcurso de mi vida, y sobre todo por ser un excelente ejemplo de vida a seguir.

A mis hermanas por ser parte importante de mi vida y representar la unidad familiar, que a pesar de la distancia siempre me hicieron sentir cerca.

A Jaime por ser un gran pilar para mí en los tiempos más difíciles, por acompañarme en esta etapa y brindarme todo su amor y cariño.

Le agradezco la confianza, apoyo y dedicación de tiempo completo a mi asesora Irma Robles, que a pesar de todos los traspies siempre mostró lo más positivo de la situación. Por haber compartido conmigo sus conocimientos y sobre todo su amistad.

Le agradezco a mis profesores: Fabricio Espejel, Francisco Rodríguez y Eduardo Cutiño. Por haber contribuido en el desarrollo de este trabajo, por sus consejos y su apoyo a lo largo de mi maestría.

Le agradezco a María José, Vanesa, Obed y Jeanette, quienes en sus estadías por muy poco que fue el tiempo que compartimos, me brindaron muchos momentos de felicidad, alegría y satisfacción.

Finalmente quisiera agradecer a mis abuelitas Olivia e Inés que siempre se acordaron de mi en todo momento; y a mi abuelito Beto que, aunque ya no se encuentre con nosotros físicamente, siempre estará presente en mi corazón.

Ana Karen

## Resumen

La industria alimentaria se caracteriza por una considerable generación de residuos y subproductos. A pesar de las repercusiones ambientales que esto representa, la cantidad de residuos agroindustriales han aumentado continuamente. Un claro ejemplo son las cáscaras de naranja, las cuales son el resultado del procesamiento de la fruta para la producción de jugos concentrados principalmente. En este contexto, por el gran volumen de generación y el riesgo ambiental que representan, el interés de diversas investigaciones se ha enfocado en la valorización de este residuo mediante su transformación o extracción de productos de valor agregado.

El presente estudio se enfocó en la valorización integral de la cáscara de naranja, por lo cual, se analizaron los factores que poseen un efecto significativo en los procesos involucrados para tal fin. El primero correspondiente a la extracción de pectina mediante hidrólisis ácida, y el segundo para la preparación de carbón activado a partir del residuo sólido remanente del primer proceso. El análisis estadístico de resultados de la extracción de pectina permitió determinar que las mejores condiciones para obtener un rendimiento de 29.37% fueron: ácido fosfórico como agente de extracción, temperatura de impregnación de 95°C y tiempo de extracción de 2 horas. Mediante una caracterización fisicoquímica se determinó que la pectina extraída bajo estas condiciones posee 10.3% de humedad, 3.29% de cenizas, 77.4% en contenido de ácido galacturónico, 7.98% en contenido de metoxilos y 83.66% como grado de esterificación, confirmando la buena calidad de la pectina obtenida según las normas de calidad correspondientes.

Posterior al proceso de extracción de pectina, se obtuvo un residuo sólido remanente que fue susceptible de ser valorizado en la elaboración de un carbón activado, por su contenido en peso de carbón. Para este estudio se analizaron los factores que influyen significativamente en el proceso de carbonización, y se determinó que las mejores condiciones para su preparación fueron utilizando ácido fosfórico, temperatura de impregnación de 95°C, temperatura de carbonización de 400°C y tiempo de carbonización de 1 hora. El carbón obtenido fue comparado con tres materiales bioadsorbentes preparados a partir de cáscaras de naranja y se determinó que posee una capacidad de adsorción de naranja de metilo de 2342.91 mg/g, mayor que la que presentan estos materiales, además de ser comparable con la capacidad de adsorción de un carbón activado comercial (2352 mg/g).

Se concluyó que la valorización de las cáscaras de naranja integrando los procesos de extracción de pectina y la elaboración de un carbón activado, permite obtener productos de valor agregado de interés comercial, además de que se contribuye a la reducción de la contaminación asociada al proceso de descomposición de las cáscaras de naranja.

## Nomenclatura

**AG**= Ácido Galacturónico

**AM**= Azul de metileno

**AS<sub>BET</sub>**= Área Superficial BET

**A<sub>T</sub>**= Constante de isoterma de equilibrio de enlace, (L/g)

**b**= Constante de Langmuir relacionada con la energía de enlace de adsorción, (dm<sup>3</sup>/mg)

**bs**= base seca

**B<sub>T</sub>**= Constante isotérmica de Tempkin

**C<sub>0</sub>**= Concentración inicial de adsorbato, (mg/L)

**ca**= Cantidad de carbón activado obtenido después del proceso de carbonización, (g)

**CA1**= Carbón Activado (Condición experimental 1)

**CC**= Carbón activado comercial

**C<sub>e</sub>**= Concentración del adsorbato en equilibrio, (mg/L)

**CHP**= Celulosa, Hemicelulosa, Pectina

**CM**= Contenido de Metoxilos

**CN**= Cáscara de Naranja

**CoM**= Contaminante Modelo

**C<sub>t</sub>**= Concentración residual de adsorbato en el tiempo t, (mg/L)

**FAO**= Organización Mundial de la Agricultura

**FCC**= Food Chemicals Codex

**FDA**= U.S. Food and Drugs Administration

**ft**= Volumen de la primera titulación para GE, (mL)

**GE**= Grado de Esterificación

**GI**= Grados de libertad

**IUPAC**= International Union of Pure and Applied Chemistry

**JEFC**= Joint Expert Committee on Food Additives

**K<sub>ad</sub>**= Constante isotérmica de Dubinin-Radushkevich, (mol<sup>2</sup>/kJ<sup>2</sup>)

**K<sub>D</sub>**= Constante de Hill

**K<sub>F</sub>**= Constante de Freundlich relacionada con la capacidad de adsorción, ((mg/g) (dm<sup>3</sup>/g)<sup>n</sup>)

**k<sub>p1</sub>**= Constante del modelo cinético de pseudo primer orden, (1/min)

**k<sub>p2</sub>**= Constante del modelo cinético de pseudo primer orden, (g/mg·min)

**m<sub>1</sub>**= Cantidad inicial de cáscara de naranja, (g)

**m<sub>2</sub>**= Cantidad de pectina extraída en base seca, (g)

**MA1**= Material Adsorbente preparado con NaOH (0.2 M)

**MA2**= Material Adsorbente preparado con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (0.1M)

**MA3**= Material Adsorbente preparado con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (0.6M)

**Mpectina**= Monomero de pectina  
 **$m_{RSR}$** = Cantidad de residuo sólido remanente utilizado para la elaboración del carbón activado, (g)  
**n**= Constante de Freundlich relacionada con la intensidad de adsorción  
**n<sub>H</sub>**= Coeficiente de cooperatividad de la interacción de unión de Hill  
**NM**= Naranja de metilo  
**OMS**= Organización Mundial de la Salud  
**PAM**= Pectina de Alto Metoxilo  
**PBM**= Pectina de Bajo Metoxilo  
**PP**= Protopectina  
**q<sub>e</sub> AM**= Capacidad de adsorción de azul de metileno en el equilibrio, (mg/g)  
**q<sub>e</sub> NM**= Capacidad de adsorción de naranja de metilo en el equilibrio, (mg/g)  
**q<sub>e</sub>**= Capacidad de adsorción en el equilibrio, (mg/g)  
**Q<sub>o</sub>**= Constante de Langmuir relacionada a la máxima capacidad de monocapa, (mg/g)  
**q<sub>s</sub>**= Capacidad teórica de saturación isotérmica, (mg/g)  
**q<sub>SH</sub>**= Saturación máxima de adsorción de Hill, (mg/L)  
**q<sub>t</sub>**= Capacidad de adsorción en tiempo t, (mg/g)  
**R (%)**= Porcentaje de Remoción  
**R**= Constante universal de los gases, (8.314 J/mol· °K)  
**RC**= Rendimiento de carbón, (%)

**RP**= Rendimiento de Pectina, (%)  
**RSR**= Residuo Sólido Remanente proveniente de la extracción de pectina  
**RSR1**= Residuo Sólido Remanente (Condición experimental 1 de extracción de pectina)  
**SP**= Sustancias Pécicas  
**st**= Volumen de titulación de saponificación para GE, (mL)  
**T**= Temperatura, °K  
**UE**= Unión Europea  
**USP**= The United States Pharmacopeia  
**V**= Volumen de adsorbato, (L)  
**V1**= Volumen de titulación inicial para CM, (mL)  
**V2**= Volumen de titulación de saponificación para CM, (mL)  
**W**= Peso de adsorbente, (g)  
 **$\alpha$** = Velocidad de adsorción inicial para el modelo de Elovich, (mg/g·s)  
 **$\beta$** = Constante relacionada al alcance de cobertura superficial y energía de activación del modelo de Elovich  
 **$\epsilon$** = Constante de Dubinin-Radushkevich

# Índice General

Agradecimientos.....	II
Resumen .....	IV
Nomenclatura.....	VI
Índice General.....	1
Índice de Tablas.....	4
Índice de Figuras.....	5
Índice de Anexos .....	6
1. Introducción.....	7
2. Antecedentes.....	9
3. Fundamentación .....	17
3.1. Generalidades de la Naranja .....	17
3.1.1. Naranja en México: Producción y consumo nacional .....	17
3.1.2. Cáscaras de naranja .....	18
3.2. Pectina .....	19
3.2.1. Estructura química de la pectina .....	21
3.2.2. Fuentes de obtención de pectina .....	23
3.2.3. Estado de seguridad y calidad de pectinas .....	23
3.2.4. Aplicaciones de la pectina .....	24
3.2.5. Métodos de extracción de pectina .....	26
3.3. Carbón Activado .....	27
3.3.1. Estructura química de carbones activados .....	28
3.3.1.1. Grupos superficiales oxigenados .....	29
3.3.2. Preparación de Carbones Activados .....	31
3.3.2.1. Activación física .....	31
3.3.2.2. Activación química .....	32
3.3.3. Adsorción en superficies sólidas .....	33
3.3.3.1. Modelos de Cinéticas de Adsorción .....	34
3.3.3.1.1. Pseudo-primer Orden.....	34
3.3.3.1.2. Pseudo-segundo Orden .....	35
3.3.3.1.3. Elovich.....	35



3.3.3.2.	Modelos de Isotermas de Adsorción.....	36
3.3.3.2.1.	Isoterma de Langmuir.....	37
3.3.3.2.2.	Isoterma de Freundlich .....	38
3.3.3.2.3.	Isoterma de Temkin .....	38
3.3.3.2.4.	Isoterma de Dubinin–Radushkevich.....	39
3.3.3.2.5.	Isoterma de Hill .....	39
3.4.	Diseño experimental .....	40
3.4.1.	Diseño Factorial .....	40
3.4.1.1.	Diseño Factorial Fraccionado .....	40
4.	Justificación .....	42
5.	Objetivos .....	43
5.1.	Objetivo General .....	43
5.2.	Objetivos Específicos .....	43
6.	Hipótesis .....	43
7.	Metodología General del Proyecto .....	44
7.1	Recolección de Muestras .....	45
7.2	Extracción de pectina .....	45
7.3	Caracterización fisicoquímica de Pectina .....	46
7.3.1	Humedad .....	46
7.3.2	Cenizas .....	47
7.3.3	Grado de Esterificación (GE) .....	47
7.3.4	Contenido de Metoxilos (CM) .....	47
7.3.5	Contenido de Ácido Galacturónico (AG) .....	48
7.4	Obtención de Carbón Activado a partir del residuo remanente post extracción de pectina .....	48
7.4.1	Determinación del rendimiento de carbón .....	49
7.4.2	Determinación del área superficial .....	50
7.4.3	Determinación de la capacidad de adsorción .....	50
7.5	Elaboración de materiales bioadsorbentes .....	50
7.6	Evaluación del carbón activado y materiales bioadsorbentes .....	51
7.6.1	Efecto del pH .....	51

7.6.2	Modelos de Cinéticas de adsorción .....	52
7.6.3	Modelos de Equilibrios de Adsorción .....	52
7.7	Caracterización fisicoquímica de materiales .....	52
7.7.1	Morfología Superficial .....	52
7.7.2	Constituyentes Químicos .....	52
7.7.3	Grupos Funcionales Superficiales .....	53
7.8	Pectina como producto de valor agregado .....	53
7.9	Carbón activado como producto de valor agregado .....	53
8.	Resultados .....	54
8.1	Extracción de pectina .....	54
8.1.1	Análisis estadístico de la pectina extraída de cáscaras de naranja .....	54
8.1.2	Caracterización fisicoquímica de pectina .....	58
8.1.2.1	Humedad .....	59
8.1.2.2	Cenizas .....	60
8.1.2.3	Contenido de ácido galacturónico .....	60
8.1.2.4	Contenido de Metoxilos .....	60
8.1.2.5	Grado de esterificación .....	61
8.1.3.	Conclusiones particulares .....	61
8.2	Obtención de Carbón Activado .....	62
8.2.1	Análisis estadístico para el rendimiento de carbonización .....	63
8.2.2	Análisis estadístico de los resultados de área superficial del carbón activado ...	67
8.2.3	Análisis estadístico para la capacidad de adsorción del carbón activado .....	68
8.2.3.1	Prueba de adsorción utilizando colorante Azul de Metileno (AM) .....	68
8.2.3.2	Prueba de adsorción utilizando colorante Naranja de Metilo (NM) .....	71
8.2.4.	Conclusiones particulares .....	74
8.3	Evaluación de la influencia de parámetros experimentales en las propiedades del carbón activado .....	74
8.3.1	Efecto de pH .....	74
8.3.2	Ajuste a Modelos Cinéticos de Adsorción .....	76
8.3.3	Ajuste a Modelos de equilibrio de Adsorción .....	78
8.4.4.	Conclusiones particulares .....	80

8.4	Caracterización fisicoquímica del carbón activado .....	81
8.4.1	Morfología Superficial .....	81
8.4.2	Constituyentes Químicos .....	83
8.4.3	Grupos Funcionales Superficiales .....	84
8.4.5.	Conclusiones particulares .....	87
8.5.	Productos de valor agregado .....	87
8.5.1.	Pectina como producto de valor agregado .....	87
8.5.2.	Carbón activado como producto de valor agregado .....	89
8.5.3.	Conclusiones particulares .....	90
9.	Conclusiones generales .....	91
10.	Perspectivas .....	93
11.	Bibliografía .....	94
12.	Anexos .....	105

## **Índice de Tablas**

Tabla 2.1	Estudios realizados para la extracción de pectina a partir de cáscara de naranja. ....	12
Tabla 2.2.	Estudios realizados para la elaboración de carbón activado a partir de cáscara de naranja. ....	15
Tabla 3.1	Composición fisicoquímica de la cáscara de naranja (35) .....	19
Tabla 3.2	Clasificación de pectinas AM según su velocidad de gelificación y características (43,44). ....	22
Tabla 3.3	Regulación de pureza de la pectina .....	24
Tabla 7.1	Factores y niveles del diseño de experimentos para la Extracción de Pectina .....	45
Tabla 7.2.	Niveles de los Factores para la Preparación de Carbón Activado. ....	49
Tabla 8.1	Rendimiento de pectina extraída a partir de cáscaras de naranja. ....	54
Tabla 8.2	Hipótesis Estadísticas para el diseño de experimentos de extracción de pectina .....	55
Tabla 8.3	Análisis de Varianza ANOVA para el Porcentaje de Pectina extraída. ....	55
Tabla 8.4	Comparativo del rendimiento experimental y calculado de pectina extraída a partir de cáscaras de naranja. ....	58
Tabla 8.5	Caracterización fisicoquímica de la pectina extraída. ....	58

Tabla 8.6 Resultados experimentales de los carbones activados preparados a partir del RSR. 62

Tabla 8.7 Análisis de varianza para el rendimiento de carbón activado. ....	64
Tabla 8.8 Comparativo del rendimiento experimental y calculado del carbón activado. ....	66
Tabla 8.9 Análisis de varianza de los datos de área superficial. ....	67
Tabla 8.10 Análisis de varianza de los resultados de capacidad de adsorción de AM. ....	68
Tabla 8.11 Comparativo de la capacidad de adsorción experimental y calculado, de AM en carbón activado. ....	71
Tabla 8.12 Análisis de varianza ANOVA para la capacidad de adsorción de NM. ....	71
Tabla 8.13 Comparativo de la capacidad de adsorción experimental y calculada, de NM en carbón activado. ....	73
Tabla 8.14 Comparativo de los parámetros obtenidos de modelos cinéticos para materiales CN, MA1, MA2, MA3 Y CA1. ....	78
Tabla 8.15 Parámetros obtenidos del ajuste a modelos de isothermas de adsorción. ....	79
Tabla 8.16 Resumen del análisis de constituyentes químicos mediante EDS ....	83
Tabla 8.17 Resumen de los grupos funcionales identificados en los materiales. ....	87
Tabla 8.18 Precios para la pectina comercial en México. ....	88
Tabla 8.19. Costo de producción de 1 kg de pectina (Grado Reactivo). ....	88
Tabla 8.20 Costo energético para la producción de 1 kg de pectina ....	88
Tabla 8.21. Precio de reactivos grado industrial para la producción de 1kg de pectina ....	89
Tabla 8.22 Costo de insumos para elaboración de carbón activado en laboratorio. ....	90
Tabla 8.23 Costo de energía para la elaboración de 1 kg carbón activado en laboratorio. ....	90
Tabla 12.1 Resumen del análisis de varianza del modelo de tres factores con efectos fijos...	106

## **Índice de Figuras**

Figura 2.1 Componentes presentes en los residuos agroindustriales y sus aplicaciones comunes de consumo (2) .....	10
Figura 3.1 Datos Estadísticos de Naranja en México al 2016 (33) .....	17
Figura 3.2 Datos estadísticos de Exportación de Jugo de Naranja al 2016 (30). ....	18
Figura 3.3 Modelo de interconexión entre diferentes componentes de la pared celular (37) ...	20
Figura 3.4 Estructura química de la pectina (unidades de $\alpha$ -1,4 D- ácido galacturónico) .....	21
Figura 3.5 a) Estructura hexagonal del grafito. b) Representación esquemática típica de la microestructura del carbón (50). ....	29

Figura 7.1 Metodología General del Proyecto. ....	44
Figura 8.1 Diagrama de Pareto Estandarizado para el Porcentaje de Pectina Extraída. ....	56
Figura 8.2 Superficie de Respuesta Estimada para el Rendimiento de Pectina ....	57
Figura 8.3 Muestras de pectina extraída bajo diferentes condiciones experimentales a) Corrida 7, b) Corrida 8, c) Corrida 3. ....	59
Figura 8.4 Diagrama de Pareto Estandarizado para el rendimiento de carbón activado. ....	64
Figura 8.5 Superficie de Respuesta Estimada para el rendimiento de carbonización. ....	65
Figura 8.6 Diagrama de Pareto Estandarizado de los resultados de la capacidad de adsorción de AM. ....	69
Figura 8.7 Superficie estimada para la capacidad de adsorción de AM. ....	70
Figura 8.8 Diagrama de Pareto Estandarizado para la capacidad de adsorción de NM. ....	72
Figura 8.9 Superficie de Respuesta Estimada para la capacidad de adsorción de NM. ....	73
Figura 8.10 Efecto del pH en la adsorción de AM y NM (Co=300 mg/L, V=10 mL, W=0.01g). ....	75
Figura 8.11 Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de NM en los materiales: CN, CA1, MA1, MA2, MA3 (relación 1:1 mg/ mL NM, pH 2). ....	77
Figura 8.12 Efecto de la concentración inicial para CA1 (V <sub>NM</sub> = 10 mL, W= 0.01g, pH=2), a) C <sub>o</sub> =400-2500 mg/L, b) Concentración en equilibrio (C <sub>e</sub> ). ....	80
Figura 8.13 Micrografía SEM con magnificación de 1000X a) CN, b) RSR1. ....	82
Figura 8.14 Micrografías SEM con magnificación 1000X a) MA1, b) MA2, c) MA3, d) CA1. ....	83
Figura 8.15 Espectros FTIR del precursor, materiales adsorbentes y carbones activados. ....	85
Figura 12.1 Residuos del porcentaje de rendimiento de pectina ....	107
Figura 12.2 Residuos de la capacidad de adsorción del Naranja de Metilo. ....	107
Figura 12.3 Diagrama de fase para el sistema H <sub>2</sub> O-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ....	109

## Índice de Anexos

Anexo A. Diseño Factorial General.....	105
Anexo B. Residuos estadísticos de los diseños experimentales ....	107
Anexo C. Formación de ácido fosfórico ....	108

## 1. Introducción

Las cáscaras de naranja son residuos generados principalmente por la industria juguera, que por su gran volumen de generación y características ocasionan diversos problemas ambientales como la contaminación de suelo y agua. Por tal motivo, la valorización de cáscaras de naranja se ha convertido en un tema de interés para diversas investigaciones, las cuales se han enfocado en dos procesos principales:

- *Extracción de pectina*, debido a al alto contenido porcentual presente en la cáscara y la importancia de este producto en la industria farmacéutica y de alimentos.
- *Elaboración de carbón activado*, debido a su alto contenido de carbono que hacen a la cáscara de naranja un buen precursor para la elaboración de materiales adsorbentes.

Sin embargo, al optar por un solo proceso de valorización se pierden productos de valor agregado que pueden ser aprovechados de forma posterior. En el presente proyecto de tesis se presentan los resultados obtenidos para la valorización integral de cáscaras de naranja mediante la extracción de pectina y obtención de carbón activado.

En el apartado 2 se presenta un resumen de la información de investigaciones previas acerca de extracción de pectina y elaboración de carbón activado a partir de cáscaras de naranja.

El apartado 3 se subdivide en 4 secciones principales. En la primera sección se menciona la problemática de la generación de cáscaras de naranja y su potencial como precursor para la obtención de productos de valor agregado. La segunda sección se enfoca en la pectina, sus características químicas, fuentes de obtención, aplicaciones y métodos de extracción. La tercera sección se contiene información del carbón activado, su estructura química, métodos de preparación y fundamentos de la adsorción en superficies sólidas. Finalmente, en la cuarta sección se explica el efecto que poseen diversos factores en los procesos de extracción de pectina y de elaboración de carbones activados y la importancia del uso de diseños de experimentos.

Los apartados 4, 5 y 6 se menciona la justificación, objetivos e hipótesis del presente proyecto. El apartado 7 recopila toda la metodología implementada para la realización de los experimentos llevados a cabo durante el periodo de maestría, la cual se divide en 7 etapas principales desde la recolección de muestras, extracción de pectina, caracterización de la pectina, elaboración del carbón activado y materiales adsorbentes, y finalmente la evaluación del carbón activado. En el

apartado 8 se dan a conocer los resultados obtenidos del proceso de experimentación junto con el análisis de los datos más relevantes para cada sección. El apartado 9 contiene las conclusiones finales del proyecto de tesis; mientras que el apartado 10 las perspectivas para futuros trabajos relacionados que complementarían la información obtenida. Por último, los apartados 11 y 12 contienen la bibliografía de referencia y los anexos del presente trabajo.



## 2. Antecedentes

La agroindustria se define como la actividad económica que combina el proceso productivo agrícola con el industrial para generar alimentos o materias primas semi-elaboradas destinadas al mercado. Entre los productos que se industrializan están: frutas, verduras, semillas, tubérculos y vainas; algunos se comercializan en fresco y otros son transformados en néctares, jugos, mermeladas, harinas, aceites, y vinos, por mencionar algunos (1).

A partir del marco de referencia anterior, se puede decir que los residuos agroindustriales son materiales en estado sólido o líquido que se generan a partir del consumo directo de productos primarios o de su industrialización, y que ya no son de utilidad para el proceso que los generó, pero que son susceptibles de aprovechamiento o transformación para generar otro producto con valor económico, de interés comercial y/o social (1).

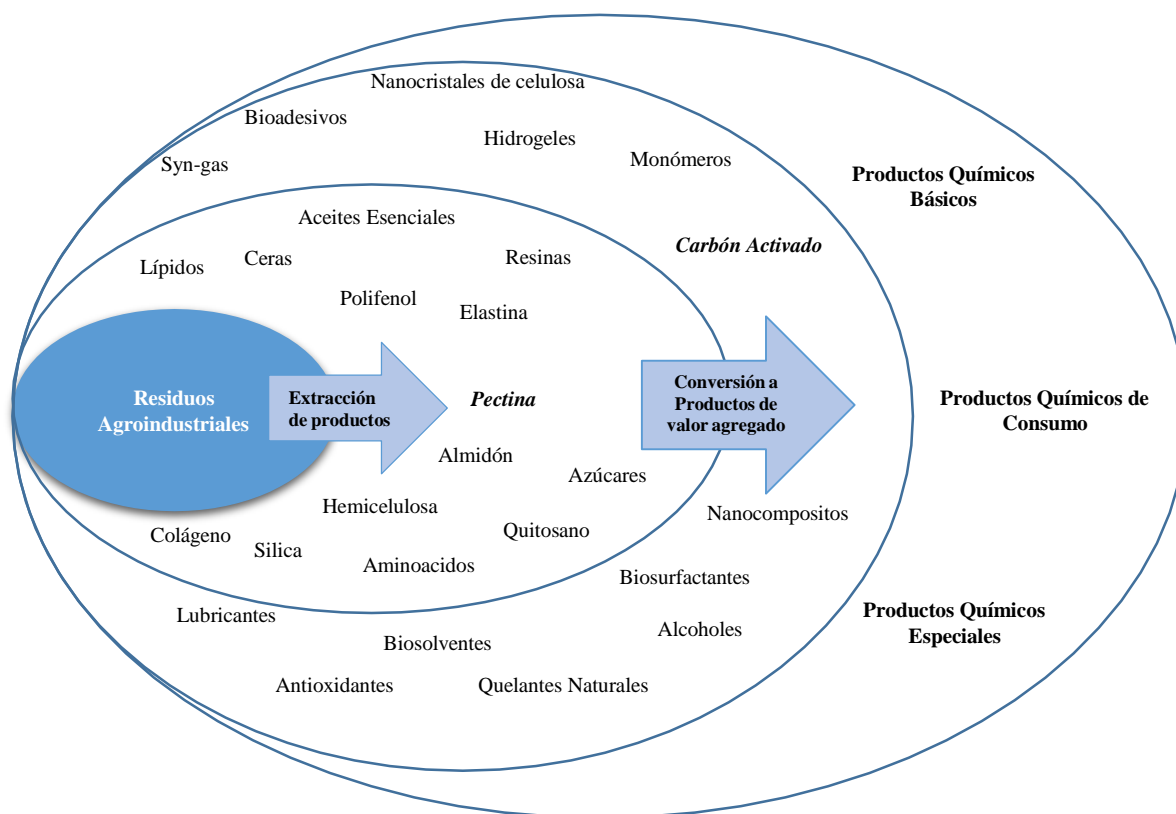
La valorización de residuos es un enfoque atractivo de creciente popularidad que puede ofrecer una gama de alternativas potencialmente útiles para tratar residuos, distintos de la eliminación y/o vertederos (2). En general, las características de los residuos agroindustriales son muy variadas, dependen de la materia prima y del proceso que los generó, no obstante, comparten una característica principal que es el contenido de materia orgánica, constituida por diferentes porcentajes de celulosa, lignina, hemicelulosa y pectina (1). El valorizar los componentes de los residuos alimentarios podría dar lugar a numerosas posibilidades para la obtención de productos de valor agregado (Figura 2.1) (2).

La cáscara de naranja es un residuo agroindustrial generado principalmente por la industria juguera. Recientes investigaciones han demostrado que la cáscara de naranja es un recurso potencialmente valioso que puede ser transformado en productos de valor agregado; las alternativas viables como fuente de generación de calor, biometanización y composta son algunos ejemplos (3).

Además, otra forma de valorización bastante atractiva para las cáscaras de naranja es la extracción de componentes como la pectina. Los resultados de algunos estudios (Tabla 2.1) indican un rango de rendimiento de pectina desde 0.98 hasta 20.5%.

Uno de los primeros trabajos que se enfocaron en la extracción de pectina a partir de cáscaras de cítricos fue realizado por Huang (4). En este estudio se utilizó ácido clorhídrico, y resina MB-1s como agentes de extracción. Determinaron que un ajuste de pH puede incrementar la cantidad de pectina extraída. Los resultados utilizando ácido clorhídrico, con un tiempo de 1

hora a 85°C y un pH constante de 1.6 muestran un porcentaje de extracción de 19.3; por otro lado, al utilizar la resina se logra alcanzar un porcentaje de hasta 20.5%.



**Figura 2.1** Componentes presentes en los residuos agroindustriales y sus aplicaciones comunes de consumo (2).

Quijano y Mejía (5) extrajeron pectina a partir de cáscaras de naranja utilizando hidrólisis ácida bajo diferentes condiciones de temperatura, tiempo y pH, utilizando un diseño experimental factorial  $2^4$ . Los resultados obtenidos del proceso experimental fueron analizados estadísticamente para determinar la influencia de estos factores en el proceso. Determinaron que la temperatura y el tiempo son los factores que influyen significativamente en la extracción de pectina. La condición óptima del proceso fue obtenida al implementar un tiempo de 8 horas y 95°C para el proceso de extracción a un pH constante de 4.2, alcanzando un porcentaje de extracción de 13.24%.

Guo *et al.* (6) analizaron las propiedades fisicoquímicas y características reológicas de la pectina extraída a partir de cáscaras de naranja y su comparación con una pectina comercial. Se usó

ácido clorhídrico (0.5M), un tiempo de 30 minutos, un rango de temperatura de 80-82 °C y un pH de 1, para obtener un porcentaje de extracción de 15.47%. Los resultados mostraron una viscosidad intrínseca y peso molecular medio de viscosidad de la pectina extraída (0.4276 L/g and  $1.521 \times 10^5$  Da) fueron mayores que para la pectina comercial (0.2160 L/g and  $0.663 \times 10^5$  Da), los mismos resultados también fueron obtenidos para las características reológicas, energía de activación y propiedades gelantes.

Spoehr *et al.* (7) analizaron las propiedades físicas y químicas de pectinas extraídas de cáscara de naranja con ácido cítrico y nítrico. Determinaron que el uso de estos agentes para la extracción de pectinas altera las características estructurales y físicas, así como su actividad biológica hacia un radical libre. Se extrajo un porcentaje de pectina de 10.9 % al utilizar ácido nítrico, 30 minutos, un rango de temperatura de 90-97 °C y un pH constante de 4.2; mientras que al utilizar ácido cítrico bajo las mismas condiciones se alcanzó un porcentaje de pectina de 17.75%.

Hosseini *et al.* (8) a partir de cáscaras de naranja, investigaron los efectos de la temperatura, el tiempo y la relación líquido-sólido sobre el porcentaje de extracción de pectina, el grado de esterificación y el contenido de ácido galacturónico utilizando un diseño Box-Behnken y una metodología de superficie de respuesta. El mayor porcentaje de pectina extraído (17.95%) fue obtenido a temperatura de 95°C, un tiempo de 90 min y una relación líquido-sólido de 25 (v/p).

**Tabla 2.1** Estudios realizados para la extracción de pectina a partir de cáscara de naranja.

Referencia	Método de Extracción	Agente	Concentración	Condiciones				Rendimiento (%) <sup>[1]</sup>	Uso de Diseño Experimental
				Tiempo (h)	Temperatura (°C)	pH	Relación l/s		
Acevedo y Ramírez (9)	Hidrólisis ácida	Ac. Tartárico (C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> )	0.1 % w	0.5	45	--	--	0.98%	X
Liu <i>et al.</i> (10)	Microondas	Agua (H <sub>2</sub> O)	--	0.25	150	2	100:8.2	1.6%	X
Aina <i>et al.</i> (11)	Hidrólisis ácida	Ac. Clorhídrico (HCl)	--	0.75	--	2.2	--	1.68%	X
Liu <i>et al.</i> (10)	Soxhlet	Agua (H <sub>2</sub> O)	--	6	100	4.5	200:16	3.6%	X
Cáceres y Rivas (12)	Hidrólisis ácida	Ac. Clorhídrico (HCl)	0.5 M	1	80	2	--	5.1%	X
Yeoh <i>et al.</i> (13)	Microondas	Etanol	0.05 M	0.25	120	5.5	16:1	5.27%	X
	Soxhlet	Agua (H <sub>2</sub> O) y EDTA	--	3	100	--	16:1	5.27%	X
Cáceres y Rivas (12)	Hidrólisis ácida	Ac. Clorhídrico (HCl)	--	1	90	2	--	6.08%	X
Devia (14)	Hidrólisis ácida	Ac. Clorhídrico (HCl)	--	0.67	--	1.5 - 3	--	6.50%	X
Spohr <i>et al.</i> (7)	Hidrólisis ácida	Ac. Nítrico (HNO <sub>3</sub> )	--	0.5	90-097	2.5	--	10.9%	X
Quijano y Mejia (5)	Hidrólisis ácida	--	--	8	95	4.2	--	13.24%	✓
Guo <i>et al.</i> (6)	Hidrólisis ácida	Ac. Clorhídrico (HCl)	0.5 M	1.5	80-82	1	50/1	15.47%	X

[1] Porcentaje de extracción en base seca (bs); [2] Proceso de Caída de Presión Controlada

**Tabla 2.1** Estudios realizados para la extracción de pectina a partir de cáscara de naranja.

Referencia	Método de Extracción	Agente	Concentración	Condiciones				Rendimiento (%) <sup>[1]</sup>	Uso de Diseño Experimental
				Tiempo (h)	Tiempo (h)	Tiempo (h)	Relación l/s		
Spohr <i>et al.</i> (7)	Hidrólisis ácida	Ac. Cítrico (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> )	--	0.5	90-97	2.5	--	17.75%	X
Hosseini <i>et al.</i> (8)	Extracción acuosa	Agua (H <sub>2</sub> O)	--	1.5	95	--	25:1	17.95%	✓
Huang (4)	Hidrólisis ácida	Ac. Clorhídrico (HCl)	--	1	85	1.6	60:1	19.3%	X
	Hidrólisis	Resina MB-1	--	1	85	1.6	60:1	20.5%	X
Rezzoug <i>et al.</i> (15)	Proceso C.P.C. <sup>[2]</sup>	HCl	0.1 N	0.75	90	--	--	21.8%	X
Tovar y Robles	Hidrólisis ácida	Ac. Clorhídrico (HCl)	0.1 M	2	95	1.6	6:1	<b>29.37%</b>	✓

[1] Porcentaje de extracción en base seca (bs).

Desde otra perspectiva, el uso de componentes biológicos naturales para elaborar materiales de carbón ha sido el enfoque de atención de diversos estudios. Elaborar materiales de carbón de alta calidad a partir de residuos agroindustriales, abre un camino efectivo para la conversión de estos residuos en productos de alto valor añadido (16).

Los carbones activados comúnmente son usados como adsorbentes debido a su capacidad de adsorción, que se producen a partir de una gran variedad de materiales a base de carbón. Los materiales utilizados para su producción son materiales orgánicos que son ricos en carbono, tales como carbón, lignito, y madera. Aunque el carbón natural es el precursor más utilizado, los residuos agroindustriales son considerados como una mejor opción. El carbón activado producido a partir de estos residuos reduciría la presión sobre los bosques ya que la madera también se utiliza para este propósito (17).

En la Tabla 2.2 se presentan los estudios realizados en diversas investigaciones para la elaboración de carbón activado a partir de cáscara de naranja, los cuales se han utilizado para la remoción desde metales hasta diversos colorantes, obteniendo capacidades de adsorción desde 7.9 hasta 982 mg/g.

Quijano y Mejía (5) elaboraron carbones activados a partir del residuo obtenido de la extracción de pectina de cáscaras de naranja, analizaron el efecto del tiempo y la temperatura de carbonización sobre el porcentaje de carbonización, implementando un diseño factorial 2<sup>2</sup>. Determinaron que la temperatura tiene influencia significativa sobre el rendimiento de carbonización, la condición óptima se obtuvo a 400°C y 0.5 horas dando 34.8% y una capacidad de adsorción de azul de metileno de 149.4 mg/g.

Annadurai *et al.* (18) preparó adsorbentes de bajo costo a partir de cáscaras de naranja para la adsorción de varios colorantes en solución acuosa. Las concentraciones de colorante y pH se variaron y determinó las capacidades de adsorción del material decrece en el orden de naranja de metilo > azul de metileno > rodamina B > rojo congo > metil violeta > negro amino 10B, obteniendo un rango de 20.5-7.9 mg/g respectivamente.

Ashetaputrey y Ashetaputrey (19) prepararon un carbón activado a partir de cáscaras de naranja mediante activación química con HCl (1N), variando la temperatura de carbonización desde 300-500°C por una hora. Analizaron la capacidad de adsorción de yodo de los carbones preparados, concluyeron que utilizando 300°C para la carbonización se alcanza una capacidad de adsorción de hasta 983 mg/g.

**Tabla 2.2.** Estudios realizados para la elaboración de carbón activado a partir de cáscara de naranja.

Referencia	Pre tratamiento			Activación Química				Carbonización			Características				Contaminante	Uso de Diseño Experimental
	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Tamaño (mm)	Agente	Concentración	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Atmósfera	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Vol. De poro (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño de poro (nm)	q <sub>e</sub> (mg/g)		
Quijano y Mejia (5)	--	--	--	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	85%	--	--	Aire	400	0.5	--	--	--	149.4	Azul de Metileno	✓
									400	1.5				149.8		
									800	0.5				149.9		
									800	1.5				149.7		
Quijano y López (20)	70	2	--	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	--	--	--	Aire	400	0.5	470.5	--	--	409.4	Azul de Metileno	X
Annadurai <i>et al.</i> (18)	120	24	5	--	--	--	--	--	--	--	23.5	--	--	20.5	Naranja de Metilo	X
														18.6	Azul de Metileno	
														14.3	Rodamina B	
														14	Rojo Congo	
														11.5	Metil Violeta	
														7.9	Negro Amido 10B	
El Nemr <i>et al.</i> (21)	105	96	0.5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98%	6	--	Aire	150	12	--	--	--	33.8	Azul Directo-86	X
Khaled <i>et al.</i> (22)	105	96	0.5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98%	10	--	Aire	120	24	--	--	--	107.5	Azul Directo N-106	X
Khaled <i>et al.</i> (23)	105	5	--	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98%	2	--	Aire	180	2	--	--	--	75.8	Amarillo Directo 12	X
Solís Fuentes <i>et al.</i> (24)	--	72	--	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	85%	24	120	Aire	500	1	--	--	--	--	Jugo de caña	X

**Tabla 2.2.** Estudios realizados para la elaboración de carbón activado a partir de cáscara de naranja.

Referencia	Pre tratamiento			Activación			Carbonización			Características				Contaminante	Uso de Diseño Experimental	
	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Tamaño (mm)	Agente	Concentración	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Atmósfera	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Vol. De poro (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño de poro (nm)			q <sub>e</sub> (mg/g)
Peña <i>et al.</i> (25)	--	--	2	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	32%	2	100	N <sub>2</sub>	450	2	943	0.44	--	--	Nitrógeno	X
					36%						1032	0.49				
					40%						1111	0.54				
					48%						1203	0.69				
Moreno-Piraján y Giraldo (26)	120	24	--	KOH	60%	--	--	Ar	550	4	897	1.01	--	40	Cadmio	X
													42	Cromo		
													69	Cobalto		
Fernandez <i>et al.</i> (27)	60	--	0.5-1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	50%	2	110	--	475	0.5	1090	1.2	4.3	320	Azul de Metileno	X
													522	Rodamina B		
Húmpola <i>et al.</i> (28)	--	--	2	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	40 %	24	80	N <sub>2</sub>	450	3	451	0.14	0.77	--	Fenol	X
Nandeshwar <i>et al.</i> (29)	--	24	0.2	HCl	--	--	--	N <sub>2</sub>	500	2	754	--	--	--	Hierro	X
Ashetaputrey y Ashetaputrey (19)	110	1	--	HCl	1 N	12	--	--	300	1	--	--	--	983	Yodo	X
Li <i>et al.</i> , (20)	80	24	--	KOH	1M	--	--	N <sub>2</sub>	800	2.5	1892	1.095	1.92	680.2	Naranja de Metilo	X



### 3. Fundamentación

#### 3.1. Generalidades de la Naranja

##### 3.1.1. Naranja en México: Producción y consumo nacional

En la cosecha de naranja a nivel nacional, el volumen de producción se ha promediado en 4.3 millones de toneladas en los últimos 6 años. El principal comercio de la naranja mexicana es el mercado nacional al cual se destina en promedio el 67.53 % del suministro de naranjas en fresco (producción + importación) (30); se emplea en su mayor parte en la obtención de jugo recién exprimido en hogares, restaurantes, puestos ambulantes, cadenas hoteleras, entre otros, mientras que un porcentaje mínimo se consume como fruta de mesa (31). Dado que presenta una elevada producción en el país, así como en el mundo, funge como la principal materia prima para el procesamiento agroindustrial; en la Figura 3.1 se demuestra que se ha incrementado la cantidad de fruta destinada a la industria juguera (30).

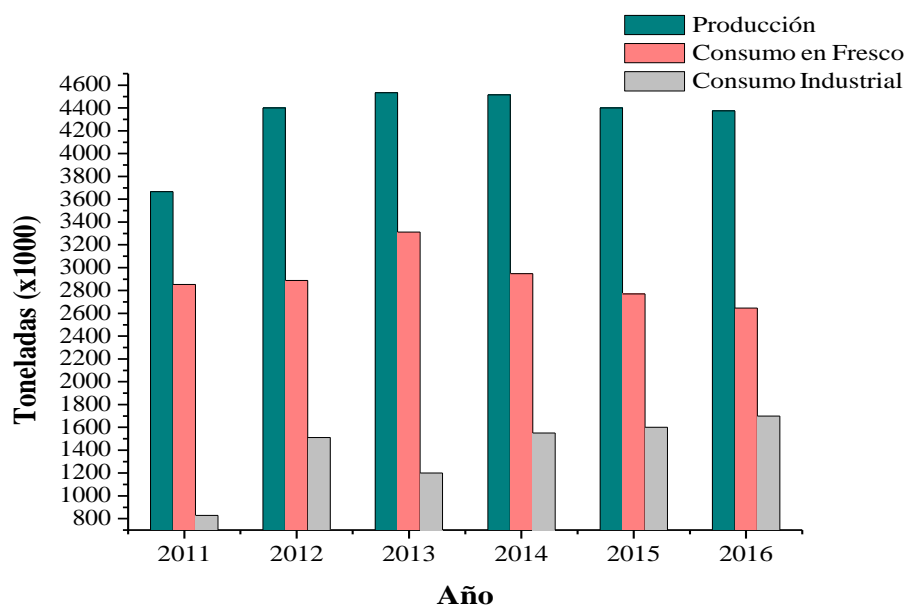
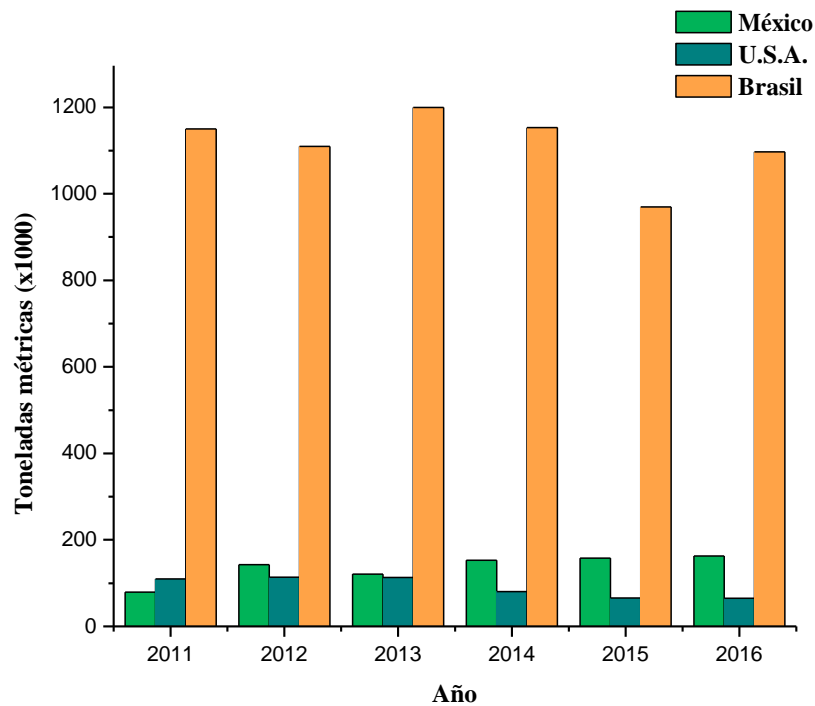


Figura 3.1 Datos Estadísticos de Naranja en México al 2016 (33).

La industria procesadora de naranja da cabida a un pequeño porcentaje que ha promediado el 32% en los últimos 6 años. La naranja que se destina a la industria se

designa en su mayoría al mercado de exportación, destinando un mínimo porcentaje al consumo nacional de jugo industrializado, cuya demanda es estable en nuestro país (31). Se puede observar en la Figura 3.2 que México a comparación de grandes países productores ha ido aumentando la cantidad de jugo producido a lo largo de los años mientras que por ejemplo, Estados Unidos disminuye significativamente su producción; esto es debido a que México ha tenido una gran inclusión en el mercado internacional de este producto, satisfaciendo la demanda de países como Estados Unidos, Unión Europea, Canadá, Japón, entre otros (30).



**Figura 3.2** Datos estadísticos de Exportación de Jugo de Naranja al 2016 (30).

### 3.1.2. Cáscaras de naranja

El material de desecho de la industria de la naranja está constituido principalmente por cáscaras, semillas y membranas capilares. Al salir de la industria, las cáscaras de naranja poseen un nivel elevado de materia orgánica y bajo pH, indicadores que demuestran el potencial contaminante que tienen estos residuos y de allí la necesidad de emplearlos como materia prima en la producción de diferentes productos de interés nacional (32),

buscando incrementar su "valor agregado" con el proceso de valorización y al mismo tiempo de disminuir el impacto ambiental que estos producen (33).

De manera específica, la composición química de las cascara de naranja (Tabla 3.1), las hace una fuente de productos de interés industrial. En la cáscara de naranja, los azúcares solubles están compuestos en su mayoría por sacarosa, glucosa y fructosa; los ácidos orgánicos por ácido cítrico, oxálico y succínico. La fibra, es la porción de la cáscara donde se encuentra contenida la pectina. Las pectinas contenidas en la fibra de naranja son de carácter soluble e insoluble en forma de protopectina (32)

Sin embargo, las investigaciones llevadas a cabo en la valorización de residuos cítricos casi siempre se ha centrado en la producción de un solo componente, tal como d-limoneno, pectina o bioetanol (34).

**Tabla 3.1** Composición fisicoquímica de la cáscara de naranja (35).

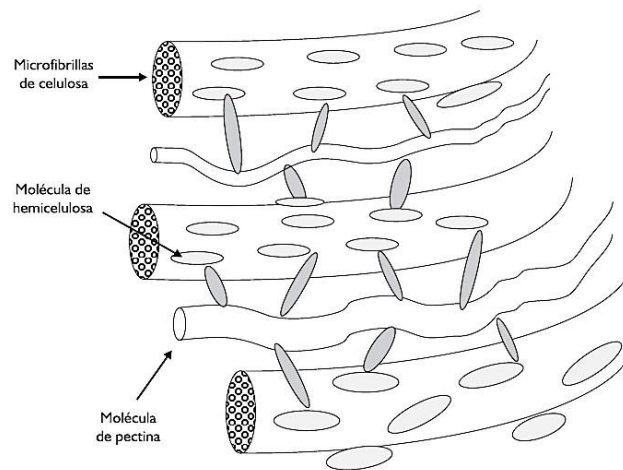
<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>
Sólidos Solubles (°Brix)	7.1 ± 1.2
pH	3.93 ± 0.003
Total de acidez <sup>[1]</sup>	0.29 ± 0.003
Índice de formol	34±2.4
Humedad (%)	60.5
Ceniza (%) <sup>[2]</sup>	3.29±0.19
Grasa (%) <sup>[2]</sup>	0.2
Proteína (%) <sup>[2]</sup>	1.5
Carbohidratos (%) <sup>[2]</sup>	89±1.1
Pectina (%) <sup>[2]</sup>	17±5
Lignina	3.2±0.4
Aceites esenciales (mL/kg)	1.45±0.16

[1] g de ácido cítrico/ 100mL; [2] bs=base seca

### 3.2. Pectina

La pectina fue descubierta por primera vez en el jugo de manzana por Vauquelin en 1790, tomando prestado de la palabra griega *pektikos* que significa congelar o solidificar. Químicamente, la pectina es definida como un polisacárido aniónico constituido en gran

parte por unidades de ácido  $\alpha$ -1,4 d-galacturónico ( $C_6H_{10}O_7$ ). Se obtiene naturalmente de las plantas, en las que la pectina constituye aproximadamente un tercio de las paredes celulares de las plantas (36). La pectina se encuentra específicamente en la pared primaria, la cual está constituida por dos fases (Figura 3.3): una fase microcristalina fibrilar y una matriz amorfa no cristalina en la cual se encuentra inmersa la fase cristalina (37).



**Figura 3.3** Modelo de interconexión entre diferentes componentes de la pared celular (37).

La fase cristalina está compuesta por celulosa, cuyas estructuras adyacentes se unen por puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de las moléculas, originando una estructura cristalina denominada microfibrilla. Por otra parte la matriz en la cual se encuentra inmersa la celulosa está compuesta por dos tipos de polímeros: pectinas y hemicelulosas (37)

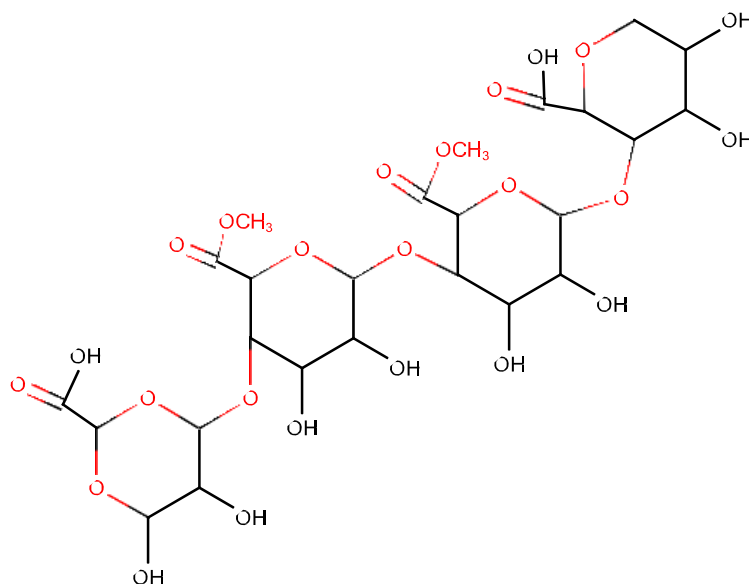
Inicialmente se encuentra presente como protopectina insoluble la cual se transforma en pectina soluble durante el proceso de maduración de las frutas (37).

Biológicamente, la pectina puede funcionar como un gel y asistir de este modo con la adhesión celular y suavizar las paredes celulares para el alargamiento celular (38). Además, está relacionada con el control de la porosidad de la pared celular, la adhesión intercelular y el control del entorno iónico de la pared celular (39). Este polisacárido da fuerza y el apoyo a las plantas, manteniendo la consistencia celular y la resistencia mecánica (38). Por lo tanto, la textura de las frutas y las verduras se debe a la presencia de pectinas que actúan como parte de la pared celular (40).

### 3.2.1. Estructura química de la pectina

La pectina es un grupo de polímeros extremadamente compleja y estructuralmente diversa. La estructura química de la pectina varía entre las plantas, tejidos e incluso de paredes celulares (36).

La estructura básica de la pectina está formada por al menos 17 diferentes monosacáridos, de los cuales el ácido galacturónico es el más abundante (Figura 3.4), seguido por la L-arabinosa, D-galactosa, L-ranamosa entre otros (41).



**Figura 3.4** Estructura química de la pectina (unidades de  $\alpha$ -1,4 D- ácido galacturónico).

La pectina exhibe una gama de propiedades funcionales que son importantes para las aplicaciones de tecnología de alimentos y farmacéuticos. Esto depende de sus cambios estructurales y de las transiciones de estado involucradas durante su procesamiento (39). Esta variación requiere un ajuste constante de las condiciones del proceso con el fin de obtener no sólo un alto rendimiento de pectina, sino también las características deseadas del producto. Una de las características clave de la pectina es el grado de esterificación (GE) (42).

El GE de las pectinas es un parámetro importante para la determinación de sus aplicaciones. Este es definido como el número de moles de metanol por 100 moles de

ácido galacturónico. En la fruta, la pectina tiene un grado de esterificación muy alto, la mayoría de los grupos ácidos del ácido galacturónico están esterificados por metanol. Durante la hidrólisis ácida utilizada para extraerla, algunos de estos ésteres se convierten a la forma libre de ácido, o saponificada (39).

Pectinas con un alto grado de esterificación, con más del 50% de los grupos carboxilos esterificados son denominados como de alto metoxilo (PAM). Las pectinas de alto metoxilo se obtienen mediante el control cuidadoso del proceso de extracción. Éstas forman geles en soluciones con  $\text{pH} < 3.5$  y con concentraciones de azúcar alrededor del 55% (39). Las PAM se utilizan principalmente en las confituras con objeto de conseguir la textura de gel propia de este tipo de productos.

Las PAM comerciales se dividen en tres categorías en relación al tiempo que tardan en iniciar la gelificación una vez terminado el proceso de elaboración del producto (Tabla 3.2) (43,44).

**Tabla 3.2** Clasificación de pectinas AM según su velocidad de gelificación y características (43,44).

Tipo de pectina	Grupos carboxílicos esterificados	Tiempo de gelificación
Conjunto rápido	>68%	20-70 s
Conjunto medio	>60% y <68%	100-150 s
Conjunto lento	<60%	180-250 s

Por otra parte, las pectinas de bajo metoxilo (PBM) poseen menos del 50% de grupos carboxilo esterificados; son utilizados en forma de gel para un amplio rango de valores de pH. Poseen propiedades de gelificación con o sin una pequeña cantidad de azúcar y en presencia de  $\text{Ca}^{2+}$  (41). La reticulación de  $\text{Ca}^{2+}$  de pectina desmetoxilada de bajo metoxilo se asocia con mayor resistencia térmica (39).

La elección de cada una de estas pectinas depende, en cada caso, de las características del propio producto y de la temperatura de envasado (43).

### 3.2.2. Fuentes de obtención de pectina

A pesar de su disponibilidad en un gran número de especies vegetales, las fuentes comerciales de pectina son limitadas. Diferentes especies de plantas tienen diferentes contenidos de pectina y las pectinas extraídas de cada especie de planta tienen propiedades fisicoquímicas diferentes. Históricamente, el orujo de manzana ha sido la fuente principal, pero ha habido un uso creciente de cáscara de cítricos en los últimos años (36). En la actualidad, la pectina disponible comercialmente se extrae en su mayor parte de cáscaras de frutos cítricos conteniendo cerca del 25 % de sustancias pécticas (la cáscara de limón constituye una excelente fuente (37), el bagazo de manzana rindiendo alrededor del 15-18 % de pectina (45), y en menor medida, de pulpa de remolacha azucarera (0,5%) (36).

Por otra parte, las propiedades físicas (tiempo de gelificación) y químicas (contenido de metoxilo, contenido de ácido galacturónico, grado de esterificación y viscosidad) de la pectina son función de la naturaleza de la planta, maduración y método de extracción, estableciéndose variaciones en cuanto al contenido y calidad (45).

### 3.2.3. Estado de seguridad y calidad de pectinas

El “*Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA)*” ha recomendado la pectina (Codex Alimentarius No.440) como un aditivo sin límite de ingestión diaria. La pectina no es digerida por los humanos ya que no cuenta con enzimas *in vivo* que sean capaces de degradar la molécula. Sin embargo, ciertas cepas de bacterias de la flora intestinal como *Bacteroides*, *Bifidobacterium*, *Clostridium*, *Erwinia*, *Escherichia*, y *Eubacterium* son capaces de usar la pectina como sustratos para la fermentación. Sin el proceso de fermentación, la pectina puede pasar en su mayoría sin cambio alguno por el sistema digestivo (38).

Para que la pectina pueda ser comercializada, algunas instituciones internacionales han establecido especificaciones según el área al que será destinada. La Tabla 3.3 hace referencia a los estándares de calidad requeridos para la elaboración de medicamentos (FDA, FCC, USP), así como para uso en alimentos (UE, FAO, WHO, JECFA).

**Tabla 3.3** Regulación de pureza de la pectina.

Especificación Internacional		UE E440	FAO/WHO JECFA	FDA/FCC	USP
1.	Pérdida de secado	Max 12%	Max 12%	Max 12%	Max 10%
2.	Ácido Galacturónico (bs)	Min 65%	Min 65%	--	Min 74%
3.	Contenido de Metoxilo (bs)	--	--	--	Min 6.7%
4.	Ceniza insoluble en ácido (3N HCl)	Max 1%	Max 1%	Max 1%	--
5.	Insolubles Totales	--	Max 3%	Max 3%	--
6.	Metil sulfato sodio	--	--	Max 0.1%	--
7.	Alcohol metil, etil, o isopropílico libre (bs)	Max 1%	Max 1%	Max 1%	--
8.	Alcohol metílico	--	--	--	Max 0.3%
	Alcohol etílico	--	--	--	Max 0.5%
	Alcohol isopropílico	--	--	--	Max 0.5%
9.	Dióxido de azufre (bs)	Max 50 ppm	Max 50 ppm	Max 50 ppm	--
10.	Contenido de nitrógeno, pectina (bs y libre de ceniza)	Max 1%	Max 2.5%	--	--
11.	Grado de amidación	--	Max 25%	Max 25%	--
12.	Azúcar y ácidos orgánicos	--	--	--	Max 160 mg/g
13.	Arsénico	Max 3 ppm	--	--	--
14.	Plomo	Max 5 ppm	--	--	--
15.	Cadmio	Max 1 ppm	--	--	--
16.	Mercurio	Max 1 ppm	--	--	--
17.	Pesticidas	Acorde a regulaciones generales alimenticias.			
18.	Gérmenes patógenos	Acorde a regulaciones generales alimenticias.		Ausencia de especies de salmonella.	
19.	Impurezas orgánicas volátiles	Acorde a regulaciones generales alimenticias.			

USP= The United States Pharmacopeia; JECFA=Joint Expert Committee on Food Additives; FCC= Food Chemicals Codex; FDA= US Food and Drug Administration; UE= Unión Europea; FAO/OMS= Organización Mundial de Agricultura/ Organización Mundial de la Salud; bs= Base Seca.

### 3.2.4. Aplicaciones de la pectina

Los productos alimenticios tienen contenidos variables de humedad, y esto constituye uno de los factores esenciales de su consistencia y de su conservación. Uno de los papeles principales de la pectina es justamente mantener esta consistencia fijando la humedad, es decir uniéndola a los otros constituyentes, por ejemplo, bajo la forma de un



gel o semigel. La tasa de humedad es, por lo tanto, uno de los parámetros más importantes para su comercialización ya que determinan el tipo de pectina a utilizar para obtener la textura deseada, más o menos gelificada según el caso (37), (74). Además, el control de la humedad presente en la pectina es necesario para tener un almacenamiento adecuado, ya que incide directamente en la estabilidad de la misma inhibiendo el crecimiento de microorganismos, especialmente hongos lo cual influye directamente en la calidad de la pectina (32,75).

Entre las aplicaciones más comunes, la pectina se utiliza como ingrediente en mermeladas, jaleas, confiterías, postres, yogures, y más, debido a sus interacciones únicas (39).

Las PAM no pueden formar geles si el contenido de materias secas solubles es inferior al 60%, lo que explica su empleo preferencial en los productos ricos en azúcar. Además, cuanto mayor sea el GE, más rápido será el proceso de gelificación (46). Por ejemplo, se pueden preparar geles más fuertes usando pectina extraída de fresas (GE 67%) en comparación con pectina de frambuesa (GE 62%) y mora (GE 57%). En el caso de las preparaciones de mermelada de frambuesa, cuanto mayor es el GE de la pectina, más altos son los parámetros de textura de mermelada resultantes. El tiempo de preparado de los geles de pectina también depende del GE: para un pH dado, el tiempo de preparado aumenta con la disminución del GE (39).

Por el contrario, las PBM, que gelifican en presencia de  $\text{Ca}^{++}$  son menos sensibles al contenido de azúcar (37).

La capacidad de intercambio catiónico mejorada de la pectina se explota actualmente en la descontaminación de los efluentes industriales que contienen metales y en la extracción de metales pesados (plomo, mercurio, arsénico y otros metales tóxicos) de la sangre humana. La propiedad de hidratación de la pectina la hace adecuada para el desarrollo de productos enriquecidos con fibra. La pectina dietética es saludable, ya que reduce el colesterol total y reduce la densidad lipoprotéica en la sangre. En las industrias farmacéuticas, la pectina encapsula eficientemente muchos componentes activos del fármaco convirtiéndolo así en un buen sistema de suministro de fármacos; y en algunos casos, la administración oral de pectina modificada está asociada con el tratamiento del cáncer. La pectina altamente acetilada, como la pectina de remolacha azucarera, muestra

buenas propiedades de emulsión. Por otro lado, el conocimiento de la degradación de la estructura de la pectina con pectinasas aumenta el rendimiento de extracción de zumos y concentrados, y también puede usarse para adaptar la estabilidad y la claridad de la nube de jugo (39).

### **3.2.5. Métodos de extracción de pectina**

Las pectinas pueden obtenerse por extracciones del material de la pared celular mediante soluciones ácidas calientes, soluciones frías de hidróxido de sodio o soluciones con agentes quelantes (47).

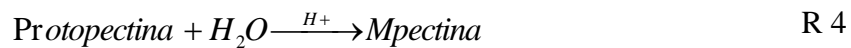
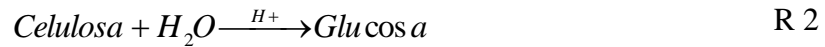
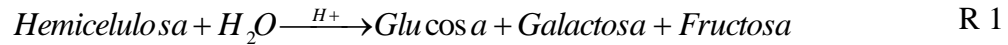
El proceso de obtención lo componen tres fases perfectamente definidas (37):

- 1) Extracción del material vegetal, comprende la solubilización y disolución de las sustancias pécticas.
- 2) Purificación del líquido obtenido, comprende la separación del material residual de la solución ácida en la cual se encuentra la pectina solubilizada.
- 3) Aislamiento de la pectina contenida en la disolución, generalmente llevada a cabo mediante la precipitación con alcohol.

Las pectinas comerciales son extraídas a altas temperaturas a través de la hidrólisis de protopectina usando ácidos tales como sulfúrico, fosfórico, nítrico, clorhídrico o ácido cítrico (47).

Las condiciones de hidrólisis de la protopectina vegetal (PP) son difíciles de desarrollar debido a que numerosos parámetros del proceso deben ser regulados finamente y mutuamente para producir sustancias pectínicas (SP) con parámetros estructurales dados y propiedades fisicoquímicas bien definidas. Varias monografías y revisiones sobre este problema son principalmente de naturaleza tecnológica. La complejidad del problema se incrementa porque el tipo de reacciones químicas reales durante la hidrólisis de la PP depende sustancialmente sobre el tipo de material vegetal, su calidad, madurez, condiciones de almacenamiento y parámetros del proceso. Además, el conocimiento del mecanismo de descomposición de PP por catalizadores ácidos es útil para optimizar los parámetros de reacción para producir pectina con un alto contenido de unidades de ácido galacturónico (AG) (48).

Para llevar a cabo el proceso de hidrólisis, son definidas las reacciones que se muestran a continuación, partiendo de la red macromolecular formada por celulosa, hemicelulosa y pectinas (CHP); la cual se desdobla para dar lugar a las reacciones de hidrólisis R 1, R 2, R 3 y R 4 (32).



Las reacciones involucran la liberación del monómero de pectina (Mpectina) (32). Después de la concentración, la pectina se precipita por adición de alcohol (47). En la unidad de precipitación se reconfigura el polímero de pectina a partir de su monómero y moléculas adyacentes, siguiendo la siguiente reacción (32).



Diversos autores mencionan que el pH, temperatura, tiempo de extracción, tamaño de partícula, agitación y la relación sólido: líquido (s: l) tienen efectos en el rendimiento y calidad de la pectina (Tabla 2.1).

Por otro lado, el material residual resultante de la extracción de pectina es un pobre suplemento alimenticio para animales debido a su extremadamente bajo contenido de proteína y alto contenido de azúcar (3). Sin embargo, el residuo sólido que permanece después de la obtención de este producto, por su naturaleza carbonosa, es susceptible de ser utilizado para la elaboración de carbón activado en un proceso posterior (49).

### 3.3. Carbón Activado

De acuerdo a la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), un carbón activado es un material carbonoso poroso que ha sido sometido a reacción con gases, en

ocasiones con agentes químicos, durante o después de la carbonización para aumentar sus propiedades de adsorción (50).

El uso de los materiales de carbón se remonta tan atrás en la historia, que no se puede establecer exactamente su origen. Antes del uso de lo que hoy llamamos carbón activado, ya se utilizaban carbonizados de madera y carbón mineral o simplemente materiales de carbón parcialmente volatilizados (50).

Hay que esperar hasta 1901 para que aparezcan patentados varios métodos de producción de carbón activado tal y como lo conocemos actualmente. Su autor, R. Von Ostrejko, que puede considerarse el padre o inventor de los carbones, patentó dos métodos para producir carbones activados: uno basado en la carbonización de materiales lignocelulósicos con cloruros metálicos (la base de la activación química) y otro basado en la gasificación suave de carbones con vapor de agua o dióxido de carbono (base de la activación física) (50).

Actualmente los carbones activados son preparados a partir de precursores de carbono como el lignito, madera o precursores sintéticos, principalmente de tipo polimérico (resinas) (51). La transformación a carbón requiere de la remoción de oxígeno e hidrógeno; el grado de conversión a carbón (rendimiento de carbonización) varía extensamente en función de la cantidad de carbón que es removida con el oxígeno e hidrógeno como  $\text{CO}_x$  o hidrocarburos (51).

Un típico proceso de carbonización produce alrededor de 20-30% en peso, si el único resultado de remoción de hidrogeno y oxigeno fuera el agua. Esto sugiere que una activación química, donde el agente activante es un compuesto deshidratante, el cual incrementaría la cantidad, pero también cambiaría la degradación térmica del precursor, provocando un cambio subsecuente en la evolución de la porosidad. Los precursores como los materiales lignocelulósicos reflejan la textura botánica del precursor (51).

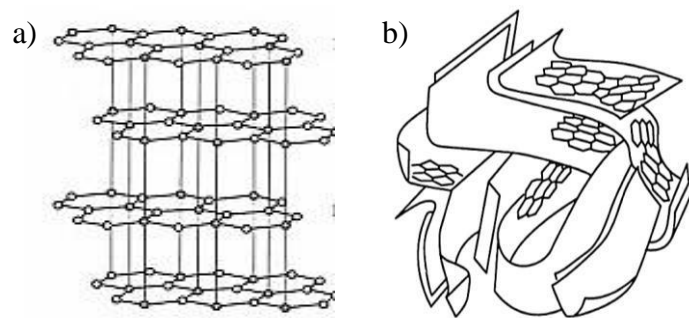
Muchos de los usos en laboratorio y aplicaciones industriales de los carbones activados se basan en la gran capacidad de adsorción del material. Esta capacidad depende de las propiedades físicas del carbón , así como de su estructura química (52).

### **3.3.1. Estructura química de carbones activados**

La estructura del carbón activado se considera como un descenso continuo en el grado de ordenamiento de los planos en el grafito. Pero el carbón activado también presenta

una estructura tridimensional de átomos de carbonos en láminas planas de anillos hexagonales. Sin embargo, a diferencia del grafito, no existe ningún orden cristalográfico en la tercera dimensión, pudiendo darse el entrecruzamiento de las láminas (Figura 3.5) (50).

Los espacios entre los planos grafiticos de cristales crean la estructura microporosa, con un área interna superficial alta (53). Según la IUPAC, los poros se pueden clasificar en microporos (diámetro de poro <2 nm), mesoporos (diámetro de poro entre 2 y 50 nm) y macroporos (diámetro de poro >50 nm) (50).



**Figura 3.5** a) Estructura hexagonal del grafito. b) Representación esquemática típica de la microestructura del carbón (50).

Además de la estructura porosa, los carbones activados poseen una estructura química, ya que contienen pequeñas cantidades de heteroátomos. La presencia de heteroátomos (O,N,H,S, etc.) unidos a los bordes de las capas de grafeno originan una variedad de grupos funcionales superficiales (53), lo cual permite que sustancias polares sean débilmente retenidas sobre la superficie del carbón activado. Esto es debido a que los átomos de carbono situados en los bordes de los planos presentan una alta actividad disponible, ya que no están saturados de átomos de carbono y poseen electrones libres (50).

### 3.3.1.1. Grupos superficiales oxigenados

Las funcionalidades oxigenadas son las más importantes debido a sus propiedades superficiales, y además pueden ser desarrollados de forma espontánea a través de la exposición del material a la atmosfera. Un oxígeno quimisorbido solo puede ser

removido de la superficie como CO y/o CO<sub>2</sub> a temperaturas por encima de los 120°C. Los átomos insaturados de carbón en los bordes de los planos basales de cristal son asociadas a altas concentraciones de electrones desemparejados, los cuales juegan un rol muy importante en la quimisorción (53).

Los grupos funcionales oxigenados no son formados exclusivamente por la reacción con el oxígeno, estos también pueden ser el resultados de la reacción con otros gases oxidantes (O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>) y soluciones oxidantes (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (53). Además, la densidad de electrones  $\pi$  de los planos basales de carbón son considerados como químicamente activos (53). La química superficial del carbón activado tiene una naturaleza anfótera debido a la coexistencia de grupos superficiales ácidos y básicos. Que un carbón sea globalmente ácido o básico dependerá de la concentración de estos grupos y de la fuerza como ácido o base de los mismos (50). Por lo tanto, los grupos superficiales oxigenados se clasifican en:

- a) **Grupos Superficiales Básicas:** son formados cuando la superficie oxidada es reducida por el calor en una atmósfera inerte o de hidrogeno, a altas temperaturas. La descomposición de los grupos ácidos crea sitios activos en los bordes de las placas de grafeno, las cuales pueden atraer oxígeno durante la etapa de enfriamiento, en atmósfera inerte y después de una re-exposición al aire, formando grupos funcionales básicos como el cromeno y pirona (53).
- b) **Grupos Superficiales Ácidos:** son formados cuando la superficie del carbón es expuesta a oxígeno a través de reacciones con agentes oxidantes en soluciones o fase gas, a temperatura ambiente o a altas temperaturas. Estos son responsables por la característica anfotérica de los carbones activados, la cual depende del pH de la fase acuosa (53).
- c) **Grupos Hidrogenados:** el hidrógeno esta usualmente presente en los carbones activados como agua quimia sorbida, como parte de otros grupos superficiales (como ácidos carboxílicos, fenoles, aminas) o unido directamente a los átomos del carbón como parte de estructuras aromáticas o alifáticas (53).
- d) **Grupos de fosforo:** el fosforo contenido en los carbones activados puede ser originario del ácido fosfórico utilizado como agente activante en la etapa de preparación. Una vez en la matriz del carbón, puede ser estable entre los 500-

1000 °C y puede ser encontrado como fósforo rojo y/o en formas químicamente unidas como enlaces -C-P- o -C-O-P-. Las especies que contienen fósforo pueden ser formadas durante la carbonización a bajas temperaturas (53).

### **3.3.2. Preparación de Carbones Activados**

Las propiedades de cada carbón activo dependen en gran medida del material biológico de partida, ya que éste determina de forma esencial las características estructurales del carbón resultante (51).

Mediante el proceso de carbonización se consigue obtener un carbón de baja superficie específica, debido a que en este proceso lo que se hace es eliminar elementos como oxígeno e hidrógeno, por descomposición del material de partida en atmósfera inerte (de nitrógeno, usualmente). Resultado de ello es un material formado por uniones de microcristales gráficos elementales, usualmente taponados por alquitranes y residuos de carbonización, lo que disminuye notablemente la capacidad adsorbente (51).

Si se desea mejorar la capacidad adsorbente de este carbón, habrá que acudir a algún método que permita eliminar los alquitranes, mediante algún agente oxidante, proceso conocido como activación (51). Existen dos procesos de activación, denominados activación física y activación química (50).

#### **3.3.2.1. Activación física**

Este método consiste de una etapa de oxidación/gasificación que es usualmente llevada a cabo en presencia de vapor de agua, dióxido de carbono o aire.

En atmósferas de vapor y de dióxido de carbono, los tratamientos de activación se llevan a cabo a temperaturas altas ( $>700^{\circ}\text{C}$ ) (52). Estos agentes extraen átomos de carbono de la estructura del carbono poroso de acuerdo con las siguientes ecuaciones estequiométricas (R 6 y R 7), estas ecuaciones describen las reacciones endotérmicas; este método de activación, es conocido como activación física o térmica (51). En este proceso se pueden considerar dos etapas diferenciadas: una primera, en la que se calcina todo el material desorganizado, y una segunda, en la que se abren los poros

que inicialmente estaban cerrados o bloqueados. Como resultado de éstas etapas se produce un nuevo material con una superficie elevada, debido a la presencia de una porosidad muy desarrollada (54).



### 3.3.2.2. Activación química

La activación química implica la carbonización del precursor en presencia de un álcali, hidróxidos (KOH, NaOH) o ácidos inorgánicos (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). La activación química posee una serie de ventajas (53):

- a) El rendimiento del carbón activado preparado con el método de activación química es usualmente más alto que el de los carbones preparados con activaciones físicas. En el método de activación física, el desarrollo de los poros en el carbón activado se debe principalmente a la remoción de átomos de carbono por gasificación, pero en el método de activación química, los agentes de activación propician reacciones de deshidrogenación en el precursor, lo cual propicia la formación de enlaces entre carbonos y finalmente la creación de poros en la superficie.
- b) A diferencia de la activación física, las preparaciones de carbones activados mediante activaciones químicas se realizan en una sola etapa (el proceso de carbonización y activación son realizadas simultáneamente).
- c) La activación química necesita temperaturas de carbonización más bajas que en la activación física.
- d) Además, la activación química tiene una mejor formación de la estructura porosa.

Como resultado de los procesos de carbonización y activación se obtienen carbones activos con características porosas que vienen determinadas por varios factores tales como material de partida (precursor), tamaño de las partículas del precursor, agente activante, temperatura activación, velocidad de calentamiento, temperatura y tiempos de carbonización, etc. En el proceso final se obtendrá el carbón activo adecuado al proceso para el que se quiera preparar (17,53).



### 3.3.3. Adsorción en superficies sólidas

Cualquiera que sea la naturaleza de las fuerzas que mantiene unido a un sólido, puede considerarse que produce un campo de fuerza alrededor de cada ion, átomo o molécula. En la superficie del sólido, estas fuerzas no pueden desaparecer repentinamente, debido a estas fuerzas insaturadas y desbalanceadas, el sólido tiene la tendencia de atraer y retener en su superficie moléculas e iones de otras sustancias con las que esté en contacto. Así, cuando la superficie del sólido se encuentra en contacto con un gas o un líquido, la concentración del gas o líquido siempre es mayor en la superficie del sólido que en el seno de la fase gaseosa o líquida (55).

El proceso mediante el cual se crea este exceso en la superficie es llamado adsorción. La sustancia adherida en la superficie es llamada adsorbato, y el material en el cual es adsorbida se denomina adsorbente (55).

Dependiendo de la naturaleza de las fuerzas involucradas, la adsorción se clasifica en dos tipos (55):

#### *a) Adsorción física o de Van der Waals*

El adsorbato está unido a la superficie por fuerzas de Van der Waals relativamente débiles, idénticas a las fuerzas moleculares de cohesión que están implicadas en la condensación del vapor sobre los líquidos.

#### *b) Adsorción química o Quimisorción*

Implica cambiar o compartir electrones entre las moléculas del adsorbato y la superficie del adsorbente, resultando en una reacción química. El enlace formado entre el adsorbato y el adsorbente es esencialmente un enlace químico y es más fuerte que en la adsorción física.

Debido a que la naturaleza de las fuerzas involucradas en los dos tipos de adsorción es diferente, ambos difieren en ciertos aspectos: en la fisisorción no se requiere de ninguna energía de activación por lo tanto la velocidad de adsorción es alta aun en bajas

temperaturas. Mientras que la quimisorción requiere de una energía de activación, la velocidad de adsorción es baja y depende de la temperatura de adsorción (55).

En el sentido de explorar nuevos adsorbentes, es esencial establecer la correlación de equilibrio de adsorción más adecuada, que es indispensable para la predicción fiable de los parámetros de adsorción y la comparación cuantitativa del comportamiento del adsorbente para diferentes sistemas adsorbentes (para condiciones experimentales variadas) (56).

La manera más común de estudiar el comportamiento de materiales adsorbentes de tipo carbón activado es mediante modelo cinéticos y de equilibrio de adsorción. El primer tipo es referente al estudios de la cinética y el segundo tipo está relacionado con los estudios de isothermas (53).

### **3.3.3.1. Modelos de Cinéticas de Adsorción**

La consideración cinética es el primer enfoque a ser referido (56), en el cual la concentración del adsorbato (contaminante) en contacto con el adsorbente es analizada en variación al tiempo (53). De este modo se define el equilibrio de adsorción, como un estado de equilibrio dinámico con ambas velocidades de adsorción y desorción iguales (56).

La predicción de las cinéticas en batch son necesarias para el diseño de sistemas de adsorción (57). Estos modelos cinéticos incluyen las ecuaciones de *Pseudo-primer orden*, *Pseudo-segundo orden* y *Elovich*.

#### **3.3.3.1.1. Pseudo-primer Orden**

El modelo de *Lagergren pseudo-primer orden* describe los datos cinéticos de adsorción, esta es la primera ecuación que describió la velocidad de adsorción basada en la capacidad de adsorción. La ecuación de *Lagergren* es comúnmente expresada de la siguiente manera (Ec. 1):

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_{p1}}{2.303} t \quad \text{Ec. 1}$$

Donde  $q_t$  (mg/g) es la capacidad de adsorción en el tiempo  $t$  (min) y  $k_{p1}$  ( $\text{min}^{-1}$ ) es la constante del modelo cinético de pseudo primer orden (58,59).

### 3.3.3.1.2. *Pseudo-segundo Orden*

A pesar de la existencia de una variedad de modelos cinéticos en la literatura, ningún otro modelo representa bien los datos cinéticos experimentales para todo el período de adsorción para la mayoría de los sistemas como el modelo de pseudo-segundo orden. El excelente ajuste a los datos cinéticos experimentales hace que este modelo sea ampliamente utilizado por varios investigadores para representar varios sistemas adsorbato/adsorbente (57). La ecuación del modelo de pseudo-segundo orden dado por Ho y Mckay (1999) se expresa de la siguiente manera (Ec. 2):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{p2}q_e^2} + \frac{1}{q_e}(t) \quad \text{Ec. 2}$$

Donde  $k_{p2}$  es la constante del modelo cinético de pseudo segundo orden ( $\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$ ). El gráfico de  $(t/q_t)$  y  $t$  debe dar una relación lineal a partir de la cual se pueden determinar  $q_e$  y  $k_{p2}$  a partir de la pendiente y la intersección de la ordenada, respectivamente (60).

### 3.3.3.1.3. *Elovich*

La ecuación cinética de quimisorción fue establecida por *Zeldowitch* y fue utilizada para describir la velocidad de quimisorción del monóxido de carbono sobre dióxido de manganeso, que decrece exponencialmente con el incremento en la cantidad de gas adsorbido (61). En el caso del fenómeno de quimisorción, la ecuación de Elovich ha sido ampliamente utilizada para la eliminación de contaminantes de corrientes de gas o líquidos (62).

El modelo de Elovich es representado por la ecuación lineal (Ec. 3):

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad \text{Ec. 3}$$

Donde  $\alpha$  es la velocidad de adsorción inicial del modelo de *Elovich* (mg/g·s) y  $\beta$  es la constante relacionada con el alcance de la cobertura superficial y la energía de activación para la quimisorción en el modelo de *Elovich* (g/mg) (63)

### 3.3.3.2. Modelos de Isotermas de Adsorción

Las isotermas son el segundo enfoque de las investigaciones relacionadas con la adsorción. Estos estudios se llevan a cabo dejando en contacto una cantidad constante de adsorbente y diferentes concentraciones de adsorbato, en un sistema de agitación contante en el cual se analizan las concentraciones en equilibrio del contaminante (53). Las relaciones de equilibrio, conocidas generalmente como isotermas de adsorción, describen cómo los contaminantes interactúan con los materiales adsorbentes y, por tanto, son críticos para la optimización de las vías del mecanismo de adsorción, la expresión de las propiedades superficiales, las capacidades de adsorbentes, y el diseño eficaz de los sistemas de adsorción (56).

En general, una isoterma de adsorción es una curva que describe el fenómeno que gobierna la retención o movilidad de una sustancia desde el medio acuoso hacia la fase sólida a temperatura y pH constantes (56).

A lo largo de los años, una gran variedad de modelos de isotermas de equilibrio ha sido formuladas. No obstante, una tendencia interesante en el modelado isotérmico es la derivación en más de un enfoque, dirigiéndose así a la diferencia en la interpretación física de los parámetros del modelo (56).

*Langmuir*, *Freundlich*, *Temkin*, *Dubinin-Radushkevich* y *Hill*, son los modelos mas frecuentes utilizados en la literatura que describen el equilibrio no lineal (64). La regresión lineal es una de las técnicas más comúnmente utilizadas para determinar el mejor ajuste de las isotermas (65).

El método de linealización por mínimos cuadrados es una transformación lineal fue ampliamente aplicado para confirmar la consistencia de los datos de equilibrio predicho y experimental utilizando el coeficiente de determinación (56,65).

### 3.3.3.2.1. *Isoterma de Langmuir*

La isoterma de adsorción de Langmuir fue desarrollada originalmente para describir una adsorción en fase gas-sólido en el carbón activado. Este modelo se basa en dos suposiciones, de que las fuerzas de interacción entre las moléculas adsorbidas son insignificantes y una vez que una molécula ocupa un sitio no se produce ninguna adsorción adicional. En su derivación, la isoterma de Langmuir se refiere a adsorción homogénea, sin transmigración del adsorbato en el plano a la superficie. El modelo tiene las siguientes hipótesis (66):

- a) Adsorción por monocapas, es decir, la capa adsorbida tiene el espesor de una molécula.
- b) La adsorción toma lugar en sitios específicos homogéneos dentro del adsorbente.
- c) Una vez que el colorante ocupa un sitio, no es posible que se lleve a cabo otro proceso de adsorción en ese sitio.
- d) La energía de adsorción es constante y no depende del grado de ocupación del centro activo del adsorbente.
- e) El adsorbente tiene una capacidad finita para el colorante (en el equilibrio, el punto de saturación indica que no es posible llevar a cabo el proceso de adsorción).
- f) Todos los sitios son idénticos y energéticamente equivalentes.
- g) El adsorbente es estructuralmente homogéneo.
- h) No existe interacción entre las moléculas adsorbidas en sitios vecinos.

La ecuación de Langmuir en su forma lineal se representa por la Ec.4

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ_o} + \frac{C_e}{Q_o} \quad \text{Ec. 4}$$

Donde  $C_e$  es la concentración en equilibrio (mg/L),  $q_e$  es la cantidad de adsorbato en el adsorbente en el equilibrio (mg/g),  $Q_o$  y  $b$  son las constantes de Langmuir relacionadas a la máxima capacidad de adsorción de la monocapa (mg/g) y la energía

de enlace de adsorción ( $\text{dm}^3/\text{mg}$ ), respectivamente, las cuales son función de las características del sistema así como del tiempo.  $Q_o$  y  $b$  pueden determinarse a partir de la gráfica lineal de  $C_e/q_e$  vs  $C_e$  (56,64).

### 3.3.3.2.2. *Isoterma de Freundlich*

La isoterma de Freundlich es la relación más conocida que describe la adsorción no ideal y reversible, no restringida a la formación de la monocapa (66). El modelo de isoterma de Freundlich no supone ni energías de sitio homogéneas ni niveles limitados de adsorción (56,64) por lo que este modelo empírico puede aplicarse a la adsorción multicapa (66).

La isoterma de Freundlich se aplica ampliamente en sistemas heterogéneos especialmente para compuestos orgánicos o especies altamente interactivas sobre carbón activado.

La ecuación de Freundlich en su forma lineal es representada por la Ec. 5:

$$\log(q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad \text{Ec. 5}$$

donde  $K_F$  y  $n$  son las constantes de Freundlich relacionadas con la capacidad de adsorción ( $(\text{mg}/\text{g}) (\text{dm}^3/\text{g})^{-n}$ ) y la intensidad de adsorción, respectivamente. Estos parámetros pueden determinarse a partir de la gráfica lineal de  $\log(q_e)$  vs  $\log(C_e)$  (56,64).

### 3.3.3.2.3. *Isoterma de Temkin*

La isoterma de Temkin asume que la caída en el calor de adsorción es lineal en lugar de logarítmico como se indica en la expresión de Freundlich. El calor de adsorción de todas las moléculas en la capa disminuiría linealmente con la cobertura debido a las interacciones adsorbato/adsorbente y que la adsorción se caracteriza por una distribución uniforme de las energías de unión, hasta alguna energía de unión máxima (56).

La isoterma de Temkin se aplica en la siguiente forma (Ec. 6):

$$q_e = \frac{RT}{B_T} \ln(A_T) + \frac{RT}{B_T} \ln(C_e) \quad \text{Ec. 6}$$

Donde  $R$  es la constante universal de los gases (8.314 J/mol·K),  $T$  es la temperatura (°K),  $B_T$  es la constante isotérmica de Tempkin y  $A_T$  es la constante isotérmica de equilibrio de enlace (L/g) (56,60).

#### 3.3.3.2.4. *Isoterma de Dubinin–Radushkevich*

La isoterma de Dubinin–Radushkevich es un modelo empírico aplicado generalmente para expresar el mecanismo de adsorción en una superficie heterogénea con una energía Gaussiana de distribución. La forma lineal de la ecuación de *Dubinin–Radushkevich* es (Ec. 7):

$$\ln(q_e) = \ln(q_s) - k_{ad} \varepsilon^2 \quad \text{Ec. 7}$$

Donde  $q_s$  es la capacidad teórica de saturación isotérmica (mg/g),  $k_{ad}$  es la constante isotérmica de *Dubinin–Radushkevich* (mol<sup>2</sup>/kJ<sup>2</sup>) y  $\varepsilon$  representa la constante de *Dubinin–Radushkevich*.

#### 3.3.3.2.5. *Isoterma de Hill*

Hill que se originó a partir del modelo NICA, se postuló para describir la unión de diferentes especies sobre sustratos homogéneos. El modelo supone que la adsorción es un fenómeno cooperativo, con la capacidad de unión del ligando en un sitio de la macromolécula, puede influir en diferentes sitios de unión en la misma macromolécula. La ecuación lineal se representa por la Ec. 8:

$$\log\left(\frac{q_e}{q_{SH} - q_e}\right) = n_{HI} \log(C_e) - \log(K_D) \quad \text{Ec. 8}$$

Donde  $q_{SH}$  es la saturación máxima de adsorción de Hill (mg/L),  $n_H$  es el coeficiente de cooperatividad de la interacción de unión de Hill y  $K_D$  es la constante de Hill (56).

### **3.4. Diseño experimental**

Como se mencionó anteriormente tanto en el proceso de extracción de pectina como en la elaboración de carbón activado, la influencia de varios factores en cada uno de los procesos puede afectar significativamente las características del producto final (Tabla 2.1 y Tabla 2.2). Por tal motivo, se utilizan diseños experimentales para determinar cuáles son las variables que tienen mayor influencia sobre una respuesta.

#### **3.4.1. Diseño Factorial**

Los diseños factoriales se usan ampliamente en experimentos que incluyen varios factores cuando es necesario estudiar el efecto conjunto de los factores sobre una respuesta. El más importante es el de  $k$  factores, cada uno con 2 niveles: cualitativos (máquinas, operadores, reactivos) o cuantitativos (temperatura, presión, tiempo) (67).

El diseño  $2^k$  es de particular utilidad en las etapas iniciales del trabajo experimental, cuando probablemente se estén investigando muchos factores. Este diseño proporciona el menor número de corridas con las que pueden estudiarse  $k$  factores en un diseño experimental completo. Por consiguiente, estos diseños se usan ampliamente en los experimentos de *tamizado o selección de factores* (67).

Puesto que solo hay dos niveles para cada factor, se supone que la respuesta es aproximadamente lineal en el rango elegido para los niveles de cada factor (67).

En un diseño factorial con dos niveles, el efecto promedio de un factor puede definirse como el cambio en la respuesta producido por un cambio en el nivel de ese factor promediado para los niveles del otro factor (67).

En muchos experimentos con diseño  $2^k$ , se examinarán la magnitud y dirección de los efectos de los factores, a fin de determinar las variables de posible importancia (Anexo 0) (67).

##### **3.4.1.1. Diseño Factorial Fraccionado**

Cuando el número de factores de un diseño factorial  $2^k$  se incrementa, el número de corridas necesarias para realizar una réplica completa del diseño rebasa con rapidez



los recursos de la mayoría de los experimentadores. Si el experimentador puede suponer razonablemente que ciertas interacciones de orden superior son insignificantes, es posible obtener información de los efectos principales y las interacciones de orden inferior corriendo únicamente una fracción del experimento factorial completo (67).

El uso exitoso de los diseños factoriales fraccionados se basa en tres ideas clave (67):

- a) ***El principio de efectos esparcidos o escasez de efectos.*** Cuando hay varias variables, es posible que el sistema o proceso este dominado principalmente por algunos de los efectos principales y las interacciones de orden inferior.
- b) ***La propiedad de proyección.*** Los diseños factoriales fraccionados pueden proyectarse en diseños más fuertes (más grandes) en el subconjunto de los factores significativos.
- c) ***Experimentación secuencial.*** Es posible combinar las corridas de dos o más diseños factoriales fraccionados para ensamblar secuencialmente un diseño más grande para estimar los efectos de los factores y las interacciones de interés.

#### **4. Justificación**

En la actualidad se considera que manejo integral de residuos agroindustriales como las cáscaras de naranja, representan el mayor de los retos para las industrias de extracción de jugos de México, ya que éstas constituyen entre el 30-50% del peso total de la fruta. El deficiente manejo que se hace de estos residuos agroindustriales al no ser tratados ni valorizados provoca que se reduzca significativamente la vida útil de un relleno sanitario, debido al gran volumen de generación.

Además, es un componente que propicia la proliferación de insectos, hongos, bacterias y olores por descomposición y formación de lixiviados que llegan a contaminar tanto suelos como cuerpos de agua, afectando directamente la salud de personas y/o animales por exposición directa o indirecta.

Sin embargo, mediante la eliminación de este tipo de residuos se desperdicia una gran fuente de obtención de compuestos que pueden ser comercializados como productos de valor agregado. Al darles una valorización integral se logrará reducir los riesgos medioambientales asociados, por ejemplo, la disminución en la degradación química, física y biológica del suelo; así como la disminución en la contaminación de aguas superficiales y subterráneas ocasionada por la presencia de compuestos nitrogenados causantes de la eutrofización.

El presente proyecto plantea la investigación de la valorización integral de cáscaras de naranja por su abundancia en el país, en el cual se permita el aprovechamiento de manera óptima para obtener distintos productos de valor agregado, entre ellos la pectina, cuyo sector económico tiene una gran demanda por parte de la industria alimentaria y farmacéutica de los países latinoamericanos, de los cuales sólo México ha logrado apropiarse del mercado. Una vez realizada la extracción de pectina el residuo sólido remanente es considerado como un pobre suplemento alimenticio para animales debido a su extremadamente bajo contenido de proteína y alto contenido de azúcar. Sin embargo, es susceptible a ser valorizado mediante su conversión a un material adsorbente tipo carbón activado por su naturaleza carbonosa y su alto contenido de materia orgánica. El mercado de carbón activado proveniente de residuos agroindustriales ha atravesado por un aumento dramático debido a la escasez de materias primas para su elaboración como por ejemplo el lignito o madera. Significa que la utilización de un residuo como lo son las cáscaras de naranjas crea un área de oportunidad para satisfacer las demandas de pectina y carbón activado.

## **5. Objetivos**

### **5.1. Objetivo General**

Realizar la valorización integral de las cáscaras de naranja mediante la integración de los procesos de extracción de pectina y preparación de carbón activado a partir de estos residuos.

### **5.2. Objetivos Específicos**

- 5.1.1 Evaluar el efecto del agente de extracción, la temperatura de impregnación y el tiempo de extracción sobre el rendimiento de pectina.
- 5.1.2 Determinar la calidad de la pectina recuperada de cáscaras de naranja mediante caracterización fisicoquímica.
- 5.1.3 Evaluar el efecto del agente de activación, temperatura de impregnación, tiempo y temperatura de carbonización en la preparación de un carbón activado a partir del residuo sólido remanente post-extracción de pectina.
- 5.1.4 Elaborar 3 materiales bioadsorbentes de cáscaras de naranja, a partir de distintos métodos de preparación reportados en la literatura.
- 5.1.5 Comparar el carbón activado obtenido, con los materiales bioadsorbentes de cáscara de naranja mediante caracterización fisicoquímica, estudios cinéticos y de equilibrio de adsorción.

## **6. Hipótesis**

- 6.1 Es posible identificar las mejores condiciones de extracción de pectina sin limitar la calidad de la misma, mediante la implementación de un diseño de experimentos.
- 6.2 Es posible identificar las condiciones que permitan obtener un carbón activado de área superficial y capacidad de adsorción similar a la de uno comercial, a partir del residuo sólido remanente post extracción de pectina, mediante la implementación de un diseño de experimentos.

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**



**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

**Esta página fue eliminada debido a que su contenido es información clasificada como confidencial de acuerdo con el Artículo 113 Fracción II de la Ley Federal de Transparencia y Acceso a la Información Pública.**

## 8. Resultados

### 8.1 Extracción de pectina

#### 8.1.1 Análisis estadístico de la pectina extraída de cáscaras de naranja

Se estudiaron los efectos principales del rendimiento de pectina obtenida de cáscaras de naranja, a partir de los factores: tipo de agente, temperatura de impregnación y tiempo de extracción. El diseño factorial  $2^3$  se realizó por triplicado, los resultados obtenidos de las 24 corridas experimentales se presentan en la Tabla 8.1.

**Tabla 8.1** Rendimiento de pectina extraída a partir de cáscaras de naranja.

Réplica	Corrida Experimental	Factores Experimentales			RP (%)*
		A (M)	B (°C)	C (h)	
1	1	HCl	95	1	16.932
	2	HCl	95	2	20.975
	3	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	75	2	25.813
	4	HCl	75	2	18.449
	5	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	75	1	18.984
	6	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	95	1	26.801
	7	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	95	2	29.600
	8	HCl	75	1	12.012
2	9	HCl	75	2	14.967
	10	HCl	75	1	7.303
	11	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	95	1	29.912
	12	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	95	2	35.199
	13	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	75	2	24.575
	14	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	75	1	14.152
	15	HCl	95	1	21.267
	16	HCl	95	2	19.033
3	17	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	95	1	25.705
	18	HCl	75	1	11.042
	19	HCl	75	2	11.262
	20	HCl	95	2	13.456
	21	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	75	1	28.474
	22	HCl	95	1	31.990
	23	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	75	2	31.477
	24	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	95	2	23.310

A= Tipo de Agente; B= Temperatura de impregnación; C= Tiempo de extracción; \*base seca

Para conocer el efecto de los factores (j) sobre la variable de respuesta, se utilizan las hipótesis estadísticas presentadas en la Tabla 8.2, con un nivel de significación de  $\alpha=0.05$ . Los resultados obtenidos fueron analizados mediante el uso del software estadístico *Statgraphics Centurion XVII* (para mayor información sobre el diseño de experimentos revisar 0).

**Tabla 8.2** Hipótesis Estadísticas para el diseño de experimentos de extracción de pectina.

Factores	Hipótesis	
A, B, C	$H_0: \tau_1 = \dots \tau_a = 0$	El factor experimental (j) <b>NO</b> tiene un efecto significativo sobre el rendimiento de pectina extraído.
	$H_a: \tau_1 \neq 0$	El factor experimental (j) <b>SI</b> tiene un efecto significativo sobre el rendimiento de pectina extraído.

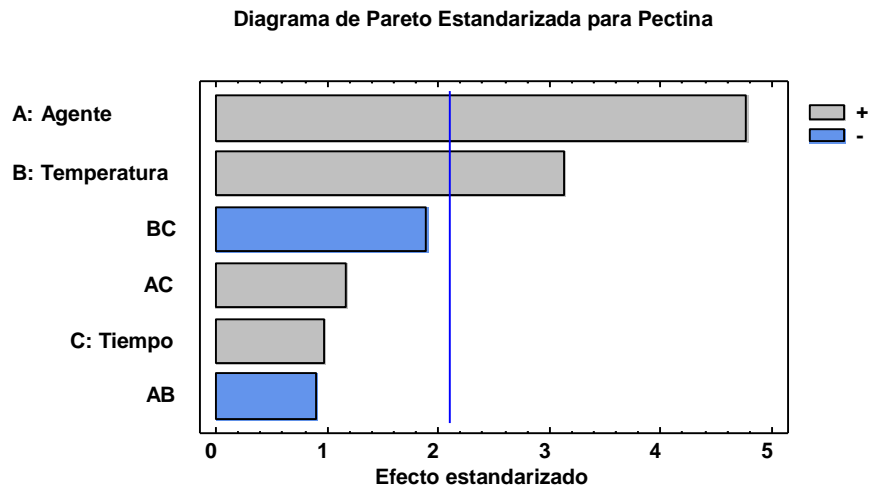
El análisis de varianza ANOVA se muestra en la Tabla 8.3, se calculó el estadístico de prueba *F* y *valor-P* para cada uno de los factores con el fin de especificar en nivel de significación menor que lleven a rechazar o aceptar la hipótesis nula,  $H_0$ . En este caso, 2 efectos tienen un *valor-P* menor que 0.05 (valores señalados en rojo), indicando que los factores A (Tipo de Agente) y B (Temperatura de impregnación) tienen un efecto significativo sobre el rendimiento de pectina extraída con un nivel de confianza del 95%; mientras que C (Tiempo de extracción) y la interacción entre factores no presentan un efecto significativo sobre la respuesta.

**Tabla 8.3** Análisis de Varianza ANOVA para el Porcentaje de Pectina extraída.

Fuente	Suma de Cuadrados	*Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
<b>A:</b> Agente	554.055	1	554.055	20.43	0.0004
<b>B:</b> Temperatura	238.581	1	238.581	8.80	0.0096
<b>C:</b> Tiempo	23.093	1	23.093	0.85	0.3707
AB	19.379	1	19.379	0.71	0.4112
AC	33.488	1	33.488	1.24	0.2839
BC	86.678	1	86.678	3.20	0.0940
Error total	406.728	15	27.115		
Total	1368.980	23			

\*Gl= Grados de libertad

El diagrama de Pareto se utilizó como una herramienta para determinar de manera gráfica la significación y la importancia de los diversos factores (Figura 8.1)



**Figura 8.1** Diagrama de Pareto Estandarizado para el Porcentaje de Pectina Extraída.

Los resultados obtenidos se ajustaron a un modelo estadístico (Ec. 14), el cual relaciona el rendimiento de pectina con los factores y sus efectos significativos obtenidos en el análisis ANOVA.

$$RP(\%) = -5.43771 + 4.80475A + 0.315292B \quad \text{Ec. 14}$$

Una representación gráfica del modelo de regresión (Ec. 14), se obtiene a partir del gráfico tridimensional (3D) de superficie de respuesta, que proporciona un método para visualizar la relación entre la respuesta y los niveles experimentales de cada factor. En la Figura 8.2; **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se tiene una gráfica de plano de los valores de y (rendimiento de pectina) generados por las diferentes combinaciones de concentración de agente y temperatura de impregnación. Se puede concluir que el rendimiento **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** de pectina incrementa al utilizar ácido fosfórico para la



extracción, además indica que éste también incrementa a medida que la temperatura de extracción se aumenta de 75°C a 95°C.

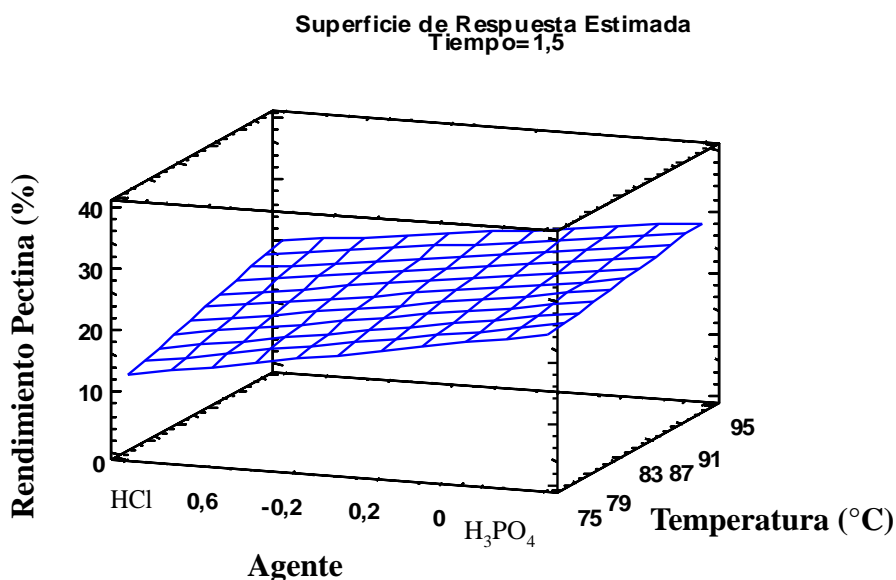


Figura 8.4 Superficie de Respuesta Estimada para el rendimiento de pectina.

En la Tabla 8.4 se muestran los resultados del rendimiento de pectina, tanto experimentales (que incluyen la desviación estándar a partir del triplicado de las corridas) como los calculados a partir de la ecuación simplificada. En base a los resultados obtenidos se requiere encontrar las condiciones óptimas para el rendimiento de pectina, para lo cual es de particular interés maximizar su valor.

El rendimiento máximo se logró con la combinación de factores de ácido fosfórico como tipo de agente de extracción, una temperatura de impregnación de 95°C y un tiempo de extracción de 2 horas (*Corrida experimental 7*) obteniendo un valor del rendimiento de pectina extraída en laboratorio de: **29.37% ± 4.86**. Utilizando la ecuación del modelo ajustado (Ec. 14) se obtuvo un rendimiento de pectina predicho de **29.32%**, bastante cercano al valor experimental.

En comparación con los resultados obtenidos en otras investigaciones para la extracción de pectina a partir de cáscaras de naranja (Tabla 2.1) se puede concluir que en el presente estudio se obtuvo un porcentaje de rendimiento mayor a lo reportado por otros autores como Hosseini *et al.* (8), Huang1993 (4) o Rezzoug *et al.*, 2008 (15), en cuyos trabajos obtuvieron

rendimientos de pectina de 19.3%, 20.5% y 21.8% respectivamente. Estos resultados podrían atribuirse a la implementación de un diseño experimental en la investigación; además, el aumento de la temperatura pudiera estar favoreciendo la extracción de polisacáridos pécticos a través de la ruptura de los enlaces éster y los enlaces de hidrógeno (73).

**Tabla 8.4** Comparativo del rendimiento experimental y calculado de pectina extraída a partir de cáscaras de naranja.

Corrida Experimental	Niveles de los Factores			Rendimiento de pectina (%)	
	Concentración (M)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Experimental	Predicho
1	HCl	95	1	23.40 ± 6.33	19.71
2	HCl	95	2	17.82 ± 3.19	19.71
3	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	75	2	27.29 ± 3.00	23.01
4	HCl	75	2	14.89 ± 2.93	13.40
5	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	75	1	20.54 ± 5.95	23.01
6	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	95	1	27.47 ± 1.78	29.32
7	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	95	2	29.37 ± 4.86	29.32
8	HCl	75	1	10.12 ± 2.03	13.40

### 8.1.2 Caracterización fisicoquímica de pectina

Se caracterizó la muestra de pectina extraída bajo las condiciones experimentales de un mayor rendimiento (*Corrida experimental 7*: H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 95°C, 2h) según los resultados registrados en la Tabla 8.4.

Las pruebas de caracterización fisicoquímica se realizaron por triplicado. En la Tabla 8.5 se muestra un resumen de los resultados obtenidos.

**Tabla 8.5** Caracterización fisicoquímica de la pectina extraída.

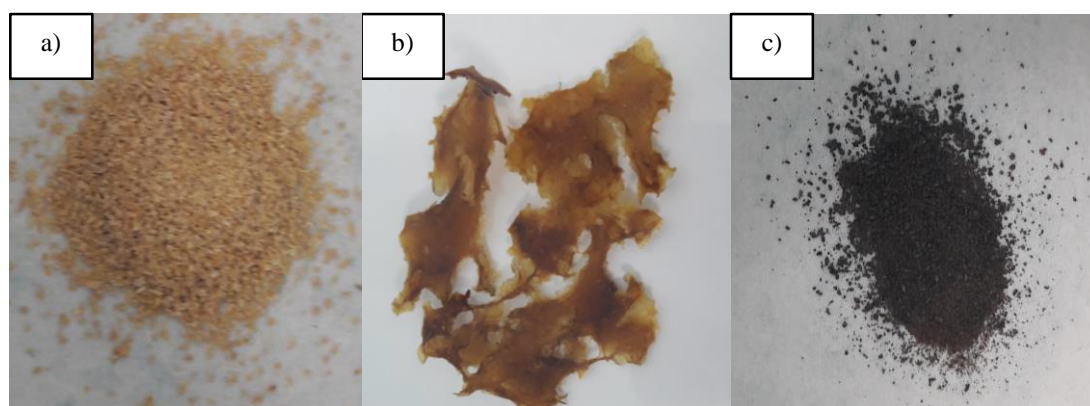
Especificación Internacional	Resultado
Humedad	10.30% ± 0.74
Cenizas	3.29 ± 0.001
Ácido Galacturónico	77.4% ± 8.06
Contenido de Metoxilos	7.98% ± 1.27
Grado de Esterificación	83.66% ± 2.77

### 8.1.2.1 Humedad

La pectina extraída utilizando  $H_3PO_4$ , temperatura de impregnación de  $95^\circ C$  y un tiempo de extracción de 2h presentó  $10.30\% \pm 0.74$  de humedad (Figura 8.3a), considerándose dentro del límite máximo oficialmente establecido en pectinas de calidad en la USP (10%) y en la FCC (12%).

Durante el proceso de experimentación se logró identificar pectinas muy húmedas, rebasando el límite máximo permisible de éste parámetro (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** b); por ejemplo cuando se extrajo utilizando HCl,  $75^\circ C$  de temperatura de impregnación y 1 hora como tiempo de extracción (*Corrida experimental 8*, Tabla 8.4). Este tipo de pectinas fueron difíciles de pulverizar, se adherían a las superficies; por lo que podrían presentar una menor estabilidad y tiempo de vida útil (32).

Por otro lado, también se lograron identificar pectinas muy secas, las cuales presentaron valores por debajo del límite máximo de éste parámetro; un ejemplo de pectina con estas características (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** c) se obtuvo utilizando  $H_3PO_4$ ,  $75^\circ C$  de temperatura de impregnación y 2 horas como tiempo de extracción (*Corrida experimental 3*, Tabla 8.4), la cual fue muy resistente a la molienda y presentó un color más oscuro (32).



**Figura 8.3** Muestras de pectina extraída bajo diferentes condiciones experimentales a) Corrida 7, b) Corrida 8, c) Corrida 3.

### **8.1.2.2 Cenizas**

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**a puede apreciarse que la coloración de la pectina obtenida es color crema, lo cual concuerda con el porcentaje de cenizas obtenido (3.29%) ya que las pectinas que presentan porcentajes de cenizas entre 3-5% son de ésta coloración(32), además este valor está por debajo del límite máximo para el contenido de cenizas establecido para los criterios de pectinas de buena calidad que es de 10% (75).

La cantidad de cenizas es un factor importante para la calidad de las pectinas, ya que estas afectan la habilidad de formar geles (74,76). El contenido de ceniza está relacionado con diversos factores como son: la región donde se cultiva y el agente de precipitación de la pectina (al utilizar sales pueden quedar residuos en la pectina precipitada), entre otros (74,77).

### **8.1.2.3 Contenido de ácido galacturónico**

Los resultados obtenidos indican un valor de 77.4% de ácido galacturónico. En los límites de referencia de la FAO y FDA se considera un valor mínimo de 65%, aunque según lo normado por la USP este porcentaje debe encontrarse encima del 74 %. Concluyendo que el valor determinado para éste parámetro indica una alta pureza en la pectina extraída, dado que el AG es la unidad fundamental, o la columna vertebral de pectinas (76).

### **8.1.2.4 Contenido de Metoxilos**

La conservación de la estructura química se evaluó en términos del contenido de metoxilo, este afecta la solubilidad de la pectina en agua, es decir, entre mayor sea el contenido de metoxilos mayor solubilidad (79). A partir de la cáscara de naranja se debe obtener pectina con contenidos de metoxilo entre 7-14% (32), aunque la USP establece un contenido mínimo de 6.7% de metoxilos. Los resultados obtenidos para la pectina extraída indican un porcentaje de 7.98% de metoxilos, sobrepasando el límite mínimo indicado para pectinas de calidad y estando dentro del rango normal para pectinas extraídas a partir de cáscaras de naranja.

#### **8.1.2.5 Grado de esterificación**

El GE es un factor clave para determinar la conformación y las propiedades reológicas de las pectinas (76). La pectina obtenida presentó un grado de esterificación de 83.66%, este valor indica que esta muestra pertenece al grupo de pectinas de alto metoxilo con tiempo de gelificación mediano (Tabla 3.2), y la cual puede ser utilizada para la elaboración de mermeladas. Así mismo, esta pectina será capaz de formar geles a pH entre 1-3.5 en un medio con contenido de azúcar entre el 55-85% (80).

#### **8.1.3. Conclusiones particulares**

De acuerdo con la regulación de requerimientos de pureza de la pectina (Tabla 3.3) se puede concluir que la pectina extraída de la cáscara de naranja bajo las mejores condiciones experimentales utilizando  $H_3PO_4$  como agente de extracción, 95°C de temperatura de impregnación y 2h como tiempo de extracción, cumple con las especificaciones establecidas por los organismos internacionales USP, JEFC, FCC, FDA, UE y FAO, para humedad, cenizas, contenido de metoxilos, contenido de ácido galacturónico y grado de esterificación. Los resultados de las especificaciones internacionales más relevantes indican que la pectina analizada posee una buena calidad y pureza para su comercialización, ya sea como aditivo en alimentos o para la elaboración de medicamentos.

## 8.2 Obtención de Carbón Activado

Para el análisis estadístico de la obtención de carbón activado a partir del RSR post extracción de pectina, se consideró un diseño factorial fraccionado  $2^{4-1}$ , donde se analizaron los efectos de los factores: tipo de agente, temperatura de impregnación, temperatura de carbonización y tiempo de carbonización.

Cabe mencionar, que el factor agente de extracción de pectina se consideró como agente activante en la preparación del carbón activado, con base en la revisión bibliográfica de la Tabla 2.2, con ello fue posible hacer eficiente el proceso al no necesitar un agente de activación adicional.

Mientras que las variables de respuesta fueron: Rendimiento de carbonización, área superficial, capacidad de adsorción de naranja de metilo y capacidad de adsorción de azul de metileno.

El diseño factorial fraccionado  $2^{4-1}$  se realizó por duplicado para las variables de respuesta exceptuando el área superficial, los resultados obtenidos de las 16 corridas experimentales se presentan en la Tabla 8.6.

**Tabla 8.6** Resultados experimentales de los carbones activados preparados a partir del RSR.

Réplica	Corrida Experimental	Factores				Variables de Respuesta			
		A	B (°C)	C (°C)	D (h)	RC (%)	AS <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	q <sub>e(AM)</sub> (mg/g)	q <sub>e(NM)</sub> (mg/g)
1	1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	95	400	1	55.11	0.404	129.581	285.625
	2	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	75	600	1	57.71	0.103	95.882	284.485
	3	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	75	400	3	55.07	ND	129.099	285.677
	4	HCl	75	600	3	29.81	8.838	105.510	282.397
	5	HCl	75	400	1	35.53	62.919	98.770	284.446
	6	HCl	95	600	1	32.75	0.812	102.622	284.161
	7	HCl	95	400	3	39.54	1.222	95.882	281.023
	8	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	95	600	3	48.39	0.628	85.389	283.616

A= Agente; B= Temperatura de Impregnación; C= Temperatura de Carbonización; D= Tiempo de Carbonización; AS<sub>BET</sub>= Área Superficial BET; ND= No detectado.

**Tabla 8.6** Resultados experimentales de los carbones activados preparados a partir del RSR.

Réplica	Corrida Experimental	Factores				Variables de Respuesta			
		A	B (°C)	C (°C)	D (h)	A	B (°C)	q <sub>e(AM)</sub> (mg/g)	q <sub>e(NM)</sub> (mg/g)
2	9	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	95	400	1	52.35	0.013	129.099	283.033
	10	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	95	600	3	49.78	3.195	87.796	284.186
	11	HCl	95	600	1	31.90	ND	113.213	284.148
	12	HCl	95	400	3	40.56	0.501	97.807	282.747
	13	HCl	75	400	1	37.44	0.034	99.252	284.161
	14	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	75	400	3	54.26	ND	113.694	279.779
	15	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	75	600	1	55.40	0.628	92.031	283.318
	16	HCl	75	600	3	29.42	ND	98.770	284.199

A= Agente; B= Temperatura de Impregnación; C= Temperatura de Carbonización; D= Tiempo de Carbonización; AS<sub>BET</sub>= Área Superficial BET; ND= No detectado.

### 8.2.1 Análisis estadístico para el rendimiento de carbonización

El rendimiento de carbonización se define normalmente como el peso final del carbón activado producido después de la activación, lavado y secado, dividido por el peso inicial de la materia prima (17).

Para conocer el efecto de los factores sobre el rendimiento de carbón activado (RC), las hipótesis estadísticas planteadas se presentan en la Tabla 8.2 con un nivel de significación de  $\alpha=0.05$ . Los resultados obtenidos fueron analizados mediante el uso del software estadístico *Statgraphics Centurion XVII*.

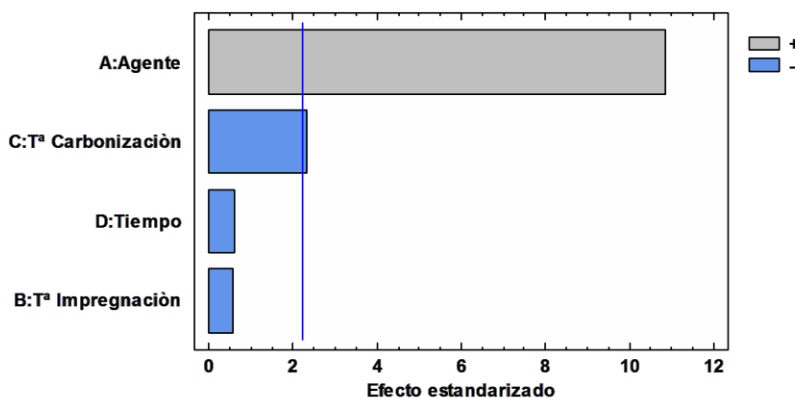
El análisis de varianza ANOVA se muestra en la Tabla 8.7, se calculó el estadístico de prueba *F* y *valor-P* para cada uno de los factores con el fin de especificar en nivel de significación menor que lleven a rechazar o aceptar la hipótesis nula, H<sub>0</sub>. En este caso, 2 efectos tienen un *valor-P* menor que 0.05 (valores señalados en rojo), indicando que los factores A (Agente) y C (Temperatura de carbonización) tienen un efecto significativo sobre el porcentaje de carbón obtenido a partir del RSR proveniente de la extracción de pectina con un nivel de confianza del 95%; mientras que B (Temperatura de impregnación) (tiempo de extracción) y D (Tiempo de carbonización) no presentan un efecto significativo sobre la variable de respuesta.

**Tabla 8.7** Análisis de varianza para el rendimiento de carbón activado.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl*	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
<b>A:</b> Agente	1251.25	1	1251.25	118.19	<b>0.0000</b>
<b>B:</b> T <sup>a</sup> Impregnación	3.306	1	3.306	0.31	0.5886
<b>C:</b> T <sup>a</sup> Carbonización	57.2948	1	57.2948	5.41	<b>0.0423</b>
<b>D:</b> Tiempo	3.93128	1	3.93128	0.37	0.5559
Error total	105.866	10	10.5866		
Total	1406.12	14			

\*Gl= Grados de libertad

El diagrama de Pareto se utilizó como una herramienta para observar gráficamente la significación y la importancia de los diversos factores (Figura 8.4)



**Figura 8.4** Diagrama de Pareto Estandarizado para el rendimiento de carbón activado.

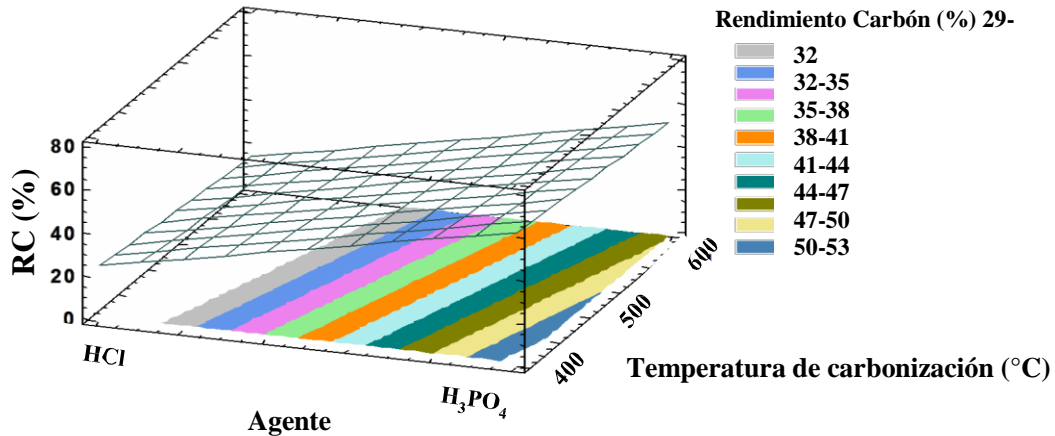
Se ajustó a un modelo estadístico (Ec. 15) en base a los resultados obtenidos, que relaciona el rendimiento de carbón (RC) con los factores con efectos significativos obtenidos en el análisis ANOVA.

$$RC(\%) = 44.2723 + 9.23648A - 1.97648C \quad \text{Ec. 15}$$

El gráfico tridimensional (3D) de superficie de respuesta es una representación gráfica del modelo de regresión (Ec. 15), proporcionando un método para visualizar la relación entre la respuesta y los niveles experimentales de cada factor. En la Figura 8.5 se tiene la gráfica de plano de los valores de y (rendimiento de carbonización) generados por las



diferentes combinaciones de agente y temperatura de carbonización. Se puede concluir que el rendimiento de carbonización es mayor al utilizar el agente  $H_3PO_4$ , además indica que éste también disminuye a medida que la temperatura de carbonización se eleva de  $400^\circ C$  a  $600^\circ C$ .



**Figura 8.5** Superficie de Respuesta Estimada para el rendimiento de carbonización.

La reacción del material precursor (CN) con el ácido fosfórico comienza tan pronto como se mezclan los componentes (85), se sugiere que el ácido ataca inicialmente a la hemicelulosa y a la lignina posiblemente debido al fácil acceso a estos polímeros; se ha reportado que la celulosa es más resistente a la hidrólisis ácida que otros polisacáridos; en este caso, el ácido hidroliza los enlaces glucosídicos en los polisacáridos y separa los enlaces arilo-éter en la lignina (17). Estas reacciones van acompañadas de otras transformaciones químicas que incluyen deshidratación y condensación (85). A medida que aumenta la temperatura, las reacciones de condensación también tienen lugar entre las moléculas adyacentes, lo que da lugar a la evaporación de los productos gaseosos y volátiles, además de la eliminación por lixiviación de cualquier producto soluble en agua que se forma por la despolimerización. Cada uno contribuye a la disminución en el rendimiento de carbón (17,85).

En la Tabla 8.8 se muestran los resultados del rendimiento de carbón activado, tanto experimentales (que incluyen la desviación estándar a partir del triplicado de las corridas) como los calculados a partir de la ecuación simplificada.

En base a los resultados obtenidos (Tabla 8.8) se requiere encontrar las mejores condiciones para obtener el rendimiento más alto de carbonización.

El rendimiento máximo de carbonización se consiguió utilizando ácido fosfórico, una temperatura de impregnación de 75°C, una temperatura de carbonización de 400°C y un tiempo de carbonización de 3 horas (*Corrida experimental 3*). Obteniendo un valor de laboratorio de: **54.67±0.57 %**.

Utilizando la ecuación del modelo estadístico (Ec. 15) se obtuvo un rendimiento de carbonización predicho de **55.49%**, bastante cercano al valor experimental.

**Tabla 8.8** Comparativo del rendimiento experimental y calculado del carbón activado.

Corrida Experimental	Factores				Rendimiento de carbón (%)	
	A	B (°C)	C (°C)	D (h)	Experimental	Predicho
1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	95	400	1	53.73±1.95	55.49
2	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	75	600	1	56.56±1.64	51.53
3	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	75	400	3	54.67±0.57	55.49
4	HCl	75	600	3	29.62±0.28	33.06
5	HCl	75	400	1	36.48±1.35	37.01
6	HCl	95	600	1	32.33±0.60	33.06
7	HCl	95	400	3	40.05±0.72	37.01
8	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	95	600	3	49.09±0.98	51.53

A= Agente; B= Temperatura de Impregnación; C= Temperatura de Carbonización; D= Tiempo de Carbonización

Como se indica en la Tabla 8.8, los rendimientos de carbón activado obtenidos en el presente estudio están dentro del rango 32.33-56.56%. resultados similares fueron obtenidos en otras investigaciones, por ejemplo, 42.15–56.25% para carbón activado derivado de cáscara de jaca (17), 20-49% para carbón activado derivado de material lignocelulósico (86), 37.2–42.3% para carbón activado de madera de castaño , 31.9–48.5% para el carbón activado de los trozos de frutas (87), 42–51% para el carbón activado de celulosa (88).

## 8.2.2 Análisis estadístico de los resultados de área superficial del carbón activado

La adsorción es un fenómeno superficial, como tal, el grado de adsorción es proporcional al área superficial. El área superficial puede definirse como la porción del área total que está disponible para la adsorción. Por tanto, la cantidad adsorbida por peso unitario de adsorbente sólido es tanto mayor cuanto más finamente dividido y poroso esté el sólido (89).

Al ser una de las principales características de los carbones activados, se realizó un análisis estadístico para determinar los efectos de los niveles de los factores empleados en la elaboración del carbón sobre el área superficial.

Las hipótesis estadísticas planteadas se presenta en la Tabla 8.2 con un nivel de significación de  $\alpha=0.05$ . Los resultados obtenidos fueron analizados mediante el uso del software estadístico *Statgraphics Centurion XVII*.

El análisis de varianza ANOVA se muestra en la Tabla 8.9, se calculó el estadístico de prueba  $F$  y *valor-P* para cada uno de los factores con el fin de especificar en nivel de significación menor que lleven a rechazar o aceptar la hipótesis nula,  $H_0$ . En este caso, ninguno de los factores tiene un *valor-P* menor que 0.05, indicando que ninguno de los factores presentó un efecto significativo sobre el área superficial de los carbones activados elaborados, usando un nivel de confianza del 95%.

**Tabla 8.9** Análisis de varianza de los datos de área superficial.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
<b>A:</b> Agente	821.073	1	821.073	1.42	0.3186
<b>B:</b> Temperatura de Impregnación	719.585	1	719.585	1.25	0.3454
<b>C:</b> Temperatura de Carbonización	478.645	1	478.645	0.83	0.4295
<b>D:</b> Tiempo	481.39	1	481.39	0.83	0.4283
Error total	1730.53	3	576.844		
Total	4231.22	7			

\*Gl= Grados de libertad

### 8.2.3 Análisis estadístico para la capacidad de adsorción del carbón activado

La mayoría de los usos en laboratorio y aplicaciones industriales de los carbones activados se basa en la capacidad de adsorción de diversos contaminantes (52).

Se ha demostrado que la adsorción en fase líquida en carbones activados ha sido efectiva para la remoción de diversos colorantes, como se presentó anteriormente en el estado del arte de la Tabla 2.2 de los estudios realizados para la preparación de carbón activado a partir de cáscara de naranja.

Debido a que los colorantes se clasifican como aniónicos o colorantes ácidos, y catiónicos o colorantes básicos (64), se realizó un análisis estadístico para conocer el efecto de los factores sobre la capacidad de adsorción de azul de metileno (catiónico) y naranja de metilo (aniónico). Los resultados se presentan en los apartados 8.2.3.1 y 8.2.3.2.

Las hipótesis estadísticas planteadas se presenta en la Tabla 8.2 con un nivel de significación de  $\alpha=0.05$ . Los resultados obtenidos fueron analizados mediante el uso del software estadístico *Statgraphics Centurion XVII*.

#### 8.2.3.1 Prueba de adsorción utilizando colorante Azul de Metileno (AM)

El análisis de varianza ANOVA se muestra en la Tabla 8.10, se calculó el estadístico de prueba  $F$  y  $valor-P$  para cada uno de los factores con el fin de especificar en nivel de significación menor que lleven a rechazar o aceptar la hipótesis nula,  $H_0$ . En este caso, 3 factores tienen un  $valor-P$  menor que 0.05 (valores señalados en rojo), indicando que los factores A (Agente), C (Temperatura de carbonización) y la interacción AC tienen un efecto significativo sobre la capacidad de adsorción de AM con un nivel de confianza del 95%.

**Tabla 8.10** Análisis de varianza de los resultados de capacidad de adsorción de AM.

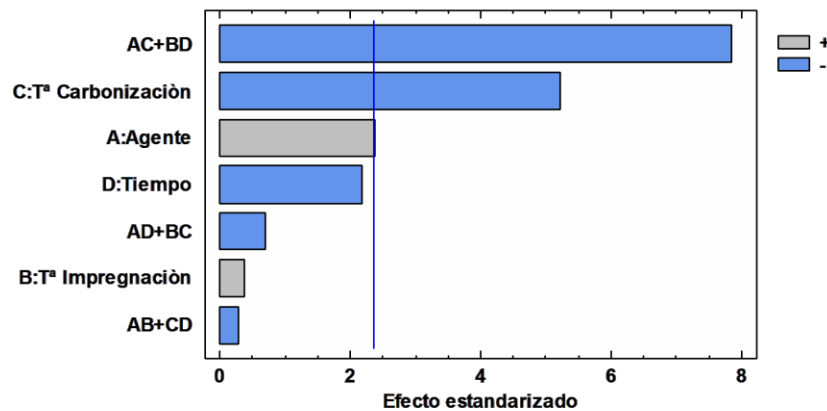
Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
<b>A:</b> Agente	162.658	1	162.658	5.65	0.0491
<b>B:</b> T <sup>a</sup> Impregnación	4.11177	1	4.11177	0.14	0.7167
<b>C:</b> T <sup>a</sup> Carbonización	779.82	1	779.82	27.08	0.0012
<b>D:</b> Tiempo	136.732	1	136.732	4.75	0.0657

**Tabla 8.10** Análisis de varianza de los resultados de capacidad de adsorción de AM.

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
AB+CD	2.50668	1	2.50668	0.09	0.7765
AC+BD	1774.71	1	1774.71	61.64	0.0001
AD+BC	14.0569	1	14.0569	0.49	0.5073
Error total	201.555	7	28.7936		
Total	3083.44	15			

\*GI= Grados de libertad

El diagrama de Pareto se utilizó como una herramienta para determinar de manera gráfica la significación y la importancia de los diversos factores (Figura 8.6)



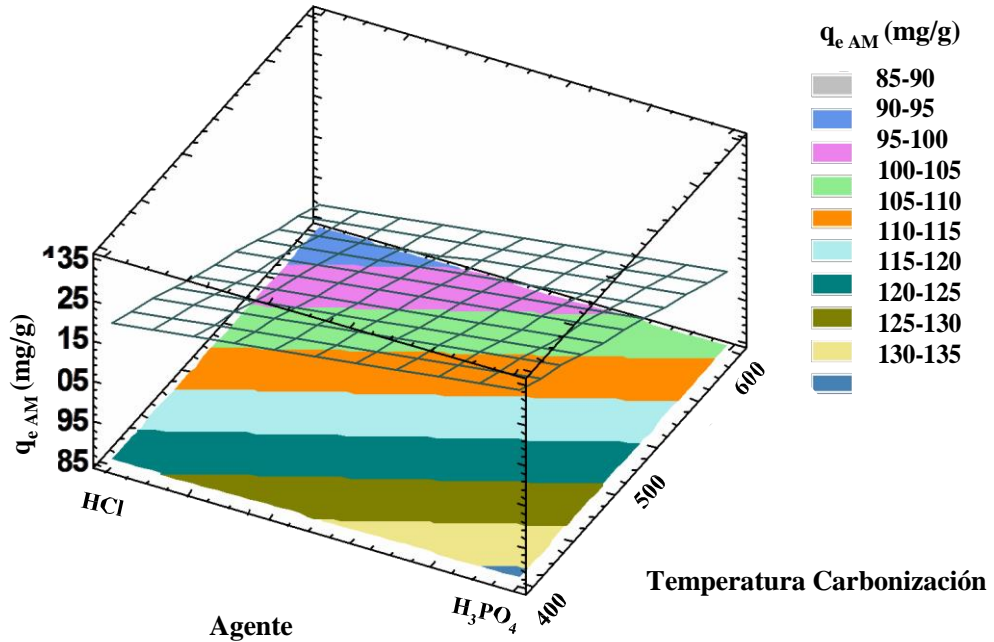
**Figura 8.6** Diagrama de Pareto Estandarizado de los resultados de la capacidad de adsorción de AM.

Se ajustó a un modelo estadístico (Ec. 16) en base a los resultados obtenidos, que relaciona la capacidad de adsorción de AM con los factores con efectos significativos obtenidos en el análisis ANOVA.

$$q_{e \text{ AM}} = 104.667 + 3.18844A - 6.98131C \quad \text{Ec. 16}$$

El gráfico tridimensional (3D) de superficie de respuesta es una representación gráfica del modelo estadístico (Ec. 16), proporcionando un método para visualizar la relación entre la respuesta y los niveles experimentales de cada

factor. En la Figura 8.7 se presenta la gráfica de superficie de respuesta de los valores de  $y$  ( $q_{e\ AM}$ ) generados por las diferentes combinaciones de los factores. Se puede concluir que la  $q_{e\ (AM)}$  es mayor al utilizar el agente  $H_3PO_4$ , además indica que éste también disminuye a medida que la temperatura de carbonización se eleva de  $400^\circ C$  a  $600^\circ C$ .



**Figura 8.7** Superficie estimada para la capacidad de adsorción de AM.

El carbón activado que presentó el valor más alto de capacidad máxima de adsorción se preparó bajo las condiciones experimentales: ácido fosfórico, una temperatura de impregnación de  $95^\circ C$ , una temperatura de carbonización de  $400^\circ C$  y un tiempo de carbonización de 1 hora (*Condición experimental 1*) nombrado como CA1. Se obtuvo un valor de laboratorio:  $129.34 \pm 0.34$  mg/g. Utilizando la ecuación del modelo estadístico (*Ec. 16*) se obtuvo una capacidad de adsorción predicho de  $118.27$  mg/g, cercano al valor experimental.

**Tabla 8.11** Comparativo de la capacidad de adsorción experimental y calculado, de AM en carbón activado.

Corridas Experimentales	Factores				q <sub>e</sub> AM (mg/g)	
	A	B (°C)	C (°C)	D (h)	Experimental	Predicho
1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	95	400	1	129.34±0.34	118.27
2	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	75	600	1	121.40±10.89	111.41
3	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	75	400	3	102.14±4.77	91.07
4	HCl	75	600	3	107.92±7.49	97.93
5	HCl	75	400	1	99.01±0.34	110.88
6	HCl	95	600	1	93.96±2.72	103.29
7	HCl	95	400	3	96.84±1.36	106.04
8	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	95	600	3	86.59±1.70	98.46

A= Agente; B= Temperatura de Impregnación; C= Temperatura de Carbonización; D= Tiempo de Carbonización

### 8.2.3.2 Prueba de adsorción utilizando colorante Naranja de Metilo (NM)

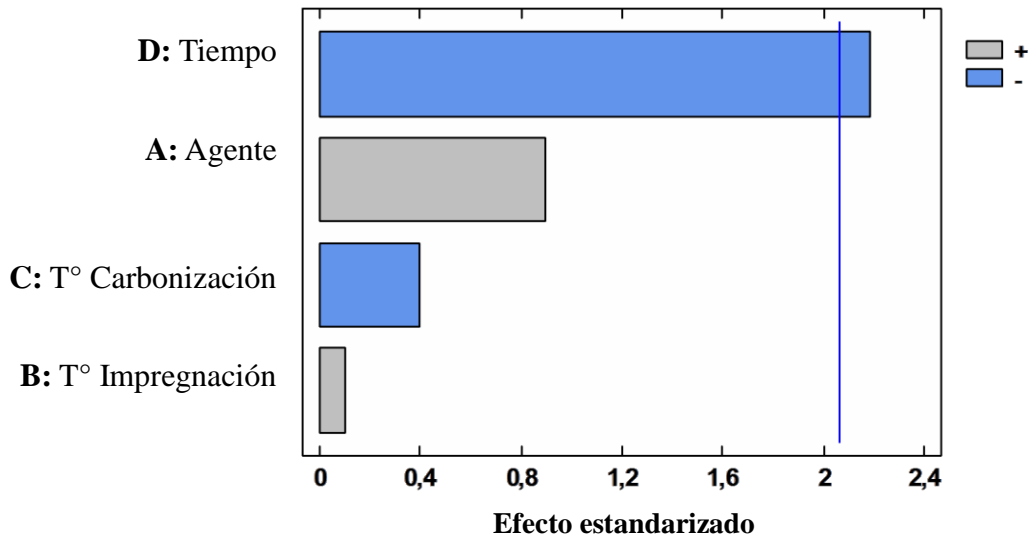
El análisis de varianza ANOVA se muestra en la Tabla 8.12, se calculó el estadístico de prueba *F* y *valor-P* para cada uno de los factores con el fin de especificar el conjunto de valores del estadístico de prueba que lleven a rechazar o aceptar la hipótesis nula,  $H_0$ . En este caso, un efecto tiene un *valor-P* menor que 0.05 (valor señalado en rojo), indicando que el factor D (Tiempo de carbonización) tiene un efecto significativo sobre la capacidad de adsorción de NM con un nivel de confianza del 95%. Mientras que el agente, la temperatura de impregnación y de carbonización no presentan un efecto significativo sobre la respuesta.

**Tabla 8.12** Análisis de varianza ANOVA para la capacidad de adsorción de NM.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
<b>A:</b> Agente	1,75547	1	1,75547	0,80	0,3805
<b>B:</b> T <sup>a</sup> Impregnación	0,0227378	1	0,0227378	0,01	0,9199
<b>C:</b> T <sup>a</sup> Carbonización	0,344658	1	0,344658	0,16	0,6957
<b>D:</b> Tiempo	10,4779	1	10,4779	4,76	<b>0,0391</b>
bloques	6,65201	3	2,21734	1,01	0,4063
Error total	52,7912	24	2,19964		
Total	72,044	31			

\*Gl= Grados de libertad

El diagrama de Pareto se utilizó como una herramienta para observar de manera gráfica la significación y la importancia de los diversos factores (Figura 8.8)



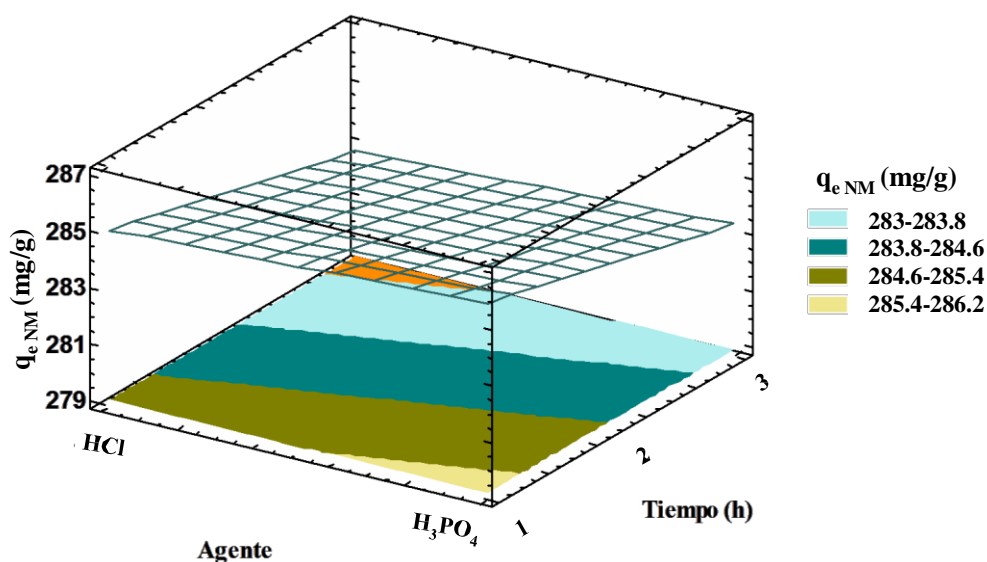
**Figura 8.8** Diagrama de Pareto Estandarizado para la capacidad de adsorción de NM.

Se ajustó a un modelo estadístico (Ec. 16) en base a los resultados obtenidos, que relaciona la capacidad de adsorción de AM con los factores con efectos significativos obtenidos en el análisis ANOVA.

$$q_{e \text{ NM}} = 283.858 - 0.572219 D \quad \text{Ec. 17}$$

El gráfico tridimensional (3D) de superficie de respuesta es una representación gráfica del modelo estadístico (Ec. 17), proporcionando un método para visualizar la relación entre la respuesta y los niveles experimentales de cada factor. En la Figura 8.9 se presenta la superficie de respuesta para los valores de  $y$  ( $q_e \text{ NM}$ ) generados por las diferentes combinaciones de los factores. Se puede concluir que exhibe una superficie claramente lineal; **Error! No se encuentra el rigen de la referencia.** en la cual se puede observar que la capacidad de adsorción incrementa al disminuir el tiempo de carbonización.





**Figura 8.9** Superficie de Respuesta Estimada para la capacidad de adsorción de NM.

El carbón activado que presentó el valor más alto de capacidad máxima de adsorción se preparó con las siguientes condiciones experimentales: ácido fosfórico, una temperatura de impregnación de 95°C, una temperatura de carbonización de 400°C y un tiempo de carbonización de 1 hora (*Corrida experimental 1, CA1*) obteniendo un valor de laboratorio: **293.236±1.9 mg/g**. Utilizando la ecuación del modelo estadístico (Ec. 16) se obtuvo una capacidad de adsorción predicho de **284.43 mg/g**, cercano al valor experimental.

**Tabla 8.13** Comparativo de la capacidad de adsorción experimental y calculada, de NM en carbón activado.

Corrida Experimental	Factores				Capacidad de adsorción NM (mg/g)	
	A	B (°C)	C (°C)	D (h)	Experimental	Predicho
1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	95	400	1	285.625±1.9	284.430
2	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	75	600	1	284.485±0.8	283.285
3	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	75	400	3	285.677±3.7	283.285
4	HCl	75	600	3	282.397±1.3	284.430

**Tabla 8.13** Comparativo de la capacidad de adsorción experimental y calculada, de NM en carbón activado.

Corrida Experimental	Factores				Capacidad de adsorción NM (mg/g)	
	A	B (°C)	C (°C)	D (h)	Experimental	Predicho
5	HCl	75	400	1	284.446±0.2	284.430
6	HCl	95	600	1	284.161±0.2	284.430
7	HCl	95	400	3	281.023±1.3	283.285
8	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	95	600	3	283.616±0.5	283.28

A= Agente; B= Temperatura de Impregnación; C= Temperatura de Carbonización; D= Tiempo de Carbonización

#### 8.2.4. Conclusiones particulares

De acuerdo a los resultados obtenidos (Tabla 8.11 y Tabla 8.13) se concluyó que se obtienen capacidades máximas de adsorción de 129.34±0.34 mg/g para AM y 285.625±1.9 mg/g para NM bajo la misma condición experimental de los carbones activados preparados y que corresponden a: ácido fosfórico, una temperatura de impregnación de 95°C, una temperatura de carbonización de 400°C y un tiempo de carbonización de 1 hora.

El NM fue utilizado como contaminante modelo en las pruebas debido a que presentó el valor más alto de capacidad máxima de adsorción para el ajuste a los modelos cinéticos y modelos de equilibrio de adsorción.

### 8.3 Evaluación de la influencia de parámetros experimentales en las propiedades del carbón activado

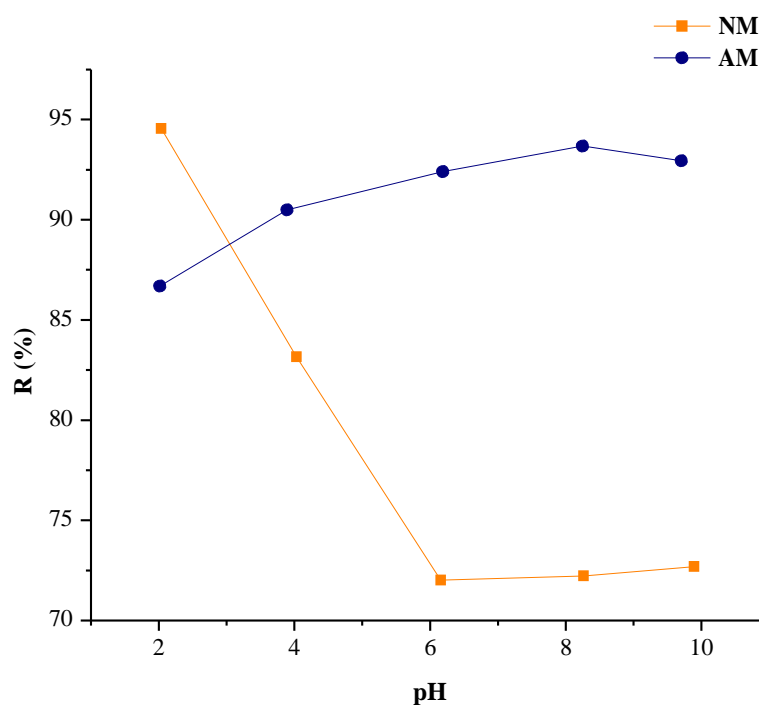
#### 8.3.1 Efecto de pH

El pH es una medida de acidez (pH<7) o basicidad (pH>7) de una solución acuosa. El factor de pH es muy importante en el proceso de adsorción, especialmente para la adsorción de colorantes. El pH del medio controlará la magnitud de las cargas electrostáticas que son impartidas por las moléculas ionizadas del colorante. Como resultado, la velocidad de adsorción podría variar con el pH del medio acuoso (90). Generalmente, a bajos pH, el porcentaje de remoción disminuirá para la adsorción de colorantes catiónicos, mientras que

para los colorantes aniónicos el porcentaje de remoción se incrementará. Por el contrario a pH altos, el porcentaje de remoción incrementará para la adsorción de colorantes catiónicos y disminuirá para la adsorción de colorantes aniónicos (60).

En la Figura 8.10 se muestra el efecto del pH en el porcentaje de remoción del AM para la cáscara de naranja. La adsorción se ve favorecida a pH básicos, obteniendo un 93.58% de remoción a pH 9.

Para los colorantes catiónicos, la baja adsorción del colorante a pH ácidos se debe probablemente a la presencia de iones  $H^+$  en exceso compitiendo con los grupos catiónicos en el colorante para los sitios de adsorción. A medida que disminuye la densidad de carga superficial al aumentar el pH de la solución, se reduce la repulsión electrostática entre el colorante cargado positivamente y la superficie del adsorbente cargado negativamente, lo que puede dar lugar a un aumento en el porcentaje de remoción (60,91).



**Figura 8.10** Efecto del pH en la adsorción de AM y NM ( $C_0=300$  mg/L,  $V=10$  mL,  $W=0.01$ g).

Por el contrario, el comportamiento del porcentaje de remoción del NM utilizando cáscara de naranja es diferente al observado con el AM. En la Figura 8.10 se muestra que a pH bajos se incrementa el porcentaje de remoción del colorante, se determinó que a pH 2 hay un porcentaje de remoción del colorante del 94.56%, cuyo valor disminuye a medida que se incrementa el pH de la solución.

En soluciones con pH bajos, la carga positiva en la interfaz de la solución aumentará y la superficie del adsorbente aparecerá carga positivamente, lo que da lugar a un incremento en la adsorción de colorantes aniónicos y una disminución en la adsorción de colorantes catiónicos (92).

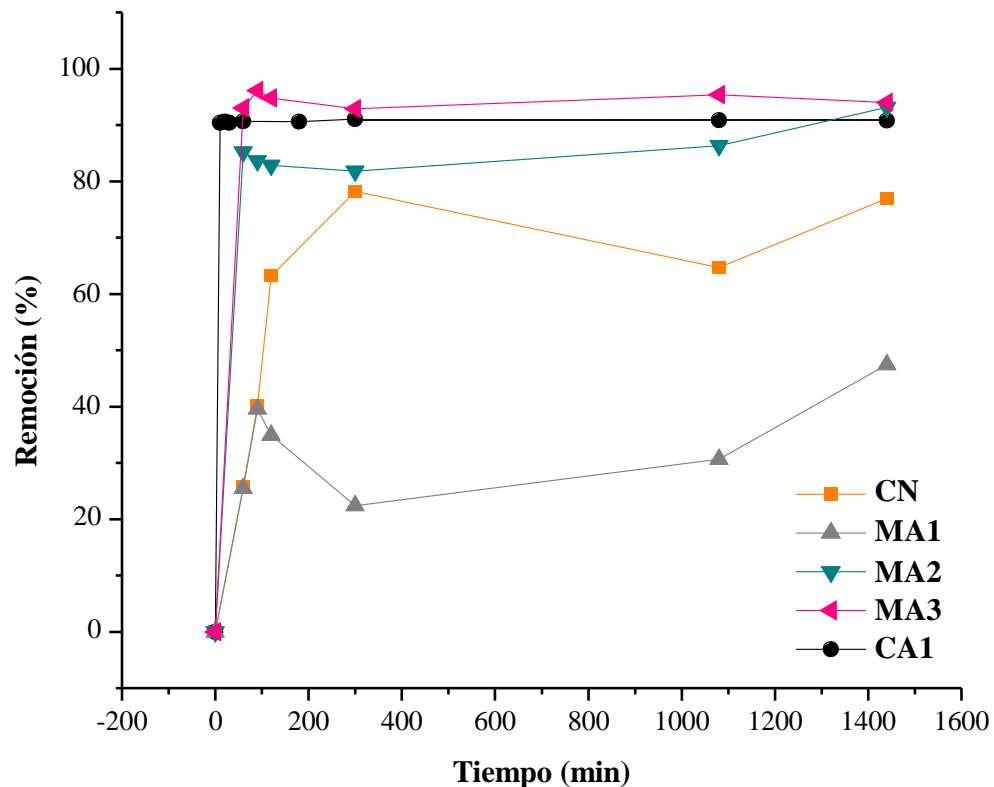
### **8.3.2 Ajuste a Modelos Cinéticos de Adsorción**

Con el fin de determinar el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio de adsorción, se analizaron los resultados de cinéticas de adsorción de NM en CN, CA1, MA1, MA2 y MA3; ya que en el análisis estadístico se determinó una mayor capacidad de adsorción para este colorante. Los resultados se muestran en la Figura 8.11, y se concluyó que la adsorción del colorante en CN alcanza el equilibrio a los 300 minutos (5h), este material adsorbió el 78.17% de NM. Mientras que para MA1, el tiempo de equilibrio se encontró después de 1440 minutos (24 h), este comportamiento está relacionado con la lignina liberada, taninos, pectina y celulosa típica de los compuestos orgánicos (93).

En MA2 el equilibrio fue alcanzado después de 40 minutos de contacto, obteniendo un porcentaje de remoción de 84.24%. En el caso de MA3, en base al modelo de pseudo segundo orden se determinó un tiempo de equilibrio de 90 minutos (1.5 h) y un porcentaje de remoción de 98.16%.

Finalmente, en CA1 el equilibrio se alcanzó relativamente más rápido comparado con CN, MA1 y MA2, estabilizándose a los 60 minutos (1h) de contacto, con un porcentaje de remoción de 90.66%.

Se concluye que los materiales que exhiben porcentajes de remoción más altos de NM son CA1 y MA3, que poseen en común una activación química con  $H_3PO_4$  0.6M, cuyo tratamiento térmico fue llevado a cabo en atmósfera inerte con nitrógeno y en aire respectivamente.



**Figura 8.11** Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de NM en los materiales: CN, CA1, MA1, MA2, MA3 (relación 1:1 mg/ mL NM, pH 2).

Los datos experimentales de las capacidades de adsorción de NM calculados para diferentes tiempos de contacto se ajustaron a los modelos cinéticos de *pseudo primer orden*, *pseudo segundo orden* y *Elovich*.

Estos resultados se muestran en la Tabla 8.14, los valores de los parámetros de cada ecuación fueron calculados y se indican en la misma tabla.

Los cinco materiales presentan un mejor ajuste al modelo de pseudo segundo orden, que representa una quimisorción debido a la gran formación de enlaces, basada en la suposición de que la etapa de limitación de velocidad puede atribuirse a la adsorción

química que implica fuerzas de valencia a través del intercambio de electrones entre adsorbente y adsorbato, proporcionando la mejor correlación de los datos (94).

**Tabla 8.14** Comparativo de los parámetros obtenidos de modelos cinéticos para materiales CN, MA1, MA2, MA3 Y CA1.

Modelo	Parámetros	CN	MA1	MA2	MA3	CA1
<i>Pseudo Primer orden</i>	$q_e$ (mg/g)	1.618	3.915	3.778	4.252	2.843
	$K_{p1}$ (1/min)	0.001	0.001	<0.001	<0.001	0.003
	<b>R<sup>2</sup></b>	0.672	0.997	0.528	0.189	0.421
<i>Pseudo Segundo orden</i>	$q_e$ (mg/g)	46.059	55.055	525.288	547.557	256.518
	$K_{p2}$ (g/(mg·min))	0.0431	<0.001	0.0001	0.0002	0.006
	<b>R<sup>2</sup></b>	0.999	0.916	0.999	0.999	0.999
<i>Elovich</i>	$\alpha$ (mg/(g·s))	2.574	<0.001	4.84	4.363	248
	$\beta$ (g/mg)	-0.271	0.119	0.144	0.246	0.255
	<b>R<sup>2</sup></b>	0.641	0.847	0.336	0.522	0.911

### 8.3.3 Ajuste a Modelos de equilibrio de Adsorción

Los modelos descritos en la sección 7.6.3 fueron utilizados para ajustar la adsorción de NM. La Tabla 8.15 muestra las constantes de determinación para cada modelo y la capacidad de adsorción para cada material.

La CN corresponde a un típico mecanismo de isoterma de *Freundlich*, la literatura sugiere una adsorción por multicapas con una distribución no uniforme, en donde los sitios disponibles creados por la deshidratación y la volatilización de compuestos son ocupados por el adsorbato (56).

Mientras que el modelo de isoterma de *Langmuir* presento un mejor ajuste para MA1, este modelo considera que el proceso de adsorción está dada por monocapas en un numero finitos de sitios disponibles creados por la desmetilación de los grupos metil-éster de la pectina y lignina presentes en la cascara del precursor CN (56).

Por otra parte, MA2 y MA3 muestran una capacidad de adsorción máxima más elevada a comparación de su precursor CN, siendo la diferencia entre ellos de  $\approx 2\%$ , se concluye que

la concentración de ácido fosfórico en estos materiales adsorbentes no afecta significativamente en el proceso de adsorción. Los resultados de adsorción para ambos materiales se ajustaron al modelo de *Hill*, que describe una adsorción física entre el adsorbato y la superficie del material debido a fuerzas intermoleculares (Van der Waals), esta situación permite la estabilidad en la unión entre moléculas en la superficie del adsorbente.

Finalmente el modelo de *Langmuir* presenta un mejor ajuste para CA1, para el cual se han creado un número finito de sitios a partir de la desmetilación de grupos metil-éster de la lignina (56) aun presente en el precursor (RSR1), estos sitios poseen una misma afinidad por el adsorbato (56).

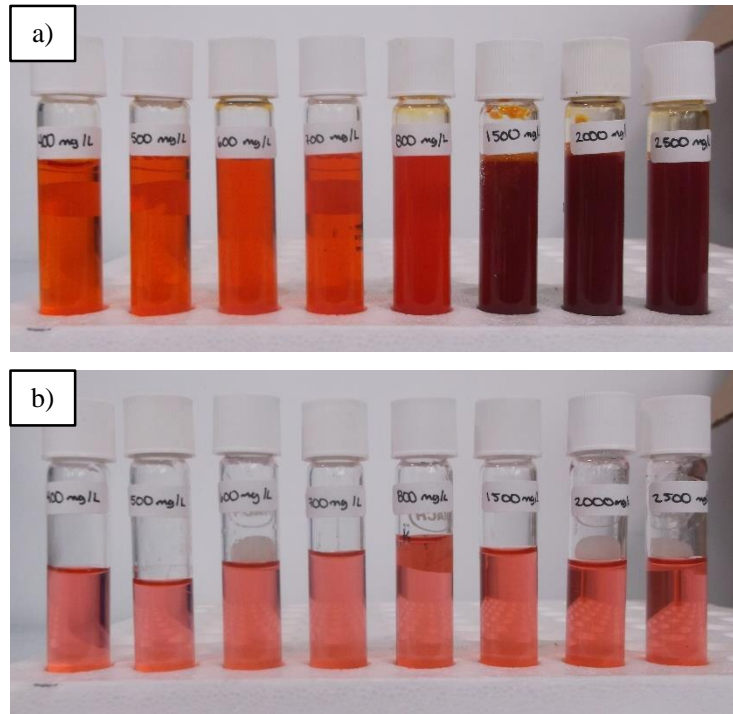
**Tabla 8.15** Parámetros obtenidos del ajuste a modelos de isothermas de adsorción.

Modelo	Parámetros	CN	MA1	MA2	MA3	CA1
<i>Langmuir</i>	Q <sub>o</sub>	-98.886	47.619	-0.001	-2000	-0.034
	b	-0.0004	0.009	-27905	-0.0002	-20.121
	R <sup>2</sup>	0.573	0.923	0.760	0.093	0.983
<i>Freundlich</i>	n	0.632	5.807	0.573	1.020	0.021
	K <sub>F</sub>	0.002	0.001	214078	0.616	<0.0001
	R <sup>2</sup>	0.917	0.472	0.880	0.733	0.946
<i>Dubinin-Radushkevich</i>	K <sub>ad</sub>	-0.012	-0.001	-0.026	-0.005	-3347
	q <sub>s</sub>	0.830	0.0003	23.741	0.792	5.3
	R <sup>2</sup>	0.912	0.469	0.868	0.494	0.904
<i>Tempkin</i>	b <sub>T</sub>	0.023	0.369	0.004	3.289	<0.0001
	A <sub>T</sub>	0.932	0.994	0.932	1.093	0.996
	R <sup>2</sup>	0.861	0.474	0.699	0.559	0.9041
<i>Hill</i>	n <sub>H</sub>	1.075	0.396	<0.0001	<0.0001	-0.123
	K <sub>D</sub>	13566	102.247	1	1	1.568
	R <sup>2</sup>	0.619	0.474	0.996	0.918	0.827
<b>Máxima capacidad de adsorción q<sub>m</sub> (mg/g)<sup>1</sup></b>		149.26	163.24	759.38	774.74	2342.91

<sup>1</sup> La máxima capacidad de adsorción se calculó en base al modelo de mejor ajuste para cada material.

Además de los modelos ajustados, en la Tabla 8.15 se presentan las capacidades de adsorción máxima (q<sub>m</sub>) de los cinco materiales. Entre los materiales estudiados resalta el CA1 por tener una q<sub>m</sub> (2 342.91 mg/g) más alta que los demás; en la Figura 8.12 b, se puede apreciar el cambio en la concentración de colorante después de estar en contacto con CA1

hasta alcanzar el equilibrio ( $C_e$ ), utilizando concentraciones iniciales de 400-2500 mg/L (Figura 8.12 a).



**Figura 8.12** Efecto de la concentración inicial para CA1 ( $V_{NM}= 10$  mL,  $W= 0.01$ g,  $pH=2$ ), a)  $C_0=400-2500$  mg/L, b) Concentración en equilibrio ( $C_e$ ).

Los resultados obtenidos para las capacidades de adsorción de NM en MA2, MA3 y CA1 (759.38, 774.74 y 2342.91 mg/g) son mayores que los reportados en la literatura de 20.5 mg/g y 680.2 mg/g (18,20), además de ser mayores que para la adsorción de otros colorantes como azul directo N-106, azul de metileno y rodamina B con capacidades de adsorción de 107.5, 409.4 y 522 mg/g respectivamente (22,27,49).

#### 8.4.4. Conclusiones particulares

De acuerdo a los resultados se concluye que el pH presenta un efecto importante en el proceso de adsorción con respecto a los contaminantes modelo utilizados.

El proceso de adsorción del NM obedece a un modelo cinético de pseudo-segundo orden, lo que concuerda con lo reportado en la literatura para colorantes azoicos.



Mientras que, el proceso de adsorción del NM obedece a distintos modelos de equilibrio de adsorción dependiendo del método de preparación del material adsorbente.

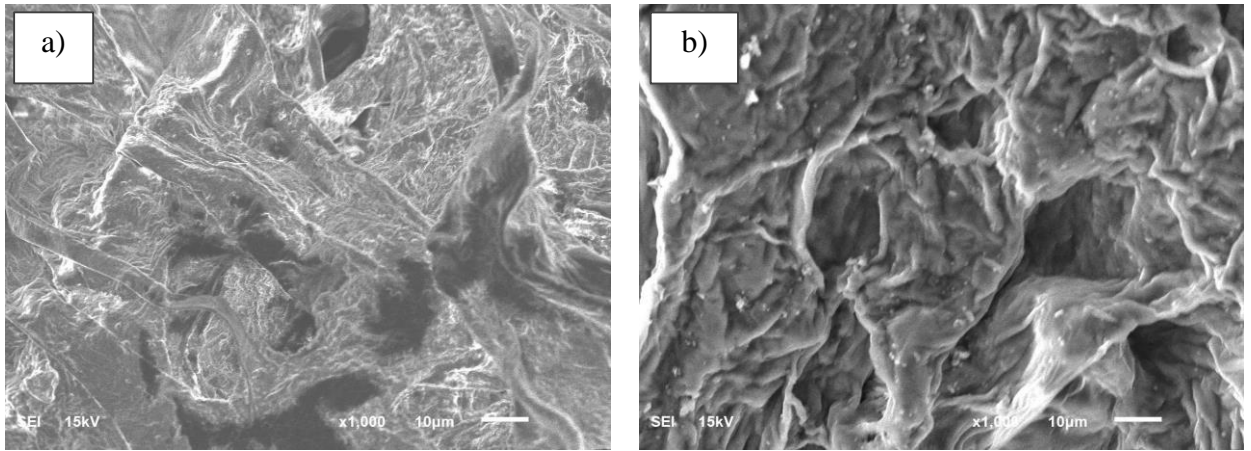
#### **8.4 Caracterización fisicoquímica del carbón activado**

En este apartado se estableció una comparación entre la CN, el residuo sólido remanente utilizado como precursor para la elaboración del carbón activado con mayor capacidad de adsorción (RSR1), el carbón activado CA1, y los materiales adsorbentes preparados (MA1, MA2, MA3), previamente descritos en la sección 7.5.

##### **8.4.1 Morfología Superficial**

La micrografía mostrada en la Figura 8.13a revela que el precursor CN muestra espacios irregulares con aspecto rugoso, desigual y comprimido, consistente con la pérdida de moléculas de agua característico de tejidos vegetales deshidratados (95). Comparando la CN, claramente difiere su morfología superficial con la del RSR1, los materiales adsorbentes (MA1, MA2, MA3) y el carbón activado CA1.

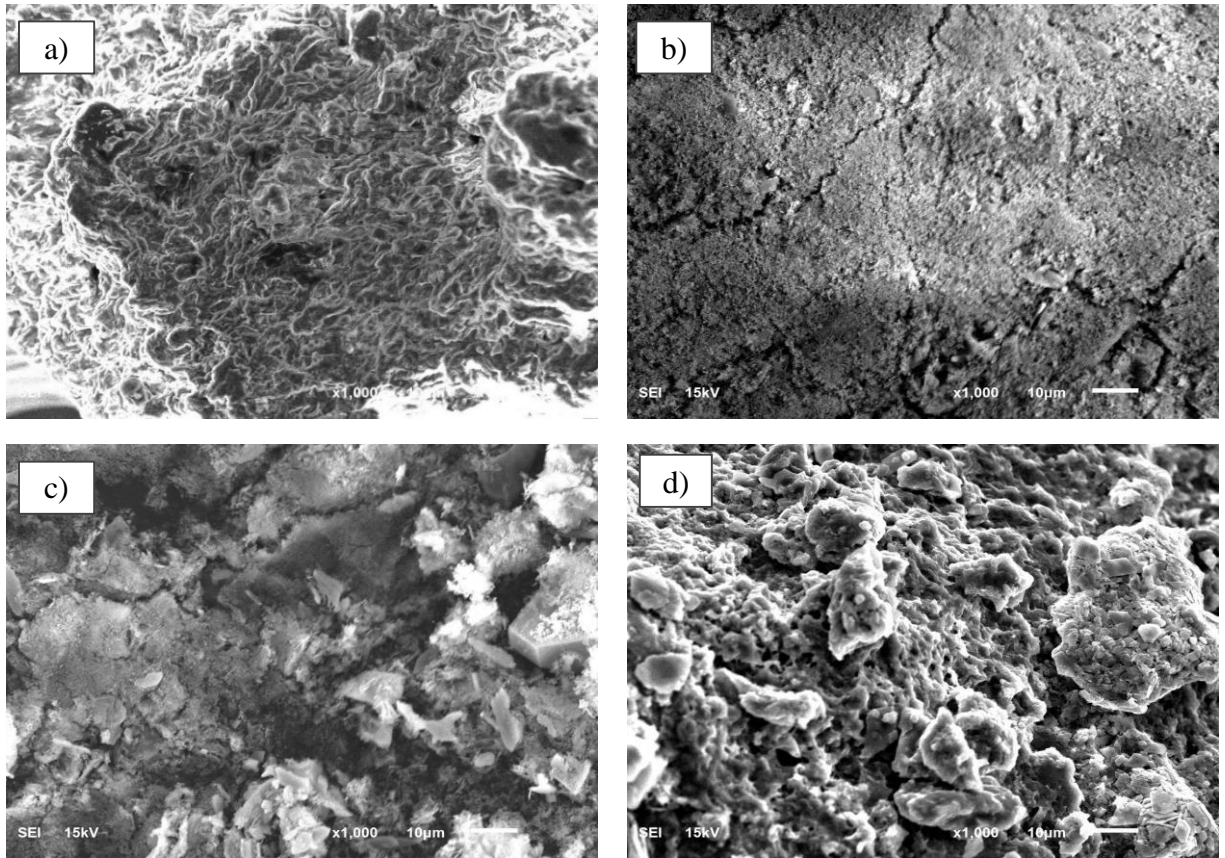
En la Figura 8.13b, se pueden apreciar ligeras alteraciones estructurales debidas al tratamiento de hidrólisis de la cáscara con el ácido fosfórico, adquiriendo una superficie más irregular y porosa.



**Figura 8.13** Micrografía SEM con magnificación de 1000X a) CN, b) RSR1.

En comparación con CN, MA1 presenta una estructura irregular porosa después del tratamiento con el NaOH (Figura 8.14 a), relacionada con el área superficial específica (93). Por otra parte, el material MA2 (Figura 8.14 b) mostró una superficie compacta y homogénea, en la cual el proceso de carbonización sugiere una importante pérdida de carbono y conversión a ceniza. Mientras que el material MA3 (Figura 8.14c) presentó una estructura homogénea y en comparación con MA2, muestra conductos y fisuras de diferentes tamaños y formas.

De igual manera, la morfología superficial de CA1 (Figura 8.14d) contrasta con los precursores mencionados anteriormente, ya que el ácido fosfórico en el interior del material produce un efecto de deshidratación en los compuestos de celulosa, hemicelulosa y lignina durante el proceso de carbonización. Debido a que el agente se encuentra en el interior durante el tratamiento térmico, este actúa como una plantilla para la creación de microporosidad. Sin embargo, no se encuentra en forma de moléculas de ácido fosfórico, sino que existe una mezcla de pequeñas moléculas de  $H_3PO_4$  y  $H_4P_2O_5$  a  $H_{13}P_{11}O_{34}$  en la proporción predicha por el diagrama de fase de líquido-vapor (Anexo B) para mezclas de  $P_2O_5-H_2O$  a la temperatura del tratamiento. Esto conduce a la heterogeneidad en la microporosidad (51).



**Figura 8.14** Micrografías SEM con magnificación 1000X a) MA1, b) MA2, c) MA3, d) CA1.

### 8.4.2 Constituyentes Químicos

Los constituyentes químicos fueron identificados mediante espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS), se presentan en la Tabla 8.16. Los resultados muestran la distribución de los componentes químicos en la CN comparada con el RSR1, los materiales adsorbentes y CA1.

**Tabla 8.16** Resumen del análisis de constituyentes químicos mediante EDS.

Elemento	CN	RSR1	MA1	MA2	MA3	CA1
	Peso (%)					
<b>C</b>	53.13	45.68	46.33	23.13	31.35	49.92
<b>O</b>	46.36	23.76	48.82	38.44	41.86	24.67
<b>P</b>	--	20.60	1.07	10.31	3.87	17.67

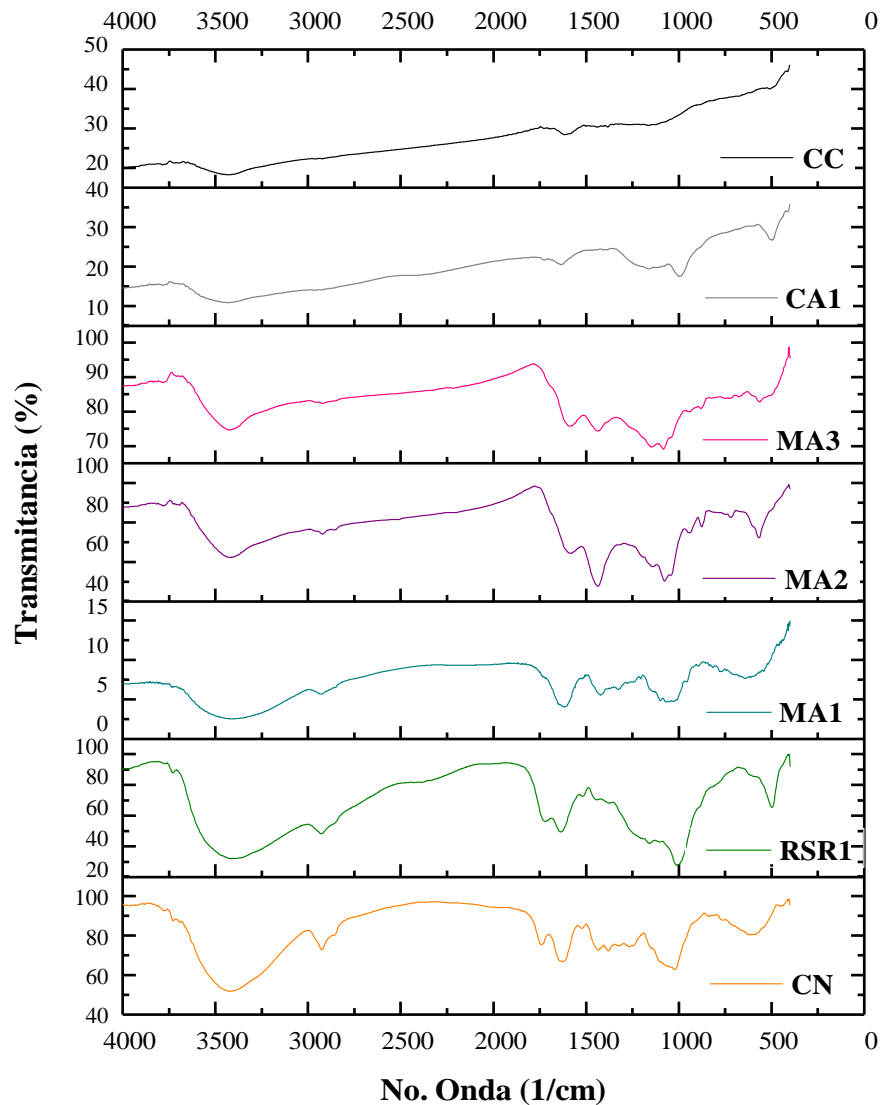
<b>Al</b>	0.2	5.78	0.82	1.54	0.05	0.71
<b>Ca</b>	0.12	0.27	--	22.95	17.79	2.14
<b>Si</b>	0.12	2.71	0.18	0.25	0.14	--
<b>K</b>	0.07	1.10	--	3.21	3.38	2.01

La selección de los materiales para producir carbón activado siguen los siguientes criterios: bajo contenido de cenizas y alto contenido de carbono (96). Por tal motivo, la cáscara de naranja al contener un 53.13% en peso de carbono y 3.69% de ceniza, puede ser considerada como un material precursor apto para elaborar carbones activados. Sin embargo, al realizar la hidrólisis ácida se observa una disminución en la cantidad de carbono presente en el RSR1, debido probablemente a la pectina extraída de la cáscara de naranja y que ya no se encuentra presente en el RSR1.

Como era de esperar, el contenido de carbono aumentó significativamente en CA1 en comparación con CN debido a los cambios químicos en el proceso que facilita la eliminación de oxígeno. Mientras que para los materiales adsorbentes MA2 y MA3 no se exhibe este mismo comportamiento, estos presentan una baja cantidad de carbono, que puede estar relacionada con la volatilización del material debido al proceso de carbonización que no fue llevado a cabo bajo atmósfera inerte. La presencia de átomos de P tanto en CA1 como en MA2 y MA3 puede estar relacionada con átomos de fósforo unidos a átomos de oxígeno o carbono localizados en la superficie de los materiales, promovidas durante el proceso de activación (95).

### **8.4.3 Grupos Funcionales Superficiales**

La espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) fue utilizada para identificar los grupos superficiales de CN, RSR1, CA1, MA1, MA2, MA3 y un carbón comercial de la marca *Clarimex* (CC). Los resultados son comparados en la Figura 8.15 y en la Tabla 8.17.



**Figura 8.15** Espectros FTIR del precursor, materiales adsorbentes y carbones activados.

Los picos intensos y anchos en  $3422.8 \text{ cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de estiramiento del -OH, en el caso de la CN y MA1 este pico corresponde a la presencia de agua, hemicelulosa y pectina (93); mientras que en el RSR1 pudiera atribuirse a los mismos compuestos con excepción de la pectina, ya que ésta fue recuperada de la CN en un proceso anterior. La intensidad de este pico decrece una vez que la CN es activada

para la elaboración de los materiales adsorbentes con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (MA2 y MA3), así como también en CA1 debido a la desnaturalización propia del proceso de carbonización, en la cual resulta la ruptura de enlaces de los compuestos, que promovieron la desintegración de especies (97). Además, el espectro FTIR muestra la reducción del pico  $2925.62\text{ cm}^{-1}$  en todos los materiales en comparación con CN y RSR1; éste pico está relacionado con la vibración de estiramiento de los enlaces C-H alifáticos de los grupos metilos, metilenos y metoxilo (98). La banda de estiramiento en  $1741.27\text{ cm}^{-1}$  representa los enlaces C=O. Los ácidos carboxílicos sustituidos sólo se observaron en CN y RSR1 debido a que los grupos carboxílicos se disocian gradualmente con el aumento de la temperatura de activación (97). La banda localizada en  $1626.83\text{ cm}^{-1}$  se observa en todos los materiales, es atribuido a los las vibraciones de estiramiento de C=C relacionados con los enlaces aromáticos C-C (99). La banda correspondiente a  $1435.53\text{ cm}^{-1}$  representa cadenas alifáticas ( $-\text{CH}_2$  y  $-\text{CH}_3$ ), grupos metoxilos ( $\text{O}-\text{CH}_3$ ) presentes en los materiales lignocelulósicos incluso después de la activación química (100) en los materiales adsorbentes, con excepción de los carbones activados CA1 y CC. El pico a  $1379.24\text{ cm}^{-1}$  fue observado solo en la CN y MA1, está relacionado con las vibraciones de estiramiento de C-O de los ácidos carboxílicos y alcoholes (98). La banda localizada en la posición  $1020.77\text{ cm}^{-1}$  corresponde a los enlaces C-O-H o C-O-R de alcoholes o ésteres presentes (100). La banda de estiramiento en  $1070\text{ cm}^{-1}$  presente en los materiales activados con ácido fosfórico, está relacionada con P-O en los esterres de fosfato ácido y a la vibración simétrica de las cadenas de polifosfatos (95). Finalmente la banda en  $596.19\text{ cm}^{-1}$  está relacionada con las vibraciones de estiramiento de los enlaces aromáticos C-H (95).

Se puede observar en los espectros de RSR1 y MA1 aparentemente son casi idénticos al material inicial (CN), posiblemente debido a que la temperatura a la cual fueron sometidas a las muestras es menor a  $200^\circ\text{C}$ ; el tratamiento térmico a esa temperatura está relacionado a la pérdida de agua y difícilmente modifica la estructura química del material (101). Por otro lado, los espectros de CA1 y CC son casi idénticos confirmando que la estructura química de ambos es parecida.

**Tabla 8.17** Resumen de los grupos funcionales identificados en los materiales.

No. De Onda (1/cm)	Grupo Funcional	CN	RSR1	MA1	MA2	MA3	CA1	CC
3422.8	-OH <sub>(s)</sub>	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
2925.62	C-H <sub>(s)</sub>	✓	✓	✓	✓	✓	X	X
1741.27	C=O <sub>(s)</sub>	✓	✓	X	X	X	X	X
1626.83	C=C <sub>(s)</sub>	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
1435.53	-CH <sub>2(b)</sub> -CH <sub>3(b)</sub> O-CH <sub>3</sub>	✓	✓	✓	✓	✓	X	X
1379.24	C-O <sub>(s)</sub>	✓	X	✓	X	X	X	X
1070	P-O	X	✓	X	✓	✓	✓	X
1020.77	C-O-H <sub>(s)</sub> C-O-R <sub>(s)</sub>	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
596.19	C-H <sub>(b)</sub>	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

#### 8.4.5. Conclusiones particulares

A través de las micrografías realizadas por SEM se comprueba que existe una modificación en la morfología superficial de la cáscara de naranja después de estar en contacto con el ácido fosfórico, además el proceso de carbonización desarrolla una estructura porosa en el material. Además, el uso de una atmósfera de nitrógeno en el proceso de carbonización disminuyó la pérdida del porcentaje de carbono, como se pudo apreciar al comparar este elemento en el análisis EDS para los bioadsorbentes y CA1. Mientras que los espectros FTIR revelaron el cambio en la estructura química que sufrió la cascara de naranja desde de la extracción de pectina hasta el proceso de elaboración del carbón activado, siendo los grupos hidroxilo, ésteres de fosfato ácido, alcoholes, ésteres y enlaces aromáticos C-H los que se encuentran presentes principalmente en CA1 y participan en el proceso de adsorción.

### 8.5. Productos de valor agregado

#### 8.5.1. Pectina como producto de valor agregado

Los precios de la pectina en el mercado varían desde los \$800.00 hasta los \$1100.00 por kilogramo, la variación de estos precios según las diferentes marcas consultadas se debe principalmente al grado de esterificación de la pectina, siendo las de alto metoxilo las de

mayor valor en el mercado. Por lo tanto, se calcula un precio promedio de \$1,070.00/kg de pectina (Tabla 8.18).

**Tabla 8.18** Precios para la pectina comercial en México.

Peso	Costo	Costo por kg	Referencia
250 g	\$216.50	\$866.00	Drogueria Cosmopolita (81)
1000g	--	\$910.00	Ma Baker and Chef (82)
100 g	\$110.00	\$1,100.00	MBC (83)
1000g	--	\$940.00	Apple Pectin (84)
<b>Precio promedio/kg</b>		<b>\$1,070.00</b>	

Para la extracción de 1 kg de pectina a escala laboratorio bajo las mejores condiciones experimentales, fueron necesarias las materias primas presentadas en la Tabla 8.19, además se adiciona la información del gasto energético para la extracción de pectina en la Tabla 8.20.

**Tabla 8.19.** Costo de producción de 1 kg de pectina (Grado Reactivo).

Material	Unidad	Cantidad	Precio Unitario	Costo Total
Cáscaras de Naranja	Kg	3.4	\$0.00	\$0.00
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 37% JT BAKER	L	0.17	\$702.02/L	\$119.34
Etanol 96% JT BAKER	L	10.8	\$299.73/ L	\$3237.15
Recuperación de Etanol	L	-8.1	\$299.73/ L	-\$2427.81
<b>Total</b>				<b>\$928.68</b>

**Tabla 8.20** Costo energético para la producción de 1 kg de pectina.

Equipo	Unidad	Especificación	Tarifa CFE	Tiempo de uso	Costo para 100 g de cáscara de naranja	Costo Total para 1 kg de pectina
Parrilla de agitación	kW	0.6	\$1.796	2h	\$1.91 kWh	\$64.87 kWh
<b>Total</b>						<b>\$64.87 kWh</b>



Como se puede observar, el costo de producción de 1 kg de pectina escala laboratorio es de aproximadamente \$993.55, a partir de 3.4 kg de cáscara de naranja.

Una forma de reducir los costos operativos es mediante la utilización de reactivos grado industrial como los que se presentan en la Tabla 8.21; lo que pudiera reducir el costo a \$164.22. Estos cálculos no consideran costos operativos, de mantenimiento, mercadotecnia, almacenamiento y empaque, entre otros.

**Tabla 8.21.** Precio de reactivos grado industrial para la producción de 1kg de pectina.

Insumos	Unidad	Cantidad	Precio Unitario	Costo Total
Cáscaras de Naranja	Kg	3.4	\$0.00	\$0.00
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 87%	L	0.17	\$25.57/L	\$4.35
Etanol 96%	L	10.8	\$35.00/ L	\$378.00
Recuperación de Etanol	L	-8.1	\$35.00/ L	-\$283.5
		<b>Total</b>		<b>\$99.35</b>

Tomando en cuenta que la producción promedio de naranja en México para el año 2016 fue 4.375 millones de toneladas, de las cuales se sabe que 1.7 millones fueron utilizadas en la industria juguera (30); por lo cual se generaron alrededor de 0.34 millones de toneladas de cáscaras de naranja como un residuo agroindustrial, si estos residuos fueran aprovechados para la obtención de pectina sería posible obtener aproximadamente 100 mil de toneladas de pectina, equivalente al 29.3% obtenido del análisis presentado en el apartado 8.1.1.

### 8.5.2. Carbón activado como producto de valor agregado

Para la elaboración de 205.7 g de carbón activado a partir de los 372 g de residuo sólido remanente que se obtendrían al producir 1 kg de pectina a escala laboratorio bajo las mejores condiciones experimentales, fueron necesarias las materias primas presentadas en la Tabla 8.22 y el costo total energético en la Tabla 8.23. Con esta información costaría \$247.50 elaborar 1 kg de carbón activado teniendo como materia prima el

residuo sólido remanente que se obtiene como desecho en el proceso de extracción de pectina anterior.

**Tabla 8.22** Costo de insumos para elaboración de carbón activado en laboratorio.

Insumos	Unidad	Cantidad	Precio Unitario	Costo Total
Residuo sólido remanente	Kg	0.372	\$0.00	\$0.00
Nitrógeno	m <sup>3</sup>	0.0014	\$313/m <sup>3</sup>	\$0.43
<b>Total</b>				<b>\$4.35</b>

**Tabla 8.23** Costo de energía para la elaboración de 1 kg carbón activado en laboratorio.

Equipo	Unidad	Especificación	Tarifa CFE	Tiempo de uso	Costo para 205.7 g de carbón activado	Costo para 1 kg de carbón activado
Horno	KW	0.8	\$1.59	1 h	\$67.60 kWh	247.50 kWh
<b>Total</b>						<b>\$67.60 kWh</b>

### 8.5.3. Conclusiones particulares

Como se puede apreciar, el estudio de la obtención de pectina y carbón activado escala laboratorio, permitió identificar las mejores condiciones bajo control experimental. Es posible observar que los costos asociados pueden ser reducidos al usar reactivos grado industrial y por producción en masa, dependiendo del uso final de los productos obtenidos.

Con este estudio fue posible tener una idea del costo que conlleva valorizar cáscaras de naranja. Sin embargo, los productos obtenidos son de gran valor comercial, que bien vale la pena transformar este residuo en productos de valor agregado.

## 9. Conclusiones generales

Este proyecto de investigación permitió determinar las mejores condiciones para la recuperación de pectina a partir de cáscaras de naranja, y obtención de carbón activado con el residuo remanente. Con lo anterior, fue posible la completa valorización de cáscaras de naranja, y el cumplimiento de los objetivos planteados.

Fue posible conocer las mejores condiciones para la extracción de pectina, identificadas como: **ácido fosfórico como tipo de agente de extracción, temperatura de impregnación de 95 °C y tiempo de extracción de 2 horas**, bajo estas condiciones es posible obtener **29.37%** en peso recuperado. La pectina puede ser catalogada como de alta calidad ya que sus propiedades fisicoquímicas de humedad, cenizas, grado de esterificación, contenido de metoxilos y ácido galacturónico se encuentran dentro de las especificaciones internacionales, y puede ser utilizada en la preparación de jaleas, mermeladas y medicamentos para el colesterol.

Además, se obtuvieron las mejores condiciones para la obtención de carbón activado post extracción de pectina, las cuales son: **ácido fosfórico, temperatura de impregnación de 95 °C, temperatura de carbonización de 400 °C y tiempo de carbonización de 1 hora**. Bajo estas condiciones de obtención de carbón activado se obtuvo un rendimiento de carbón de: 53.73%, un área superficial de: 0.40418 m<sup>2</sup>/g y una capacidad de adsorción máxima de naranja de metilo de 2342.91 mg/g. Estas propiedades igualan a los valores reportados en la literatura para el rendimiento de carbón, y superan a los valores reportados para la adsorción de colorantes azoicos.

El carbón activado obtenido presenta una capacidad máxima de adsorción de NM superior a los presentados por MA1, MA2, y MA3. Además, presenta características similares a las de un carbón comercial vegetal en cuanto a su estructura química superficial y capacidad de adsorción de NM (2352 mg/g).

Por otro lado, el costo asociado a la recuperación de 1 kg de pectina a escala laboratorio fue de **\$993.55**, el cual pudiera reducirse significativamente utilizando reactivos grado industrial. Mientras que el costo de 1 kg de carbón activado elaborado a partir del residuo sólido remanente que se obtendría después del proceso de extracción de pectina sería **\$247.50**, que también puede ser reducido en un proceso a gran escala por la implementación de equipo menos sofisticado.

Por lo tanto, se concluye que el proceso de aprovechamiento integral de cáscara de naranja mediante la extracción de pectina y elaboración de carbón activado propuesto en este trabajo

promueve una alternativa de valorización de este residuo; lo anterior demuestra que se al valorizar este residuo es posible retribuirle valor a un residuo que estaba destinado a disposición final y que actualmente contribuye a la contaminación del medio ambiente.

Finalmente es preciso destacar que el aprovechamiento de este residuo permitió evaluar la factibilidad de incorporar dos procesos, uno para extraer una materia prima de gran uso en la industria alimenticia y farmacéutica; y otro para el aprovechamiento del residuo remanente en la elaboración de carbón activado, material de gran utilidad para el tratamiento de agua y de aire, como sustitución a carbones activados de origen mineral.

## 10. Perspectivas

Con el objeto de dar seguimiento a este proyecto de investigación se propone:

- ✓ Completar el estudio costo beneficio de la extracción de pectina, que incluya costos de producción y distribución, así como el uso sugerido de la pectina obtenida.
- ✓ Con respecto al carbón activado obtenido, se recomienda obtener carbón activado a partir de cáscaras de naranja, sin previa extracción de pectina, y comparar su eficiencia con el carbón activado obtenido en este estudio.
- ✓ Realizar estudios de adsorción del carbón activado obtenido con otros contaminantes modelo para determinar las condiciones más adecuadas para su aplicación a tratamiento de aguas residuales.
- ✓ Finalmente realizar un estudio costo beneficio para la elaboración del carbón activado a partir del residuo sólido remanente de la pectina, incluyendo costos de producción y distribución.

## 11. Bibliografía

1. Saval S. Aprovechamiento de Residuos Agroindustriales : Pasado, Presente y Futuro. *BioTecnología*. 2012;16(2):14–46.
2. Luque R, Clark JH. Valorisation of food residues: waste to wealth using green chemical technologies. *Sustain Chem Process* [Internet]. 2013;1(1):10. Available from: <http://www.sustainablechemicalprocesses.com/content/1/1/10>
3. Siles JA, Vargas F, Gutiérrez MC, Chica AF, Martín MA. Integral valorisation of waste orange peel using combustion , biomethanisation and co-composting technologies. *Bioresour Technol* [Internet]. 2016;211:173–82. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.056>
4. Huang JMG. Improved method for the extraction of pectin. *Water*. 1973;260–1.
5. Quijano Cervera EM, Mejía Sánchez GM. Integrated utilization of orange peel. *Bioresour Technol*. 1993;44:61–3.
6. Guo X, Han D, Xi H, Rao L, Liao X, Hu X, et al. Extraction of pectin from navel orange peel assisted by ultra-high pressure, microwave or traditional heating: A comparison. *Carbohydr Polym* [Internet]. 2012 [cited 2017 May 8];88:441–8. Available from: [http://ac.els-cdn.com/S0144861711011416/1-s2.0-S0144861711011416-main.pdf?\\_tid=7b6626f4-342c-11e7-a45a-00000aab0f01&acdnat=1494275311\\_33f6c73378cd54c1fc202bb81a2a94bb](http://ac.els-cdn.com/S0144861711011416/1-s2.0-S0144861711011416-main.pdf?_tid=7b6626f4-342c-11e7-a45a-00000aab0f01&acdnat=1494275311_33f6c73378cd54c1fc202bb81a2a94bb)
7. Spohr Venzon S, Giovanetti Canteri MH, Granato D, Demczuk Junior B, Maciel GM, Stafussa AP, et al. Physicochemical properties of modified citrus pectins extracted from orange pomace. *J Food Sci Technol*. 2015;52(7):4102–12.
8. Hosseini SS, Khodaiyan F, Yarmand MS. Aqueous extraction of pectin from sour orange peel and its preliminary physicochemical properties. *Int J Biol Macromol* [Internet]. 2015; Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141813015301008>
9. Acevedo Berger V, Ramírez Diaz DM. Análisis Técnico y Económico de la Pectina, a partir de la Cáscara de la Naranja (*Citrus sinensis*). Universidad de San Buenaventura Cali; 2011.
10. Liu Y, Shi J, Langrish TAG. Water-based extraction of pectin from flavedo and albedo of orange peels. *Chem Eng J*. 2006;120:203–9.
11. Aina VO, Barau MM, Mamman OA, Zakari A, Haruna H, Hauwa Umar MS, et al.

- Extraction and Characterization of Pectin from Peels of Lemon (*Citrus limon*), Grape Fruit (*Citrus paradisi*) and Sweet Orange (*Citrus sinensis*). *Br J Pharmacol Toxicol*. 2012;3(6):259–62.
12. Cáceres Castellón K, Rivas Castro MV. Comparación del poder de gelificación de la pectina comercial con pectina extraída de la cáscara de naranja variedad valencia. 2004;1–123.
  13. Yeoh S, Shi J, Langrish TAG. Comparisons between different techniques for water-based extraction of pectin from orange peels. *Desalination*. 2008;218:229–37.
  14. Devia Pineda JE. Proceso para Producir Pectinas Citricas. *Rev Univ EAFIT*. 2003;129(1):21–30.
  15. Rezzoug S-A, Maache-Rezzoug Z, Sannier F, Allaf K. A Thermomechanical Preprocessing for Pectin Isolation from Orange Peel with Optimisation by Response Surface Methodology. *Int J Food Eng*. 2008;4(1):Art.10.
  16. Lv Y, Gan L, Liu M, Xiong W, Xu Z, Zhu D, et al. A self-template synthesis of hierarchical porous carbon foams based on banana peel for supercapacitor electrodes. *J Power Sources* [Internet]. 2012;209:152–7. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.02.089>
  17. Prahaz D, Kartika Y, Indraswati N, Ismadji S. Activated carbon from jackfruit peel waste by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. *Chem Eng J* [Internet]. 2008;140:32–42. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894707006018>
  18. Annadurai G, Juang R-S, Lee D-J. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *J Hazard Mater*. 2002;B92Annadur:263–74.
  19. Ashtaputrey SD, Ashtaputrey PD. Preparation and Characterization of Activated Charcoal Derived from Orange Peel. *J Adv Chem Sci*. 2016;2(3):360–2.
  20. Li H, Sun Z, Zhang L, Tian Y, Cui G, Yan S. A cost-effective porous carbon derived from pomelo peel for the removal of methyl orange from aqueous solution. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* [Internet]. 2016;489:191–9. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927775715303009>
  21. El Nemr A, Abdelwahab O, El-sikaily A, Khaled A. Removal of direct blue-86 from aqueous solution by new activated carbon developed from orange peel. *J Hazard Mater*.

- 2009;161:102–10.
22. Khaled A, El Nemr A, El-sikaily A, Abdelwahab O. Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel : Adsorption isotherm and kinetic studies. *J Hazard Mater.* 2009;165:100–10.
  23. Khaled A, El Nemr A, El-sikaily A, Abdelwahab O. Treatment of artificial textile dye effluent containing Direct Yellow 12 by orange peel carbon. *Desalination* [Internet]. 2009;238:210–32. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2008.02.014>
  24. Solís Fuentes JA, Morales Téllez M, Ayala Tirado RC, Durán de Bazúa MDC. Obtención de carbón activado a partir de residuos agroindustriales y su evaluación en la remoción de color del jugo de caña Activated carbon from agroindustrial wastes for color removal from sugarcane juice. *Tecnol Cienc* [Internet]. 2012;27(1):36–48. Available from: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=48224413006>
  25. Peña H. KJ, Giraldo L, Moreno JC. Preparación de Carbón Activado a partir de Cáscaras de Naranja por Activación Química. Caracaterizacion Física y Química. *Rev Colomb Química.* 2012;41(2):311–23.
  26. Moreno-Piraján JC, Giraldo L. Heavy Metal Ions Adsorption from Wastewater Using Activated Carbon from Orange Peel. *E-Journal of Chemistry.* 2012;9(2):926–37.
  27. Fernandez ME, Nunell G V., Bonelli PR, Cukierman AL. Activated carbon developed from orange peels : Batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes. *Ind Crop Prod* [Internet]. 2014;62:437–45. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.09.015>
  28. Húmpola P, Odetti H, Moreno-Piraján JC, Giraldo L. Activated carbons obtained from agro-industrial waste : textural analysis and adsorption environmental pollutants. *Adsorpt Springer.* 2015;1–9.
  29. Nandeshwar SN, Mahakalakar AS, Gupta RR, Kyzas GZ. Green activated carbons from different waste materials for the removal of iron from real wastewater samples of Nag River , India. *J Mol Liq* [Internet]. 2016;216:688–92. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2015.12.065>
  30. USDA. *Citrus: World Markets and Trade.* 2017.
  31. Licona J. Estudio de Mercado para identificación de necesidades de infraestructura logística para la comercialización de jugo de cítricos en Veracruz. *Sagarpa* [Internet].



- 2009; Available from:  
[http://www.sagarpa.gob.mx/agronegocios/Documents/Estudios\\_promercado/SISTPRO D\\_CITRICOS.pdf](http://www.sagarpa.gob.mx/agronegocios/Documents/Estudios_promercado/SISTPRO D_CITRICOS.pdf)
32. Castro ME, Sepulveda A. Estudio de la factibilidad técnica y económica de una planta extractora de pectina a partir de los residuos generados por el proceso de industrialización e la naranja (*Citrus Sinensis*). Universidad Industrial de Santander; 2012.
  33. Cerón-Salazar I, Cardona-Alzate C. Evaluación del proceso integral para la obtención de aceite esencial y pectina a partir de cáscara de naranja. (Spanish). *Ing y Cienc* [Internet]. 2011;7(13):65–86. Available from:  
<http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=a9h&AN=74484984&lang=es&site=ehost-live>
  34. Balu AM, Budarin V, Shuttleworth PS, Pfaltzgraff LA, Waldron K, Luque R, et al. Valorisation of orange peel residues: Waste to biochemicals and nanoporous materials. *ChemSusChem*. 2012;5(9):1694–7.
  35. Espachs-Barroso A, Soliva-Fortuny RC, Martín-Belloso O. A natural clouding agent from orange peels obtained using polygalacturonase and cellulase. *Food Chem*. 2005;92:55–61.
  36. Chan SY, Choo WS, Young DJ, Loh XJ. Pectin as a Rheology Modifier: Origin, Structure, Commercial Production and Rheology. *Carbohydr Polym* [Internet]. 2016;161:118–39. Available from:  
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861716314096>
  37. Navarro García G, Navarro García S. Sustancias pécticas: química y aplicaciones - Ginés Navarro García, Simón Navarro García - Google Books [Internet]. Madrid: Secretaria de Publicaciones e Intercambio Científico, Universidad de Murilla; 1985 [cited 2017 May 22]. 60-80 p. Available from:  
[https://books.google.com/books?id=Ettw8N9uwA8C&pg=PA60&lpg=PA60&dq=hidrolisis+acida+pectina&source=bl&ots=\\_17igj-Mor&sig=Pu-kpm\\_qXVmDM47IkRUmYbCPipc&hl=es-419&sa=X&ved=0ahUKEwi\\_86SI\\_oPUAhVizlQKHcTGDg8Q6AEIazAJ#v=onepage&q=hidrolisis+acida+pectina&f=fa](https://books.google.com/books?id=Ettw8N9uwA8C&pg=PA60&lpg=PA60&dq=hidrolisis+acida+pectina&source=bl&ots=_17igj-Mor&sig=Pu-kpm_qXVmDM47IkRUmYbCPipc&hl=es-419&sa=X&ved=0ahUKEwi_86SI_oPUAhVizlQKHcTGDg8Q6AEIazAJ#v=onepage&q=hidrolisis+acida+pectina&f=fa)
  38. Chan SY, Choo WS, Young DJ, Loh XJ. Pectin as a rheology modifier: Origin, structure,

- commercial production and rheology. *Carbohydr Polym* [Internet]. 2017;161:118–39. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.12.033>
39. Sila DN, Van Buggenhout S, Duvetter T, Fraeye I, De Roeck A, Van Loey A, et al. Pectins in Processed Fruits and Vegetables: Part II-Structure Function Relationships. *Compr Rev Food Sci Food Saf* [Internet]. 2009;8(1):86–104. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1541-4337.2009.00072.x>
  40. Badui Dergal S. *Química de los alimentos*. 3rd ed. D.F., México: Pearson Education; 1993. 302-306 p.
  41. G. Santos JD, F. Espeleta A, Branco A, A. de Assis S. Aqueous extraction of pectin from sisal waste. *Carbohydr Polym* [Internet]. 2013;92(2):1997–2001. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.11.089>
  42. Andersen NM, Cognet T, Santacoloma PA, Larsen J, Armagan I, Larsen FH, et al. Dynamic modelling of pectin extraction describing yield and functional characteristics. *J Food Eng* [Internet]. 2017;192:61–71. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.08.006>
  43. Boatella Riera J. *Química y bioquímica de los alimentos II* [Internet]. primera. Barcelona: Edicions Universitat Barcelona; 2004 [cited 2017 May 22]. 161 p. Available from: [https://books.google.com/books?id=swXN8dUFew0C&printsec=frontcover&source=gs\\_ge\\_summary\\_r&cad=0#v=onepage&q&f=false](https://books.google.com/books?id=swXN8dUFew0C&printsec=frontcover&source=gs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false)
  44. Barret DM, Somogyi L, Ramaswamy H. *Processing Fruits: Science and Technology*. 2da. Florida, U.S.A.: CRC PRESS; 2005. 811 p.
  45. D'Addosio R, Páez G, Marín M, Mármol Z, Ferrer J. Obtención y caracterización de pectina a partir de la cáscara de parchita (*Passiflora edulis f. flavicarpa* Degener). *Rev Fac Agron* [Internet]. 2005;22:240–9. Available from: <http://aob.oupjournals.org/cgi/doi/10.1093/aob/mcg037>  
<http://doi.wiley.com/10.1111/j.1541-4329.2008.00065.x>  
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20565575>  
<http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=1080607&tool=pmcentrez&rendertype=ab>
  46. Löfgren C, Guillotin S, Evenbratt H, Schols H, Hermansson AM. Effects of calcium, pH, and blockiness on kinetic rheological behavior and microstructure of HM pectin gels.

- Biomacromolecules. 2005;6(1):646–52.
47. Masmoudi M, Besbes S, Abbes F, Robert C, Paquot M, Blecker C, et al. Pectin Extraction from Lemon By-Product with Acidified Date Juice: Effect of Extraction Conditions on Chemical Composition of Pectins. *Food Bioprocess Technol* [Internet]. 2012;5(2):687–95. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.02.003>
  48. Khalikov DK, Mukhiddinov ZK. Physicochemical principles of plant-cell protopectin decomposition by acid catalyts. *Chem Nat Compd*. 2004;40(2):101–14.
  49. Quijano E.M. LJR. Determianción del área superficial específica del carbon activado de cáscaras de naranja. *Inf Tecnológica* [Internet]. 1999;10(3):17–20. Available from: [https://books.google.com.mx/books?id=TZS2vAY9XIYC&printsec=frontcover&source=gbs\\_ge\\_summary\\_r&cad=0#v=onepage&q&f=true](https://books.google.com.mx/books?id=TZS2vAY9XIYC&printsec=frontcover&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=true)
  50. Álvarez Merino MA, Carrasco Marín F, Maldonado Hódar FJ. Desarrollo y aplicaciones de materiales avanzados de carbón. 1ra ed. Sevilla: Universidad Internacional de Andalucía; 2014. 432 p.
  51. Marsh H, Rodriguez-Reinoso F. Activated Carbon. 1st ed. Oxford, UK: Elsevier Ltd; 2006.
  52. Gómez-Serrano V, Piriz-Almeida F, Durán-Valle CJ, Pastor-Villegas J. Formation of oxygen structures by air activation . A study by FT-IR spectroscopy. *Carbon N Y*. 1999;37(1):1517–28.
  53. Kwiatkowski JF. Activated Carbon: Classifications, properties and applications. New York: Nova Science Publishers; 2012.
  54. Martínez JMM. ADSORCIÓN FÍSICA DE GASES Y VAPORES POR CARBONES. 1ra ed. Alicante S de P de la U de, editor. Alicante, España: Espagrafic; 2009.
  55. Chand Bansal R, Goyal M. Activated Carbon Adsorption. India: CRC Press; 2005. 520 p.
  56. Foo KY, Hameed BH. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem Eng J*. 2010;156:2–10.
  57. Kumar KV, Sivanesan S. Pseudo second order kinetics and pseudo isotherms for malachite green onto activated carbon: Comparison of linear and non-linear regression methods. *J Hazard Mater*. 2006;136(3):721–6.
  58. Ho YS, McKay G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant

- removal on various sorbents. *Trans IChemE* [Internet]. 1998;76(Part B):332–40. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0957582098707657>
59. Qiu H, LV L, PAN B, ZHANG Q, ZHANG W, ZHANG Q. Critical review in adsorption kinetic models. *J Zhejiang Univ Sci A*. 2009;10(5):716–24.
  60. Bharathi KS, Ramesh ST. Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents: a review. *Appl Water Sci* [Internet]. 2013;3:773–90. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/s13201-013-0117-y>
  61. Shankar Dubey S, Sreenivasa Rao B. Kinetic Models in Adsorption - A Review. *Asian J Res Chem*. 2012;5(1):8–13.
  62. Vuono D, Catizzone E, Aloise A, Policicchio A, Agostino RG, Migliori M, et al. Modelling of adsorption of textile dyes over multi-walled carbon nanotubes: Equilibrium and kinetic. *Chinese J Chem Eng* [Internet]. 2016;22(7). Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1004954116307145>
  63. Largitte L, Pasquier R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chem Eng Res Des* [Internet]. 2016;109:495–504. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2016.02.006>
  64. Aksu Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: A review. *Process Biochem*. 2005;40:997–1026.
  65. Vasanth Kumar K, Sivanesan S. Sorption isotherm for safranin onto rice husk: Comparison of linear and non-linear methods. *Dye Pigment*. 2007;72(1):130–3.
  66. Shahbeig H, Bagheri N, Ghorbanian SA, Hallajisani A, Poorkarimi S. A new adsorption isotherm model of aqueous solutions on granular activated carbon. *World J Model Simul*. 2013;9(4):243–54.
  67. Montgomery DC. *Diseño y análisis de experimentos*. 2da ed. México: Limusa; 2015. 1-681 p.
  68. Abid M, Cheikhrouhou S, Renard CMGC, Bureau S, Cuvelier G, Attia H, et al. Characterization of pectins extracted from pomegranate peel and their gelling properties. *Food Chem* [Internet]. 2017;215:318–25. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.07.181>
  69. Singthong J, Cui SW, Ningsanond S, Goff HD. Structural characterization , degree of esterification and some gelling properties of Krueo Ma Noy (Cissampelos pareira) pectin.

2004;58:391–400.

70. USP. USP Monographs: Pectin. In: Pharmacopeial Forum [Internet]. 3rd ed. 2007 [cited 2017 Apr 6]. p. 783. Available from: [http://www.pharmacoepia.cn/v29240/usp29nf24s0\\_m61250.html](http://www.pharmacoepia.cn/v29240/usp29nf24s0_m61250.html)
71. BEL Japan Inc. BELSORP-mini ver.1.2.0 Operation manual. Japan; 2007.
72. Ringot D, Lerzy B, Chaplain K, Bonhoure J-P, Auclair E, Larondelle Y. In vitro biosorption of ochratoxin A on the yeast industry by-products: Comparison of isotherm models. *Bioresour Technol.* 2007;98:1812–21.
73. Minjares-fuentes R, Femenia A, Garau MC, Meza-velázquez JA. Ultrasound-assisted extraction of pectins from grape pomace using citric acid: A response surface methodology approach. *Carbohydr Polym* [Internet]. 2014;106:179–89. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.02.013>
74. Arellanes A, Jaraba M, Mármol Z, Páez G, Aiello Mazzarri C, Rincón M. Pectin yield and characterization from “Manzano” banana peels (Musa AAB). *Rev Fac Agron.* 2011;28:523–39.
75. Mohamadzadeh J, Sadeghi-Mahoonak AR, Yaghbani M, Aalami M. Extraction of pectin from sunflower head residues of selected Iraian cultivars. *World Appl Sci J.* 2010;8(1):21–4.
76. Kar F, Arslan N. Characterization of orange peel pectin and effect of sugars, l-ascorbic acid, ammonium persulfate, salts on viscosity of orange peel pectin solutions. *Carbohydr Polym* [Internet]. 1999 [cited 2017 May 8];40:285–91. Available from: [http://ac.els-cdn.com/S0144861799000636/1-s2.0-S0144861799000636-main.pdf?\\_tid=eceeb612-342f-11e7-9452-00000aab0f6c&acdnat=1494276793\\_c9a6e9619eaf5258d7052d0c2de9b54](http://ac.els-cdn.com/S0144861799000636/1-s2.0-S0144861799000636-main.pdf?_tid=eceeb612-342f-11e7-9452-00000aab0f6c&acdnat=1494276793_c9a6e9619eaf5258d7052d0c2de9b54)
77. Flores RB, Mariños DC, Rodríguez NB, Rodríguez S. Optimización de las condiciones de extracción de pectina a partir de cáscara de limón francés (*Citrus medica*) utilizando la metodología de superficie de respuesta. *Agroindustrial Sci.* 2013;2:77–89.
78. Zegada Franco VY. Pectin extraction from Orange peels waste by Microwave assisted Acid Hidrolysis (MWAH). *Investig Desarro.* 2015;1(15):65–76.
79. Ferreira S. Pectinas: Aislamiento, caracterización y producción a partir de frutas tropicales y de los residuos de su procesamiento industrial. Bogotá: Proceditor Ltda;

2007.

80. Durán V, Honores M, Cáceres P. Obtención de pectina en polvo a partir de la cáscara de maracuyá (*Passiflora Edulis*). *Rev Politécnica*. 2012;1–4.
81. Cosmopolita D. Pectina Cítrica [Internet]. Cosmotienda. 2017 [cited 2017 Apr 1]. p. 1–2. Available from: <http://www.cosmotienda.com/tienda/pectina-citrica-p-3531.html>
82. Chef MB and. Pectina de Alto Metoxilo [Internet]. Mercado libre. 2017 [cited 2017 Apr 5]. p. 1. Available from: [http://articulo.mercadolibre.com.mx/MLM-562984856-pectina-de-alto-metoxilo-1kg-\\_JM](http://articulo.mercadolibre.com.mx/MLM-562984856-pectina-de-alto-metoxilo-1kg-_JM)
83. MBC. Pectina de Alto Metoxilo [Internet]. Mercado libre. 2017 [cited 2017 Apr 15]. p. 1. Available from: [http://articulo.mercadolibre.com.mx/MLM-559940029-pectina-de-alto-metoxilo-\\_JM](http://articulo.mercadolibre.com.mx/MLM-559940029-pectina-de-alto-metoxilo-_JM)
84. Applepectin. Apple Pectin [Internet]. Mercado libre. 2017 [cited 2017 Apr 17]. p. 1. Available from: [http://articulo.mercadolibre.com.mx/MLM-577585936-la-pectina-de-manzana-acida-de-ph-perm-\\_JM](http://articulo.mercadolibre.com.mx/MLM-577585936-la-pectina-de-manzana-acida-de-ph-perm-_JM)
85. Jagtoyen M, Derbyshire F. Activated carbons from yellow poplar and white oak by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation. *Carbon N Y* [Internet]. 1998;36(7–8):1085–97. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622398000827>
86. Srinivasakannan C, Bakar MZA. Production of activated carbon from rubber wood sawdust. *Biomass and Bioenergy*. 2004;27:89–96.
87. Puziy AM, Poddubnaya OI, Martínez-Alonso A, Suárez-García F, Tascón JMD. Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin. *Carbon N Y*. 2005;43:2857–68.
88. Gómez-Serrano V, Cuerda-Correa EM, Fernández-González MC, Alexandre-Franco MF, Macías-García A. Preparation of activated carbons from chestnut wood by phosphoric acid-chemical activation . Study of microporosity and fractal dimension. *Mater Lett*. 2005;59:846–53.
89. Weber WJ. *Physicochemical Processes for Water Quality Control*. Barcelona: Editorial REVERTÉ; 2003. 1-631 p.
90. Önal Y, Akmil-Basar C, Eren D, Sarici-Ozdemir C, Depci T. Adsorption kinetics of malachite green onto activated carbon prepared from Tuncbilek lignite. *J Hazard Mater*. 2006;B128:150–7.

91. Wang S, Li H, Xie S, Liu S, Xu L. Physical and chemical regeneration of zeolitic adsorbents for dye removal in wastewater treatment. *Chemosphere*. 2006;65:82–7.
92. Salleh MAM, Mahmoud DK, Karim WAA, Idris A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes : A comprehensive review. *Desalination* [Internet]. 2011;280:1–13. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.019>
93. Feng NC, Guo XY, Liang S. Enhanced Cu(II) adsorption by orange peel modified with sodium hydroxide. *Trans Nonferrous Met Soc China (English Ed)* [Internet]. 2010;20:s146–52. Available from: [http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326\(10\)60030-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326(10)60030-1)
94. Ho YS, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem*. 1999;34:451–65.
95. Fernandez ME, Nunell GV, Bonelli PR, Cukierman AL. Activated carbon developed from orange peels : Batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes. *Ind Crop Prod* [Internet]. 2014;62:437–45. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.09.015>
96. Dabrowski A, Podkoscielny P, Hubicki Z, Barczak M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon — a critical review. *Chemosphere*. 2005;58:1049–70.
97. Peña H. KJ, Giraldo L, Moreno JC. Preparación de Carbón Activado a partir de Cáscara de Naranja por Activación Química. *Caracterización Física y Química. Rev Colomb Química*. 2012;41(2):310–23.
98. Ning-chuan F, Xue-yi G. Characterization of adsorptive capacity and mechanisms on adsorption of copper , lead and zinc by modified orange peel. *Trans Nonferrous Met Soc China* [Internet]. 2012;22:1224–31. Available from: [http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61309-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61309-5)
99. Hashemian S, Salari K, Yazdi ZA. Preparation of activated carbon from agricultural wastes (almond shell and orange peel) for adsorption of 2-pic from aqueous solution. *J Ind Eng Chem* [Internet]. 2014;20(4):1892–900. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2013.09.009>
100. Boumediene M, Benaïssa H, George B, Molina S, Merlin A. Characterization of two cellulosic waste materials (Orange and Almond Peels) and their use for the removal of Methylene Blue from aqueous solutions. *Maderas Cienc y Tecnol*. 2015;17(1):69–84.
101. Gomez-Serrano V, Pastor-Villegas J, Perez-Florindo A, Duran-Valle C, Valenzuela-

Calahorro C. FT-IR study of rockrose and of char and activated carbon. *J Anal Appl Pyrolysis*. 1996;36(1):71–80.

102. Stolten D, Emonts B, editors. *Fuel Cell Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology*. Germany: Wiley-VCH Verlag; 2012. 335-361 p.



## 12. Anexos

### Anexo A. Diseño Factorial General

En un diseño factorial con dos niveles, el efecto promedio de un factor puede definirse como el cambio en la respuesta producido por un cambio en el nivel de ese factor promediado para los niveles del otro factor (67).

Cuando todos los factores del experimento son fijos, es sencillo formular y probar hipótesis acerca de los efectos principales y las interacciones. Para un modelo con efectos fijos, los estadísticos de prueba para cada efecto principal e interacción pueden construirse dividiendo el cuadrado medio correspondiente del efecto o interacción por el cuadrado medio del error. Todas estas pruebas F serán de una cola superior. El número de grados de libertad de cualquier efecto principal es el número de niveles del factor menos uno, y el número de grados de libertad de una interacción es el producto del número de grados de libertad asociados con los componentes individuales de la interacción (67).

Por ejemplo, el análisis de varianza de tres factores, suponiendo que A, B, y C son fijos, las pruebas F para los efectos principales y las interacciones se siguen directamente de los cuadrados medios esperados. En general, los cálculos del análisis de varianza se efectuarían utilizando un paquete de software de estadística. Sin embargo, en ocasiones resultan útiles las fórmulas para calcular manualmente las sumas de cuadrados de la Tabla 12.1

**Tabla 12.1** Resumen del análisis de varianza del modelo de tres factores con efectos fijos.

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Prueba F
A	$\frac{1}{bcn} \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c y_{ijk}^2 - \frac{y^2}{abcn}$	a-1	$MS_A = \frac{SS_A}{GL_A}$	$\frac{MS_A}{MS_E}$
B	$\frac{1}{acn} \sum_{j=1}^b \sum_{i=1}^a \sum_{k=1}^c y_{ijk}^2 - \frac{y^2}{abcn}$	b-1	$MS_B = \frac{SS_B}{GL_B}$	$\frac{MS_B}{MS_E}$
C	$\frac{1}{abn} \sum_{k=1}^c \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b y_{ijk}^2 - \frac{y^2}{abcn}$	c-1	$MS_C = \frac{SS_C}{GL_C}$	$\frac{MS_C}{MS_E}$
AB	$\frac{1}{cn} \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c y_{ijk}^2 - \frac{y^2}{abcn}$	(a-1)(b-1)	$MS_{AB} = \frac{SS_{AB}}{GL_{AB}}$	$\frac{MS_{AB}}{MS_E}$
AC	$\frac{1}{bn} \sum_{i=1}^a \sum_{k=1}^c \sum_{j=1}^b y_{ijk}^2 - \frac{y^2}{abcn}$	(a-1)(c-1)	$MS_{AC} = \frac{SS_{AC}}{GL_{AC}}$	$F = \frac{MS_{AC}}{MS_E}$
BC	$\frac{1}{an} \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c \sum_{i=1}^a y_{ijk}^2 - \frac{y^2}{abcn}$	(b-1)(c-1)	$MS_{BC} = \frac{SS_{BC}}{GL_{BC}}$	$\frac{MS_{BC}}{MS_E}$
ABC	$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c y_{ijk}^2 - \frac{y^2}{abcn}$	(a-1)(b-1)(c-1)	$MS_{ABC} = \frac{SS_{ABC}}{GL_{ABC}}$	$\frac{MS_{ABC}}{MS_E}$
Error	$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c y_{ijk}^2 - \frac{y^2}{abcn}$	abc(n-1)	$MS_E = \frac{SS_E}{GL_E}$	
Total	$\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c y_{ijk}^2$	abcn-1		

## Anexo B. Residuos estadísticos de los diseños experimentales

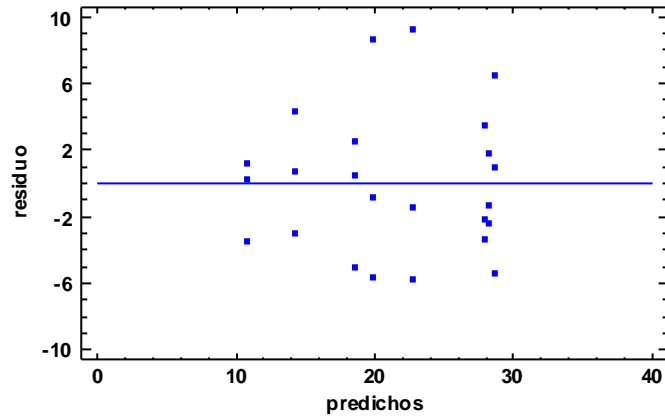


Figura 12.1 Residuos del porcentaje de rendimiento de pectina.

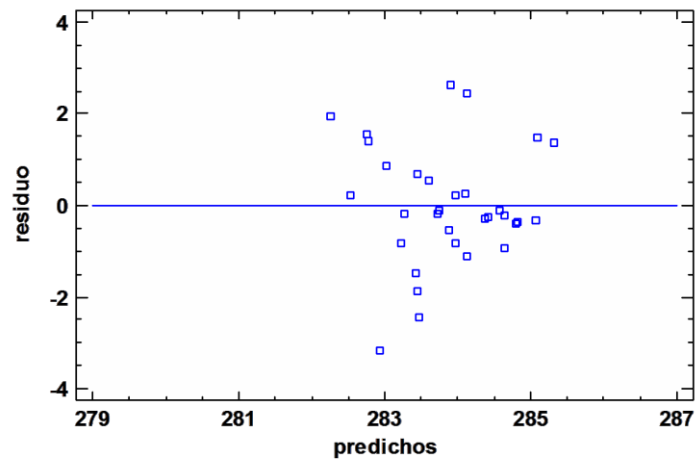


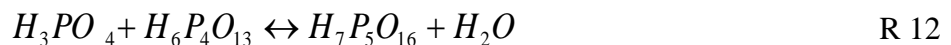
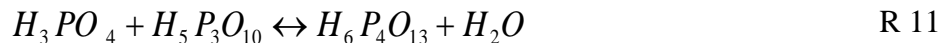
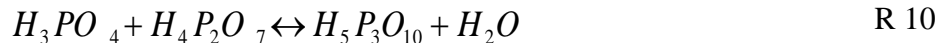
Figura 12.2 Residuos de la capacidad de adsorción del Naranja de Metilo.

### Anexo C. Formación de ácido fosfórico

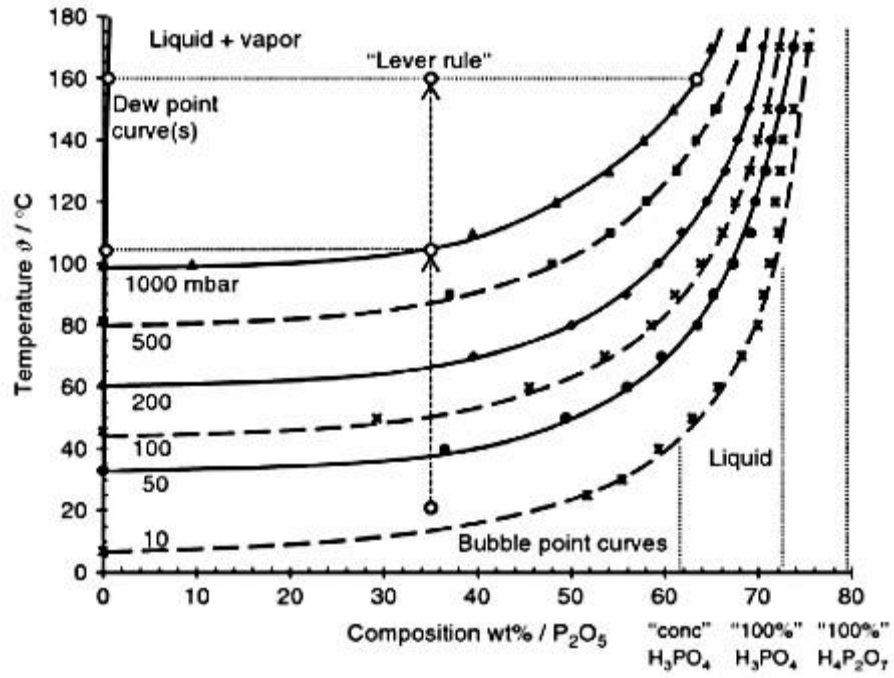
El ácido fosfórico es formado a través de la reacción del pentóxido de fósforo (“P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>” → P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) con agua:



El equilibrio de esta reacción se desplaza prácticamente hacia la derecha. En una secuencia de equilibrio de condensación, el monómero ácido orto fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) forma ácidos poli fosfóricos, por ejemplo, ácido (piro) di fosfórico, ácidos trifosfóricos (H<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>), y (102):



La composición de una solución acuosa de ácido fosfórico puede expresarse con concentraciones molares, fracción molar o porcentaje en peso de los distintos componentes. Los equilibrios de condensación que forman ácido fosfórico discutidos anteriormente, las concentraciones se presentan principalmente como porcentaje en peso de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (102).



**Figura 12.3** Diagrama de fase para el sistema H<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.