



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

**CENTRO MEXICANO PARA LA PRODUCCIÓN MÁS LIMPIA**

**EVALUACIÓN DE PRODUCCIÓN DE PECTINA Y  
BIOETANOL COMO ALTERNATIVAS DE  
VALORIZACIÓN DE LOS RESIDUOS DE NARANJA**

**TESIS**

**MAESTRÍA EN INGENIERÍA PARA LA PRODUCCIÓN  
MÁS LIMPIA**

**I.A Evangelina Hernández Granada**

**Asesoras:**

**Dra. Violeta Yasmín Mena Cervantes**

**Dra. Selene Montserrat García Solares´**





## Acta de revisión de tesis



### INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14  
REP 2017

#### ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de  siendo las  horas del día  del mes de  del  se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Posgrado de:  para examinar la tesis titulada:

Evaluación de Producción de Pectina y Bioetanol como Alternativas de Valorización de los Residuos de Naranja					del (la) alumno (a):
Apellido Paterno:	Hernández	Apellido Materno:	Granada	Nombre (s):	Evangelina

Número de registro:

Aspirante del Programa Académico de Posgrado:

Una vez que se realizó un análisis de similitud de texto, utilizando el software antiplagio, se encontró que el trabajo de tesis tiene 4% de similitud. **Se adjunta reporte de software utilizado.**

Después que esta Comisión revisó exhaustivamente el contenido, estructura, intención y ubicación de los textos de la tesis identificados como coincidentes con otros documentos, concluyó que en el presente trabajo SI  NO  **SE CONSTITUYE UN POSIBLE PLAGIO.**

#### JUSTIFICACIÓN DE LA CONCLUSIÓN:

El porcentaje de similitud corresponde a fragmentos de la metodología y de los antecedentes ambos debidamente citados en el documento así como a frases de uso común y terminología técnica.

**\*\*Es responsabilidad del alumno como autor de la tesis la verificación antiplagio, y del Director o Directores de tesis el análisis del % de similitud para establecer el riesgo o la existencia de un posible plagio.**

Finalmente, y posterior a la lectura, revisión individual, así como el análisis e intercambio de opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR**  **SUSPENDER**  **NO APROBAR**  la tesis por **UNANIMIDAD**  o **MAYORÍA**  en virtud de los motivos siguientes:

El documento de tesis cumple con los requisitos de originalidad y estructura establecidos en los artículos 33 y 34 del Reglamento de Estudios de Posgrado del Instituto; aportando elementos de valor al análisis e identificación de alternativas de solución a la problemática de la sustitución de fuentes fósiles por fuentes renovables de energía.

#### COMISIÓN REVISORA DE TESIS

Dra. Violeta Yasmin Mena Cervantes  
Directora de Tesis

Dr. Gabriel Pineda Flores

Dra. Sandra Soledad Morales García

Dra. Selene Montserrat García Solares  
Directora de Tesis

Dra. Rocio Sánchez Pérez

Dr. Abelardo Irineo Flores Vela  
**PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES**



## Carta de sesión de derechos



### *INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO*

#### *CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS*

En la Ciudad de México, el día 28 del mes de enero de 2021, la que suscribe, Evangelina Hernández Granada, alumna del programa de Maestría en Ingeniería en Producción más Limpia, con número de registro B161175, adscrita al Centro Mexicano para la Producción más Limpia-IPN, manifiesta que es la autora intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de la Dra. Violeta Yasmín Mena Cervantes y Dra. Selene Montserrat García Solares y cede los derechos del trabajo titulado Evaluación de Producción de Pectina y Bioetanol como alternativas de revalorización de los residuos de naranja, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o directores del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones evitahg@hotmail.com; nymena@gmail.com; smgarciasolares\_25@outlook.es. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Evangelina Hernández Granada



---

## Agradecimientos

Primero quiero agradecer a Dios por permitirme llegar a este momento, darme fortaleza, y tranquilidad para seguir el camino e ir superando cada obstáculo.

Agradezco a mi Padre principalmente por sus enseñanzas y amor, contagiándome siempre por su pasión por continuar aprendiendo, el amor a la naturaleza y su ejemplo de perseverancia. Aunque no logró ver el resultado de estos últimos años, sé que estaría emocionado de verme concluir esta etapa que por mucho tiempo quise lograr. Te amo papi y este último esfuerzo es por ti.

A mi madre, la mujer más fuerte que he conocido por sus enseñanzas, amor y apoyo que me ha dado desde que nací, sé que tener una hija tan terca a veces no es fácil. Gracias porque mucho de quien soy es gracias a ti.

A Santi mi hijo, agradezco la paciencia a mis ausencias, por su amor y su compañía, siendo una de mis mayores razones para seguir avanzando. Siempre he pensado que salvó mi vida y la llena de esperanza.

A mis hermanas Adriana y Minerva que me apoyaron y me ayudaron en todo este camino, con consejos amor y dedicación para mí y para mi hijo. Además, soportaron mis depresiones y neurosis en momentos difíciles personales, académicos y profesionales.

A Sofí por su amor y paciencia cuando estuve bajo mucho estrés

A Jorge por el gran amor que me tiene, la amistad que prevalece y el apoyo incondicional que me ha brindado durante todo este tiempo. Simplemente Te amo.



---

A la Dra. Violeta sobre todo por la paciencia y comprensión en momentos que fue difícil avanzar, el apoyo durante todos estos años de trabajo por sus enseñanzas y quién para mí es un ejemplo de constancia y dedicación.

A las Doctoras Montserrat García, Sandra Morales, Rocío Sánchez y al Dr. Gabriel Pineda por sus aportaciones a este trabajo, por sus consejos y por la paciencia que han tenido conmigo.

A mis amigos Mario, Daniela, Jessica y Renato quienes siempre estuvieron apoyándome en el laboratorio, con su amistad, con las dudas que llegue a tener y cuando era necesario desahogarme en momentos difíciles, de verdad los aprecio.

A mis amigos y compañeros de trabajo Berta, Moni, Maru e Israel que siempre me han apoyado y alentado a seguir y concluir este camino, gracias por su presencia en mi vida.

A mis amigos Leslie, Bety, Maru Ramírez, Paty Muñoz, Isabel, Álvaro y Germán que a la distancia siempre me escucharon me apoyaron y han estado conmigo en los momentos difíciles quienes con sus consejos, palabras de aliento y también en momentos sumamente divertidos me han ayudado a seguir y no decaer. De verdad me encanta que estén en mi vida.

Al instituto Politécnico Nacional y mis profesores que a lo largo de mi vida académica me han formado, concluyendo así, el tercer nivel académico, en esta gran institución.



---

## Resumen

Los residuos de naranja poseen un alto potencial para ser utilizados como materia prima para la industria debido a su composición química, en la que sobresalen el contenido de carbohidratos, a partir de los cuales puede obtenerse bioetanol y pectina, así como por los relativos altos índices de materia residual que se generan por su procesamiento. Las aplicaciones para la pectina son diversas en industria alimentaria, se utiliza como gelificante, emulsificante y espesante entre otros, mientras que en la industria cosmética se utilizan para cremas o lociones. Por otro lado, el bioetanol se utiliza básicamente como combustible o aditivo oxigenante para gasolina y actualmente es obtenido a partir de insumos de primera generación vinculados al uso de suelo agrícola, como son los cultivos de caña y maíz. Por lo que se requieren desarrollar rutas de obtención a partir de biomasa residual.

En este trabajo se evaluó la factibilidad de la obtención simultánea de proteína y azúcares reductores a partir de residuo de naranja mediante un proceso de hidrólisis ácida de un solo paso. Se utilizó un diseño experimental de superficie de respuesta con tres factores y 4 repeticiones en el punto central, para identificar los parámetros de la hidrólisis que maximizan el rendimiento de pectina y bioetanol teniendo como variables independientes al pH, temperatura y tipo de ácido. Posteriormente se eligieron condiciones óptimas para el rendimiento de los dos productos y se realizó una evaluación mediante métricas verdes. Además, se calculó de manera teórica el volumen de bioetanol que se obtendría a partir de los azúcares fermentables producto de la hidrólisis y se cuantificó el grado de metoxilación de la pectina obtenida mediante la integración de las señales características del espectro de absorción de infrarrojo.

Los resultados obtenidos muestran que el rendimiento de azúcares reductores aumenta al disminuir el pH y al aumentar la temperatura, siendo más efectivo el uso de HCl para lograr la hidrólisis de los polisacáridos del residuo alcanzando un rendimiento de azúcares reductores de 16.67 g/L, mientras que, para la extracción de pectina es más efectivo el uso de ácido cítrico alcanzando un rendimiento cuantitativo de a condiciones de pH 1.5 y 90°C. Sin embargo, bajo estas condiciones no es posible detectar azúcares fermentables. La



extracción de pectina con ácido clorhídrico fue menos eficiente que la efectuada con el ácido cítrico alcanzando un rendimiento máximo a un pH de 1.5, 70°C con una producción simultánea de 6.79 g/L de azúcares reductores. El análisis por espectrofotometría de infrarrojo muestra que se obtuvieron pectinas entre 10.17-46.87% de metoxilación. El volumen de bioetanol calculado teóricamente a partir de los resultados de azúcares reductores se encuentra entre 0.270-1.290 mL. Finalmente los valores de las métricas de química verde obtenidos para el proceso en cuanto a intensidad másica ( $>1$ ), intensidad energética y el factor hídrico ( $>0$ ), indican que es necesario mejorar las condiciones y rendimientos para que el proceso sea ambientalmente sustentable.



## Abstract

Orange waste has a high potential to be used as raw material for industry due to its chemical composition, in which the carbohydrate content stands out, from which bioethanol and pectin can be obtained, as well as the relatively high levels of residual matter that is generated. For its processing. The applications of pectin are diverse in the food industry, it is used as a gelling agent, emulsifier and thickener among others, while in the cosmetic industry it is used for creams or lotions. On the other hand, bioethanol is basically used as fuel or oxygenating additive for gasoline and is currently obtained from first generation inputs related to the use of agricultural land, such as sugar cane and corn. Therefore, it is necessary to develop production routes from residual biomass.

In this work, the feasibility of simultaneously obtaining protein and reducing sugars from orange residue by means of a one-step acid hydrolysis process was evaluated. An experimental design of response surface with three factors and 4 repetitions in the central point was used to identify the hydrolysis parameters that maximize the yield of pectin and bioethanol, having as independent variables pH, temperature and type of acid. Subsequently, the optimal conditions for the performance of the two products were chosen and an evaluation was carried out using green metrics. Furthermore, the volume of bioethanol that would be obtained from the fermentable sugars product of the hydrolysis was theoretically calculated and the degree of methoxylation of the pectin obtained was quantified by integrating the characteristic signals of the infrared absorption spectrum.

The results obtained show that the yield of reducing sugars increases when the pH decreases and when the temperature increases, being more effective the use of HCl to achieve the hydrolysis of the polysaccharides of the residue, reaching a yield of reducing sugars of 16.67 g / L. For the extraction of pectin, the use of citric acid is more effective, reaching a quantitative yield of at conditions of pH 1.5 and 90 ° C. However, under these conditions it is not possible to detect fermentable sugars. The pectin extraction with hydrochloric acid was less efficient than that carried out with citric acid, reaching a maximum yield at a pH of 1.5,



70 ° C with a simultaneous production of 6.79 g/L of reducing sugars. Infrared spectrophotometry analysis shows that pectins between 10.17-46.87% methoxylation were obtained. The volume of bioethanol calculated theoretically from the results of reducing sugars is between 0.270-1.290 mL. Finally, the values of the green chemistry metrics obtained for the process in terms of mass intensity ( $> 1$ ), energy intensity and the water factor ( $> 0$ ), indicate that it is necessary to improve the conditions and yields so that the process is environmentally sustainable.



## Contenido

<b>RESUMEN.....</b>	<b>6</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>8</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>00</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS.....</b>	<b>00</b>
<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>16</b>
<b>HIPÓTESIS.....</b>	<b>17</b>
<b>OBJETIVO GENERAL.....</b>	<b>17</b>
<b>OBJETIVOS PARTICULARES.....</b>	<b>17</b>
<b>CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES.....</b>	<b>19</b>
<b>1.1. PROBLEMÁTICA DE RESIDUOS EN MÉXICO Y SUS IMPLICACIONES HACIA EL MEDIO AMBIENTE. ....</b>	<b>19</b>
<b>1.2. RESIDUOS DE FRUTA EN MÉXICO.....</b>	<b>23</b>
<b>1.2.1. RESIDUOS DE NARANJA (RN) EN MÉXICO.....</b>	<b>24</b>
<b>1.2.2. PRODUCCIÓN MÁS LIMPIA (P +L) .....</b>	<b>27</b>
<b>1.2.3. QUÍMICA VERDE.....</b>	<b>29</b>
1.2.3.1. PRINCIPIOS DE LA QUÍMICA VERDE.....	29
1.2.3.2. MÉTRICAS DE QUÍMICA VERDE.....	32
1.2.3.2.1. INTENSIDAD MÁXICA (IM) Y ENERGÉTICA (IE) .....	32
1.2.3.2.2. FACTOR HÍDRICO.....	32
<b>1.2.4. VALORIZACIÓN DE RESIDUOS.....</b>	<b>33</b>
<b>1.2.4.1. PECTINA.....</b>	<b>33</b>
1.2.4.1.1. ESTRUCTURA QUÍMICA DE LA PECTINA.....	32
1.2.4.1.2. APLICACIONES DE LA PECTINA.....	37
1.2.4.1.3. EXTRACCIÓN DE PECTINA. ....	37
<b>1.2.4.2. BIOETANOL.....</b>	<b>43</b>
1.2.4.2.1. APLICACIÓN DEL BIOETANOL.....	43
1.2.4.2.2. OBTENCIÓN DE BIOETANOL.....	44



---

<b>1.2.5. HIDRÓLISIS.....</b>	<b>49</b>
1.2.5.1.    HIDRÓLISIS DE POLISACÁRIDOS.....	50
<b><u>CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS.....</u></b>	<b>52</b>
<b>2.1. MATERIALES.....</b>	<b>53</b>
2.1.1.    MATERIAL ORGÁNICO.....	53
2.1.2.    MATERIALES BÁSICOS.....	54
<b>2.2.    MÉTODOS.....</b>	<b>55</b>
2.2.1.    CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS RN.....	55
2.2.2.    OBTENCIÓN DE PECTINA Y BIOETANOL.....	56
2.2.2.1.    DISEÑO EXPERIMENTAL.....	58
2.2.2.2.    RENDIMIENTO DE PECTINA.....	59
2.2.2.3.    DETERMINACIÓN DE AZÚCARES REDUCTORES POR EL MÉTODO DE DNS. ....	60
2.2.3.    CARACTERIZACIÓN DE PECTINA.....	61
2.2.3.1.    GRADO DE METOXILACIÓN DE LA PECTINA.....	61
2.2.4.    RENDIMIENTO TEÓRICO DE BIOETANOL.....	62
2.2.5.    EVALUACIÓN TÉCNICO-ECONÓMICA Y AMBIENTAL.....	62
<b><u>CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....</u></b>	<b>65</b>
<b>3.1.    CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LOS RN.....</b>	<b>65</b>
<b>3.2.    OBTENCIÓN DE PECTINA Y AZÚCARES FERMENTABLES.....</b>	<b>66</b>
3.2.1.    RENDIMIENTO DE PECTINA.....	68
3.2.2.    DETERMINACIÓN DE AZÚCARES REDUCTORES POR EL MÉTODO DNS.....	71
<b>3.3.    CARACTERIZACIÓN DE PECTINA.....</b>	<b>75</b>
3.3.1.    DETERMINACIÓN DEL GRADO DE METOXILACIÓN.....	75



---

<b>3.4. EVALUACIÓN DE LAS CONDICIONES FAVORABLES DEL DE PARA LA OBTENCIÓN DE PECTINA Y AR.....</b>	<b>78</b>
<b>3.4.1. CARACTERIZACIÓN DE PECTINA.....</b>	<b>79</b>
3.4.1.1. DETERMINACIÓN DEL GRADO DE METOXILACIÓN.....	79
<b>3.4.2. RENDIMIENTO TEÓRICO DEL BIOETANOL.....</b>	<b>81</b>
<b>3.5. EVALUACIÓN TÉCNICO-ECONÓMICO Y AMBIENTAL.....</b>	<b>82</b>
<b><u>CONCLUSIONES.....</u></b>	<b><u>87</u></b>
<b><u>BIBLIOGRARÍA.....</u></b>	<b><u>88</u></b>



## Índice de figuras

Figura 1. Composición de los residuos sólidos urbanos en la Ciudad de México 2017 .....	20
Figura 2. Estructura física de la naranja.....	25
Figura 3. Relación entre componentes principales en la pared celular. ....	26
Figura 4. Etapas de Producción más Limpia. ....	28
Figura 5. 12 principios de la química verde utilizados para cumplir sus objetivos. ....	30
Figura 6. a) Estructura básica de la pectina, grupos funcionales b) carboxilo c) éster d) amida.....	35
Figura 7. Estructura química de la pectina a) Alto metoxilo HM b) Bajo metoxilo LM.....	36
Figura 8. Diagrama de bloques para la obtención de bioetanol a partir de materiales lignocelulósicos. ....	46
Figura 9. Hidrólisis química más común. ....	49
Figura 10. Cuadro metodológico para la evaluación de producción de pectina y bioetanol como alternativas de valorización de los residuos de naranja. ....	52
Figura 11. Método de cuarteo utilizado para la selección de residuos de naranja a) Se homogenizan y dividen en 4 partes, b) Se eliminan las partes opuestas, c) Se homogenizan las partes restantes y se dividen de nuevo en 4 partes. ....	53
Figura 12. a) Accesorio procesador colocado en un motor de una licuadora Oster® utilizado para la molienda del residuo de naranja. ....	54
Figura 13. Diagrama de proceso para la obtención de pectina y bioetanol a partir de los residuos de naranja. ....	56
Figura 14. Espectrofotómetro de Transformada de Fourier (Perkin- Elmer) utilizado para la técnica FTIR. ....	61
Figura 15. Diagrama de bloques del proceso indicando entradas/salidas y el uso de insumos durante el proceso. ....	62
Figura 16. Sistema utilizado para el proceso de obtención de pectina y bioetanol: a) Pretratamiento e hidrólisis, b) Filtración, c) Precipitación, d) Filtración y recuperación de la	



pectina húmeda, e) Recuperación del líquido de filtrado y d) Pectina seca. ....	67
Figura 17. Resultados de rendimiento de pectina: a) Superficie de respuesta para ácido clorhídrico, b) Gráfica de contorno con ácido clorhídrico, c) Superficie de respuesta para ácido cítrico, d) Gráfica de contorno con ácido cítrico. ....	70
Figura 18. Método para determinación de azúcares reductores a) Muestra y DNS, b) Cambio de color debido a la reacción, c) muestras después de la reacción con concentraciones 0, 2, 4, 6, 8, 10 mM de izquierda a derecha, d) adición de 5 ml de agua.....	72
Figura 19. Curva de calibración utilizada para la determinación de azúcares fermentables. ....	73
Figura 20. Resultados de azúcares fermentables: a) Superficie de respuesta para ácido clorhídrico, b) Gráfica de contorno con ácido clorhídrico, c) Superficie de respuesta para ácido cítrico, d) Gráfica de contorno con ácido cítrico. ....	74
Figura 21. FTIR de las pectinas comerciales de SIGMA, Azul- cítrica y Verde-Manzana....	76
Figura 22. FTIR de las pectinas obtenidas bajo diferentes condiciones.....	77
Figura 23. FTIR de las pectinas obtenidas bajo las condiciones favorables con ácido clorhídrico y ácido cítrico. ....	80
Figura 24. Concentración de azúcares reductores y etanol obtenidos de las condiciones favorables para cada ácido. ....	82
Figura 25. Intensidad másica (IM) de las pectinas y azúcares reductores obtenidos bajo las condiciones favorables con ácido clorhídrico y ácido cítrico. ....	83
Figura 26. Factor hídrico (FH) de las pectinas y azúcares reductores bajo condiciones favorables con ácido clorhídrico y ácido cítrico. ....	84
Figura 27. Intensidad energética (IE) de las pectinas y azúcares reductores obtenidos bajo las condiciones favorables con ácido clorhídrico y ácido cítrico. ....	85



---

## Índice de tablas

Tabla 1. Producción anual de algunos frutos producidos en México y los residuos que.....	23
Tabla 2. Contenido de pectina en diversos materiales.....	34
Tabla 3. Investigaciones previas para la extracción de pectina a partir de residuos orgánicos.....	39
Tabla 4. Investigaciones previas para la obtención de bioetanol a partir de residuos cítricos.....	47
Tabla 5. Reactivos y equipo utilizados.....	54
Tabla 6. Pruebas fisicoquímicas realizadas a los residuos de naranja.....	55
Tabla 7. Diseño de Experimentos y las combinaciones.....	59
Tabla 8. Ecuaciones de las métricas de química verde utilizadas.....	63
Tabla 9. Resultados de la caracterización fisicoquímica de los RN.....	65
Tabla 10. Resultados del diseño experimental.....	67
Tabla 11. Áreas obtenidas de los picos identificados y su respectivo grado de metoxilación.....	77
Tabla 12. Áreas obtenidas de los picos identificados y su respectivo grado de metoxilación.....	79
Tabla 13. Áreas obtenidas de los picos identificados y su respectivo grado de metoxilación.....	80
Tabla 14. Volumen de etanol a partir de la concentración de azúcares fermentables.....	81
Tabla 15. Gasto de energía para cada experimento bajo las condiciones favorables.....	86



---

## Introducción

El incremento de la población y del grado de industrialización en México que se tuvo lugar durante la segunda mitad del siglo pasado, generó un incremento en la demanda de materias primas para satisfacer el aumento de consumo de bienes y servicios (SEMARNAT, 2012). Esto a su vez produjo un incremento de residuos sólidos orgánicos impactando en el medio ambiente pero también en las actividades económicas ante el aumento en los precios de las mismas (Giusti, 2009). En ese contexto los residuos constituyen un problema si son gestionados de manera inadecuada, o una oportunidad, en caso de que se puedan valorizar mediante procesos sustentables. Por ejemplo, la cáscara de naranja tratada como residuo, puede crear problemas ambientales, principalmente contaminación de agua (Yeoh, et al.; 2008). Estos residuos se pueden utilizar para la producción de ingredientes para alimento de animales, fibra, material absorbente, aceites esenciales, biocombustibles (etanol y biogás), pectinas, composta, enzimas, compuestos fenólicos entre otros (Rezzadori. K, et al., 2012; Hernández-Cázares, et al., 2016).

En el presente trabajo se estudian dos alternativas de valorización de los residuos de naranja para la obtención de pectina y bioetanol. En el primer capítulo se abordan los antecedentes y los estudios que se han realizado para la extracción de pectina bioetanol, así como los conceptos de producción más limpia y química verde que son necesarios para evaluar la viabilidad del proyecto.

En el capítulo 2 se presenta la metodología a seguir explicando las técnicas que se realizaron durante esta investigación y en el capítulo 3 se presentan los resultados de la experimentación previamente planteada, así como las conclusiones trabajo.



## Hipótesis

Es posible valorizar los residuos de naranja para la obtención de pectina y bioetanol de manera simultánea mediante un proceso de hidrólisis ácida en un solo paso, del que se obtenga un rendimiento mayor a 30 y 3% peso de pectina y azúcares reductores (base seca), respectivamente; de tal forma que el proceso presente viabilidad técnico-económica y ambiental.

## Objetivos

### Objetivo general

Evaluar la obtención simultánea de pectina y de bioetanol a partir de residuo de naranja mediante hidrólisis ácida en un solo paso, considerando como parámetros de influencia en la hidrólisis el tipo de ácido, la temperatura y el pH, así como la intensidad hídrica, la intensidad energética y másica, como indicadores de química verde para el proceso.

### Objetivos particulares

1. Caracterizar fisicoquímicamente los residuos de naranja (humedad, pH, cenizas, fibra, azúcares, proteínas, grasas)
2. Obtener pectina y azúcares reductores, a partir de los residuos de la naranja mediante una única hidrólisis ácida y extracción con solvente.
3. Caracterizar la pectina obtenida través de espectrofotometría de infrarrojo (FTIR)
4. Calcular el rendimiento teórico del bioetanol a partir de la concentración de azúcares fermentables, conseguidos bajo las condiciones favorables de hidrólisis ácida.
5. Evaluar la viabilidad técnico y ambiental del proceso a nivel laboratorio mediante indicadores de química verde, tales como rendimiento másico del proceso, factor ambiental, intensidad hídrica e intensidad energética.



---

# CAPÍTULO 1



## 1. Antecedentes

### 1.1. Problemática de residuos en México y sus implicaciones hacia el medio ambiente.

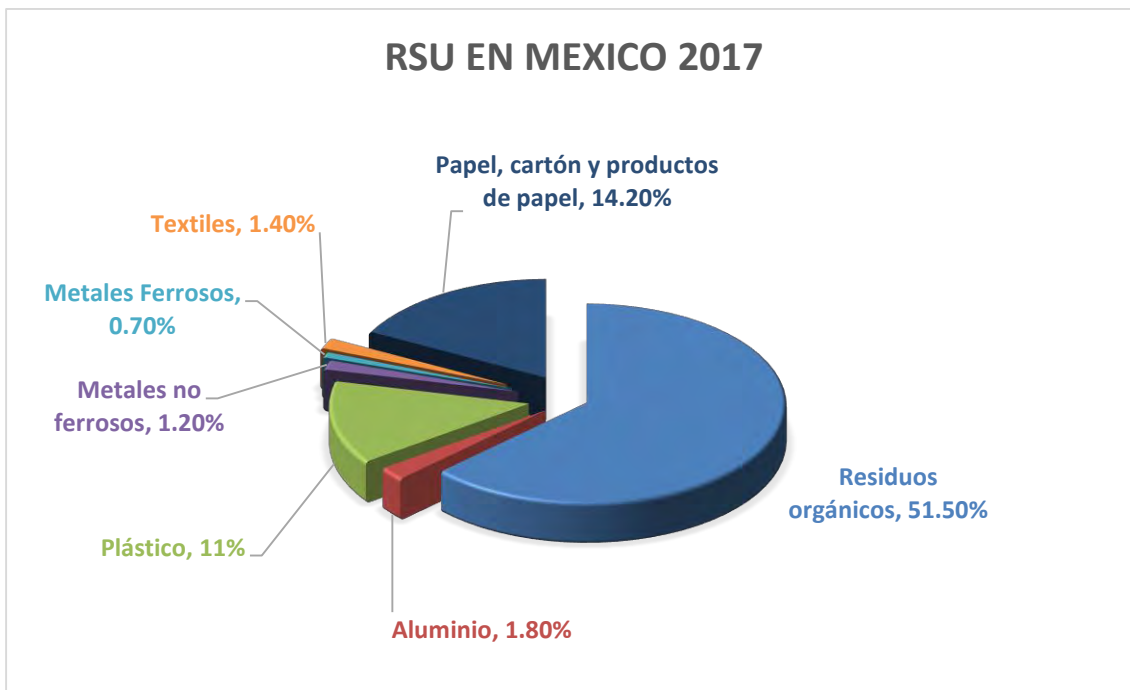
Desde hace varias décadas la agenda ambiental se ha convertido, junto con la económica y social, en una de las más importantes para los gobiernos alrededor del mundo. Lo anterior, ante el interés y reclamo de la sociedad para atender los problemas ambientales provocados por el crecimiento en número e intensidad de las sociedades modernas. Tradicionalmente se aceptaba que el deterioro ambiental era un costo colateral del desarrollo económico de los países; por lo tanto, los problemas ambientales se atenderían con menor prioridad respecto a la problemática económica y social. Como consecuencia, la industria es continuamente criticada por ser la mayor causa de problemas sociales y ambientales (Zeng, *et al*; 2010; SEMARNAT, 2012).

El aumento de la población y de la industrialización en México que tuvo lugar durante el periodo de 1950 al año 2000, incrementó la demanda de materias primas para satisfacer el creciente consumo de bienes y servicios ligado a patrones de consumo cambiantes y cada vez más demandantes (SEMARNAT, 2012).

Como consecuencia del aumento en la industrialización, se ha incrementado la generación de residuos de diversos tipos y fuentes así como los problemas asociados a una mala gestión, provocando Afectaciones a la salud humana y al medio ambiente. De acuerdo a la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPGIR), los residuos se clasifican como: residuos sólidos urbanos (RSU), residuos de manejo especial (RME) y los residuos peligrosos (RP). La propia LGPGIR define a los RSU como los residuos que se generan en las casas habitación y corresponden a los materiales que se utilizan en las actividades domésticas, o aquellos que provienen de cualquier otra actividad desarrollada dentro de los establecimientos públicos y comerciales o en la vía pública, siempre que no sean considerados como residuos de otra índole. Los RME son materiales que se generan en los procesos productivos o de servicios, que no reúnen las características considerarlos como

residuos sólidos urbanos o residuos peligrosos, en tanto que los RP son aquellos residuos que poseen alguna de las características CRETIB por los que se les atribuye cierto grado de peligrosidad (corrosividad, C; reactividad, R; explosividad, E; toxicidad, T; inflamabilidad, I; o ser biológico-infecciosos, B).

En lo concerniente a los RSU es importante hacer énfasis en su manejo adecuado con el objetivo de proteger la salud de la población y evitar el impacto que podrían ocasionar sobre los ecosistemas (SEMARNAT 2012). En 2012 la producción mundial de RSU se calculó en alrededor de 1,300 millones de toneladas diarias, y se estima que podría crecer hasta 2,200 millones de toneladas en el año 2025. En México en el 2017 la generación de RSU alcanzó 44.6 millones de toneladas, lo que presentó un aumento del 35.6% con respecto a 2003 (11.3 millones de toneladas más generados en ese periodo). En la figura 1 se muestra la composición de RSU generados en 2017, donde se observa que los residuos orgánicos presentan el mayor porcentaje generado (51.6%) (SEMARNAT, 2017).



**Figura 1. Composición de los residuos sólidos urbanos en la Ciudad de México 2017.**  
Fuente: Elaboración propia a partir de los datos de la Secretaría de Medio ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT, 2018)



Dada la definición legal de los RME y RSU, existe una alta probabilidad de traslape entre estas categorías dependiendo del volumen y características de la fuente. Un caso especial son los residuos de agroindustria, donde la legislación vigente ya sea en el caso de la LGPGIR o de la NOM-161-SEMARNAT-2011, deja abierta la posibilidad para que los residuos de este sector se manejen como RSU, ya que en anexo normativo de la NOM-161-SEMARNAT-2011, menciona un listado de residuos de manejo especial que están sujetos a presentar el Plan de Manejo; sin embargo, en este listado solo se mencionan los residuos orgánicos provenientes de las tiendas departamentales o centros comerciales, incluyendo tiendas de autoservicio, centrales de abasto, mercados públicos y ambulantes, y que se generen en una cantidad mayor a 10 toneladas al año por residuo, dejando de lado los residuos orgánicos de agroindustria, ya que no son mencionados dentro de la norma y por lo tanto es posible no se cuente con un PMR adecuado.

El incremento de residuos sólidos orgánicos está directamente relacionado con el aumento poblacional y el estilo de vida actual, los cuales definen, por lo general, un mayor consumo de bienes y servicios (**Giusti, 2009**). Por ejemplo, la industria de alimentos, bebidas y tabaco es de gran importancia económica y social, la cual constituye el 27.4% de la industria manufacturera, únicamente inferior a productos metálicos, maquinaria y equipo que contribuye con el 32% (**INEGI, 2012**).

Es conocido que las emisiones y los residuos originados de la agroindustria han dado lugar a medidas de control cada vez más estrictas. En México los residuos generados del procesamiento de alimentos derivados de la industria azucarera, agricultura, pesca, industria animal y fabricación de bebidas son considerados sectores potencialmente contaminantes del medio ambiente, ya sea por sus procesos productivos o por los diversos productos que salen al mercado. En cada sector se generan residuos en diferentes porcentajes de acuerdo con los tipos de productos que fabrican. Los residuos derivados de la agroindustria de frutas y hortalizas, que incluye la elaboración de jugos, pulpas, mermeladas, conservas, deshidratación, congelación, confitado y fermentación de frutas y hortalizas, generan importantes cantidades de residuos líquidos (sólidos suspendidos, materia orgánica disuelta,



pesticidas, insectos, lechada soluble, jugos, hojas, tallos, etcétera) y sólidos (restos de fruta y hortalizas, frutas en mal estado, semillas, etcétera) (**Restrepo-Gallego, 2006; Hernández-Cázares, et al., 2016**), por lo que la capacidad de los sistemas de gestión de residuos se ve desafiada por los residuos relacionados con estos procesos (**Liu, et al., 2006**).

La mayoría de este tipo de industrias no tiene un plan para estos residuos a pesar de que pueden servir para consumo humano o animal y aplicación industrial; sin embargo, el alto costo de su reutilización los obliga a ubicarlos junto a la basura en los vertederos o rellenos sanitarios (**Milena, et al.; 2008**). Por otro lado, es necesario considerar el índice de desperdicio en alimentos en México que corresponde al 37.36%, y con el cuál se podrían alimentar 7.4 millones de personas en pobreza extrema e inseguridad alimentaria, pero el manejo inadecuado de los alimentos (falta de estándares de calidad y certificaciones, malas prácticas de manejo, sistemas inadecuado de transporte y almacenaje etc.) ocasiona que se vuelvan residuos (**FAO, 2016**) de los cuales es necesaria su disposición.

Debido a lo anterior es necesario prestar atención a los temas relacionados con la recolección, manejo y disposición final de los residuos ya que, desde el punto de vista ambiental y de salud pública, el manejo adecuado de los residuos en las etapas que siguen a su generación permite mitigar los impactos negativos sobre el ambiente, la salud y reducir la presión sobre los recursos naturales. Para esto se deben considerar los factores de riesgo siguientes: Generación de gases, liberación de sustancias agotadoras de ozono (SAO), contaminación de los suelos y cuerpos de agua, proliferación de fauna nociva y transmisión de enfermedades. Algunas alternativas para su reducción como el reúso y el reciclaje de materiales son fundamentales para reducir la presión sobre los ecosistemas y otras fuentes de recursos de las que se extraen. Paralelamente disminuye tanto el uso de energía y de agua necesarios para su extracción y procesamiento, como la necesidad de espacio para disponer finalmente los residuos. Desde el punto de vista económico, un menor volumen de residuos que requieren de disposición final reduce los costos de operación (**SEMARNAT 2016**).

La industria de alimentos, como ya se mencionó, produce grandes cantidades de residuos, entre los que destaca el desperdicio y residuos de fruta, ya que estos poseen altos



niveles de azúcares como: sacarosa, glucosa y fructosa que pueden fermentarse para la producción de bioetanol, o bien, que pueden ser aprovechados de diversas formas para alimentación animal y humana, abonos, en la extracción de aceites esenciales, pectinas, flavonoides y carotenoides, producción de enzimas, compostaje entre otros (Milena, *et al.*; 2008; Choi, *et al.*,2015).

## 1.2. Residuos de fruta en México

En la tabla 1, se muestra la producción anual de algunos frutos más producidos y consumidos en México y los residuos que cada uno genera. Dentro de los frutos más producidos se encuentran el mango, plátano, jitomate, manzana, naranja y limón. La producción de cítricos es mayor con respecto a las otras frutas con 2.1 y 4.9 millones de toneladas para el limón y la naranja respectivamente, mientras que el consumo nacional del limón es de 1.75 y para la naranja de 4.58 millones de toneladas, además México es el segundo exportador de limón a nivel mundial con 12.29% del valor de las exportaciones mundiales y la naranja fue el cultivo perenne con la mayor superficie sembrada en 2016 con 335, 336 hectáreas, posicionando a México como en el quinto productor mundial de naranja, donde Veracruz aporta el 44% del volumen nacional (INEGI, 2014). También se observa que el jitomate, el limón y la naranja presentan el mayor porcentaje de residuos del fruto; sin embargo, la naranja debido a la cantidad de residuos que genera es necesario buscar alternativas de aprovechamiento.

**Tabla 1. Producción anual de algunos frutos producidos en México y los residuos que generan**

Fruta	Producción anual 2013 (ton)*	Residuos (% peso)	Total, de residuos (ton)
Mango	1,603,810	10-13.7%	190,051
Plátano	2,127, 772	ND	ND



Jitomate	2,694,358	33% semilla 27% piel	889,138 727,476
Manzana	2, 724,398	<15%	408,659
Naranja	4, 940,968	40-50%	2,223,435

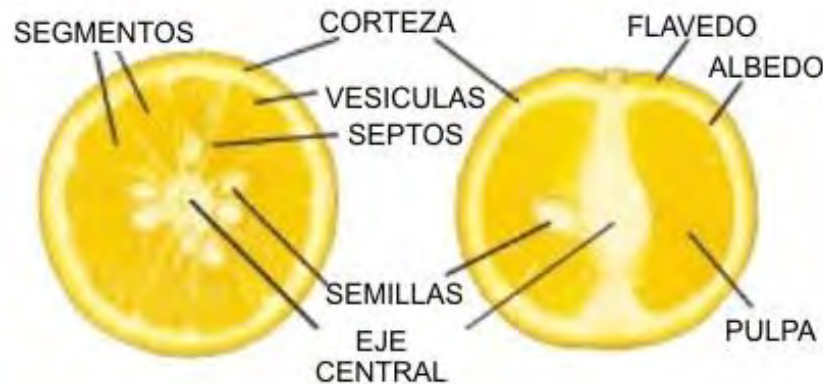
Fuente: INEGI 2014

ND No determinado

### 1.2.1. Residuos de Naranja (RN) en México

La producción de naranja en México en 2015 fue de 4.45 millones de toneladas (**SAGARPA, 2015**), nuestro país se encuentra en el quinto lugar como productor de naranja en el mundo, con un valor de la producción de naranja que se estima en más de seis mil millones de pesos y un consumo anual per cápita de 37.1 kilogramos lo que representa el 22.5 por ciento del volumen de frutas que son producidas en el país (**SAGARPA 2017**). De hecho, las naranjas dulces representan la fruta cítrica más importante cultivada en regiones tropicales y subtropicales de todo el mundo (**Boukroufa, et al., 2015**).

La naranja está compuesta principalmente por la piel (flavedo y albedo), pulpa y semillas (ver figura 2). Se compone de aceites (oleico, linoleico, linolénico, palmítico, esteárico, y fitoesteroles), azúcares (glucosa, fructosa, sacarosa), ácidos (especialmente ácido cítrico y málico, tartárico, pero también benzoico, oxálico y ácido succínico), carbohidratos insolubles (celulosa, pectina), enzimas (pectinaesterasa, fosfatasa, peroxidasa), flavonoides (Hesperidina, naniturina), aceites esenciales (D-limoneno), pectinas y pigmentos (carotenoides, xantofilas) (**Boukroufa, et al., 2015**).



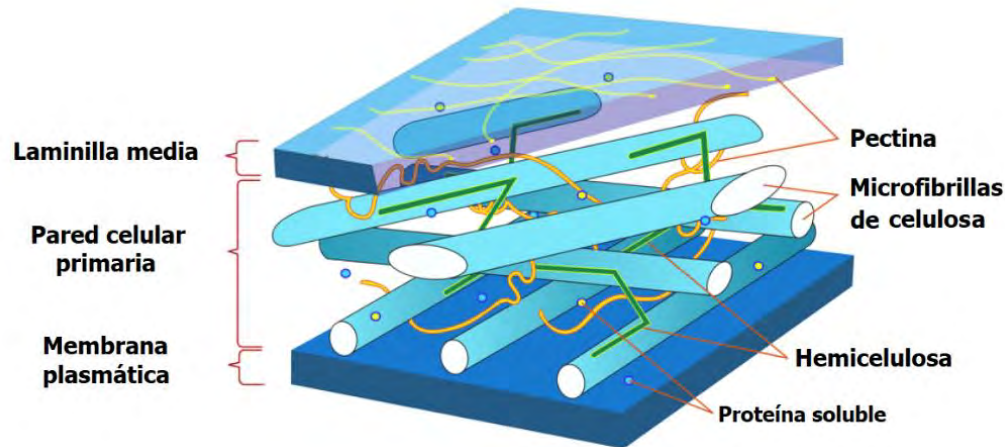
*Figura 2. Estructura física de la naranja.*

*Fuente 2020:* <https://www.tecnicoagricola.es/los-frutos-citricos-y-su-fisiologia/>

Estudios recientes se han enfocado en los residuos de naranja, y en encontrar formas de obtener productos biológicos de valor agregado como la producción de pectina y biocombustibles utilizando estos residuos como fuente renovable ya que son ricos en pectina y bajos en lignina celulósica (Casas-Orozco, *et al.*; 2015; Satari, *et al.*; 2015; Siles. J.A, *et al.*, 2016; Noreen, *et al.*; 2017).

La producción anual mundial de naranja en 2013 fue estimada en 71, 445, 352 toneladas, de las cuales el 70% fue usada para la producción de jugos o mermelada (Siles. J.A, *et al.*, 2016). Se estima que los residuos generados de cáscara de naranja son aproximadamente de 2.12 millones de ton, los cuales equivalen al 47-50% del fruto, y se compone por 25% es cáscara, 0.0125% semilla y 22.5% bagazo (Badillo-Heredia, 2009; Boukroufa, *et al.*, 2015; Siles. J.A, *et al.*, 2016). Estos residuos tienen un pH bajo (3-4), alto contenido de agua (80-90%) y alta concentración de materia orgánica (alrededor del 95% de sólidos totales), además contiene 16.9% de azúcares solubles, 9.21% de celulosa, 10.5% de hemicelulosa y 42.5% de pectina en base seca. Los azúcares solubles son glucosa, fructosa y sacarosa. La figura 3 muestra la estructura tridimensional de los polisacáridos insolubles que componen la pared celular vegetal que principalmente está compuesta de pectina, celulosa y hemicelulosa. La pectina y hemicelulosa son ricos en ácido galacturónico,

arabinosa, y galactosa, también contiene en pequeñas cantidades de xilosa, ramnosa y glucosa (Rezzadori. K, *et al.*, 2012; Siles. J.A, *et al.*, 2016).



**Figura 3. Relación entre componentes principales en la pared celular**

*Fuente: Sundarraaj, et al., 2017*

La cáscara de naranja tratada como residuo, puede crear problemas ambientales, principalmente contaminación de agua, ya que la presencia de biomateriales como el aceite esencial, pectina y azúcar en la cáscara de naranja, estimulan las bacterias aeróbicas para descomponer en materias orgánicas en productos como el dióxido de carbono, nitratos, sulfatos y fosfatos en agua (Yeoh, *et al.*; 2008). Sin embargo, estos residuos sólidos tienen un potencial importante como materia prima para otros procesos, por ejemplo, los residuos orgánicos de las frutas cítricas se pueden utilizar para la producción de ingredientes para alimento de animales, fibra, material absorbente, aceites esenciales, biocombustibles (etanol y biogás), pectinas, composta, enzimas, compuestos fenólicos entre otros (Rezzadori. K, *et al.*, 2012; Hernández-Cázares, *et al.*, 2016).

Por lo tanto, la generación de residuos de naranja representa además de un problema ambiental una pérdida económica y en general una pérdida de eficiencia de los sistemas productivos. En ese sentido el enfoque o filosofía de la producción más limpia ayuda a reevaluar las formas de producción bajo un enfoque de minimización de impactos y maximización de productividad.



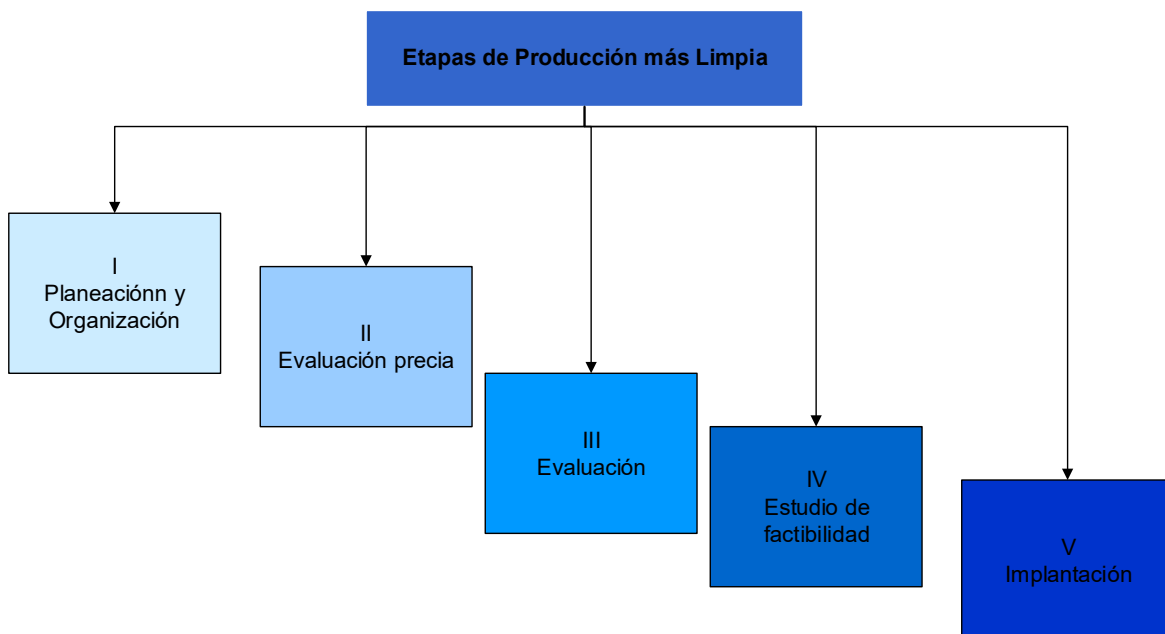
### 1.2.2. Producción más limpia (P+L)

Desde los años ochenta y principios de los noventa varios enfoques para reducir el impacto ambiental industrial han sido desarrollados, ya que, la industria es una fuente de generación de residuos de diversos tipos, los cuales por su volumen y características deben ser tratados de manera particular y a gran escala, lo que representa costos para las empresas. Las agencias ambientales de Estados Unidos y Europa reconocieron que la gestión tradicional de residuos industriales debía mejorarse para abatir los niveles de contaminación. Lo anterior propició que las empresas con instalaciones industriales aplicaran políticas preventivas de mayor impacto, como los tratamientos de efluentes y residuos. (**Dieleman; 2007; González-Díaz, et al.; 2014; Producción más limpia, concepto y antecedentes**). Además, la industria todavía hace uso pobre de las energías renovables y es responsable de la generación de contaminantes y desechos de difícil eliminación que afectan negativamente al medio ambiente, la comunidad, y a menudo, la salud de los trabajadores (**Marques-Matos, et al.; 2018**).

La Cumbre Mundial sobre Desarrollo sustentable de Johannesburgo (2002) estableció como uno de los objetivos de su plan de acción, la necesidad de modificar las prácticas no sustentables y de consumo intensivo. Propiciando el aumento de las inversiones en programas de producción más limpia y eco-eficiencia a través de la participación de centros de producción más limpia. El programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), define a la producción más limpia (P+L) como la aplicación de una estrategia ambiental preventiva integrada a procesos, productos y servicios, orientada a incrementar las eficiencias totales y reducir riesgos para el ser humano y el medio ambiente, además pueden traer beneficios económicos y técnicos que no solamente contribuyen al desarrollo sustentable; sino que también a la disminución del costo de producción y el incremento de la capacidad dinámica y flexible de producción. P+L se enfoca a la conservación de materias primas, agua y energía aplicando la gestión integral de residuos, principalmente de materiales tóxicos y peligrosos, así como en la reducción de la cantidad y

toxicidad de las emisiones y residuos en la fuente de proceso. (Restrepo-Gallego, 2006; Peng & Liu, 2016).

Entre los objetivos principales de la producción más limpia se encuentran reducir el uso de agua, energía eléctrica y térmica, desechos tóxicos y la pérdida de materia prima y/o producto por lo que no es solamente una iniciativa para la gestión ambiental, sino que constituye un conjunto de programas y estrategias orientados a la modificación y/o optimización de los procesos productivos de las empresas para preservar la salud y la seguridad humana lo cual también representa un beneficio para la organización en términos económicos. La Producción más Limpia consta de una metodología en cinco etapas (figura 4). También se ha extendido a casi cada sector industrial, y muchos investigadores se han dedicado al desarrollo de tecnologías limpias, siendo un área de rápido crecimiento con numerosos desarrollos importantes vistos a lo largo de los años, que han llevado a mejoras sustanciales, tanto en términos tecnológicos, de proceso y organización (Yi., *et al.*; 2001; Fajardo-Fonseca., 2017; Marques-Matos., *et al.*; 2018).



**Figura 4. Etapas de Producción más Limpia**

Fuente: (Guía de producción más limpia IPN).



### 1.2.3. Química verde

La química verde es el concepto de desarrollo químico de productos y procesos que minimizan el uso y la generación de sustancias peligrosas, reducir los residuos y reducir la demanda de recursos decrecientes. El aspecto más importante de la Química Verde es el concepto de diseño e incluye novedad, planificación y concepción sistemática (**Paul Anastas, P et al., 2010; DeVierno., et al., 2020**).

#### 1.2.3.1. Principios de la química verde

Los Doce Principios de Química Verde son "reglas de diseño" para ayudar a los químicos a alcanzar el objetivo intencional de la sostenibilidad. La Química Verde se caracteriza por una planificación cuidadosa de la síntesis química y el diseño molecular para reducir las consecuencias adversas, la aplicación de estas estrategias en la implementación de procesos innovadores, contribuirán a la sostenibilidad del Planeta en la sociedad, la economía y el ambiente. Mediante un diseño adecuado, se pueden lograr sinergias, no solo compensaciones (**Anastas, P et al., 2010; DeVierno., et al., 2020**). Los 12 principios son solo conceptuales y no proporcionan un marco cuantitativo, si bien se han propuesto varios enfoques para cuantificar procesos y productos más ecológicos, no hay un conjunto unificador de métricas (**DeVierno., et al., 2020**). En la figura 5 se muestra un esquema de los 12 principios de la química verde.



**Figura 5. Doce principios de la química verde utilizados para cumplir sus objetivos**

*Fuente: Elaboración propia*

Pájaro-Castro, *et al.*; 2011, describe el objetivo de cada uno de los principios de la siguiente manera:

1. Prevenir la creación de residuos. Resulta más útil evitar o reducir la producción de desechos que tratarlos o limpiarlos tras su formación.
2. Maximizar la economía atómica. Los métodos sintéticos deben maximizar la incorporación de cada material utilizado en el proceso.
3. Realizar síntesis química menos peligrosa. Consiste en elaborar procesos que generen la mínima toxicidad e impacto ambiental.



4. Diseñar productos y compuestos menos peligrosos. Los productos químicos se deben diseñar con una toxicidad mínima.
5. Utilizar disolventes y condiciones seguras de reacción. Las sustancias auxiliares de los procesos químicos (disolventes, tampones, aditivos de separación, entre otros), han de ser inocuas y reducirlas al mínimo.
6. Diseñar para la eficiencia energética. Debe minimizarse los requerimientos energéticos para los procesos químicos, los cuales serán evaluados por su impacto medioambiental y económico, y reducirlos al máximo, intentando llevar a cabo los métodos de síntesis a temperatura y presión ambiente.
7. Utilizar materias primas renovables. Los materiales de partida utilizados deben proceder de fuentes renovables, en la medida en que sea económica y técnicamente factible.
8. Evitar derivados químicos. La síntesis debe diseñarse con el uso mínimo de grupos protectores para evitar pasos extras y reducir los desechos.
9. Utilizar catalizadores. Debe emplearse catalizadores lo más selectivos y reutilizables posibles.
10. Diseñar productos fácilmente degradables al final de su vida útil. Los productos químicos han de ser diseñados de tal manera que al culminar su función no persistan en el ambiente y puedan degradarse a derivados inertes o biodegradables.
11. Monitorear los procesos químicos en tiempo real para evitar la contaminación. Debe crearse sistemas de control y monitorización continuos para prevenir la producción de sustancias peligrosas durante los procesos.
12. Prevenir accidentes. Diseñar los procesos químicos, utilizando métodos y sustancias que reduzcan los accidentes (emisiones, explosiones, incendios, entre otros), y minimizar los daños cuando se produzca un accidente.



### 1.2.3.2. Métricas de química verde

El objetivo de crear métricas verdes es para tener parámetros que puedan cuantificarse y tener un punto de comparación entre los procesos y así evaluar diversas alternativas, ya que los 12 principios son solo conceptuales y no proporcionan un marco cuantitativo.

#### 1.2.3.2.1. Intensidad másica (IM) y energética (IE)

La intensidad másica (IM) se define como los gramos de reactivos utilizados en el proceso por cada gramo de producto obtenido (Ecuación 1). La intensidad másica tiene en cuenta el rendimiento, la estequiometría, el disolvente y el reactivo utilizado en la mezcla de reacción, y lo expresa sobre una base peso / peso en lugar de un porcentaje. En una situación ideal, IM se acercaría a 1. La intensidad energética (IE) se define como la energía que consume el proceso por cada kilogramo de producto obtenido (Ecuación 2) (Espino, 2020, Tiscareño-Ferrer., 2019, Sheldon, 2017).

$$IM = \frac{\text{kg de reactivos utilizados en el proceso}}{\text{kg de producto obtenido}} \quad (1)$$

$$IE = \frac{\text{Energía que consume el proceso kWh}}{\text{kg de producto obtenido}} \quad (2)$$

#### 1.2.3.2.2. Factor hídrico

El factor hídrico se cuantifica cuantos kilogramos de agua se utilizan en el proceso, por cada kilogramo de producto (Ecuación 3).

$$FH = \frac{\text{kg H}_2\text{O}}{\text{kg de producto}} \quad (3)$$



#### 1.2.4. Valorización de residuos

En la actualidad no es posible seguir generando residuos de manera indiscriminada por la contaminación y los efectos que genera, en el caso de los residuos agroindustriales, por ejemplo, se consideran que no son productos útiles y son desechados; sin embargo, se pueden obtener diversos productos a partir de ellos incorporándolos de nuevo al sistema de generación, es por eso que la valorización de residuos es un enfoque atractivo que podría ofrecer una gama de alternativas útiles para la eliminación o disminución de esos residuos. De acuerdo a sus características pueden dar lugar a numerosas posibilidades para la producción de productos valiosos y más aún si se consideran los principios de Producción más Limpia. En el caso de los RN las alternativas posibles es la obtención de pectina y bioetanol mediante procesos de hidrólisis.

##### 1.2.4.1. Pectina

La pectina es el principal componente de la cáscara y pulpa de diversas frutas principalmente naranja, limón, uva y manzana, pertenece a la familia de los oligosacáridos y polisacáridos de alto peso molecular. Forma coloides debido a su capacidad de absorber una gran cantidad de agua y su composición varía según su origen y las condiciones empleadas en su separación (Arroyo-Morales, 2008; Arroyo, 2010; Noreen, *et al.*; 2017). Se encuentra en la pared celular de todas las plantas, después de la celulosa, es el componente más abundante, siendo la más estudiada debido a sus propiedades y estructura. Es una mezcla compleja de heteropolisacáridos y en la célula actúa como “pegamento” para mantener unidos a los componentes de la pared celular (Figura 2) (Hosseini, *et al.*; 2016; Mierczyńska, *et al.*; 2017; Noreen, *et al.*; 2017; Petkowicz *et al.*; 2017; Satari, *et al.*; 2017). Normalmente se produce durante la etapa inicial de crecimiento en las primeras células de la pared celular constituyendo aproximadamente un tercio de las sustancias secas (celulosa y hemicelulosa) que la componen, los frutos de mayor fuente comercial son la manzana y los cítricos (10-15 % peso y 20-30% peso respectivamente) (Casas-Orozco, *et al.*; 2015; Noreen, *et al.*; 2017). En la tabla 2, se muestra el contenido de pectina de diversos frutos, y se observa que,



de los residuos de cítricos es posible obtener hasta un 33% de pectina en la cáscara de limón y 24% en la de naranja.

**Tabla 2. Contenido de pectina en diversos materiales**

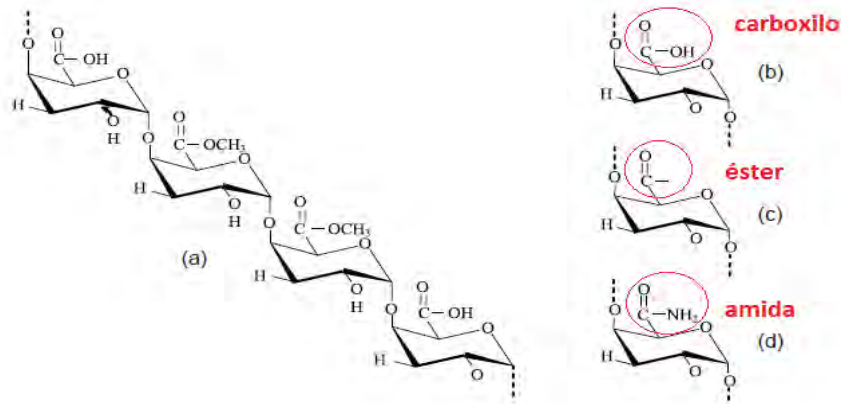
Material		Contenido de pectina (% peso)
<b>Pulpa de manzana</b>		4.60-20.92
<b>Cáscara de cítricos</b>		
	naranja	10.90-24.80
	pomelo	21.60-28.00
	limón	20.90-30.60
	lima	9.00-33.60
<b>Zanahorias</b>		8.70-9.10
<b>Semillas de higo</b>		5.25-6.07
<b>Cabeza de girasoles</b>		7.40-11.60
<b>Cáscara de otros frutos</b>		
	papaya	11.11-49.83
	ciruela	3.80-21.30
	tomate	14.90-83.50
	sandía	13.01-25.79

*Fuente: Chan, Y.S et al., 2017*

#### 1.2.4.1.1. Estructura Química de la pectina

Químicamente, la pectina es un polisacárido aniónico, compuesto por cadenas de 300-1000 de unidades de ácido D-galacturónico unido mediante enlaces  $\alpha$ -(1-4) y una variedad de azúcares neutrales como arabinosa, galactosa, ramnosa y menor cantidad de otros azúcares; la estructura básica de la pectina se muestra en la figura 6, además muestra sus grupos funcionales característicos 6a) amida, 6b) carboxílico 6c) éster.

Parte de los grupos carboxílicos de los residuos del ácido galacturónico están esterificados con grupos metoxilo y menos frecuente pueden estar substituidos por grupos acetil, (Boukroufa, *et al.*;2015; Chan, *et al.*; 2017; Noreen, *et al.*; 2017; Petkowicz, *et al.*; 2017; Yeoh, *et al.*; 2008).



**Figura 6. a) Estructura básica de la pectina, grupos funcionales b) carboxilo c) éster d) amida.**

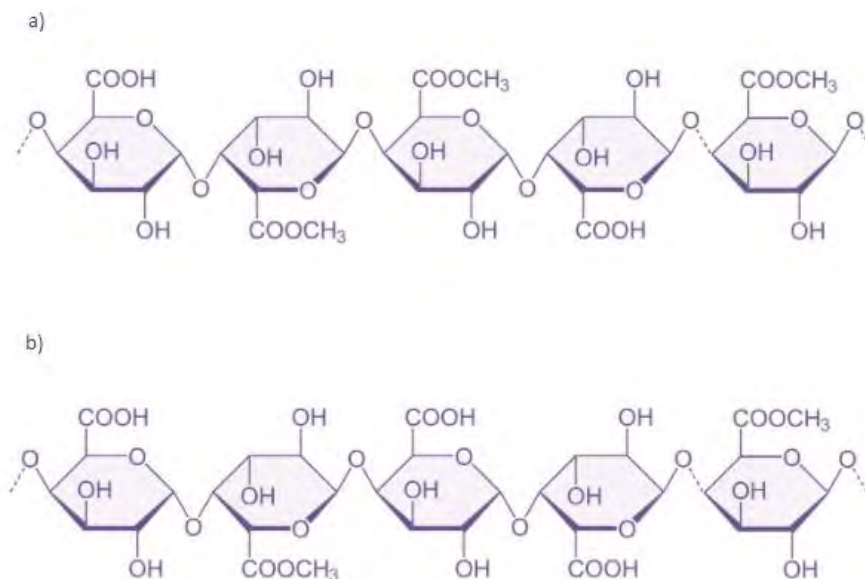
Fuente: (Chasqubiol, 2010)

Las clases de pectina incluyen:

- Homogalacturónicas (HG): es el tipo de pectina en la mayor proporción en la pared celular de las plantas conteniendo el 65% de la pectina. Contiene aproximadamente 100-200 unidades de GalA. Esta parcialmente esterificada en el C-6 Y O-acetilada en el O-2 o O-3.
- Ramnogalacturona I (RG-I): esta contiene alrededor del 20-30% de pectina y tiene una estructura más compleja que la anterior. Tiene arriba de 100 unidades repetidas de  $\alpha$ -(1,2)- L-Rha- (1,2)- $\alpha$ -D-GalA.
- Ramnogalacturona II (RG-II): contiene el 10% de pectina y estructuralmente es el componente más complejo. Si bien, es el de menor cantidad, pero realiza una función

muy importante en la arquitectura de la pared celular (Chan, *et al.*;2017; Noreen, *et al.*; 2017).

En las frutas, la mayoría de los grupos ácidos del ácido galacturónico se encuentran presentes en forma esterificada con el radical metilo, este radical puede perderse con relativa facilidad. Este metanol puede perderse con relativa facilidad por hidrólisis ácida o enzimática, dejando el grupo ácido libre (Arroyo, 2008). En función del porcentaje de restos del ácido galacturónico esterificado (grado de esterificación (DM)), las pectinas se clasifican en dos grupos: pectinas de bajo metoxilo (LM, DM < 50%) y pectinas de alto metoxilo (HM, DM > 50%), las cuales presentan propiedades y usos diferentes. El grado de metoxilación está en función de la fuente y el método de extracción utilizado (Arroyo, 2008; Chan, *et al.*; 2017; Mierczynska, *et al.*; 2017; Wang, *et al.*; 2016). La diferencia se esquematiza en la figura 7, donde se presentan más grupos metoxilos en la figura 7a indicando un mayor grado de metoxilación.



**Figura 7. Estructura química de la pectina a) Alto metoxilo HM b) Bajo metoxilo LM**

Fuente 2019: <https://www.silvateam.com/es/productos-y-servicios/aditivos-alimentarios/pectina/qu-es-la-pectina.html>



#### 1.2.4.1.2. Aplicaciones de la pectina

Las aplicaciones para la pectina son diversas: en la industria alimentaria es utilizada como espesante, gelificante, emulsificante, en la formación de películas comestibles, espumas y la industria cosmética en la preparación de lociones, cremas entre otros; mientras que en la industria farmacéutica para la producción de antidiarreicos entre otros (Noreen, A., *et al.*, 2017; Petkowiz, *et al.*, 2017).

La pectina HM básicamente usada para la elaboración de conservas y para la gelificación, requiere alto contenido de azúcar, es muy sensible a la acidez, pues es capaz de formar geles a valores bajos de pH y alta concentración de sólidos solubles. La pectina LM muestra menor sensibilidad a la acidez y requiere de iones  $\text{Ca}^{+2}$  para formar geles y es ampliamente usada en la industria para formar jaleas o mermeladas bajas en azúcar, porque esta no requiere alto contenido de azúcar (Abid, *et al.*, 2017; Noreen, A., *et al.*, 2017; Petkowiz, *et al.*, 2017).

#### 1.2.4.1.3 Extracción de pectina.

Las pectinas extraídas con ácidos minerales diluidos y calientes, principalmente ácido nítrico, generalmente son de alto metoxilo. Las de bajo metoxilo pueden obtenerse con ácidos o bases fuertes (Koubala, *et al.*; 2014). Sin embargo, puede ser extraída con agua, buffers, ácidos y bases (Chan, *et al.*; 2017). Los ingenieros para mejorar la eficiencia de extracción y rendimiento de pectina han investigado otras técnicas y sus condiciones óptimas como, ultrasonido, microondas, campo de pulso eléctrico (PEF) y campos eléctricos moderados tomando en cuenta que un mayor daño en la célula, provoca incremento en la extracción (Yang, *et al.*; 2016). La extracción presenta múltiples procesos físico químicos y se ve afectada por varias condiciones, como la temperatura, pH, tiempo, solvente, proporción material/solvente y número de extracciones, es por esto que numerosas investigaciones han revisado las condiciones de extracción de la pectina para diversas fuentes y bajo diversos métodos (Grassino, *et al.*; 2016). Comercialmente las pectinas son extraídas



---

con ácidos minerales, principalmente  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , bajo diferentes periodos de tiempo y un pH 1.5-3.0, pero estos procesos pueden degradar la pectina (**Wang, et al.; 2016**).

En la tabla 3, se exponen investigaciones más relevantes sobre extracción de la pectina mediante hidrólisis química, para obtener mayor eficiencia utilizando diversas fuentes de residuos orgánicos, principalmente residuos de naranja. Lo que se observa es que el pH, tipo de ácido, temperatura, potencia (para el método por microondas) y proporción de muestra-solvente (generalmente agua), son factores importantes para el proceso de hidrólisis.

Las condiciones de pH para la hidrólisis se encuentran en un rango de 1.5-6, el tipo de ácido puede variar bastante, pero los más utilizados en las investigaciones recientes son ácido clorhídrico, ácido cítrico y ácido nítrico, mientras que el rango de temperaturas utilizado se encuentra entre 70-95°C; por otra parte, las investigaciones indican que al disminuir el pH el rendimiento aumenta.



**Tabla 3. Investigaciones previas para la extracción de pectina a partir de residuos orgánicos**

Autor	Material	Condiciones de hidrólisis				Resultados	
		Tipo de extracción	pH	Ácido	Otro		
Fishman et al., y Kratchanova et al., citados por Liu, Y. (2006)	Albedo de cascara de naranja	Microondas	2.0	HCl	95-100°C	Secuencias de tiempo de 3 min, 188.7 kPa, Relación muestra-solvente 1-25	rendimiento (% peso*): 16.9%
	Albedo	Microondas	2.0	HCl	147°C	Secuencias de tiempo de 3 min, Relación muestra-solvente 1-5 y 1-25. 3.	rendimiento: 15.3%
	Cáscara de naranja	Convencional	1.5	HCl	80-82°C	Agitación continua durante 1hr. Sólidos :14-18% con base a la cascara seca	rendimiento:14-18%
Liu, Y. (2006)	Albedo de naranja y cáscara de naranja (seco)	Soxhlet	2.0	HCl	Ebullición	6 h	rendimiento: 1.7% de albedo seco y 3.6% cáscara seca



	Pulpa de níspero	Convencional	2.5	HCl	90°C	75 min	23.85%
S. Yeoh, <i>et al.</i> , 2008.	Cáscara de naranja	Soxhlet	--	H <sub>2</sub> O	100°C	1, 3 y 6 h, relación muestra-agua 1:16	El rendimiento aumenta al aumentar el tiempo de extracción, sin embargo, al alargar demasiado el tiempo disminuye.
Kaya, M, <i>et al.</i> , 2014	Cascara de naranja (seca)	Convencional	1-6	HNO <sub>3</sub> y H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	70-85°C	0.5-7 h	167mg extracto/g de cascara seca
Boukroufa, M., <i>et al.</i> , 2015.	Cáscara de naranja	Baño de agua	2.0	HNO <sub>3</sub>	Ebullición	2 h	18.32% de rendimiento
Saeid, S., <i>et al.</i> , 2016.	Cáscara de naranja	Microondas:	1.5, 2.25, 3	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	---	1, 2 y 3min. 300,500 y 700 W.	Mayor rendimiento (2min, 700W,pH 1.5) 26.4%. Mayor grado de esterificación (2min, 700W, pH 3) 32.9%



Na Yang, et al., 2016	Cáscara de naranja	Convencional	2, 3, 6.8	$C_6H_8O_7$	20-90°C	30 min, relación muestra agua 2:1	A menor pH- mayor rendimiento e incrementa rápidamente arriba de 50°C
Wang, M, et al., 2016	Cáscara de mango	Convencional	2.5	$C_6H_8O_7$	20 y 80°C	2 h	Rendimiento: A 20°C, 1.55%, y 80°C, 16.70%
Satari, et al., 2017	Cáscara de naranja		1.8, 3.0, 4.3	$HNO_3$	70 y 80°C	2 y 3h	
Polanco-Lugo 2019	Mandarina y Pomelo	Ultrasonido asistido	2.5	$C_6H_8O_7$	---	UAE- 130W, 20kHz, 90 % amplitud pulsos de 5min/ 2 min encendido/apagado. 1:30 v/v	Pomelo 26±0.49% GM 82.3-71.81% Mandarina 13.46±1.79% 84.25-72.15%
		Convencional	2.5	$C_6H_8O_7$	80°C	90min	Pomelo 24%



---

Hosseini, 2019	Cáscara de naranja	Ultrasonido asistido	1.5, 2.25, 3.0	$C_6H_8O_7$	No mayor 30°C	1, 20, 30min	4.4-26.6%
----------------	--------------------	----------------------	----------------------	-------------	------------------	--------------	-----------

*\*Respecto del peso inicial del residuo, base seca.*



---

#### 1.2.4.2. Bioetanol.

Actualmente, a nivel internacional existe una preocupación generalizada debido a la alta dependencia de los combustibles fósiles, y su efecto en el fenómeno del cambio climático debido a las emisiones de gases de efecto invernadero que se generan por su combustión. Una medida para mitigar estos problemas, es el desarrollo de fuentes energéticas alternativas y eco-amigables (**Mohopatra, et al., 2017**).

En México el sector del transporte fue el mayor consumidor de energía durante el 2009, con un consumo del 49%. El consumo de gasolina fue del 32.8% y 16% para el diésel, mientras que el consumo de biomasa solo fue del 7.6%. Es por esto que es necesario buscar alternativas de energía y así disminuir la dependencia de combustibles fósiles. Actualmente existe un gran interés por desarrollar a la bioenergía como fuente renovable y por ello se están realizando diversos proyectos alrededor del mundo, evaluando la viabilidad técnica y económica para producir bioenergéticos a partir de la materia constitutiva de los seres vivos, sus excretas y los restos no vivos (biomasa). Los biocombustibles poseen en principio ventajas sobre los combustibles fósiles por su origen renovable y la reducción de la huella de carbono y de diversos impactos ambientales al analizar su ciclo de vida. Además, se ha evaluado su viabilidad a escala industrial o masiva sin impactar el suministro de alimentos, siendo la biomasa residual de particular interés en el último caso (**Castro-Martínez, et al.; 2012**).

##### 1.2.4.2.1. Aplicación del bioetanol

El bioetanol, también conocido como etanol y alcohol etílico, ha sido ampliamente utilizado como combustible o potenciador de gasolina, lo cual mejora la oxidación de los hidrocarburos de la gasolina con la consecuente reducción de emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera. Por lo anterior, ha sido reconocido como una fuente de energía renovable adecuada para reemplazar parcialmente los combustibles fósiles, principalmente en el sector del transporte como un biocombustible o combustible de origen renovable (**Castro-Martínez, et al.; 2012; Shadbahr, et al., 2017; Guerrero, et al., 2018**).



---

#### 1.2.4.2.2. Obtención de bioetanol

El bioetanol puede producirse a partir de biomasa rica en carbohidratos, que pueden ser azúcares simples, azúcares complejos como el almidón, o biomasa lignocelulósica los cuales son ricos de hexosas y pentosas en forma polimérica (celulosa, hemicelulosa y pectinas). Constituye el biocombustible con mayor volumen de producción y demanda a nivel mundial, siendo Estados Unidos el mayor productor con alrededor del 50% de la producción seguido por Brasil con aproximadamente el 30% del etanol producido en 2015, cuyo volumen ascendió a 25,000 millones de galones (Zabed, *et al.*, 2017). Sin embargo, en esos países se produce bioetanol a partir de materias primas utilizadas en alimentación, como la caña de azúcar y granos de maíz (Castro-Martínez, *et al.*; 2012). En diversos países, entre ellos México, la obtención de bioetanol a partir de cultivos alimenticios como la caña de azúcar, maíz, granos de cereal no es permitida por la legislación debido al efecto negativo que puede tener sobre el precio de los alimentos o sus insumos, además de la competencia por el uso de la tierra y los efectos nocivos hacia los ecosistemas por el cambio de uso de suelo.

De lo anterior, se deriva que actualmente los proyectos que se impulsan a nivel internacional para la obtención de bioetanol se encuentran centrados en el aprovechamiento de biomasa vegetal no alimentaria en los que destaca la materia lignocelulósica, la cual es muy abundante y además puede encontrarse en residuos forestales, de la agroindustria y en la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos (Castro-Martínez, *et al.*; 2012). Al bioetanol que se obtiene de estas materias se le denomina etanol celulósico.

El proceso general para la obtención del bioetanol a partir de biomasa lignocelulósica consiste en:

1.- Un pretratamiento (hidrólisis) la cual puede llevarse a cabo de tres maneras diferentes: física que consta de una molienda básicamente química la cual se puede llevar en condiciones

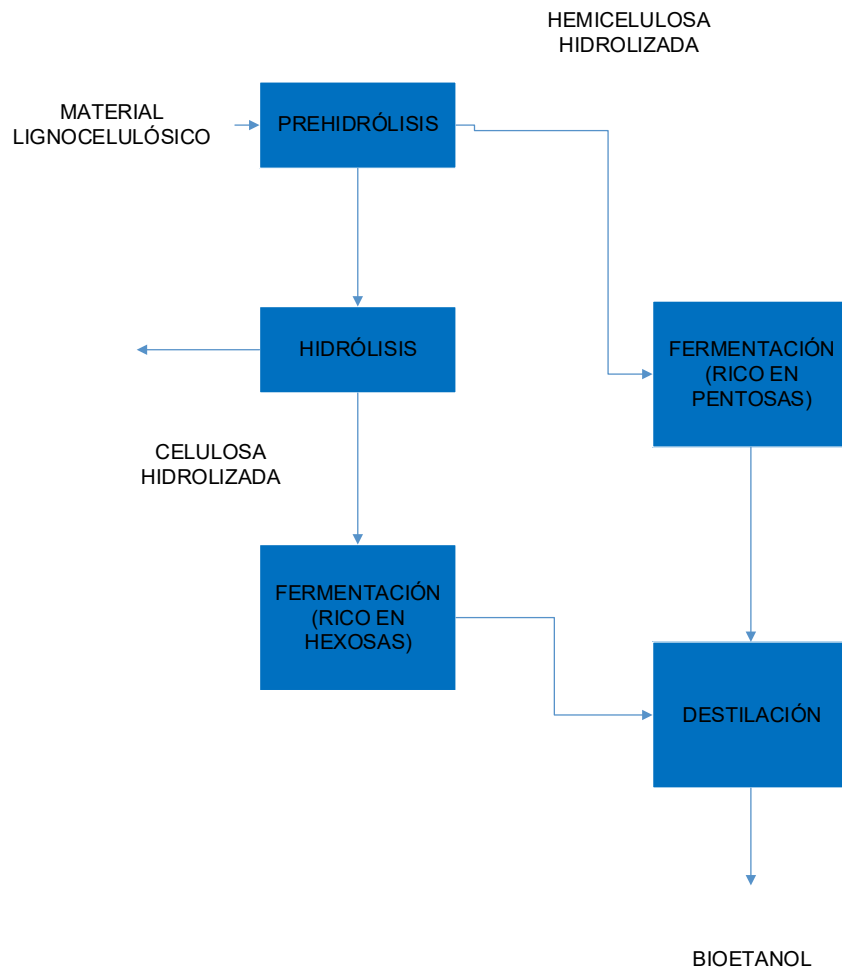


---

ácidas o básicas, o biológicas mediante la acción de enzimas, y tiene como finalidad permitir la disponibilidad de los azúcares reductores de la fuente a tratar,

2.- Una fermentación bajo condiciones de pH, temperatura, tiempo y nutrientes necesarios para que el microorganismo utilizado pueda llevar a cabo la transformación de los azúcares reductores a bioetanol y

3.- Purificación, que consiste en la recuperación del biocombustible obtenido del proceso (Grácida, *et al.*, 2014; Guerrero, *et al.*, 2018). Los residuos de procesamiento de cítricos son un subproducto primario de la industria de procesamiento de zumos de cítricos y tienen un potencial significativo para ser utilizados como materia prima celulósica alternativa para una biorrefinería por lo que este material representa un excelente objetivo de oportunidad para transformaciones en biocombustibles y productos de valor agregado (Rivas-Cantu, *et al.*, 2018). El proceso de obtención de bioetanol a partir de materiales lignocelulósicos se muestra en la figura 8.



**Figura 8. Diagrama de bloques para la obtención de bioetanol a partir de materiales lignocelulósicos.**

*Fuente: Olsson, et al., 1996.*

En la tabla 4 se presentan condiciones utilizadas en la hidrólisis para la obtención de bioetanol a partir de residuos cítricos, y se observa que las principales condiciones para la hidrólisis son el tipo de ácido, temperatura, tiempo y contenido de sólidos.



**Tabla 4. Investigaciones previas para la obtención de bioetanol a partir de residuos cítricos.**

Referencia	Material	Condiciones de hidrólisis				Resultados
		pH	Ácido	Temperatura	Otros	
Indulekna, et al.; 2017	Cáscara de Lima	---	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,	---	Contenido de sólidos 17%, 60 min	Presenta mayor contenido de celulosa libre
De la Torre, et al.; 2017	Cáscara de naranja	5-5.2	---	50°C	Contenido de sólidos 6.7%, 60 min Enzimática	80% de glucosa libre
Cortez-Ortiz, et al.; 2013	Cáscara de naranja y banana	---	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Temperatura ambiente, 56 y 68°C	con y sin agitación	A mayor temperatura y con agitación, mayor contenido de azúcares reductores libres
Quintero-Mora, et al.; 2015	Residuos de papa, yuca y naranja	---	HCl (2, 3, 4%v)	45,60,75°C	Baño María 20, 30 y 40 min	Se obtuvo una mayor concentración de azúcares reductores totales 1.84g/L a una concentración de 2%v de HCl, 40min y 75° C



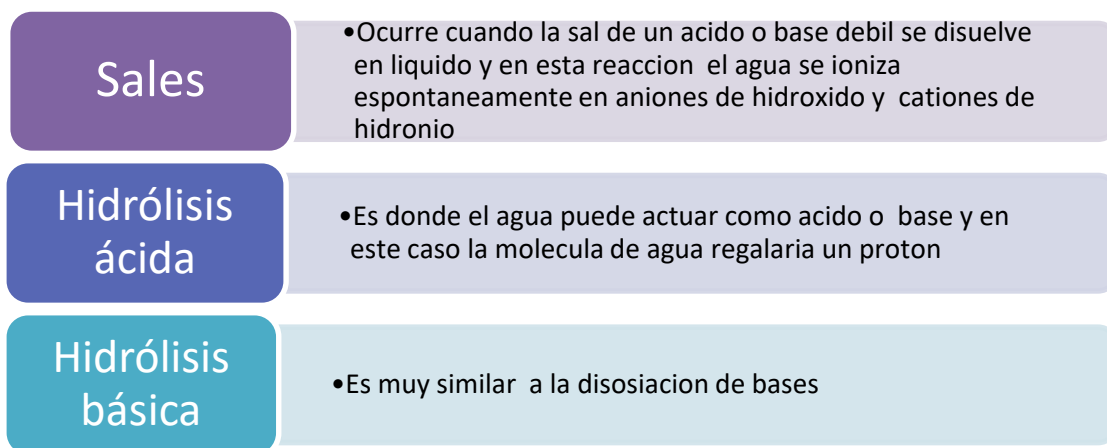
---

Tejeda, <i>et al.</i> , 2010	Cascaras de Naranja	---	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5%	125°C	7hrs	80g/L
Alvear, <i>et al.</i> ; 2009	Ácido Sulfúrico	---	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 3, 5 y 7%	---	, 15 min, con vapor 348 Kelvin 101psi	A mayor concentración de ácido mayor concentración de azúcares totales 25mg/mL



### 1.2.5. Hidrólisis

La hidrólisis es una reacción química de la interacción de los productos químicos con el agua, que conduce a la descomposición tanto de la sustancia como del agua. Son posibles reacciones de hidrólisis con sales, carbohidratos, proteínas, grasas, etc. La hidrólisis de sustancias orgánicas en las reacciones de catabolismo ocurre, por regla general, con la participación de enzimas. Las proteínas se dividen en amino ácidos, grasas en glicerol y ácidos grasos y polisacáridos en monosacáridos (Obodovskiy, I. 2019). Muchos tipos de estructuras químicas pueden someterse a hidrólisis bajo condiciones normales que se encuentran en sistemas de agua dulce y marina con rangos que son rápidos y suficientes para hacer de estas reacciones los procesos de pérdida dominante. En general hidrólisis se refiere a una reacción con agua en la cual viejos enlaces se rompen y se forman nuevos. En la figura 9 se muestran los tipos comunes de hidrólisis.



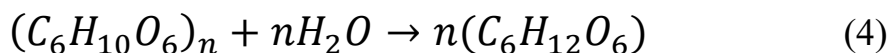
**Figura 9. Hidrólisis química más comunes**

*Fuente: Elaboración propia*



### 1.2.5.1. Hidrólisis de polisacáridos

El polisacárido en una biomasa lignocelulósica tiene que convertirse a monómeros de azúcares simples mediante una hidrólisis. Varios métodos para la hidrólisis de biomasa lignocelulósica han sido desarrollados. La hidrólisis ácida puede emplearse para un pretratamiento o un método de hidrólisis de polisacáridos. En química, la hidrólisis ácida es un proceso en el que se utiliza un ácido prótico para catalizar la ruptura de un enlace químico a través de una reacción de sustitución de nucleofílica, con la adición de los elementos de agua (H<sub>2</sub>O). Ácidos concentrados como H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HCl pueden emplearse para hidrólisis de material lignocelulósico y los factores que afectan la hidrólisis ácida son la concentración de ácido, la fracción sólida total, la temperatura y el tiempo de hidrólisis (**Indulekha, et al., 2017**). La reacción de la ecuación 4 es un ejemplo de hidrólisis de carbohidratos.



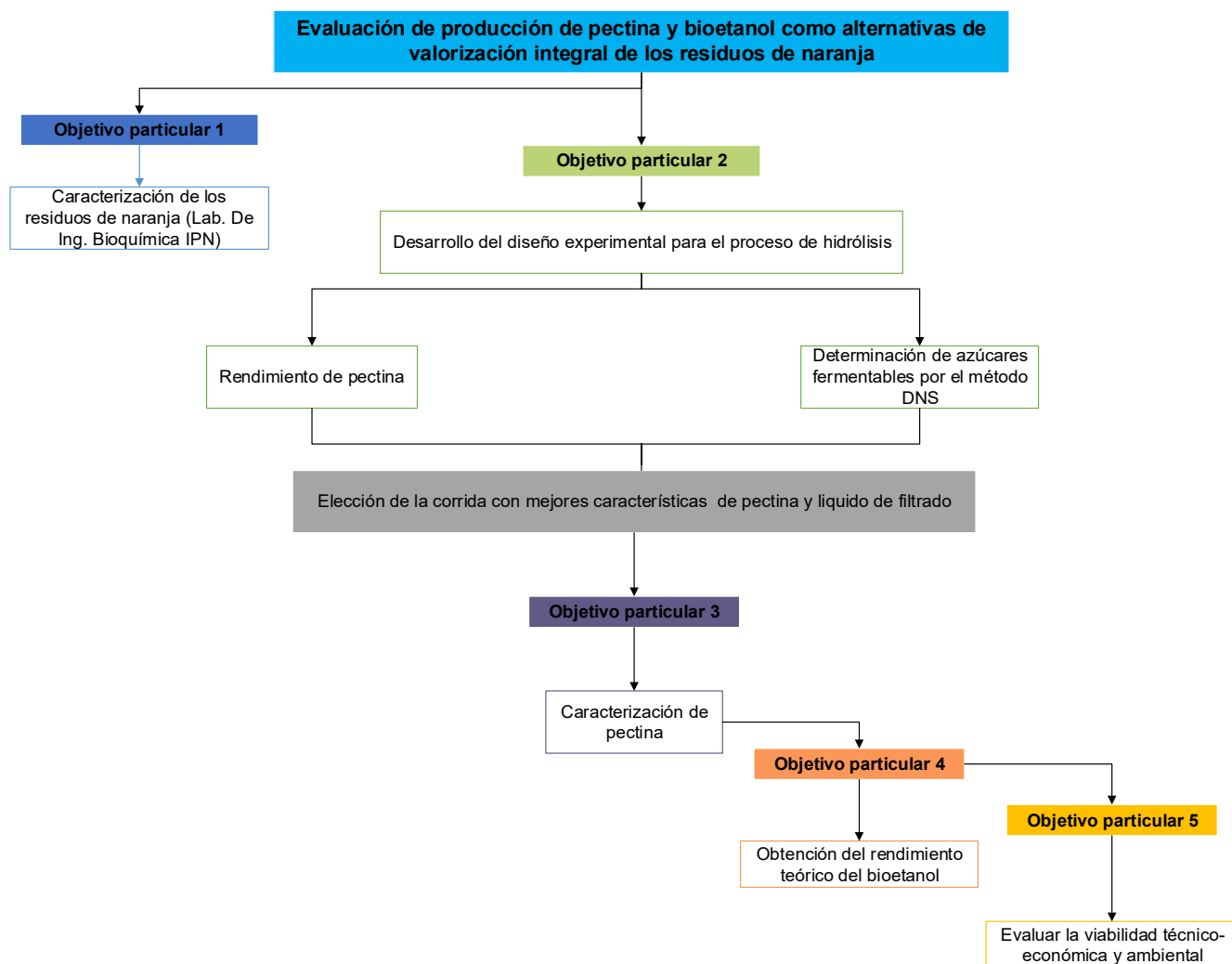
Debido a lo anterior, la oportunidad de esta investigación es lograr el uso integral de los residuos de naranja para obtener dos productos de alto valor agregado con una menor inversión de agua, energía y recursos, logrando un buen nivel de eficiencia; así como la viabilidad del proceso de extracción en un solo paso de hidrólisis ácida de este residuo.



# CAPÍTULO 2

## 2. Materiales y métodos

Con base en la revisión de la literatura se identificaron las áreas de oportunidad para el aprovechamiento de los residuos de naranja, y se planteó obtener dos productos valorizables de un solo proceso. Para cumplir con los objetivos se planearon una serie de métodos representados en la figura 10.

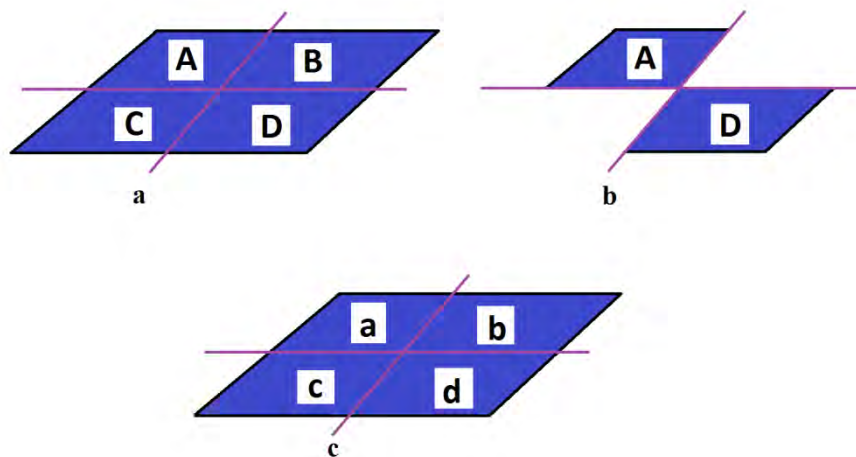


**Figura 10. Cuadro metodológico para la evaluación de producción de pectina y bioetanol como alternativas de valorización de los residuos de naranja.**

## 2.1. Materiales

### 2.1.1. Material orgánico

Los residuos de naranja frescos se obtuvieron en un local de jugos y venta de frutas, ubicado en la calle 8 con esquina en calle 19 de la colonia Pro-hogar, delegación Azcapotzalco, Ciudad de México. Las muestras para el análisis se seleccionaron mediante el método de cuarteo, los residuos sólidos se mezclaron, hasta homogeneizarlos, a continuación, se dividió en cuatro partes aproximadamente iguales A B C y D y se eliminaron las partes opuestas A y D ó B y C (figura 11), repitiendo esta operación 4 veces. Las últimas partes se molieron en lotes de 100g durante 1 min en un accesorio procesador modelo BLSTFC-W00-011 marca Oster® y colocó en el motor de una licuadora Oster® de 12 velocidades BLSTEG7805V y utilizó en la velocidad 6 (figura 12). Para la extracción de pectina y obtención de bioetanol se utilizó una concentración de sólido de 30%.



**Figura 11. Método de cuarteo utilizado para la selección de residuos de naranja a) Se homogenizan y dividen en 4 partes, b) Se eliminan las partes opuestas, c) Se homogenizan las partes restantes y se dividen de nuevo en 4 partes.**



*Figura 12. a) Accesorio procesador colocado en un motor de una licuadora Oster® utilizado para la molienda del residuo de naranja*

### 2.1.2. Materiales básicos

Para la realización del trabajo se utilizaron diversos materiales y equipo los cuales se muestran en la tabla 5.

**Tabla 5. Reactivos y equipo utilizados**

REACTIVOS		EQUIPOS
Etanol	$H_2C_5OH$	Accesorio procesador modelo BLSTFC-W00-011 marca Oster®
Ácido clorhídrico J.T.Baker	HCl	Motor de una licuadora Oster® de 12 velocidades BLSTEG7805V
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7$	Parrilla (Cole-Parmer)
Ácido 3, 5- Dinitrosalicílico (DNS)	$C_7H_4N_2O_7$	Espectrofotómetro
Hidróxido de sodio MACRON, Fine chemicals	NaOH	Espectrofotómetro de Transformada de Fourier (Perkin-Elmer)
Tartrato de sodio	$KNaC_4H_4O_6H_2O$	Analizador térmico (Perkin-Elmer)
Glucosa	$C_6H_{12}O_6$	
Pectina de manzana y cítrica Sigma Aldrich		



## 2.2. Métodos

### 2.2.1. Caracterización fisicoquímica de los RN.

La primera etapa consistió en la caracterización fisicoquímica de los RN, en la tabla 6 se muestran la pruebas realizadas y la metodología seguida, el pH se llevó a cabo mediante la norma NADF-020- AMBT-2011, en el laboratorio del CMP+L y para la medición de humedad, grasas, fibra cruda, proteína, cenizas, carbohidratos totales y aporte energético se enviaron para su análisis al Laboratorio de Ingeniería Bioquímica de la ENCB-IPN, mediante las técnicas basadas en las normas, NOM-116-SSA1-1994, NMX-F-615-NORMEX-2004, NOM-051-SFCI/SSA1-2010, NMX-F-608-NORMEX-2011, NMX-F-607-NORMEX-2002, NOM-086-SSA1-1994, NOM-051-SCFI/SSA1-2010 respectivamente.

**Tabla 6. Pruebas fisicoquímicas realizadas a los residuos de naranja**

PARÁMETRO	REFERENCIA
pH	NADF-020- AMBT-2011
Humedad	NOM-116-SSA1-1994
Grasas (lípidos)	NMX-F-615-NORMEX-2004
Fibra cruda	NOM-051-SFCI/SSA1-2010
Proteína	NMX-F-608-NORMEX-2011
Cenizas	NMX-F-607-NORMEX-2002
Carbohidratos totales	NOM-086-SSA1-1994
Aporte energético	NOM-051-SCFI/SSA1-2010

## 2.2.2. Obtención de pectina y bioetanol

Esta etapa consistió en obtener pectina a partir de los residuos de la naranja mediante extracción con solvente, para la etapa de hidrólisis, se realizó un diseño experimental con la finalidad de obtener las condiciones más favorables; evaluando el rendimiento de pectina y la concentración de azúcares reductores en la fracción líquida del proceso de obtención de pectina. La fracción líquida de la hidrólisis es el líquido residual obtenido en el segundo filtrado al recuperar la pectina previamente precipitada (ver figura 13).

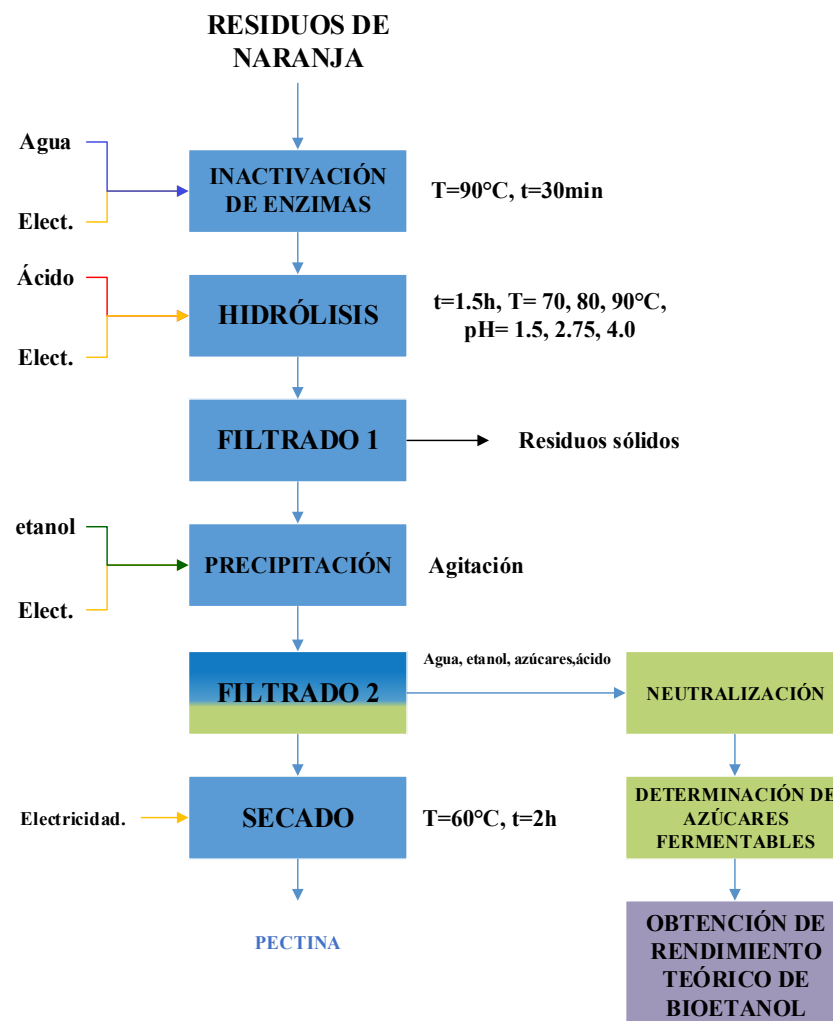


Figura 13. Diagrama de proceso para la obtención de pectina y bioetanol a partir de los residuos de naranja.



- 
- a) **Inactivación de enzimas.** La inactivación enzimática es utilizada para desactivar la pectinesterasa y evitar que degrade la pectina antes de su extracción, se realizó con agua desionizada y agitación durante 30min a 90°C.
  - b) **Hidrólisis.** La hidrólisis se realiza para separar la pectina de la matriz de polímeros que constituyen la matriz de la pared celular vegetal, además de fraccionar los polímeros presentes como celulosa y hemicelulosa, principalmente, para ser utilizados en la fermentación en la obtención de bioetanol. Para el objetivo específico 2 este paso se realizó utilizando un diseño experimental variando sus condiciones: temperatura (70, 80 y 90°C), pH (1.5, 2.75 y 4) y tipo de ácido (HCl (0.2N) y C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> (1M)).
  - c) **Filtrado 1.** Posteriormente se realizó la separación de los residuos sólidos, reservando el líquido filtrado, utilizando como medio filtrante tela de manta.
  - d) **Precipitación.** La adición de 150ml de etanol en agitación para la precipitación de la pectina. Posteriormente se dejó en reposo por 30min.
  - e) **Filtrado 2.** Separación de la pectina y el líquido filtrado el cual al ser rico en azúcares reductores se utiliza para la obtención de bioetanol. Se utilizó tela de peyón como medio filtrante.
  - f) **Secado.** La pectina se seca a 60°C durante 2h.
  - g) **Neutralización.** El líquido de filtrado se neutraliza con una solución de NaOH (0.5N)
  - h) **Bioetanol.** Cálculo teórico de la concentración de bioetanol.



---

### 2.2.2.1. Diseño experimental

Se realizó un diseño de superficie de respuesta con 4 repeticiones en el punto central con tres factores (pH, Temperatura, tipo de ácido), mediante el programa Desing Expert versión de prueba 11.0 los experimentos dados por el programa se muestran en la tabla 7.

Para el presente estudio se empleó un diseño central compuesto rotatable personalizado con 19 tratamientos y 4 repeticiones en el punto central, las observaciones repetidas en el centro se utilizaron para estimar el error experimental y permitir una prueba de adecuación del modelo.

De acuerdo a las investigación bibliográfica realizada se determinaron los rangos de pH y temperatura (T) que se introdujeron al programa de diseño y corresponden a lo siguiente: pH, 2.0-4.5 y T, 70-90°C respectivamente, mientras que los tipos de ácido utilizados son: ácido clorhídrico y ácido cítrico que de igual manera son resultado de las investigaciones previas realizadas, en las cuales se ha observado que para la hidrólisis de la pectina empleando ácido clorhídrico se obtienen rendimientos en el intervalo de 1.70 a 26.4 % en peso en base seca de biomasa tratada (tabla 3). La ventaja identificada del uso de ácido clorhídrico como fuente de protones para la hidrólisis ácida es que se trata de un ácido inorgánico fuerte, pero con una constante de acidez inferior a la del ácido sulfúrico por lo que se esperaría un mejor rendimiento en la obtención de pectina.

Además, se midieron tres variables de respuesta mencionadas anteriormente, para evaluar el proceso de hidrólisis química y así, mediante una superficie de respuesta obtener las condiciones favorables para el proceso.



**Tabla 7. Diseño de Experimentos y las combinaciones**

Corrida	Factor 1 pH	Factor 2 Temperatura °C	Factor 3 Tipo de ácido
1	2.75	80	HCl
2	2.75	80	HCl
3	1.5	90	HCl
4	4	90	HCl
5	2.75	80	HCl
6	1.5	70	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>
7	2.75	70	HCl
8	4	70	HCl
9	4	90	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>
10	2.75	80	HCl
11	2.75	70	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>
12	2.75	90	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>
13	1.5	80	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>
14	1.5	90	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>
15	2.75	70	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>
16	1.5	80	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>
17	4	70	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>
18	4	80	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>
19	1.5	70	HCl

#### 2.2.2.2. Rendimiento de pectina

El rendimiento de pectina se obtuvo de un análisis gravimétrico con la finalidad de verificar bajo qué condiciones se obtiene el mayor rendimiento de pectina y fue determinada mediante la ecuación 5.

$$R = \frac{PP}{PRN} \times 100 \quad (5)$$

Donde:

R = Rendimiento (%peso)



PP = Peso de pectina seca (g)

PRN = Peso de residuos de naranja (g)

### 2.2.2.3. Determinación de azúcares reductores por el método de DNS.

La cuantificación del contenido de azúcares reductores (AR) en la fracción líquida se realizó de la siguiente manera de acuerdo al método descrito por **Ávila-Núñez, et al., 2012**.

En tubos de ensaye se adicionó 0.5 ml de muestra y 0.5 ml del reactivo de DNS. Los tubos se colocaron en baño de agua a 100 °C por 5 min. Inmediatamente se detuvo la reacción con baño de agua. Posteriormente se le añadió 5 ml de agua destilada y en reposo por 15 min, se realizó la lectura a 540nm en espectrofotómetro. Además, se realizó una curva de calibración de absorbancia en función de concentración, para la cual se preparan soluciones de 200-1000 mg/L, utilizando glucosa como estándar y para el blanco se utiliza agua destilada y se aplicó el mismo tratamiento realizado a las muestras.

Para la determinación de la concentración de AR en las muestras, se utilizó la ecuación obtenida de la curva de calibración, y se utilizó la ecuación 6.

$$AR = \frac{\left[\left(\frac{C}{5V}\right)PM\right]}{1000} \quad (6)$$

Donde:

AR=Azúcares reductores (g/L)

C= Concentración del filtrado obtenido (mM)

V= Volumen de agua agregada en la medición por espectrofotómetro (ml)

PM=peso molecular de la glucosa (g/mol)

### 2.2.3. Caracterización de pectina

La caracterización de la pectina extraída se realizó con la finalidad de conocer las características químicas y de calidad del producto. Esta caracterización consistió en determinar el grado de metoxilación de las muestras.

#### 2.2.3.1. Grado de metoxilación de la pectina

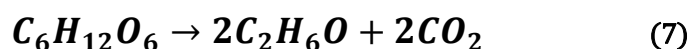
La caracterización de la pectina se realizó en un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Frontier utilizando el accesorio de reflectancia atenuada (ATR) que contienen un cristal de diamante tipo Ila y seleniuro de zinc (ZnSe) (Figura 14). La técnica de FTIR se emplea para caracterizar si la pectina es de alto metoxilo (HM) o bajo metoxilo (LM) de acuerdo con los grupos funcionales presentes. Primero se identificaron los grupos característicos, el grupo carbonilo del éster se mide entre 1650-1600 longitud de onda y para el carboxilo 1700-1750, posteriormente los análisis de las gráficas obtenidas se realizaron en el programa de OriginPro® versión de prueba para determinar el área bajo la curva de los picos característicos previamente identificados y se comparan las áreas para determinar de si la pectina es de HM o LM.



**Figura 14. Espectrofotómetro de Transformada de Fourier (Perkin- Elmer) utilizado para la técnica FTIR**

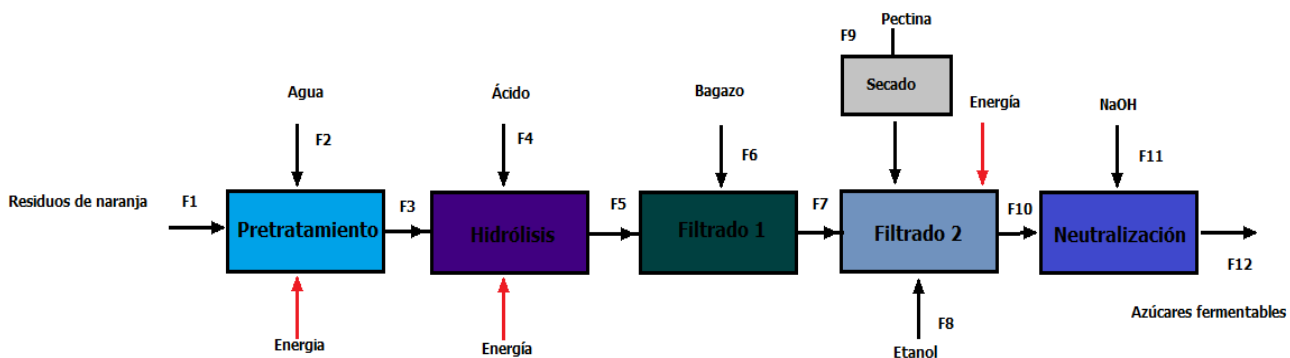
#### 2.2.4. Rendimiento teórico de bioetanol

Una vez se determinaron la concentración de azúcares reductores bajo las condiciones favorables de hidrólisis en las superficies de respuesta obtenidas, se obtuvo el cálculo del rendimiento teórico del bioetanol a partir de un balance de estequiométrico tomando en cuenta la ecuación general de la fermentación alcohólica (ver ecuación 7). Se realizó el balanceo de la ecuación y se determinó el rendimiento teórico de bioetanol.



#### 2.2.5. Evaluación técnico-económica y ambiental

En la última etapa se llevó cabo la evaluación de la energía en función del costo mediante 3 indicadores principales (intensidad másica, energética y el factor hídrico) para las cuales fue necesario monitorear durante todo el proceso experimental Figura 15.



*Figura 15. Diagrama de bloques del proceso indicando entradas/salidas y el uso de insumos durante el proceso.*



Una vez analizadas las entradas y salidas se obtienen los indicadores de la tabla 8 con la finalidad de obtener comparación de las métricas con respecto a la literatura.

**Tabla 8. Ecuaciones de las métricas de química verde utilizadas.**

Métricas de química verde	Ecuación
<i>Intensidad másica</i>	$IM = \frac{\text{kg de reactivo s utilizados en el proceso}}{\text{kg de producto obtenido}}$
<i>Factor hídrico</i>	$FH = \frac{\text{kg H}_2\text{O}}{\text{kg de producto}}$
<i>Intensidad energética</i>	$IE = \frac{\text{Energía que consume el proceso kWh}}{\text{kg de producto obtenido}}$



# CAPÍTULO 3



### 3. Resultados y análisis

#### 3.1. Caracterización fisicoquímica de los RN

La caracterización fisicoquímica de los RN se llevó a cabo en el Laboratorio de Ingeniería Bioquímica de la Escuela Nacional de Ciencias Biológicas. Conocer las características del residuo fue necesario para determinar la contribución en masa de cada fracción y tener elementos para confirmar la ruta de transformación propuesta. El pH permitió conocer el punto de partida de los residuos en general para establecer el rango de pH utilizado para el diseño experimental y así modificar el pH durante la hidrólisis, por otro lado, la humedad promedio fue utilizada en cálculos posteriores del rendimiento de pectina, mientras que, los parámetros químicos indicaron los componentes básicos del residuo orgánico los cuales, nos dan información sobre componentes de interés como los carbohidratos presentes, pues los productos a obtener (pectina y bioetanol) se basan en el contenido de carbohidratos (totales y fibra). En la tabla 9 se muestran los resultados de esta caracterización.

**Tabla 9. Resultados de la caracterización fisicoquímica de los RN. En base húmeda (b.h).**

DETERMINACIÓN	RESULTADOS EN 100 g
<b>HUMEDAD</b>	71.00
<b>GRASAS (LÍPIDOS)</b>	0.33
<b>FIBRA CRUDA</b>	14.34
<b>PROTEÍNA</b>	1.73
<b>CENIZAS</b>	1.24
<b>CARBOHIDRATOS TOTALES</b>	11.30
<b>pH</b>	4.70
<b>APORTE ENERGÉTICO</b>	55.09kcal 233.72kJ

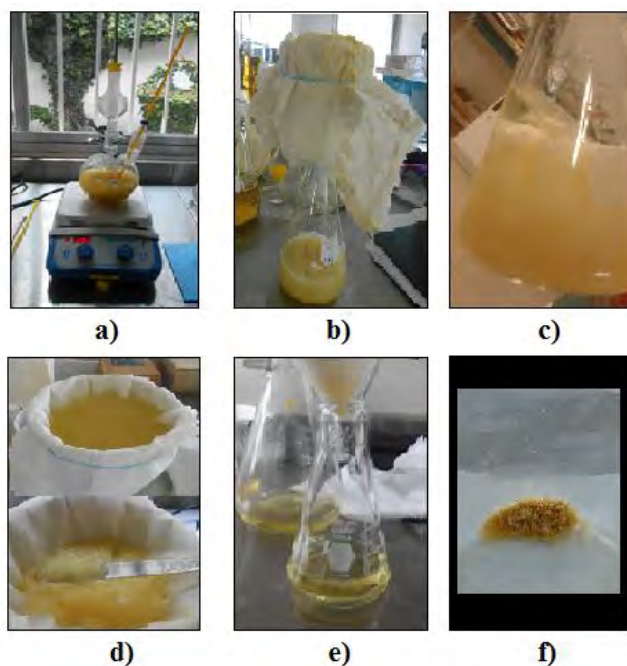


Los resultados obtenidos en este trabajo para el contenido de fibra, 49.45% (b.s.), son similares a lo previamente reportado. Por ejemplo, **Induleka, 2017** reportó valores de 56% del cual 7.5% es de lignina, 37.1% celulosa y 11% de hemicelulosa, así como un contenido de cenizas menor de 2.6% (b.s) con respecto al determinado de 4.8%(b.s).

El contenido de fibra y carbohidratos totales suman 25.64% (b.h) estos componentes están formados de azúcares y una red de polisacáridos (celulosa, hemicelulosa y pectina) que se localizan principalmente en la pared celular de los RN, y la hidrólisis pretende recuperar la pectina proveniente de la pared celular de los RN y liberar azúcares reductores para la obtención de bioetanol. **Martin, et al., 2007** citado por **Induleka, 2017** menciona que para cáscara de naranja se encuentra entre 34-65%.

### **3.2. Obtención de pectina y azúcares fermentables.**

Se llevó a cabo el diseño experimental, de acuerdo al diagrama de proceso (figura 13). Se ajustaron tiempos del proceso, así como condiciones del secado de la pectina, en la figura 16a se muestra el sistema utilizado para la inactivación e hidrólisis el pH inicial promedio de las muestras fue 4.65 y al finalizar la inactivación 4.5 con desviación estándar de 0.21 y 0.29 respectivamente, mientras que el primer filtrado, la precipitación de la pectina y la recuperación de la pectina se muestran en la figura 16 b, c y d respectivamente. El líquido de filtrado y la pectina seca se observan en la figura 16e y 16 f respectivamente.



**Figura 16. Sistema utilizado para el proceso de obtención de pectina y bioetanol: a) Pretratamiento e hidrólisis, b) Filtración, c) Precipitación, d) Filtración y recuperación de la pectina húmeda, e) Recuperación del líquido de filtrado y f) Pectina seca.**

Una vez obtenidos los productos se obtuvieron 2 variables de respuesta analizadas, rendimiento de pectina (RP) y concentración de azúcares reductores (AR) (tabla 10), posterior a su análisis se eligieron las condiciones a las cuales se cuantificará el rendimiento teórico de bioetanol.

**Tabla 10. Resultados del diseño experimental**

pH	T (°C)	ÁCIDO	RENDIMIENTO DE PECTINA (%)	AZÚCARES REDUCTORES (g/L)
2.75	80	HCl	10.22	8.46
2.75	80	HCl	3.92	7.06
4.0	90	HCl	3.87	9.12
2.75	80	HCl	3.90	7.03
2.75	70	HCl	2.56	6.23
4.0	70	HCl	3.41	5.98
4.0	90	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	36.51	7.46
2.75	80	HCl	4.38	16.48



2.75	70	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	45.97	5.42
2.75	90	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	7.35	9.51
1.5	80	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	62.11	ND
1.5	90	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	137.00	2.88
2.75	70	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	10.18	7.47
4.0	70	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	4.70	7.56
4.0	80	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	5.48	6.71
1.5	70	HCl	10.84	6.79
1.5	90	HCl	4.00	9.12

### 3.2.1. Rendimiento de pectina

Una vez analizados los resultados de rendimiento de pectina, se ajustaron a un modelo significativo con  $P=0.032$  y una  $R^2$  de 0.80, el cual es representado para el uso de HCl la ecuación 8 y para el ácido cítrico la ecuación 9. El valor de  $P$  indica que existe un 3.21% de probabilidad que se deba a un error experimental, a su vez se obtuvieron las gráficas de superficie y contorno con el uso de HCl y C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> (figura 17a, b y 17c, d respectivamente). Los factores pH y el tipo ácido fueron significativos al 5%, esto demuestra que son factores que afectan el rendimiento de pectina, por otro lado, el factor temperatura al no ser significativo no influye en la respuesta porque no fue significativo al 5%.

En las ecuaciones se muestran (para cada uno de los ácidos) los principales efectos de las variables (pH y temperatura), la interacción de términos (pH\*T) y los términos cuadráticos (pH<sup>2</sup>). El efecto negativo del coeficiente refleja un efecto antagonista hacia la respuesta, mientras que, un signo positivo del coeficiente representa un efecto de incremento en la variable de respuesta; es decir en la ecuación 8, un aumento en una unidad de pH disminuye 42.6 el rendimiento de pectina con HCl y 199.79 con ácido cítrico; sin embargo, el cuadrado del pH incrementa la respuesta de igual manera para ambos ácidos.

$$\%R_{HCl} = 90.2 - 42.6pH - 0.55T + 0.15pHT + 5.35pH^2 \quad (8)$$

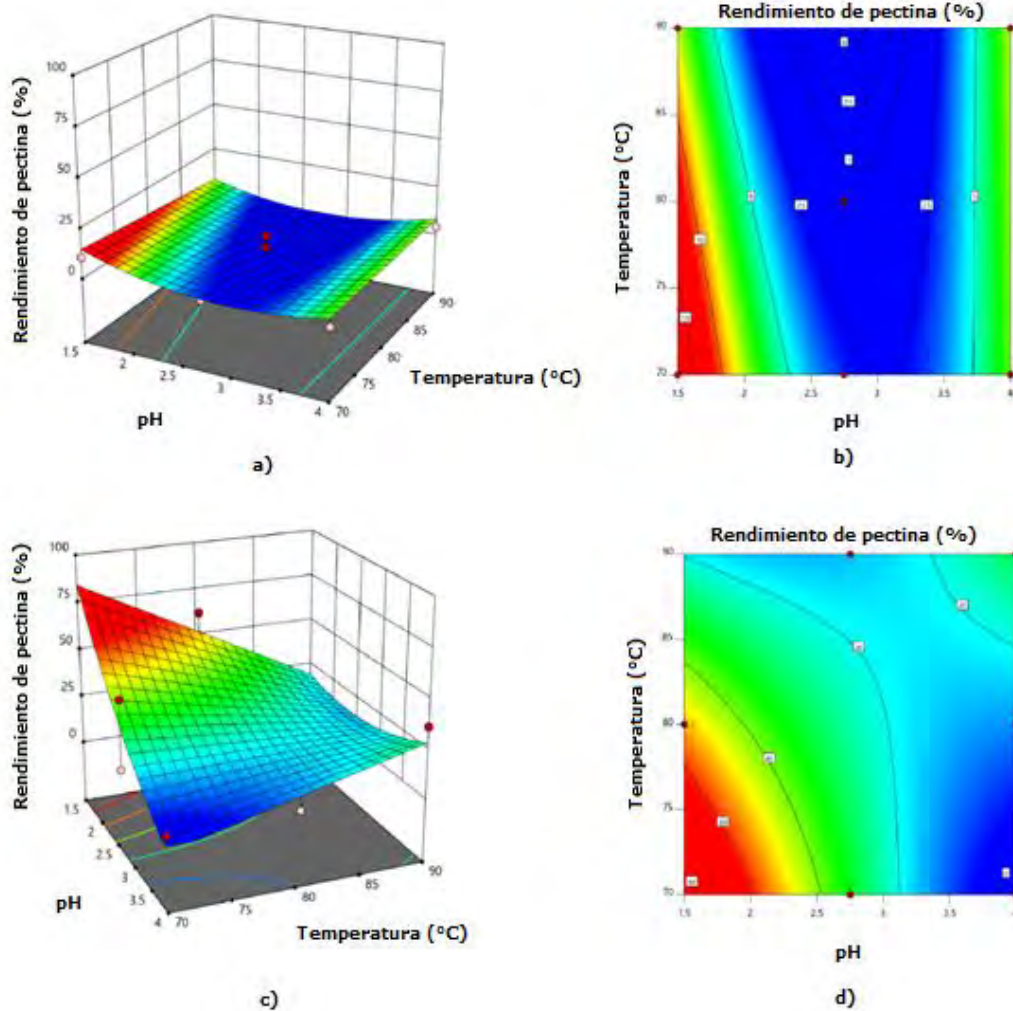
$$\%R_{C_6H_8O_7} = 599 - 199.79pH - 6.14T + 1.93pHT + 5.35pH^2 \quad (9)$$



Este análisis estadístico permitió predecir el rendimiento de pectina en el rango de temperatura y pH del experimento. En la figura 17 se observan zonas en rojo donde se presenta el mayor rendimiento y zonas azul fuerte donde se presentan los rendimientos más bajos. En la figura 17a el rendimiento de pectina con HCl incrementa al disminuir el pH y temperatura, y en la figura 17b se muestra el rendimiento máximo (zona roja), mientras que, a un pH de 4 el rendimiento es constante en todo el intervalo de temperatura.

De acuerdo a la superficie de respuesta de la figura 17a el rendimiento máximo de pectina con HCl se puede encontrar entre 70-85° C y un rango de pH 1.5-2.0 con rendimientos entre 10-14.9% (superficie de respuesta) y con valores máximos experimentales de 2.56-10.84% en base seca, siendo menor al reportado por Broukroufa, *et al*; 2015, quienes obtuvieron rendimiento de pectina del 24.2% con método de extracción de ultrasonido asistido; en el que se utilizó solamente la cáscara de naranja y HNO<sub>3</sub> a un pH de 2 . Adicionalmente, Tovar, *et al.*, 2019, obtuvieron un rendimiento de 23.4% a partir de cáscara de naranja empleando HCl a pH 1.6 y temperatura de 75°C, mientras que a pH 1.6, 95°C se obtuvo un rendimiento de 10.12% de pectina. Otros estudios con pulpa de níspero a de pH 2.5 con HCl y 90° C obtuvieron rendimiento de 23.85% (Chasquibol, *et al*; 2008) y 10.9-24.8% con cáscara de naranja (Venzon, *et al.*; 2015).

Kratchanova, *et al*; 2004, con HCl a pH 1.5 y cáscara de naranja mediante un pretratamiento de microondas obtuvo rendimientos de 14-18%, los cuales son ligeramente mayores a los resultados de este trabajo. Liu (2006) realizó estudios con el albedo y flavedo de naranja por separado con HCl, pH 2.0, 150° C en microondas y obtuvo rendimiento de 0.8 y 1.6% (albedo y flavedo). Los rendimientos más bajos se encuentran en el rango de pH de 2.5-3.5 y temperatura de 70-90°C. Por lo anterior, para la hidrólisis ácida de residuo de naranja con HCl, de acuerdo a la superficie de respuesta obtenida para la extracción de pectina, se tomará como condición favorable pH 1.5 y 70°C para el posterior análisis.



**Figura 17. Resultados de rendimiento de pectina: a) Superficie de respuesta para ácido clorhídrico, b) Gráfica de contorno con ácido clorhídrico, c) Superficie de respuesta para ácido cítrico, d) Gráfica de contorno con ácido cítrico**

En cuanto a la superficie de respuesta correspondiente a la obtención de pectina con ácido cítrico, se observa en la figura en la 17c que el rendimiento se incrementa al disminuir el pH a la temperatura de 70° C. La figura 17d muestra que el rendimiento máximo en la zona roja es alrededor de 80% y el rendimiento disminuye al incrementar el pH y disminuir la temperatura, es decir; los máximos rendimientos con ácido cítrico se encuentran en el rango de 70-80° C y pH entre 1.5-2.0 con un rendimiento entre 40-80% de acuerdo al modelo y en



---

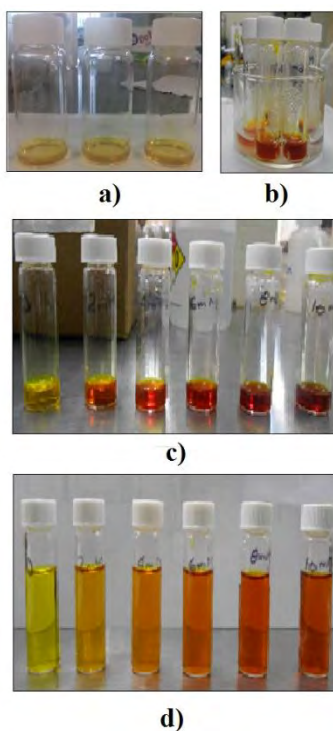
el rango de 4.7-62.11% de acuerdo a los valores experimentales (Tabla 10), es decir; para el rendimiento de pectina con ácido cítrico las condiciones favorables son con pH 1.5 y temperatura de 70°C. Esto se puede comparar con estudios de hidrólisis asistida por ultrasonido efectuados por Hosseini, et al; 2019, en los que se observó que, al disminuir el pH, el rendimiento de pectina aumentó. En estos estudios se utilizó cáscara de naranja, con adición de ácido cítrico obteniendo rendimientos de 4.4% con pH 3.0 a 30min y 26.4% con pH 1.5 en 20min; en ambos casos la temperatura de los experimentos no rebasó los 30 °C. Estudios adicionales con diversos frutos cítricos empleando ácido cítrico a pH de 1, 80°C y 60 min, se obtuvieron rendimientos de 11.46% para cáscara de naranja, 13% para manzana y 8.03% para kiwi (Güzel, *et al*; 2017).

Estudios previos reportan el uso del albedo y flavedo por separado para la obtención de pectina y reporta rendimientos de 1.6 y 0.6 para el albedo y flavedo respectivamente bajo un pH de 2.0, 150° C y 15 min en una extracción soxhlet (Liu, et al; 2006), estas diferencias posiblemente se deben al tipo de material utilizado, ya que generalmente en estudios previos se utiliza la cáscara de naranja y no todo el residuo con semillas, cáscara y septas o membranas lo cual al utilizar todo el residuo de manera integral se puede aprovechar de mejor manera para la obtención de la pectina. De cáscara de mango en polvo con pH 2.5 ajustado con ácido cítrico y en una extracción convencional a 20 y 80°C se obtienen rendimientos de pectina 1.55 y 16.7% respectivamente (Wang, *et al*; 2016), esto indica el efecto de la temperatura en la respuesta.

Para el uso de HCl y Ácido Cítrico se observó que la disminución de pH, al igual que en estudios previos, produce un aumento en la concentración de pectina extraída esto está asociado al aumento de ácido produce una mayor ruptura en las paredes celulares y por lo tanto mayor rendimiento.

### 3.2.2. Determinación de azúcares reductores por el método DNS

Para la determinación de la concentración de azúcares reductores fue necesario realizar una curva de calibración con glucosa, los pasos se muestran en la figura 18, y la curva de calibración en la figura 19, para un valor de absorbancia se interpola en la recta obteniendo la concentración de azúcares.



**Figura 18. Método para determinación de azúcares reductores. a) Muestra y DNS, b) Cambio de color debido a la reacción, c) muestras después de la reacción con concentraciones 0, 2,4,6,8,10 mM de izquierda a derecha, d) adición de 5 ml de agua**

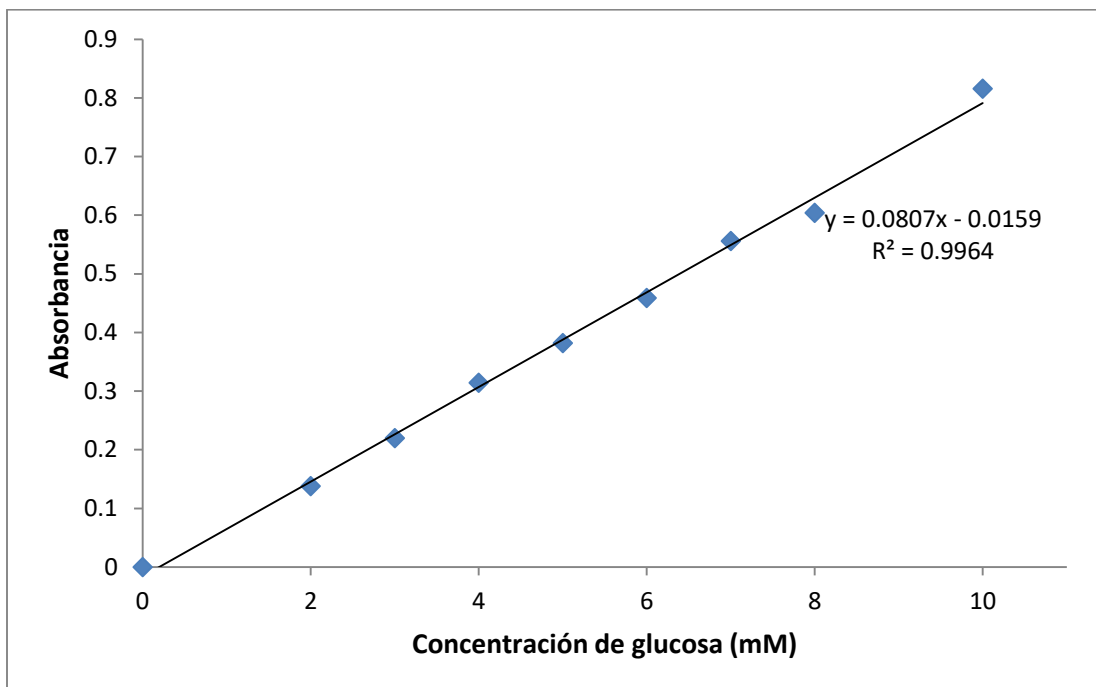
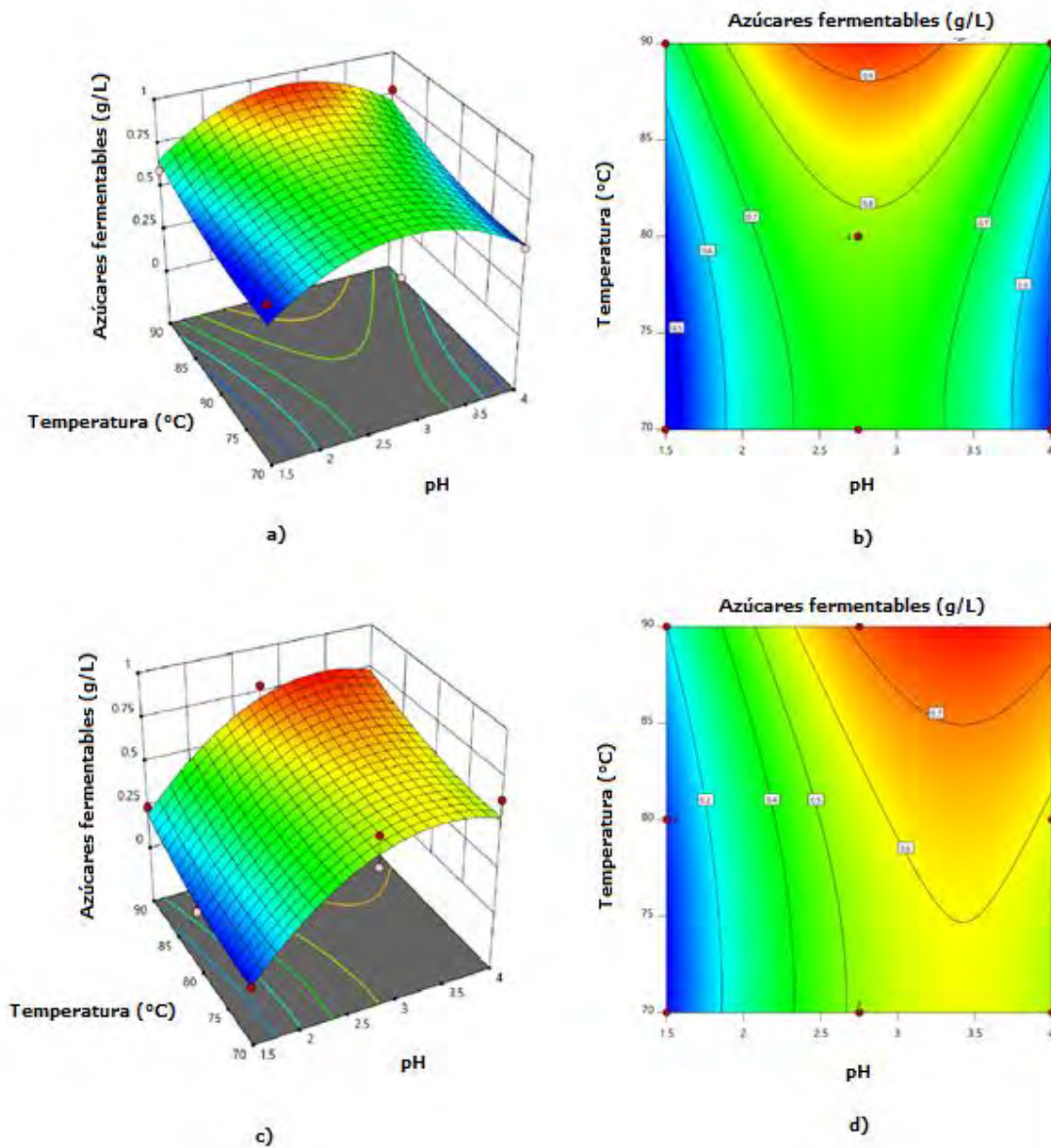


Figura 19. Curva de calibración utilizada para la determinación de azúcares fermentables.

Los resultados para AR se ajustaron a un modelo significativo con  $P=0.0103$  y lo  $R^2$  de 0.705 el cual es representado para el uso de HCl la ecuación 10 y para el  $C_6H_8O_7$  la ecuación 11. A su vez se obtuvieron las gráficas de superficie y contorno con el uso de HCl y  $C_6H_8O_7$  (figura 20a, b y 20c, d respectivamente). El pH fue el único factor que fue significativo al 5 % para cada ecuación. Con un efecto positivo correspondiente al coeficiente del segundo término de las ecuaciones 10 y 11, los cuales fueron similares. Mientras que la variación de la temperatura en ambos ácidos se ajustó a un coeficiente de 0.076 con signo negativo.

$$AR_{HCl} = 2.16 + 0.903pH - 0.0762T - 0.160pH^2 + 0.0005T^2 \quad (10)$$

$$AR_{C_6H_8O_7} = 1.41 + 1.096pH - 0.0762T - 0.160pH^2 + 0.0005T^2 \quad (11)$$



**Figura 20. Resultados de azúcares fermentables: a) Superficie de respuesta para ácido clorhídrico, b) Gráfica de contorno con ácido clorhídrico, c) Superficie de respuesta para ácido cítrico, d) Gráfica de contorno con ácido cítrico**

La ecuación 10 nos da las predicciones para la respuesta con la variación de las condiciones, los coeficientes positivos (término independiente y pH), y un coeficiente negativo tiene un efecto negativo en la respuesta (temperatura y términos cuadráticos de pH y temperatura).



En la figura 20 se muestran las superficies de respuestas y gráficas de contorno para la respuesta de AR para los dos tipos de ácidos, dónde la zona roja muestra una mayor concentración de AR y en la zona azul una menor concentración. De acuerdo a la figura 20a para HCl, la concentración de AR disminuye al bajar la temperatura y el pH, mientras que en la zona con rango de temperatura de 70-80 y pH de 4 también presentan una zona de baja concentración de AR. En la figura 20b se observa que la zona roja tendrá una concentración máxima de AR entre 0.935-0.937g/L.

Estudios realizados con residuos de papa, yuca y naranja obtuvieron valores por debajo ya que con el uso de HCl, 40 min 75° C, de 1.84 g/L de azúcares (Quintero-Mora, *et al.*; 2015) mientras que Alvear 2009, menciona que a mayor concentración de ácido utilizado para la hidrólisis se obtiene mayor concentración de AR. Otros resultados con cáscara de naranja, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 125° C se obtuvieron 80 g/L este valor por encima de los datos obtenidos. El estudio con ácido cítrico obtuvo menor concentración de AR, pero mayor rendimiento de pectina, esto posiblemente a que el tipo de ácido logra liberar la pectina, pero no logra hidrolizar los demás polímeros y azúcares. Resultados con cáscaras de lima y ácido sulfúrico obtuvieron un rendimiento de bioetanol de 18% (Indulekha, J. *et al.*, 2017) mientras que Choi, 2015 mediante una hidrólisis enzimática y cascara de naranja 68.3g/L obtuvieron 27.1 g/L de etanol. De acuerdo a las gráficas de superficie obtenidas las condiciones más favorables para la obtención de AR son con HCl pH 2.75, 90°C y ácido cítrico pH 3.5 y 4.0, 90°C.

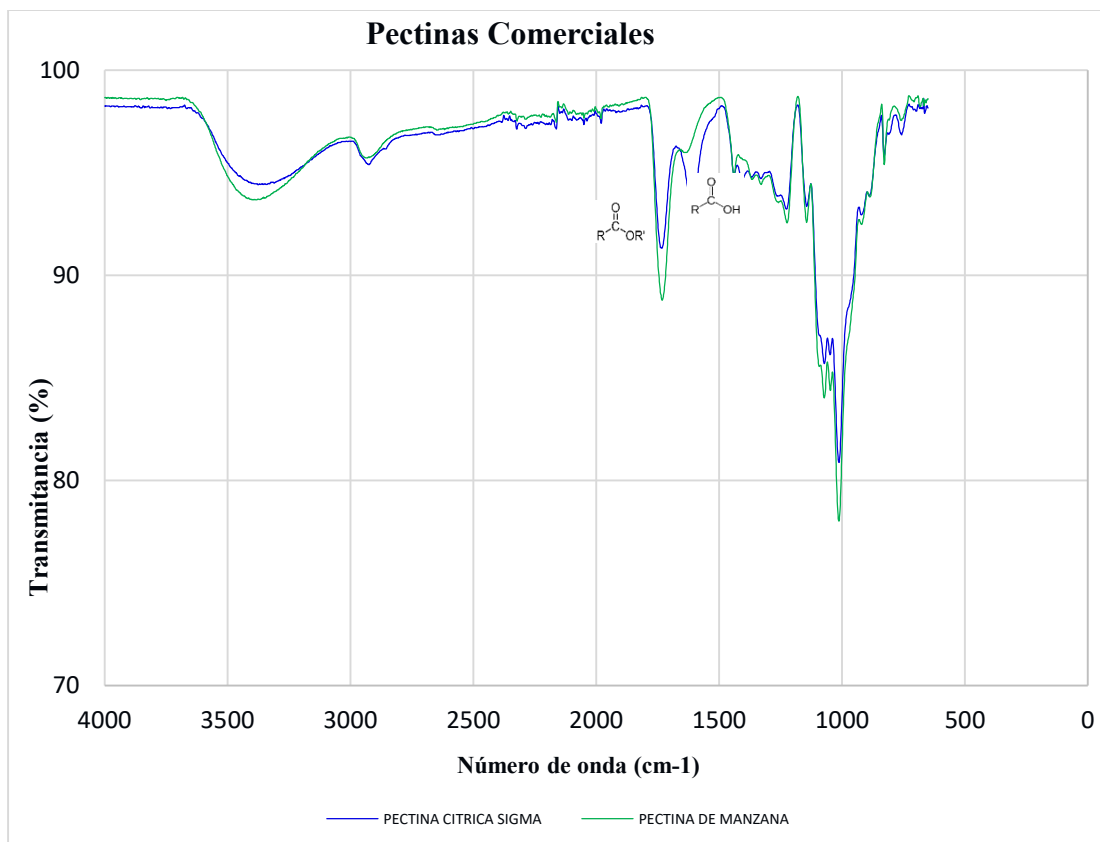
### **3.3. Caracterización de pectina**

#### **3.3.1. Determinación del grado de metoxilación**

En la determinación del grado de metoxilación se detectaron los grupos funcionales de la relacionados con esta característica de pectina mediante análisis por espectroscopía FTIR. Se ubicaron las bandas de los grupos ésteres correspondientes al estiramiento del grupo carbonilo a números de onda entre 1750-1735 cm<sup>-1</sup> y los ácidos carboxílicos entre 1720-1680 cm<sup>-1</sup>. Como referencia para realizar las asignaciones se analizaron pectinas comerciales

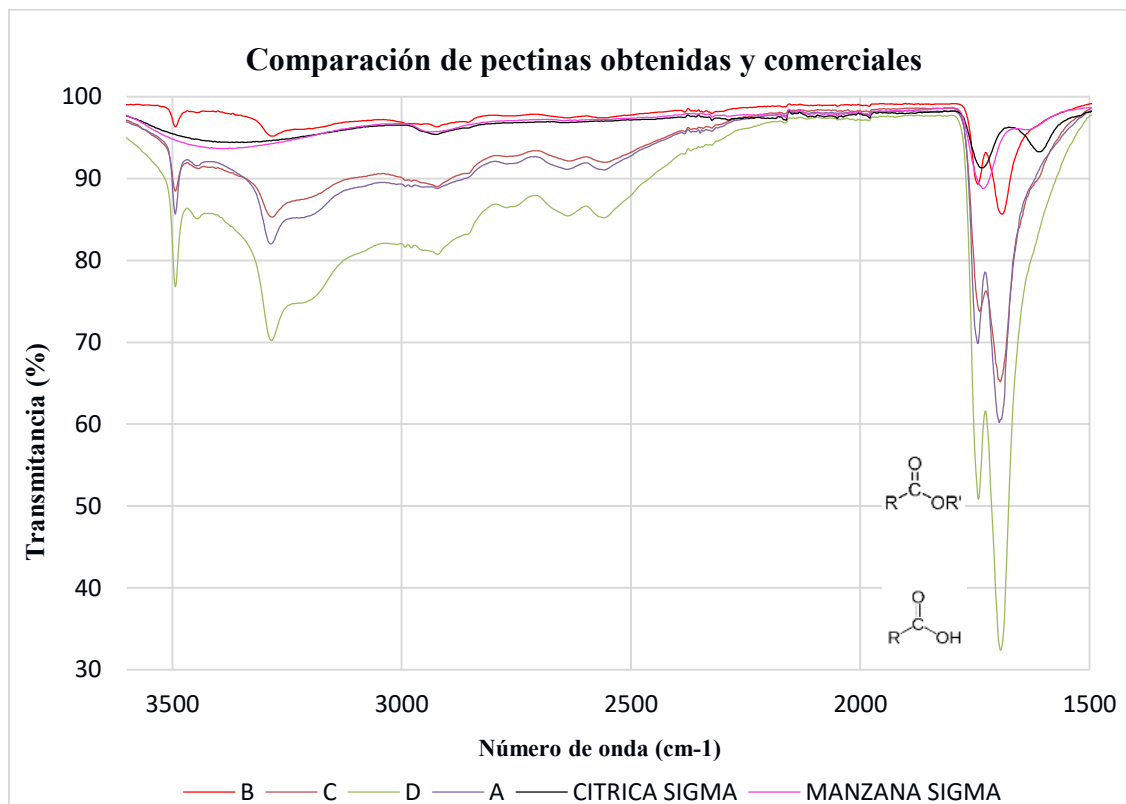


de cítrico y manzana cuyos espectros se muestran en la figura 21.



**Figura 21. FTIR de las pectinas comerciales de SIGMA, Azul- cítrica y Verde-Manzana.**

En comparación con las pectinas obtenidas experimentalmente, también se localizaron de manera cualitativa los grupos ésteres y de ácido carboxílico característicos de la pectina, los cuales se muestran en la figura 22.



**Figura 22. FTIR de las pectinas obtenidas bajo diferentes condiciones**

**Tabla 11. Áreas obtenidas de los picos identificados y su respectivo grado de metoxilación.**

MUESTRAS	CONDICIONES	SEÑAL 1	ÁREA	SEÑAL 2	ÁREA	%Me
A	1.5 90 C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	1696.50	1608.64	1745.9	496.23	23.57
B	1.5 90 HCl	1690.00	886.50	1746.5	172.18	46.87
C	1.5 70 C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	1695.50	2739.99	1742.0	309.13	10.17
D	1.5 80 C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	1694.10	4596.73	1747.3	635.94	12.15

En la tabla 11 se muestran los grados de metoxilación de las muestras analizadas, y todas al estar por debajo del 50% nos indica que la pectina obtenida tiene un grado de metoxilación (GM) bajo, además al aumentar la temperatura aumenta el GM, esto tiene un comportamiento similar con Sharma (2015) quien obtuvo pectina a partir de la pulpa de tamarindo y el rendimiento de pectina aumentó al aumentar la temperatura obteniendo pectina con GM entre 40-49%. El GM es uno de los parámetros más importantes en el



---

producto, pues es un parámetro que define su aplicación, ya que, las de alto metoxilo (GM>50%) forman geles con pH (2-3.5) y alta concentración de azúcar y las de bajo metoxilo como las obtenidas (GM<50%) gelifican en un amplio rango de pH (2-6) y en ausencia o bajas concentraciones de azúcar y en presencia de iones calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) por lo que se utilizan en productos bajos o libres de azúcar.

### **3.4. Evaluación de las condiciones favorables del DE para la obtención de Pectina y AR**

Posterior al análisis de los resultados del diseño experimental, se seleccionaron condiciones donde se obtendría mayor rendimiento de pectina y concentración de azúcares reductores para cada tipo de ácido. Las condiciones favorables elegidas para la obtención de pectina con HCl y  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , fueron pH de 1.5 y temperatura de  $70^\circ\text{C}$  y para AR con HCl fueron pH de 2.75, temperatura de  $90^\circ\text{C}$  y para  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  fueron pH de 3.5 y 4.0,  $90^\circ\text{C}$ . Posterior a esto se realizaron los experimentos a esas condiciones y se calculó el rendimiento teórico de bioetanol, el GM de la pectina y las métricas verdes para realizar el análisis final.

Los resultados de rendimiento de pectina y AR se presentan en la tabla 12. Hosseini, 2019, menciona que el rendimiento incrementa al bajar el pH y aumentar la temperatura lo cual es opuesto a los resultados obtenidos en este trabajo. Se observa que con ácido clorhídrico a pH 2.75 y  $90^\circ\text{C}$  se obtuvo la mayor la concentración de azúcares reductores (6.64g/L) por debajo de estudios de Gaspar *et al.*; 2007 que obtuvo concentración de 11.6- 12.5g/L en fibra de maíz, pero por encima de Quintero Mora *et al.*; 2015 con una concentración de 1.84g/L en residuos de papa y yuca.

Para el caso del ácido cítrico confirmó que se tiene mayor rendimiento de pectina a menor pH sin embargo bajo esta condición no se detectaron AR.



**Tabla 12. Áreas obtenidas de los picos identificados y su respectivo grado de metoxilación**

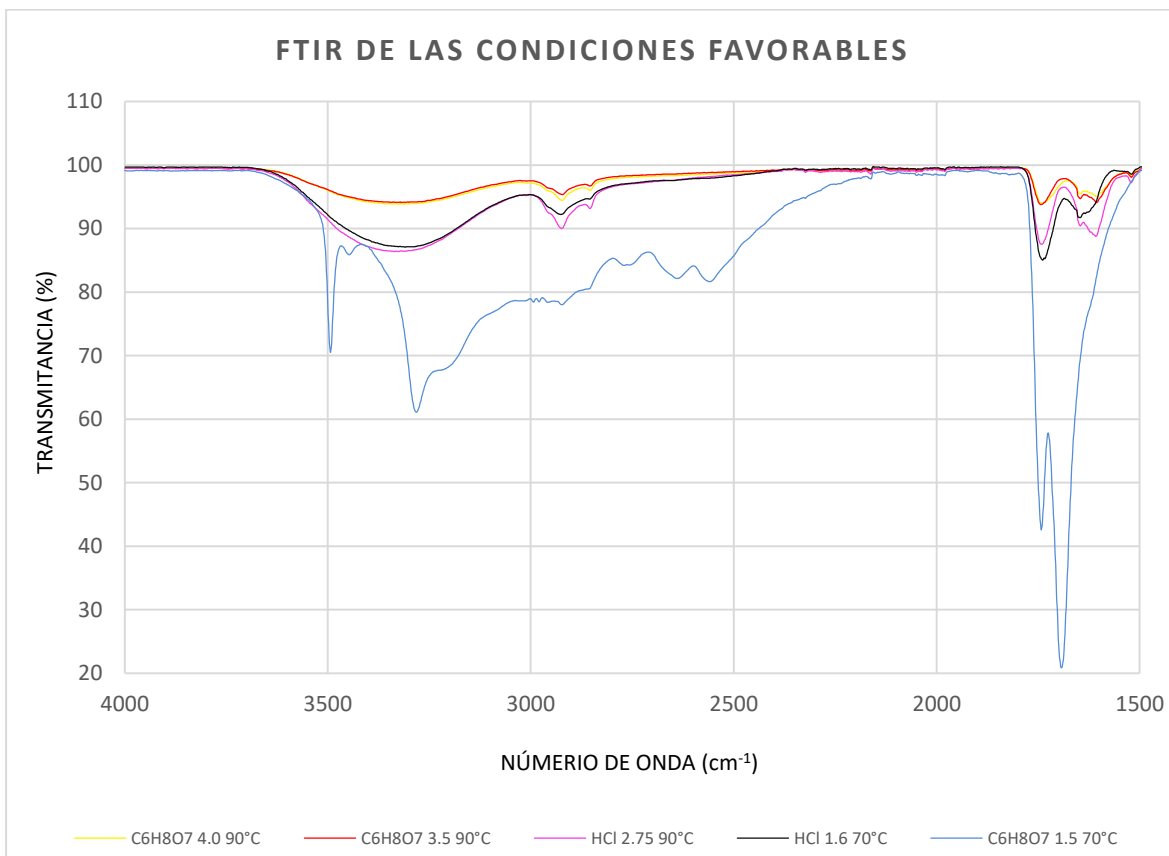
pH	Temperatura	Ácido	PECTINA (%)	PECTINA (g)	AR (g/L)	AR %
2.75	90	HCl	16.12	0.94	6.64	34.33
1.6	70	HCl	11.91	0.71	3.90	19.51
1.5	70	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	>30	9.33	ND	ND
3.5	90	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	3.53	0.21	2.37	12.26
4	90	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	4.82	0.28	1.39	7.18

**ND:** no detectado

### 3.4.1. Caracterización de pectina

#### 3.4.1.1. Determinación del grado de metoxilación

El grado de metoxilación es un parámetro importante dentro de las propiedades de la pectina, ya que de él dependerá el uso que se le da. En la gráfica 23 se muestran los espectros de FTIR de las muestras realizadas para las últimas corridas con HCl y C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>. En estas se muestran las señales características de la pectina en 1700 y 1600 cm<sup>-1</sup> correspondientes al grupo éster y al carboxilato respectivamente. Cabe señalar que de acuerdo a Hosseini, 2019, el GM aumenta al disminuir la temperatura y al decrecer el pH.



**Figura 23. FTIR de las pectinas obtenidas bajo las condiciones favorables con HCl y ácido cítrico**

**Tabla 13. Áreas obtenidas de los picos identificados y su respectivo grado de metoxilación**

pH	TEMPERATURA	ÁCIDO	AREA	AREA	GM (%)
2.75	90	HCl	1046.96	508.06	32.67
1.6	70	HCl	529.26	807.83	60.42
1.5	70	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	5969.60	778.51	11.54
3.5	90	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	320.87	242.15	43.01
4	90	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	373.00	247.09	39.85



En la tabla 13, se observa que el tratamiento de pH 1.6 70°C HCl el GM es de 60.42% siendo el único con alto grado de metoxilación, mientras que pH 2.75 90°C HCl con 32.67% y con ácido cítrico se obtuvo 11.54-43.01% todas por debajo de Polanco-Lugo (2019) 82.3-71.81% de GM para pomelo con pH 2.75 y ácido cítrico.

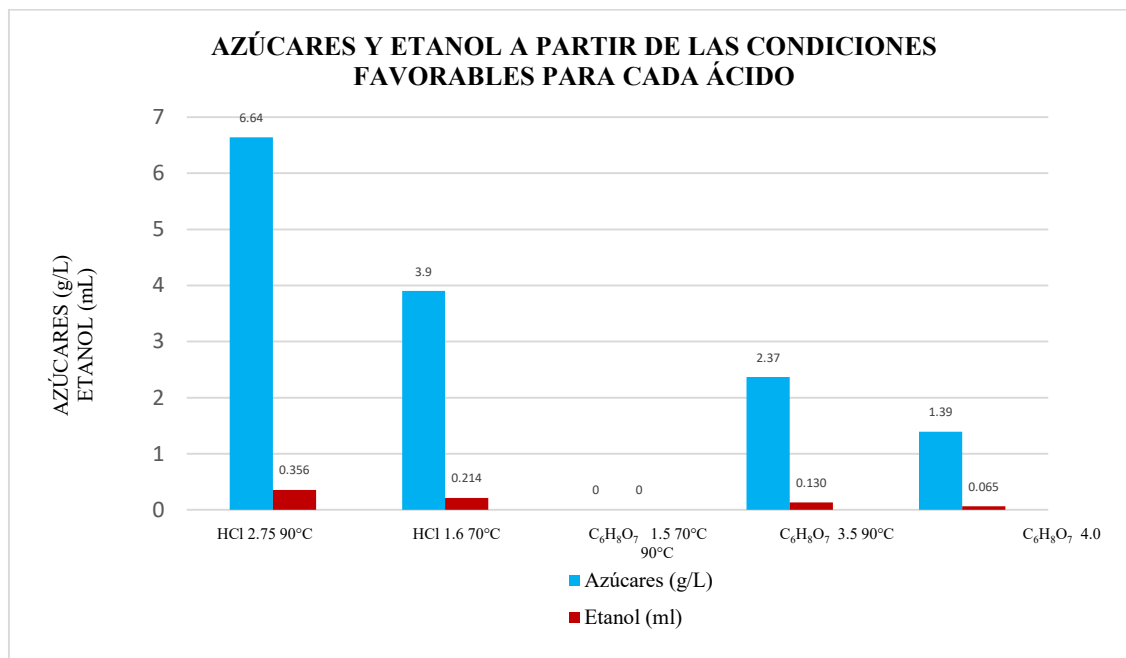
### 3.4.2. Rendimiento teórico del bioetanol

Para el cálculo los rendimientos del bioetanol se obtuvieron a partir de las concentraciones de AR obtenidos experimentalmente (tabla 14 y en la figura 24). El mayor volumen teórico de bioetanol calculado es de 0.356ml con HCl pH 2.75 y 90°C; mientras que, con ácido cítrico, pH 15 y 70°C no fue posible calcular porque no se detectaron AR. Sin embargo, observamos que es posible obtener dos productos de una sola hidrólisis, pero es necesario optimizar las condiciones de hidrólisis y del proceso de fermentación (cuando este se lleve a cabo) para que los resultados pueden ser favorables para cada uno de los ácidos.

**Tabla 14. Volumen de etanol a partir de la concentración de azúcares fermentables**

FACTOR 1	FACTOR 2	FACTOR 3	AZÚCARES REDUCTORES(g/L)	ETANOL A PARTIR DE LA CONCENTRACIÓN DE AZÚCARES FERMENTABLES (mL)
pH	TEMPERATURA (°C)	TIPO DE ÁCIDO		
2.75	90	HCl	6.64	1.29
1.6	70	HCl	3.90	0.76
1.5	70	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	ND	ND
3.5	90	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	2.37	0.46
4	90	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	1.39	0.27

ND: No detectados



**Figura 24. Concentración de AR obtenidos de las condiciones favorables para cada ácido.**

La tendencia fue similar a la del diseño experimental desarrollado, inicialmente.

### 3.5. Evaluación técnico-económico y ambiental

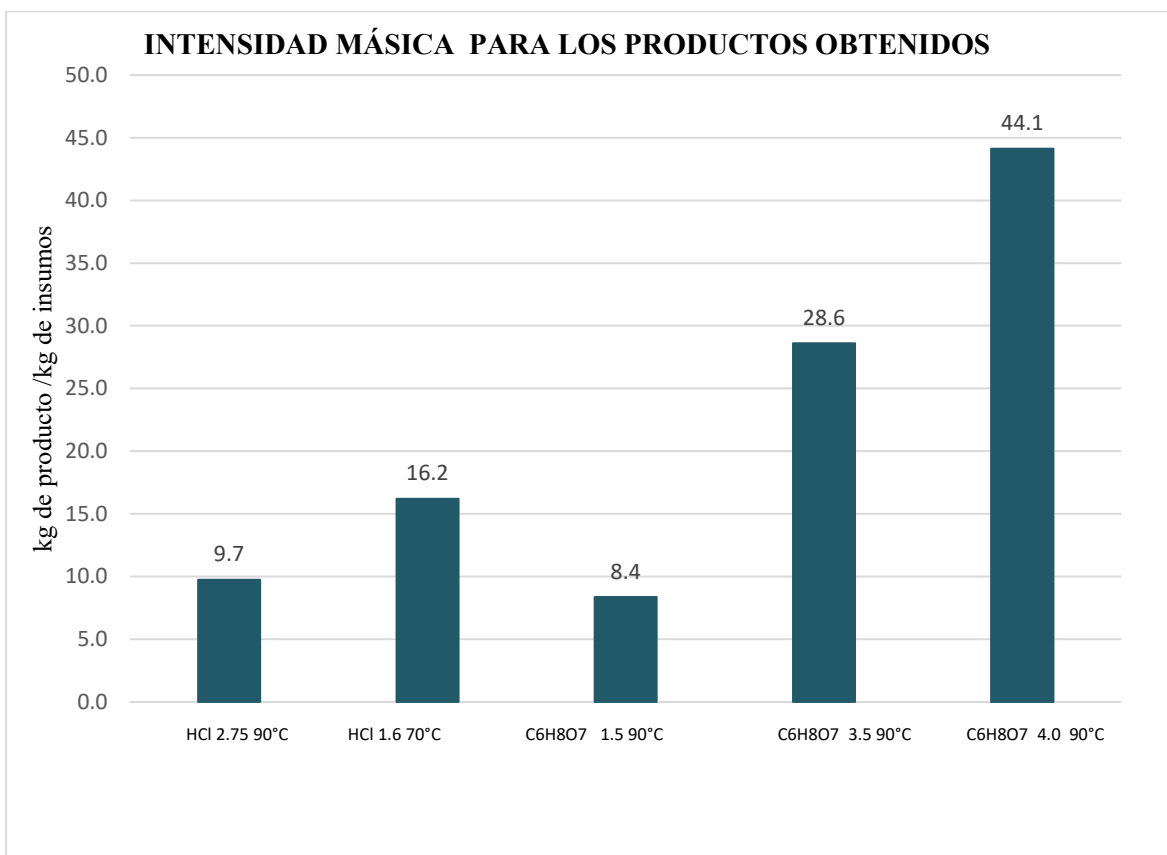
Una vez seleccionados las corridas más representativas se realizó un balance de materiales y se obtuvieron la intensidad másica (IM) y el factor hídrico (FH).

En la figura 25,26 y 27 se observan los resultados de las métricas verdes aplicadas.

De acuerdo a la teoría, el valor ideal de intensidad másica es 1, y observamos que el indicador de IM más bajo fué con ácido cítrico, pH 1.5 y 90°C, y se obtuvo 8.4kg de reactivo utilizado por kg de producto obtenido (pectina y AR); sin embargo, AR no fueron detectados pero si se obtuvo mayor rendimiento de pectina con respecto a los otros experimentos, en seguida se tiene el experimento con HCl pH2.75 y 90°C con un resultado de 9.7kg de reactivos utilizados por cada kg de producto obtenido, debido a que para cada uno de estos resultados se obtuvieron 9.33 y 0.935g de pectina y ND y 6.64 g/L de AR respectivamente, por lo que

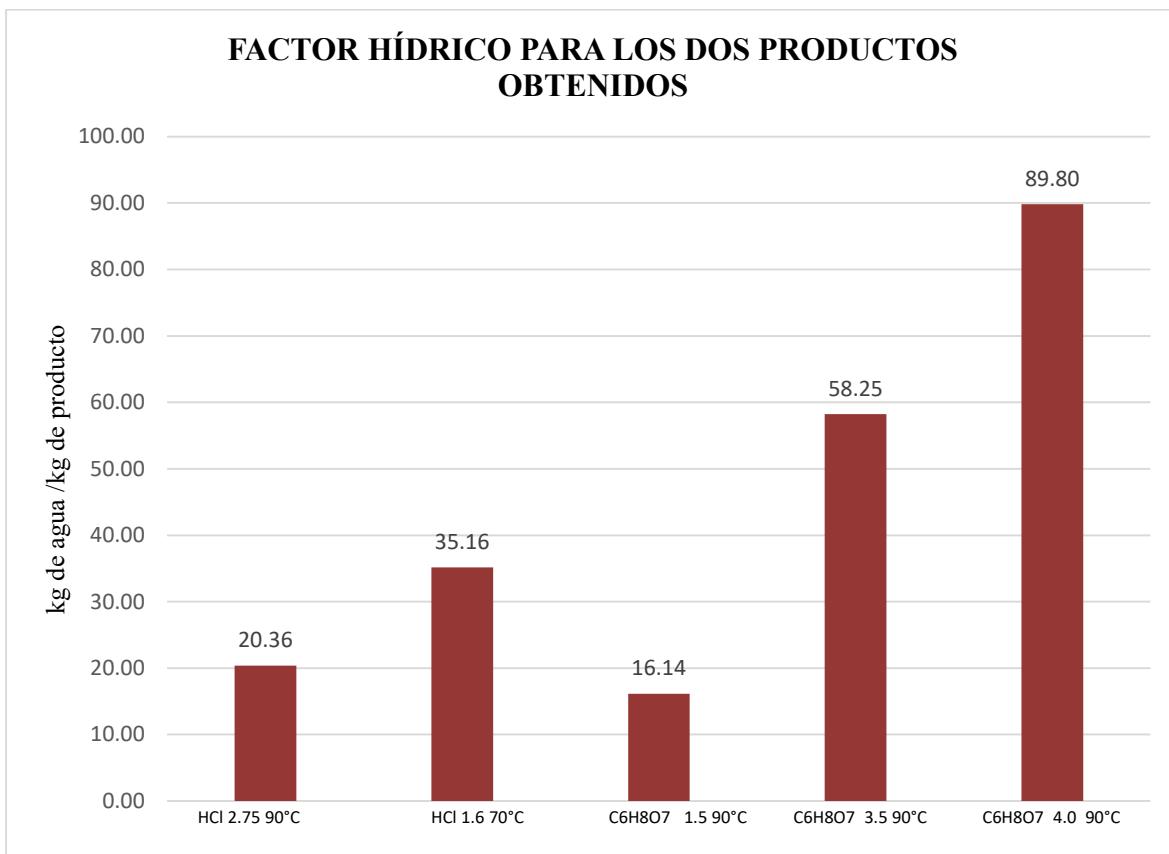


estos resultados podrían mejorar optimizando las condiciones de extracción.

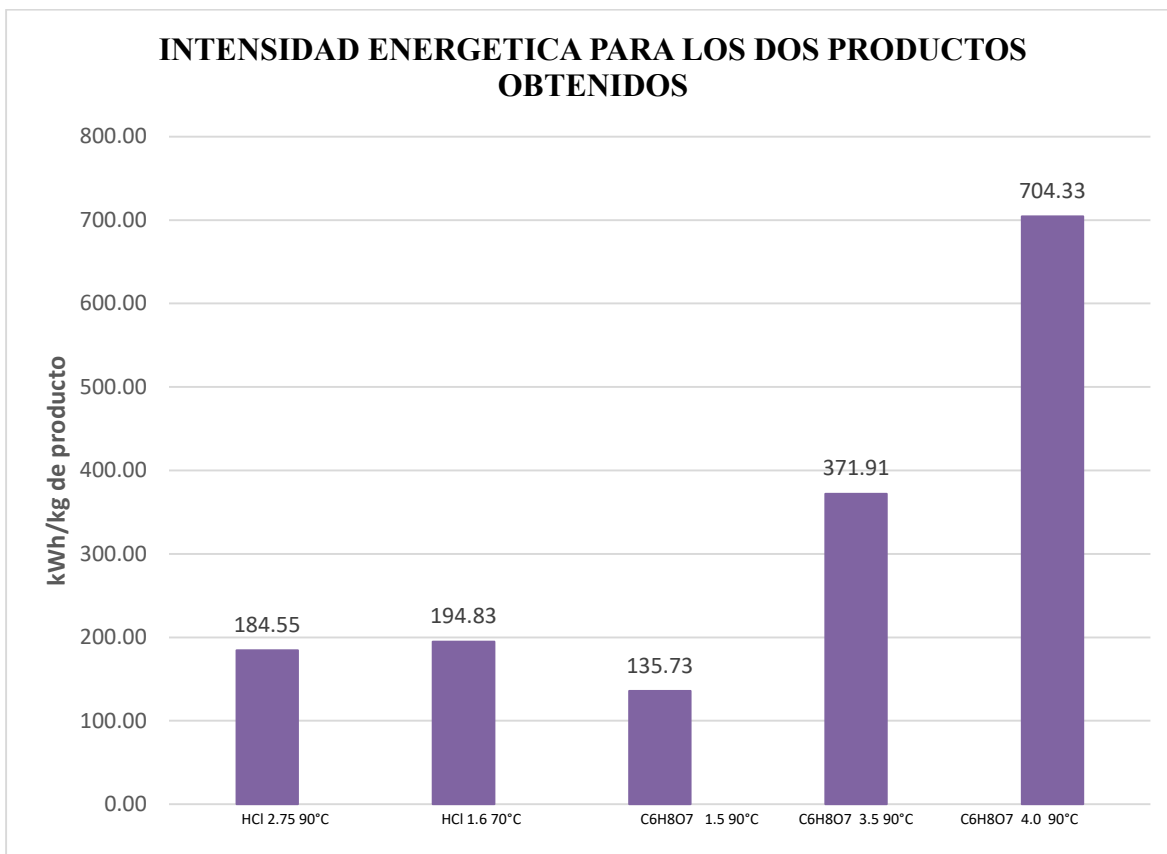


**Figura 25. Intensidad másica (IM) de las pectinas y AR obtenidos bajo las condiciones favorables con HCl y Ac. Cítrico**

En la figura 26 se muestran los resultados del indicador factor hídrico, el cual, el valor ideal es cero ya que lo idóneo es minimizar el uso del agua por cada kilogramo de producto obtenido y de igual manera sigue la misma tendencia que indicador de IM y se obtuvieron unos valores de 16.14 de kg de agua utilizada por cada kg de producto obtenido, con ácido cítrico, pH 1.5 y 90°C, seguido del FH de 20.36 kg de agua utilizada en el proceso por kg de producto obtenido con HCl pH 2.75 y 90°C,.



**Figura 26. Factor Hídrico (FH) de las pectinas y AR obtenidos bajo las condiciones favorables con HCl y Ac. Cítrico**



**Figura 27. Intensidad energética (IM) de las pectinas y AR obtenidos bajo las condiciones favorables con HCl y ácido cítrico**

En la figura 27 se muestran los resultados para el indicador de intensidad energética. Para este indicador fue necesario tomar en cuenta el gasto de energía durante las operaciones del proceso: la molienda, el pretratamiento e hidrólisis y secado de la pectina. Los resultados para cada para cada corrida se muestran en la tabla 15 de donde se observa que con ácido cítrico a pH de 4 y 90 °C, existen mayor gasto de energía (704 kwh por cada kg de producto obtenido) mientras que con ácido cítrico pH 1.5 y 90°C se obtuvo el menor gasto de energía (135kwh por cada kg de producto obtenido). Sin embargo, cabe señalar que bajo estas condiciones solo se obtuvo pectina.



**Tabla 15. Gasto de energía para cada experimento bajo las condiciones favorables**

pH	TEMPERATURA	ÁCIDO	PRETRATAMIENTO E HIDRÓLISIS (kWh)	SECADO (kWh)	MOLIENDA (kWh)
2.75	90	HCl	1.15	0.23	0.0100
1.6	70	HCl	0.65	0.24	0.0100
1.5	90	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	0.89	0.37	0.0100
3.5	90	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	0.73	0.22	0.0100
4	90	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	0.89	0.27	0.0100

Los resultados demuestran que se tiene mayor gasto de energía en el pretratamiento e hidrólisis, por lo que se puede mejorar el proceso optimizando las condiciones principalmente de la hidrólisis. Por otro lado, para el secado se pueden utilizar otros métodos, como secado por aspersión y liofilización con la finalidad de disminuir el consumo energético y así, tener un proceso más verde cumpliendo con los principios de producción más limpia.



---

## Conclusiones

En este trabajo de tesis se evaluó la factibilidad de obtener pectina y azúcares reductores de manera simultánea mediante un proceso de hidrólisis ácida a partir de residuo de naranja.

Los resultados de este trabajo muestran que el pH y el tipo de ácido influyen sobre el rendimiento de los productos de la hidrólisis de los polisacáridos contenidos en el residuo de naranja.

Se pudo verificar la hipótesis del trabajo, ya que fue posible obtener de manera rendimientos de pectina de 45.97% y de azúcares reductores del 12.47%, con pH 2.75 70°C y ácido cítrico, por lo que es factible la obtención de ambos productos mediante un tratamiento de hidrólisis.

Asimismo, se encontró que el rendimiento de azúcares reductores aumenta al disminuir el pH y al aumentar la temperatura hasta un máximo en donde posteriormente comienza a decaer. El ácido clorhídrico resultó más eficiente para hidrolizar los polisacáridos del residuo. Bajo el método propuesto, los resultados oscilan de 2.56-60% de rendimiento de pectina y 2.88-16.48g/L de azúcares fermentables. Obteniendo el mayor rendimiento de pectina con ácido cítrico a un pH de 1.5 y 80°C. Mientras que, en el caso de azúcares fermentables, el mayor rendimiento se obtiene con ácido clorhídrico a pH de 2.75 y temperatura de 80 °C.

Las pectinas extraídas bajo fueron caracterizadas como de bajo metoxilo, excepto la obtenida por tratamiento con HCl, pH 1.6 a 70°C que presentó un GM del 60%.

De acuerdo con las condiciones experimentales seleccionadas fue posible determinar el rendimiento de bioetanol teórico y el cálculo de métricas verdes del proceso a nivel laboratorio y las muestras obtenidas de las condiciones favorables de proceso en cuanto a intensidad másica (>1), intensidad energética y el factor hídrico (>0), indican que es necesario mejorar las condiciones y rendimientos para que el proceso sea ambientalmente sustentable.



---

## Créditos

Este trabajo se realizó en las instalaciones del Centro Mexicano para la Producción más Limpia del Instituto Politécnico Nacional en el Laboratorio Nacional de Desarrollo y Aseguramiento de la Calidad de Biocombustibles. Contó con financiamiento de los proyectos SIP 20202011, SECITI-044-2018 y CONACYT LaNDACBio 280489, 293981 y 314288, “Laboratorio Nacional de Desarrollo y Aseguramiento de la Calidad de Biocombustibles.” y el Proyecto Fondo Sectorial SAGARPA – CONACYT 289559.



---

## 4. Bibliografía

- Abid Mouna, Cheikhrouhou, S., Renard, Catherine M.G.C., Bureau Sylvie, Cuvelier Gérard, Attia Hamadi, Ayadi, M.A. *Characterization of pectins extracted from pomegranate peel and their gelling properties*. Food Chemistry 215 318–325. (2017)
- Aqdas Noreen, Zill-i-Huma Nazli, Javeria Akram, Ijaz Rasul, Asim Mansha, Nazia Yaqoob, Rehana Iqbal, Shazia Tabasum, Mohammad Zuber, Khalid Mahmood Zia. *Pectins functionalized biomaterials; a new viable approach for biomedical applications: A review*. International Journal of Biological Macromolecules 101 254–272. (2017).
- Boukroufa Meryem, Boutekdjiret Chahrazed, Petigny Loic, Rakotomanomana Njara, Chemat Farid. *Bio-refinery of orange peels waste: A new concept based on integrated green and solvent free extraction processes using ultrasound and microwave techniques to obtain essential oil, polyphenols and pectin*. Ultrasonics Sonochemistry 24 72–79. (2015).
- C.L.O. Petkowicz, L.C. Vriesmann, P.A. Williams. “*Pectins from food waste: Extraction, characterization and properties of watermelon rind pectin*” Journal Food Hydrocolloids (65) 57-67 (2017).
- Casas-Orozco, D., Aída Luz-Villa, A., Felipe Bustamante, F., González, Lina-María. *Process development and simulation of pectin extraction from orange peels*. Food and bioproducts processing 9 6 86–98. (2015).
- Chasquibol S. Nancy. “*Aplicación de la estereoscopia FT-IR en la identificación de polisacáridos obtenidos de los frutos níspero de la sierra y de la granadilla*” Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, (2014).
- Chasquibol Silva Nancy, Arroyo Benites Edmundo, Morales Gomero Juan Carlos. “*Extracción y caracterización de pectinas obtenidas a partir de frutos de la biodiversidad peruana*” Ingeniería Industrial Universidad de Lima (26) 175-199, (2008).
- DeVerno Kreuder, A., House-Knight, T., Whitford, J., Ponnusamy, E., Miller, P., Jesse N., Nelowet Grice, L. *A method for Assessing Greener Alternatives between Chemical Products Following the 12 Principles of Green Chemistry*, ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 5(4), 2927-2935. (2017).
- Dieleman, H. *Cleaner production and innovation theory. Social experiments as a new model to engage in cleaner production*. Rev. Int. Contam. Ambient. 23 (2) 79-94. (2007).



- 
- F. Emanuele, Lessa, Matheus S. Gularte, Emanuel S. Garcia, André R. Fajardo. “Orange waste: A valuable carbohydrate source for the development of beads with enhanced adsorption properties for cationic dyes” *Journal Carbohydrate Polymers* (157) 660-668, (2017).
  - Giacomazza, D., Bulonea, D., San Biagioa, P.L., Lapasinb R. “The complex mechanism of HM pectin self-assembly: A rheological investigation” *Journal Carbohydrate Polymers* (146) 181-186, (2016).
  - Hosseini Seyed Saeid, Faramarz Khodaiyan, Milad Kazemi, Zahra Najari. “Optimization and characterization of pectin extracted from sour orange peel by ultrasound assisted method” *International Journal of Biological Macromolecules* (125) 621-629, (2019).
  - Instituto Nacional de Estadística y Geografía (México). “El sector alimentario en México 2014, serie estadísticas sectoriales” Aguascalientes, México (2014).
  - Siles J.A., F. Vargas, M.C. Gutiérrez, A.F. Chica, M.A. Martín.. Siles J.A., Vargas F., Gutiérrez M.C., Chica A.F., Martín M.A “Integral valorisation of waste orange peel using combustion, biomethanisation and co-composting technologies” *Journal Bioresource Technology* (211) 173-182, (2016)
  - Kaya, Merve, Sousa Antoinio, Cre’peau Marie-Jeanne, O. Sørensen Susanne and Marie-Christine Ralet. “Characterization of citrus pectin samples extracted under different conditions: influence of acid type and pH of extraction” *Annals of Botany* (114) 1319-1326, (2014)
  - Liu, Y., Shi J., Langrish, T.A.G.,(2006) .Water-based extraction of pectin from flavedo and albedo of orange peels. *Chemical Engineering Journal* 120 203–209. (2006)
  - Melih Güzel, Özlem Akpınar. “Valorisation of fruit by-products: Production characterization of pectins from fruit peels” *Journal Food and Bioproducts Processing* (115) 126-133, (2019)
  - Muhammad Irshad, Zahid Anwar, Zahed Mahmood, Tahir Aqil, Sajid Mehmmod, Haq Nawaz. “Bio-processing of agro-industrial waste orange peel for induced production of pectinase by *Trichoderma viridi*; its purification and characterization” *Turkish Journal of Biochemistry–Turk J Biochem* (39-1) 9-18 (2014).
  - Norma Oficial Mexicana NOM-161-SEMARNAT-2011. <https://www.profepa.gob.mx/innovaportal/file/6633/1/nom-161-semarnat-2011.pdf>
  - Restrepo-Gallego Mauricio. “Producción más Limpia en la Industria Alimentaria” *Producción + Limpia* (1) 87-101, (2006)



- 
- Rezzadori, K., Benedetti, S., Amante, E.R. *Proposals for the residues recovery: Orange waste as raw material for new products*. Food and bioproducts processing 90 606–614. (2012).
  - S. Yeoh, J. Shi, T.A.G. Langrish. “Comparisons between different techniques for water-based extraction of pectin from orange peels” *Journal Desalination* (218) 229-237, (2008)
  - SEMARNAT, (2003). *Ley general para la prevención y gestión integral de residuos (LGPGIR)*.  
<https://biblioteca.semarnat.gob.mx/janium/Documentos/Ciga/libros2009/190117.pdf>
  - SEMARNAT. Dirección General de Estadística e Información Ambiental. “Informe de la Situación del Medio Ambiente en México” Ciudad de México, México (2012).  
[https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe\\_12/00\\_intros/pdf.html](https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe_12/00_intros/pdf.html).
  - SEMARNAT. Dirección General de Estadística e Información Ambiental. “Informe de la Situación del Medio Ambiente en México” Ciudad de México, México (2018).
  - Sharma Radhika, Kamboj Sunil, Khurana Rajneet, Singh Gursharan, Rana Vikas. “Physicochemical and functional performance of pectin extracted by QbD approach from *Tamarindus indica L. pulp*” *Journal Carbohydrate Polymers* (134) 364-374, (2015).  
[https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe18/tema/pdf/Informe2018\\_GMX\\_web.pdf](https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/informe18/tema/pdf/Informe2018_GMX_web.pdf)
  - Tejada, Lesly P., Tejada, Candelaria, Villabona, Ángel, Alvear, Mario R., Castillo Carlos R., Henao Daniela L., Marimón Wilfredo, Madariaga Natali, Tarón Arnulfo. “Producción de bioetanol a partir de la fermentación alcohólica de jarabes glucosados derivados de cáscaras de naranja y piña” *Revista Educación en ingeniería* (10) 120-125, (2010)
  - Tovar Ana Karen, Godínez Luis A., Espejel Fabricio, Ramírez Zamora Rosa María, Robles Irma. “Optimization of the integral valorization process for orange peel waste using a design of experiments approach: Production of high-quality pectin and activated carbon” *Journal Waste Management* (85) 202-213, (2019).
  - Wang Miaomiao, Huang Bohui, Fan Chuanhui, Zhao Kaili, Hu Hao, Xu Xiaoyun, Pan Siyi, Liu Fengxia.. “Characterization and functional properties of mango peel pectin extracted by ultrasound assisted citric acid” *International Journal of Biological Macromolecules* (91) 794-803, (2016)



- 
- Yeoh, S., Shi, T., Langrish, T.A.G. *Comparisons between different techniques for water-based extraction of pectin from orange peels*. *Desalination* 218 229–237. (2008).