



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química

**Síntesis y caracterización de catalizadores
para la conversión de derivados de biomásas a
productos de alto valor agregado**

Tesis que para obtener el grado de:

Maestría en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta:

Herrera Alvarez Horacio

Director de Tesis:

Dra. María Guadalupe Cárdenas Galindo

Codirector de Tesis

Dr. Brent Edward Handy



REPOSITORIO INSTITUCIONAL



UASLP-Sistema de Bibliotecas

Repositorio Institucional Tesis digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en este Trabajo Terminal está protegido por la Ley Federal de Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos.

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde se obtuvo, mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto o con fines de lucro, reproducción, edición o modificación será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



Síntesis y caracterización de catalizadores para la conversión de derivados de biomasa a productos de alto valor agregado © 2026 por Herrera Alvarez, Horacio se distribuye bajo una licencia Creative Commons Atribución-No Comercial-SinDerivados 4.0 Internacional

Este proyecto se realizó en el Laboratorio de procesos catalíticos para biomasa y refinación adscrito a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí en el periodo comprendido entre septiembre de 2024 y octubre de 2026 bajo la dirección de Dra. María Guadalupe Cárdenas Galindo y Dr. Brent E. Handy.

El programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí pertenece al Sistema Nacional de Posgrados de Calidad (SNP) del CONAHCYT, registro 000896. Número de la beca otorgada por CONAHCYT: 4030515 Número de CVU: 2044998

Los datos del trabajo titulado “Síntesis y caracterización de catalizadores para la conversión de derivados de biomásas a productos de alto valor agregado” se encuentran bajo el resguardo de la Facultad de Ciencias Químicas y pertenecen a la Universidad Autónoma de SanLuis Potosí.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

Facultad de Ciencias Químicas

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química

Programa de Maestría

Formato M13

Aprobación de Tema de Tesis

San Luis Potosí SLP a 07/ 01 /2025

Comité Académico

La presente es para que quede asentado que el tema de Tesis de Maestría:

Síntesis y caracterización de catalizadores básicos para la conversión de derivados de biomasa a productos de alto valor agregado

del estudiante: _Horacio Herrera Alvarez _, que se llevará a cabo en el Laboratorio de procesos catalíticos para biomasa y refinación de la Facultad de Ciencias Químicas, es APROBADO.

Sin más por el momento, quedo de Uds.

A T E N T A M E N T E



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química

**Síntesis y caracterización de catalizadores
para la conversión de derivados de biomásas a
productos de alto valor agregado**

Tesis que para obtener el grado de:
Maestría en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta:

Herrera Alvarez Horacio

SINODALES:

Presidente:

Dra. Ana Silvia Pérez Martínez

Secretario:

Dr. Brent E. Handy

Vocal:

Dra. María Guadalupe Cárdenas Galindo

SAN LUIS POTOSÍ, S. L. P.

FECHA: Octubre 2026

INTEGRANTES DEL COMITÉ TUTORIAL ACADÉMICO

Dra. María Guadalupe Cárdenas Galindo. Adscrita al Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P.

Dr. Brent E Handy. Adscrito al Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P.

Dr. Marco Martín González Chávez: Adscrito al Posgrado en Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P.

Dra. Ana Silvia Pérez Matínez: Adscrita a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P.

Dr. Jorge Guillermo Huerta Muñoz: Adscrito a la Facultad Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

Facultad de Ciencias Químicas

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química

Programa de Maestría

Formato M5

Carta Cesión de Derechos

San Luis Potosí SLP a 08/ 26 /2026

En la ciudad de San Luis Potosí el día 26 del mes de agosto del año 2026 El que suscribe Horacio Herrera Alvarez Alumno del programa de posgrado en Maestría en Ingeniería Química adscrito a la Facultad de Ciencias Químicas manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo terminal, realizado bajo la dirección de: Dra. María Guadalupe Cárdenas Galindo y Dr. Brent E. Handy y cede los derechos del trabajo titulado Síntesis y caracterización de catalizadores para la conversión de derivados de biomásas a productos de alto valor agregado a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, para su difusión con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir de forma total o parcial texto, gráficas, imágenes o cualquier contenido del trabajo si el permiso expreso del o los autores. Éste, puede ser obtenido directamente con el autor o autores escribiendo a la siguiente dirección cardenas@uaslp.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Atentamente

Horacio Herrera Alvarez



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ
Facultad de Ciencias Químicas
Centro de Investigación y Estudios de Posgrado
Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química
Programa de Maestría

Formato M28

Carta de Análisis de Similitud

San Luis Potosí SLP a 24/10/2026

M.D.H. María Zita Acosta Nava
Biblioteca del Posgrado
Facultad de Ciencias Químicas

Asunto: Reporte de porcentaje de similitud de tesis de grado

Por este medio me permito informarle el porcentaje de similitud obtenido mediante Ithenticate para la tesis titulada Síntesis y caracterización de catalizadores para la conversión de derivados de biomásas a productos de alto valor agregado presentada por el autor I.Q. Herrera Álvarez Horacio. La tesis es requisito para obtener el grado de Maestría en el Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química. El análisis reveló un porcentaje de similitud de 4% excluyendo referencias y metodología.

Agradezco sinceramente su valioso tiempo y dedicación para llevar a cabo una exhaustiva revisión de la tesis. Quedo a su disposición para cualquier consulta o inquietud que pueda surgir en el proceso.

Sin más por el momento, le envío un cordial saludo.

ATENTAMENTE



Dra. Erika Padilla Ortega

Coordinadora Académica del Posgrado
en Ciencias en Ingeniería Química

Agradecimientos

A mi familia, por ser mi soporte en la vida, por confiar en mí y darme la seguridad para perseguir mis sueños.

A la Dra. Cárdenas y al Dr. Brent Handy, por brindarme su apoyo y orientación en cada una de las etapas de este proyecto.

Al Dr. Carlos Flores, por guiarme y compartir sus conocimientos conmigo durante mis primeros pasos en la investigación.

Al Dr. Leoncio Martínez, por todo su apoyo y acompañamiento durante mi estancia en la Universidad de Wisconsin (UW).

Al Dr. Alejandro Valdivieso, por brindarme su apoyo y ayudarme a dar el paso para ingresar a la maestría.

Al Dr. George Huber, por compartir conmigo su experiencia y mostrarme nuevas posibilidades para mi futuro.

A mis amigos, por su compañía, amistad y apoyo durante mi etapa universitaria, y por hacer de este camino una experiencia más enriquecedora.

A todas las personas que conocí durante esta etapa y que, de una u otra manera, dejaron una huella en mí. Gracias por las enseñanzas, las experiencias compartidas y por contribuir, incluso sin saberlo, a mi crecimiento personal y profesional.

Agradecimientos técnicos

A la técnico-académica M. C. Cecilia Rivera Bautista, por su valioso apoyo durante los experimentos de hidrólisis y en el análisis de las muestras mediante HPLC.

A la L. Q. Yadira Marín Proa, por el apoyo técnico brindado durante el desarrollo de los experimentos en el Laboratorio de Catálisis II.

A Katia y Yamileth, estudiantes de servicio social, por su apoyo y colaboración durante el desarrollo de este proyecto.

Resumen

La cáscara de naranja representa una fuente renovable de carbono con potencial para la obtención de productos químicos de alto valor agregado. En este trabajo se desarrolló una estrategia de valorización integral de este residuo mediante el uso de catalizadores heterogéneos, incluyendo nanotubos de titanato y zeolitas. Los nanotubos de titanato fueron sintetizados y modificados para evaluar su desempeño en la conversión del ácido D-galacturónico, principal componente de la pectina para la producción de ácido mónico. Paralelamente, se buscó aprovechar los azúcares liberados durante la transformación de la biomasa, con el propósito de establecer un esquema de valorización integral de la cáscara de naranja.

En este contexto, se evaluó el efecto de las condiciones de extracción de pectina, así como la influencia de los minerales presentes naturalmente en la biomasa sobre su transformación catalítica. Asimismo, se comparó el desempeño de catalizadores homogéneos y heterogéneos en la conversión de los componentes de la biomasa. Para comprender la formación y conservación de los productos de interés, se estudiaron las rutas de degradación de compuestos representativos presentes en la cáscara de naranja, con enfoque a los mecanismos responsables de la pérdida de ácido galacturónico y a las condiciones que favorecen su conservación. Finalmente, se investigó la oxidación catalítica del ácido galacturónico hacia ácido mónico, determinando el efecto de las impurezas presentes en los hidrolizados sobre el rendimiento de oxidación.

Los resultados demostraron que la composición mineral de la biomasa, la naturaleza de los sitios activos de los catalizadores y las rutas de degradación de los intermediarios desempeñan un papel determinante en la eficiencia global del proceso.

Palabras clave: cáscara de naranja, ácido galacturónico, ácido mónico, catálisis, síntesis.

Abstract

Orange peel represents a renewable carbon source with potential for the production of high-value chemicals. In this work, an integrated valorization strategy was developed for this waste using heterogeneous catalysts, including titanate nanotubes and zeolites. The titanate nanotubes were synthesized and modified to evaluate their performance in the conversion of D-galacturonic acid, the main component of pectin, toward mucic acid. In parallel, the sugars released during biomass transformation were considered for further valorization, with the aim of establishing an integrated approach for the utilization of orange peel.

In this context, the effect of pectin extraction conditions and the influence of naturally occurring minerals in the biomass on its catalytic transformation were evaluated. The performance of homogeneous and heterogeneous catalysts in the conversion of biomass components was also compared. To better understand the formation and preservation of the products of interest, the degradation pathways of representative compounds present in orange peel were investigated, focusing on the mechanisms responsible for the loss of galacturonic acid and the conditions that favor its preservation. Finally, the catalytic oxidation of galacturonic acid to mucic acid was investigated, with particular emphasis on the effect of impurities present in the hydrolysates on the oxidation yield.

The results demonstrated that the mineral composition of the biomass, the nature of the active sites, and the degradation pathways of the intermediates play a key role in the overall efficiency of the process.

Keywords: orange peel, galacturonic acid, mucic acid, catalysis, synthesis.

CONTENIDO

CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN 21

CAPÍTULO II ANTECEDENTES.....24

II.1 VALORIZACIÓN DE RESIDUOS CÍTRICOS PARA LA OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE VALOR AGREGADO	24
II.2 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA CÁSCARA DE NARANJA.....	27
II.3. PECTINA COMO FUENTE RENOVABLE DE COMPUESTOS PLATAFORMA	31
II.3.1 Estructura química de la pectina.....	32
II.3.2 Ácido D-galacturónico como molécula plataforma	34
II.4 CATALIZADORES PARA LA VALORIZACIÓN DE RESIDUOS DE BIOMASA	35
II.4.1 Catalizadores homogéneos.....	36
II.4.2 Catalizadores heterogéneos.....	37
II.4.2.1 Zeolitas	37
II.4.2.2 Nanotubos de titanato (NaTit)	39
II.5 RUTAS DE VALORIZACIÓN DE LA CÁSCARA DE NARANJA.....	42
II.6 VALORIZACIÓN DE BIOMASA A COMPUESTOS PLATAFORMA	43

CAPÍTULO III JUSTIFICACIÓN.....53

CAPÍTULO IV HIPÓTESIS Y OBJETIVOS 54

CAPÍTULO V MATERIAL Y MÉTODOS.....55

V.1 CARACTERIZACIÓN DE CÁSCARA DE NARANJA Y PECTINA	55
V.1.1 Pretratamiento	55
V.1.2 Extracción de pectina.....	56
V.1.3 Determinación del grado de esterificación de la pectina.....	57
V.1.4 Caracterización fisicoquímica	58
V.1.4.1 Determinación de la composición elemental mediante ICP-OES.....	58
V.1.4.2 Caracterización mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	59
V.1.4.3 Determinación del contenido de cenizas	60
V.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOTUBOS DE TITANATO DE SODIO	61
V.2.1 Fundamento de síntesis hidrotérmica.....	61
V.2.2 Síntesis hidrotérmica de nanotubos de titanato de sodio (NaTit)	63
V.2.3 Modificación de los nanotubos de titanato de sodio mediante intercambio iónico con Zn^{2+}	64
V.2.4 Fisorción de nitrógeno a 77 K.....	65
V.2.4.1 Procedimiento experimental	68

V.2.5 Espectroscopía Raman.....	69
V.2.6 Difracción de rayos X (XRD)	72
V.2.7 Determinación de la composición elemental mediante ICP-OES	74
V.3 REACCIONES DE HIDRÓLISIS.....	75
V.3.1 Hidrólisis catalítica de cáscara de naranja, pectina extraída y ácido poli-galacturónico	75
V.3.2 Reacción de descarboxilación de ácido galacturónico.....	76
V.3.3 Reacciones de degradación de azúcares.....	77
V.3.4 Oxidación catalítica de ácido galacturónico e hidrolizados de pectina para la producción de ácido mónico.....	78

CAPÍTULO VI RESULTADOS Y DISCUSIÓN ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

VI.1 SÍNTESIS Y EVOLUCIÓN ESTRUCTURAL DE NANOTUBOS DE TITANATOS	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
VI.1.1 Propiedades texturales de NaTit (fisisorción de nitrógeno).....	¡Error! Marcador no definido.
VI.1.2 Composición elemental obtenida por ICP-OES para NaTit y Zn-NaTit	¡Error! Marcador no definido.
VI.1.3 Estructura cristalina de NaTit y Zn-NaTit obtenida por difracción de rayos X (XRD)	¡Error! Marcador no definido.
VI.1.4. Estructura local de NaTit y Zn-NaTit mediante espectroscopía Raman.....	¡Error! Marcador no definido.
VI.2 CARACTERIZACIÓN DE BIOMASA.....	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
VI.2.1 Composición mineral de la cáscara de naranja mediante ICP-OES..	¡Error! Marcador no definido.
VI.2.2 Contenido de cenizas de la biomasa y de la pectina extraída.....	¡Error! Marcador no definido.
VI.2.3 Caracterización estructural de la biomasa y de la pectina mediante FTIR	¡Error! Marcador no definido.
VI.3 EXTRACCIÓN DE PECTINA A PARTIR DE CÁSCARA DE NARANJA	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
VI.3.1 Grado de esterificación de la pectina	¡Error! Marcador no definido.
VI.3.2 Influencia del pH sobre la extracción de pectina	¡Error! Marcador no definido.
VI.3.3 Influencia del contenido de humedad de la biomasa sobre la extracción de pectina.....	¡Error! Marcador no definido.
VI.4 HIDRÓLISIS DE CÁSCARA DE NARANJA.....	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
VI.4.1 Hidrólisis heterogénea de la cáscara de naranja catalizada por NaTit	¡Error! Marcador no definido.
VI.4.2 Hidrólisis homogénea de pectina.....	¡Error! Marcador no definido.
VI.4.3 Efecto de la temperatura en la hidrólisis de pectina.....	¡Error! Marcador no definido.
VI.4.4 Desempeño de catalizadores homogéneos y heterogéneos en la hidrólisis de pectina	¡Error! Marcador no definido.

VI.4.5 Hidrólisis de pectina extraída de cáscara de naranja sometida a lavado ácido previo	¡Error! Marcador no definido.
VI.4.6 Hidrólisis de ácido poli-galacturónico como compuesto modelo.....	¡Error! Marcador no definido.
VI.4.7 Hidrólisis de ácido galacturónico como compuesto modelo.....	¡Error! Marcador no definido.
VI.4.8 Deshidratación de xilosa como compuesto modelo.....	¡Error! Marcador no definido.
VI.5. PRODUCCIÓN DE ÁCIDO MÚCICO.....	¡Error! MARCADOR NO DEFINIDO.
VI.5.1 Producción de ácido místico utilizando ácido galacturónico como compuesto modelo y ácido galacturónico derivado de pectina a presión atmosférica	¡Error! Marcador no definido.
VI.5.1.1 Modelo empírico para la producción de ácido místico considerando adsorción en el equilibrio ..	¡Error! Marcador no definido.
VI.5.1.2 Modelo empírico para la producción de ácido místico considerando etapa de adsorción en estado no estacionario	¡Error! Marcador no definido.
VI.5.2 Efecto de Ca^{2+} y K^+ en producción de ácido místico a partir de ácido galacturónico.	¡Error! Marcador no definido.
VI.5.3 Producción de ácido místico utilizando ácido galacturónico como compuesto modelo y ácido galacturónico derivado de pectina con carga de O_2 a 3 bar	¡Error! Marcador no definido.
CAPÍTULO VII CONCLUSIONES.....	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
BIBLIOGRAFÍA	80
RESUMEN DEL REPORTE DE SIMILITUD.....	154
ANEXOS.....	92
Anexo 1 Gráficas adicionales para fisisorción de NaTit	94
Anexo 2. Efecto del pH en el rendimiento de ácido galacturónico.....	95
Anexo 3. Constantes cinéticas obtenidas por método integral para NaTit a 160°C	95
Anexo 4 Modelo estacionario para la producción de ácido místico.....	95
Anexo 5 Fermentación con hidrolizados de biomasa	96
Anexo 6 Aspectos a considerar en una fermentación utilizando hidrolizados lignocelulósicos	98
Anexo 7 Producción de alcoholes a partir de hidrolizados de biomasa	105
Anexo 8 Producción de etanol a partir de cáscara de naranja	110
Anexo 9 Metodología para Fermentación de mezclas basadas en la composición de hidrolizados de cáscara de naranja.....	111

Índice de Figuras

Figura 1. Cantidades de emisión de gases de efecto invernadero 2021-2026, (climate trace,2026).	21
Figura 2. Tipos de biomasa residual como materia prima para la obtencion de productos de valor agregado (Kour,2019).	22
Figura 3. Generación y valorización de residuos derivados del procesamiento industrial de naranja (Morales,2023).	26
Figura 4. Esquema de estructura de pectina (Harholt,2010).....	33
Figura 5. Ácido galacturónico como monómero en cadena de homogalacturonano.	34
Figura 6. Degradación de ácido poli-galacturónico y formación de ácido galacturónico (Rivera-Cedillo,2024)	36
Figura 7. Imágenes TEM para NaTit, (Santos-López,2013).	40
Figura 8. Difractogramas de natit y modificación con cationes de metales (Santos-Lopez,2013).	41
Figura 9. Propuesta de bio-refinería (De la torre,2019).	44
Figura 10. Oxidacion de ácido galacturónico para la obtención de ácido mónico (Pazhavelikkakath,2018).	48
Figura 11. Oxidacion de acido galacturonico utilizando Au/C , 333 K (Pazhavelikkakath,2018).	49
Figura 12. Efecto del pH en la conversión ácido galacturonico (Rautiainen,2015).	51
Figura 13. Efecto de la temperatura y pH en la oxidación de ácido	

glucurónico (Rautiainen,2015).....	52
Figura 14. Clasificación IUPAC de las isothermas de fisisorción. Adaptado de: fisisorción de gases, con especial referencia a la evaluación del área superficial y la distribución del tamaño de poro (Thommes,2015).....	67
Figura 15. Mecanismo de interacción en espectroscopía Raman (Younsi,2015).	71
Figura 16. Esquema de camino óptico aplicado a la Ley de Bragg (Jimenez- Peña,2018).	73
Figura. 17 Fotografía desarrollada en proceso experimental en DRX.	74
Figura 18. Espectro ilustrativo para identificar azúcares en uv-vis (Chi , 2013).....	78
Figura 19. Isotherma de adsorción y desorción para muestra NaTit . ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.	
Figura 20. Difractogramas de NaTit y Zn-NaTit..... ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.	
Figura 21. Espectros raman de NaTit y Zn-NaTit a 532 nm. ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.	
Figura 22. Análisis elemental (ICP-OES) para Ca, K, Mg y P para cáscara de naranja, pectina y solido residual después de extracción de pectina.¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.	
Figura 23. Análisis elemental (ICP-OES) para Mn , S y Sr para cáscara de naranja, pectina y solido residual después de extracción de pectina.¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.	

Figura 24. Contenido de ceniza en cáscara de naranja, pectina y sólido residual después de extracción de pectina. ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

Figura 25. Propuesta de modelo egg-box (Alinsug,2024)..... ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

Figura 26. Espectros de infrarrojo de pectina con lavado ácido, sin lavado y comercial.¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

Figura 27. Recuperación de pectina con ácido cítrico y HCl (65 °C, pH 1.15).¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

Figura 28. Grado de esterificación en pectina extraída utilizando ácido cítrico y ácido clorhídrico.....¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

Figura 29. Rendimientos de extracción de pectina a diferentes valores de pH (pH 1,2 y 3, 15 minutos, 65 °C).....¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

Figura 30. Rendimientos de extracción de pectina de cáscara de naranja húmeda y seca utilizando ácido cítrico (pH 1.15 ,15 minutos, 65 °C). ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

Figura 31. Azúcares generados en hidrólisis de cáscara de naranja (NaTit ,160°C).¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

Figura 32. Producción de ácido galacturónico a partir de pectina con ácido cítrico y HCl (70°C, pH 2.1).¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

Figura 33. Efecto de la temperatura en la distribución de productos de degradación de pectina con ácido acético (10 minutos, pH 2). Desv std≤1%¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

Figura 34. Rendimiento más alto hacia ácido galacturónico alcanzado en

hidrólisis de pectina con catalizadores heterogéneos. Desv std≤5% ¡ERROR!
MARCADOR NO DEFINIDO.

Figura 35. Productos generados en hidrólisis de pectina con previo lavado ácido con NaTit (160°C). Desv std≤3%.....¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

Figura 36. Productos de reacción de ácido poli-galacturónico como compuesto modelo (NaTit, 160°C) .desv std≤1%.... ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

Figura 37. Productos de reacción de ácido poli-galacturónico como compuesto modelo (H₂SO₄ 0.1M, 160°C). Desv std≤1% ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

Figura 38. Camino de reacción para la degradación de ácido poli-galacturónico.¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

Figura 39. Distribución de productos experimentales y modelados en la degradación de ácido poli galacturónico utilizando natit a 160 °C ... ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

Figura 40. Degradación de ácido galacturónico a 160°C con diferentes catalizadores.¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

Figura 41.Hidrólisis de xilosa con NaTit y HZSM(50) a 160°C. ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

Figura 42. Camino de reacción para la degradacion de xilosa propuesto por Rakic(2025).¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

Figura 43. Producción de ácido mónico utilizando ácido galacturónico como compuesto modelo (70°C,0.21 atm O₂,600 rpm) ¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

Figura 44. Esquema general de reacción de oxidación de grupo aldehído.
.....¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

Figura 45. Modelo estacionario para la producción de ácido místico a 70°C con Au/C¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

Figura 46. Modelo no estacionario para la producción de ácido místico a 70°C con Au/C.¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

Figura 47. Modelo no estacionario para AG y AM adsorbido sobre catalizador¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

Figura 48. Efecto de K y Ca en la producción de ácido místico a partir de ácido galacturónico como compuesto modelo (70°C, 0.24 bar O₂, 350 rpm, 24 hrs).....¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

Figura 49. Efecto de la presencia de minerales en la producción de ácido místico a partir de ácido galacturónico derivado de pectina (C_{inicialAG}=0.02 M ,70°C, 3 bar O₂, 350 rpm, 24 hrs).¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

Figura 50. Efecto de la carga de O₂ producción de ácido místico a partir de ácido galacturónico (C_{inicialAG}=0.02 M ,70°C, 3 bar O₂, 350 rpm, 24 hrs).
.....¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

Índice de Tablas

Tabla 1. Composición química de la cáscara de naranja y principales rutas de valorización reportadas dentro del concepto de biorrefinería . Elaborado con base en Grohmann (1992),De la torre (2019).	29
Tabla 2. Principales compuestos plataforma obtenidos a partir de biomasa y sus aplicaciones industriales.	45
Tabla 3. Comparacion de catalizadores para la produccion de acido mucico(Pazhavelikkakath,2018).	47
Tabla 4. Caracterización de catalizadores metálicos (Pazhavelikkakath,2018).	48
Tabla 5. Composición elemental vía ICP-OES para catalizadores sintetizados.	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
Tabla 6.Fuerza y cantidad de sitios activos en zeolitas (Rajaei,2021).	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.

Capítulo I Introducción

El desarrollo industrial y el crecimiento económico de las últimas décadas han estado estrechamente ligados al uso de combustibles fósiles como principal fuente de energía y materia prima para la producción de combustibles, plásticos, fertilizantes y una amplia variedad de productos químicos. Aunque estos recursos permitieron el establecimiento de la industria moderna gracias a su elevada densidad energética y disponibilidad, su explotación intensiva ha generado importantes problemas ambientales, entre los que destacan las emisiones de gases de efecto invernadero, el calentamiento global y la acelerada disminución de recursos no renovables. Actualmente, el sector energético continúa siendo responsable de la mayor parte de las emisiones antropogénicas de dióxido de carbono, lo que ha impulsado la búsqueda de alternativas sostenibles que permitan reducir la dependencia de materias primas fósiles y disminuir el impacto ambiental asociado a los procesos industriales.

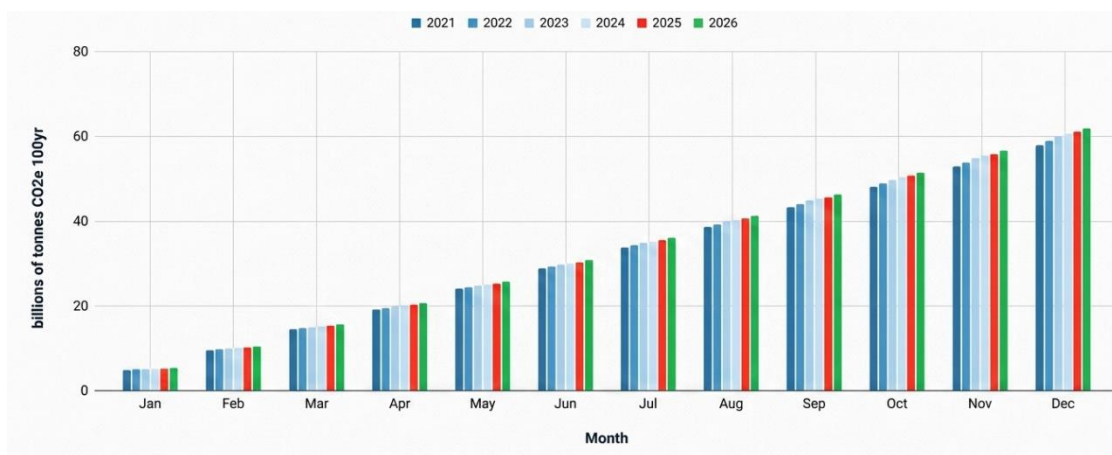


Figura 1. Cantidades de emisión de gases de efecto invernadero 2021-2026, (Climate Trace,2026).

En este contexto, la economía circular ha adquirido un papel fundamental al proponer un modelo de producción en el que los residuos dejan de considerarse desechos para convertirse en materias primas capaces de alimentar nuevos procesos industriales. Bajo esta perspectiva, el aprovechamiento integral de biomasa residual mediante el concepto de biorrefinería representa una estrategia prometedora para producir combustibles, energía y productos químicos de alto valor agregado a partir de recursos renovables, favoreciendo simultáneamente la

reducción de residuos y el aprovechamiento eficiente del carbono de origen biológico.

Entre las diferentes fuentes de biomasa, los residuos agroindustriales destacan por su elevada disponibilidad, bajo costo y escaso aprovechamiento actual. Cada año se generan millones de toneladas de subproductos derivados del procesamiento de frutas, cereales y otros cultivos, los cuales generalmente son destinados a alimentación animal, compostaje o disposición final, desaprovechando su potencial como fuente de compuestos químicos de interés. Desde el punto de vista químico, estos materiales contienen polisacáridos, lignina, proteínas, aceites esenciales y diversos metabolitos que pueden transformarse mediante procesos físicos, químicos y biotecnológicos para obtener productos con mayor valor agregado.

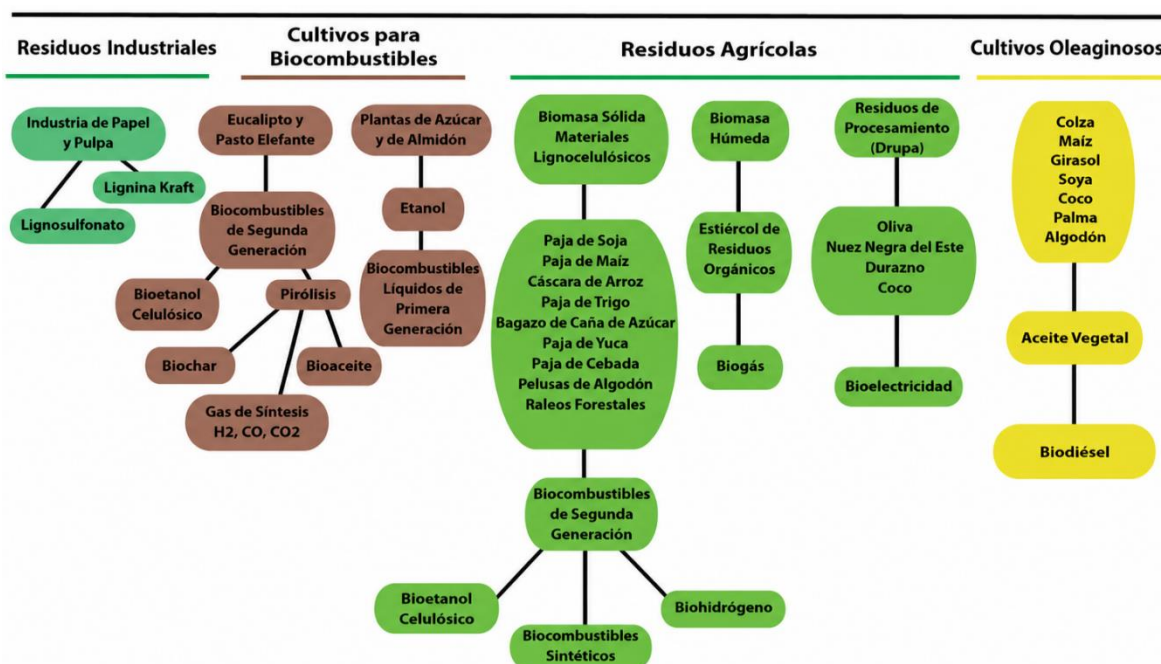


Figura 2. Tipos de biomasa residual como materia prima para la obtención de productos de valor agregado (Kour,2019).

Dentro de este grupo de materiales, la cáscara de naranja representa uno de los residuos agroindustriales más abundantes generados por la industria cítrica, constituyendo entre el 45 y el 60 % del peso fresco del fruto. Su composición difiere de la de otras biomazas lignocelulósicas debido a su elevado contenido de pectina, además de celulosa, hemicelulosa y compuestos fenólicos. Esta característica

convierte a la cáscara de naranja en una materia prima particularmente atractiva para el desarrollo de biorrefinerías, ya que permite aprovechar simultáneamente diferentes fracciones de la biomasa para obtener aceites esenciales, antioxidantes, azúcares fermentables y compuestos plataforma de interés para la industria química.

La pectina constituye uno de los componentes más importantes de este residuo debido a que está formada principalmente por unidades de ácido D-galacturónico, considerado un precursor renovable para la síntesis de diversos productos de alto valor agregado. Mediante procesos de hidrólisis es posible liberar ácido galacturónico a partir de la pectina y, posteriormente, transformarlo mediante reacciones de oxidación en ácido múxico. Este compuesto ha despertado un creciente interés durante los últimos años por su potencial como plataforma química para la producción de polímeros biodegradables, resinas, plastificantes, materiales avanzados e intermediarios para la síntesis de compuestos de mayor valor comercial.

Sin embargo, la eficiencia de este proceso depende de múltiples factores que incluyen la composición mineral de la biomasa, las condiciones de extracción de la pectina, la hidrólisis hacia ácido galacturónico y la estabilidad de este último frente a reacciones de degradación. Asimismo, la etapa de oxidación requiere catalizadores capaces de promover selectivamente la formación de ácido múxico aun en presencia de las impurezas presentes en hidrolizados reales. Comprender la influencia de cada una de estas etapas resulta fundamental para diseñar procesos de valorización más eficientes y sostenibles.

La presente aborda el aprovechamiento integral de la cáscara de naranja como materia prima renovable para la obtención de productos de valor agregado mediante una estrategia que integra la extracción de pectina y su hidrólisis catalítica para producir ácido galacturónico y azúcares. De manera complementaria, se analiza el efecto de los minerales presentes en la biomasa, la naturaleza de los catalizadores, las rutas de degradación de los principales intermediarios y los procesos de transformación para generar ácido múxico y alcoholes.

Capítulo II Antecedentes

II.1 Valorización de residuos cítricos para la obtención de productos de valor agregado

La producción de cítricos constituye una de las actividades agrícolas de mayor importancia a nivel mundial debido a su relevancia económica, nutricional e industrial. Frutos como la naranja, mandarina, limón, lima y toronja forman parte de la dieta de millones de personas gracias a su elevado contenido de vitamina C, fibra dietética, minerales y compuestos bioactivos. Durante las últimas décadas, el crecimiento de la población, la preferencia por alimentos saludables y la expansión de la industria de bebidas han impulsado un incremento sostenido en la producción de estos cultivos, consolidándolos entre los grupos frutales de mayor importancia comercial (Gunawan, 2010).

Además del consumo en fresco, una fracción importante de la producción mundial de cítricos se destina a la elaboración de jugos, concentrados, aceites esenciales, mermeladas, saborizantes y otros productos derivados. Entre todas las especies cultivadas, la naranja representa el principal cultivo citrícola por volumen de producción y por su participación en la industria procesadora. Países como Brasil, Estados Unidos, China, México, India y España concentran gran parte de esta actividad, siendo la industria del jugo de naranja uno de los sectores agroalimentarios de mayor relevancia económica. Particularmente, México ocupa el tercer lugar mundial en producción de naranja, con aproximadamente 4.84 millones de toneladas en 2024. A nivel nacional, San Luis Potosí ocupa el cuarto lugar en volumen de producción, con 373,597 toneladas en 2024. Esta actividad genera cantidades importantes de residuos, principalmente cáscaras, cuya gestión representa un reto ambiental pues la NOM-161-SEMARNAT-2011 establece criterios para la gestión de residuos de manejo especial y contempla los residuos orgánicos provenientes de actividades agrícolas. Por ello, la valorización de la cáscara de naranja como materia prima para la obtención de productos de valor añadido representa una alternativa para aprovechar un recurso generado en grandes cantidades y reducir los problemas asociados con su disposición.

Tradicionalmente, los residuos de naranja han sido destinados a alimentación animal, compostaje o disposición final; sin embargo, el incremento continuo en los volúmenes procesados ha evidenciado las limitaciones de estas alternativas,

particularmente por los costos asociados a su transporte, almacenamiento y manejo.

La problemática ambiental se agrava debido a las características propias de la biomasa. La cáscara fresca presenta contenidos de humedad comprendidos entre 70 y 85 %, condición que favorece procesos espontáneos de fermentación y descomposición microbiológica poco tiempo después de su generación. Como consecuencia, pueden producirse lixiviados con elevada carga orgánica, emisiones gaseosas y olores desagradables, además de incrementarse los costos asociados a su disposición final (Morales, 2023). Paradójicamente, aquello que durante décadas fue considerado un residuo problemático constituye actualmente una de las materias primas renovables más prometedoras para el desarrollo de procesos de valorización.

A diferencia de otros residuos agrícolas, cuya composición está dominada por materiales lignocelulósicos de difícil transformación, la cáscara de naranja presenta una composición química particularmente favorable debido a su elevado contenido de pectina, celulosa, hemicelulosa, aceites esenciales, flavonoides, compuestos fenólicos y otros metabolitos de interés industrial (De la torre, 2019). Esta diversidad de componentes permite plantear estrategias de aprovechamiento integral capaces de generar múltiples productos de valor agregado destinados a las industrias alimentaria, farmacéutica, cosmética y química.

El creciente interés por este tipo de biomasa ha coincidido con la consolidación del concepto de biorrefinería, el cual propone el aprovechamiento integral de los recursos renovables mediante la separación selectiva de sus diferentes componentes y su transformación en una amplia variedad de productos comerciales. Bajo este enfoque, la cáscara de naranja deja de ser considerada un desecho para convertirse en una fuente renovable de carbono capaz de alimentar múltiples cadenas de valor. Los aceites esenciales pueden recuperarse para la obtención de compuestos aromáticos como el limoneno; la pectina puede emplearse como hidrocoloide o como precursor químico; mientras que la fracción lignocelulósica puede hidrolizarse para producir azúcares fermentables destinados a la obtención de bioetanol, alcoholes superiores y otros biocombustibles.

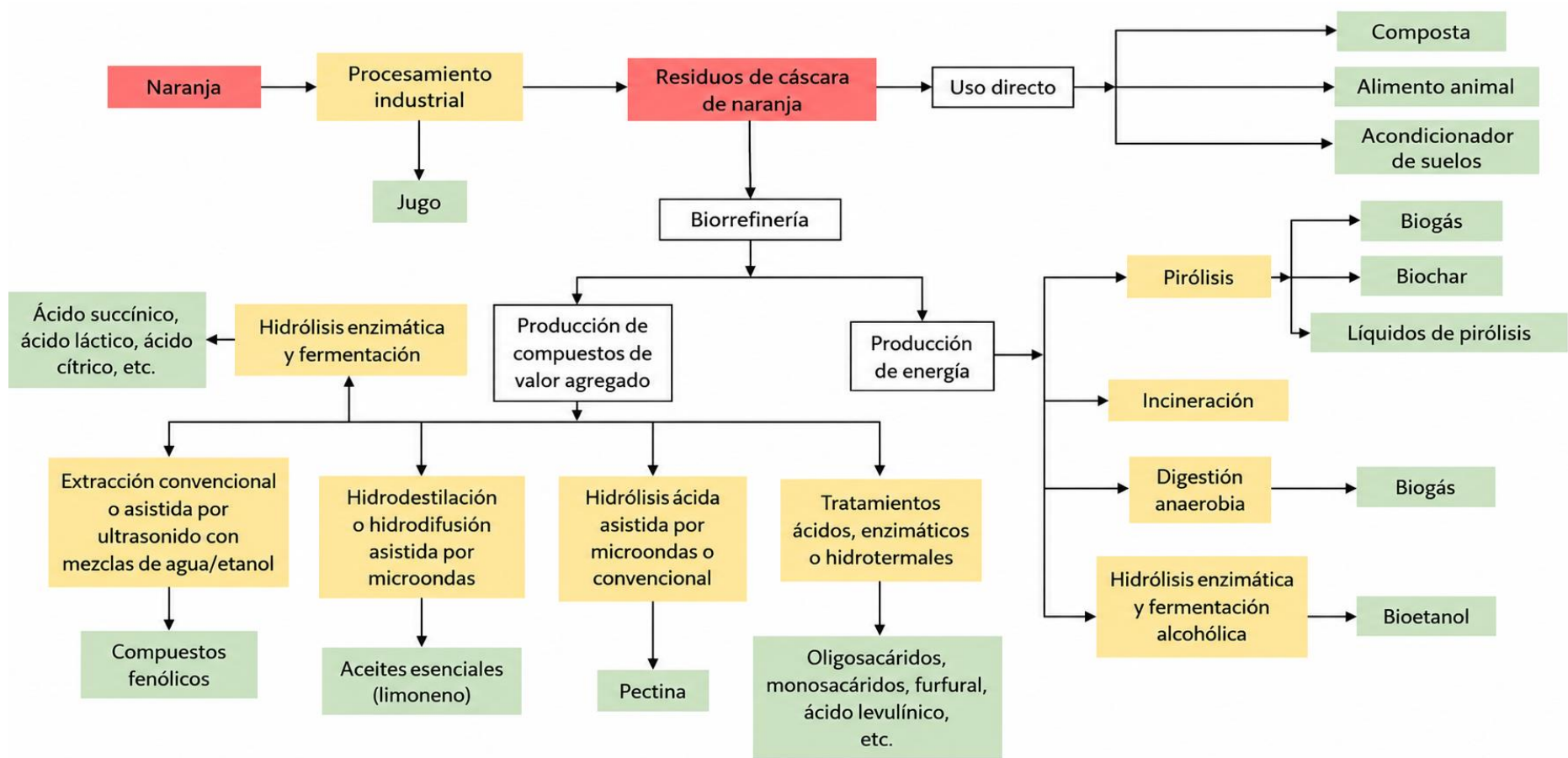


Figura 3. Generación y valorización de residuos derivados del procesamiento industrial de naranja (Morales,2023).

II.2 Composición química de la cáscara de naranja

Desde el punto de vista anatómico, la cáscara corresponde al pericarpio del fruto y está formada por dos regiones claramente diferenciadas: el flavedo, que constituye la capa externa pigmentada rica en aceites esenciales y compuestos fenólicos, y el albedo, un tejido interno de color blanco caracterizado por su elevado contenido de polisacáridos estructurales, particularmente pectina. Aunque ambas regiones cumplen funciones biológicas distintas durante el desarrollo del fruto, su composición complementaria permite recuperar una amplia variedad de productos de interés industrial.

La composición química de la cáscara puede variar dependiendo de la variedad del cítrico, el estado de madurez, las condiciones agronómicas, el clima y el proceso industrial al que haya sido sometido el fruto. Asimismo, las diferencias entre estudios pueden atribuirse a que algunos autores reportan la composición de la cáscara completa (flavedo + albedo), mientras que otros analizan únicamente una de estas fracciones. No obstante, existe un consenso general en que la materia seca está constituida principalmente por polisacáridos estructurales, acompañados por extractivos, proteínas, compuestos minerales y metabolitos secundarios.

Mientras que materiales como la paja de trigo, el bagazo de caña o los residuos forestales están constituidos principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina, la cáscara de naranja incorpora además una elevada proporción de pectina, aceites esenciales y metabolitos secundarios con alto valor comercial. Esta característica amplía considerablemente las posibilidades de aprovechamiento y permite plantear estrategias de valorización basadas en el fraccionamiento selectivo de cada componente (De la torre, 2019).

Entre todas las fracciones presentes en la biomasa, los polisacáridos estructurales representan la principal reserva de carbono renovable. La celulosa y la hemicelulosa pueden hidrolizarse para liberar hexosas y pentosas que posteriormente sirven como materia prima para procesos fermentativos o para la obtención de productos químicos derivados. Sin embargo, la pectina constituye uno de los aspectos más distintivos de la cáscara de naranja, donde además de los polisacáridos, la presencia de aceites esenciales, flavonoides y compuestos fenólicos permite integrar procesos de extracción de productos naturales antes de

realizar tratamientos más severos sobre la fracción sólida. Bajo este enfoque, cada componente puede recuperarse de manera secuencial, incrementando el rendimiento económico global y reduciendo la generación de residuos secundarios. Esta idea engloba el principio fundamental de las biorrefinerías, en las cuales una única biomasa se transforma en múltiples corrientes de productos mediante la integración de operaciones físicas, químicas, catalíticas y biotecnológicas.

Debido a lo anterior, la cáscara de naranja debe entenderse como una materia prima multifuncional, capaz de generar ingredientes alimentarios, antioxidantes, aceites esenciales, azúcares fermentables y moléculas plataforma para la industria química (Rivera-Cedillo,2024). Esta diversidad de rutas de transformación explica el creciente interés que ha despertado en los últimos años como materia prima para el desarrollo de procesos sostenibles de valorización.

No obstante, entre todos los componentes presentes en esta biomasa, la pectina ocupa un lugar central debido a su abundancia y a la singular naturaleza química de su principal constituyente, el ácido D-galacturónico. En los últimos años, este polisacárido ha dejado de considerarse únicamente un hidrocoloide de interés para la industria alimentaria y ha comenzado a reconocerse como una fuente renovable de carbono para la obtención de compuestos plataforma, capaces de sustituir intermediarios petroquímicos en la producción de materiales, polímeros y otros productos químicos de alto valor agregado.

Tabla 1. Composición química de la cáscara de naranja y principales rutas de valorización reportadas dentro del concepto de biorrefinería . Elaborado con base en Grohmann (1992),De la Torre (2019).

Componente	Contenido (% base seca)	Función biológica	Principales tratamientos	Productos obtenidos	Aplicaciones
Pectina	20–45	Cementante de la pared celular y adhesión entre células	Extracción ácida, hidrólisis química, enzimática o catalítica	Pectina comercial, ácido D-galacturónico	Compuestos plataforma hidrocoloides, química renovable
Celulosa	9–20	Soporte mecánico	Hidrólisis ácida, enzimática o catalítica	Glucosa	Bioetanol, alcoholes superiores, biopolímeros
Hemicelulosa	8–18	Matriz de unión entre microfibrillas	Hidrólisis diluida o catalítica	Xilosa, arabinosa	Xilitol, furfural y otros derivados
Aceites esenciales	1–4	Defensa química y aroma	Destilación por arrastre de vapor, prensado en frío, CO ₂ supercrítico	D-limoneno y terpenos	Fragancias, solventes verdes, cosméticos
Flavonoides y compuestos fenólicos	2–6	Protección antioxidante	Extracción con solventes, ultrasonido o microondas	Hesperidina, narirutina, naringina	Antioxidantes, nutraceuticos y farmacéutica

Componente	Contenido (% base seca)	Función biológica	Principales tratamientos	Productos obtenidos	Aplicaciones
Proteínas	5–8	Metabolismo y estructura celular	Extracción alcalina e hidrólisis	Péptidos y aminoácidos	Alimentación animal y suplementos
Lípidos	1–3	Reserva energética	Extracción con solventes	Extractos lipídicos	Cosmética y alimentos
Cenizas	3–5	Fuente de minerales (Ca, K, Mg, P)	Recuperación mineral o aprovechamiento agrícola	Sales minerales	Fertilizantes y acondicionadores de suelo

II.3. Pectina como fuente renovable de compuestos plataforma

Entre los diferentes componentes presentes en la cáscara de naranja, la pectina constituye uno de los biopolímeros de mayor relevancia tanto por su abundancia como por la diversidad de aplicaciones que pueden derivarse de su aprovechamiento. Tradicionalmente, este polisacárido ha sido reconocido por sus propiedades gelificantes y espesantes, razón por la cual durante décadas su principal destino industrial estuvo asociado a la elaboración de alimentos, donde se utiliza como estabilizante, agente texturizante y formador de geles en productos como mermeladas, jaleas, bebidas, confitería y productos lácteos.

La producción comercial de pectina ha estado estrechamente ligada a los residuos generados por la industria de los cítricos. Se estima que aproximadamente el 80 % de la pectina comercial se obtiene a partir de cáscaras de cítricos, particularmente de naranja y limón, debido a su elevado contenido de pectina y a la facilidad con que estos pueden extraerse mediante tratamientos ácidos controlados. El porcentaje restante proviene principalmente del bagazo de manzana, otra fuente ampliamente utilizada por la industria alimentaria (Narisetty,2022). Esta disponibilidad ha permitido consolidar un mercado global de pectina con aplicaciones que abarcan desde alimentos funcionales hasta formulaciones farmacéuticas y biomateriales.

En la actualidad, la pectina ya no se considera únicamente un ingrediente funcional para alimentos, sino también una reserva estratégica de carbono renovable. A diferencia de otros polisacáridos vegetales como la celulosa o el almidón, cuya hidrólisis produce principalmente glucosa, la degradación controlada de la pectina libera como producto mayoritario el ácido D-galacturónico, un monosacárido urónico que presenta un grupo carboxilo adicional en su estructura molecular. Esta característica confiere a la molécula un estado de oxidación superior al de los azúcares convencionales, reduciendo el número de etapas químicas necesarias para sintetizar diversos compuestos de interés industrial.

Como consecuencia, durante la última década la investigación sobre pectina ha experimentado un cambio de paradigma. Numerosos estudios han dejado de enfocarse exclusivamente en la extracción del biopolímero para explorar la transformación química y catalítica del ácido D-galacturónico hacia una amplia

variedad de compuestos plataforma, entendidos como moléculas intermedias capaces de sustituir materias primas petroquímicas en la producción de materiales, solventes, polímeros y productos químicos especializados (Isikgor,2015). Entre los compuestos derivados que han despertado mayor interés se encuentran el ácido múxico, el ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA) y diversos derivados furánicos, considerados por el Departamento de Energía de los Estados Unidos (U.S. DOE) como moléculas clave para el desarrollo de una industria química basada en recursos renovables (Rautiainen,2015).

La posibilidad de transformar el ácido D-galacturónico en compuestos plataforma ha abierto nuevas oportunidades para integrar procesos catalíticos y biotecnológicos dentro de una misma biorrefinería. De esta manera, la pectina puede incorporarse a rutas de valorización complementarias a las derivadas de la celulosa y la hemicelulosa, favoreciendo un aprovechamiento más eficiente del carbono contenido en la biomasa y aumentando la rentabilidad global del proceso. En consecuencia, comprender la estructura molecular de la pectina resulta fundamental para entender su comportamiento durante los procesos de extracción, hidrólisis y transformación catalítica. Las características estructurales de este polisacárido determinan no solo sus propiedades funcionales como hidrocoloide, sino también la facilidad con que puede liberar ácido D-galacturónico y, por tanto, su potencial para la obtención de compuestos plataforma. Por ello, en el siguiente apartado se analizará con mayor detalle la organización molecular de la pectina, los diferentes dominios estructurales que la conforman y la influencia de estas características sobre sus rutas de valorización.

II.3.1 Estructura química de la pectina

Actualmente se acepta que la estructura de la pectina está integrada principalmente por tres “grupos” principales: homogalacturonano (HG), ramnogalacturonano I (RG-I) y ramnogalacturonano II (RG-II). Cada uno de estos dominios desempeña funciones específicas dentro de la pared celular y presenta características estructurales particulares que condicionan su comportamiento durante los procesos de extracción e hidrólisis (Harholt,2010).

El homogalacturonano constituye la fracción mayoritaria de la mayoría de las pectinas vegetales, representando aproximadamente entre el 60 y el 70 % de su estructura total. Está formado por largas cadenas lineales de residuos de ácido D-galacturónico unidos mediante enlaces glucosídicos α -(1 $\rightarrow$ 4). Parte de los grupos carboxilo presentes en estas unidades se encuentran esterificados con grupos metilo. El grado de metilación constituye una de las propiedades más importantes de la pectina, ya que determina su capacidad de formar geles, su comportamiento reológico y su susceptibilidad frente a procesos de hidrólisis química y enzimática. El segundo dominio estructural corresponde al ramnogalacturonano I (RG-I), considerado la región más ramificada de la molécula. Su cadena principal está constituida por la repetición alternada de algunas unidades de ácido D-galacturónico y ramnosa, sobre los cuales se desarrollan numerosas cadenas laterales ricas en arabinosa y galactosa. Estas ramificaciones contribuyen significativamente a la flexibilidad de la pared celular y participan en procesos de hidratación, adhesión celular e interacción con otros polisacáridos estructurales. Por su parte, el ramnogalacturonano II (RG-II) representa la fracción más compleja desde el punto de vista estructural, aunque constituye únicamente entre el 5 y el 10 % de la molécula. A pesar de su baja abundancia relativa, el RG-II desempeña un papel fundamental en la estabilidad mecánica de la pared celular debido a la formación de puentes intermoleculares mediados por boro.

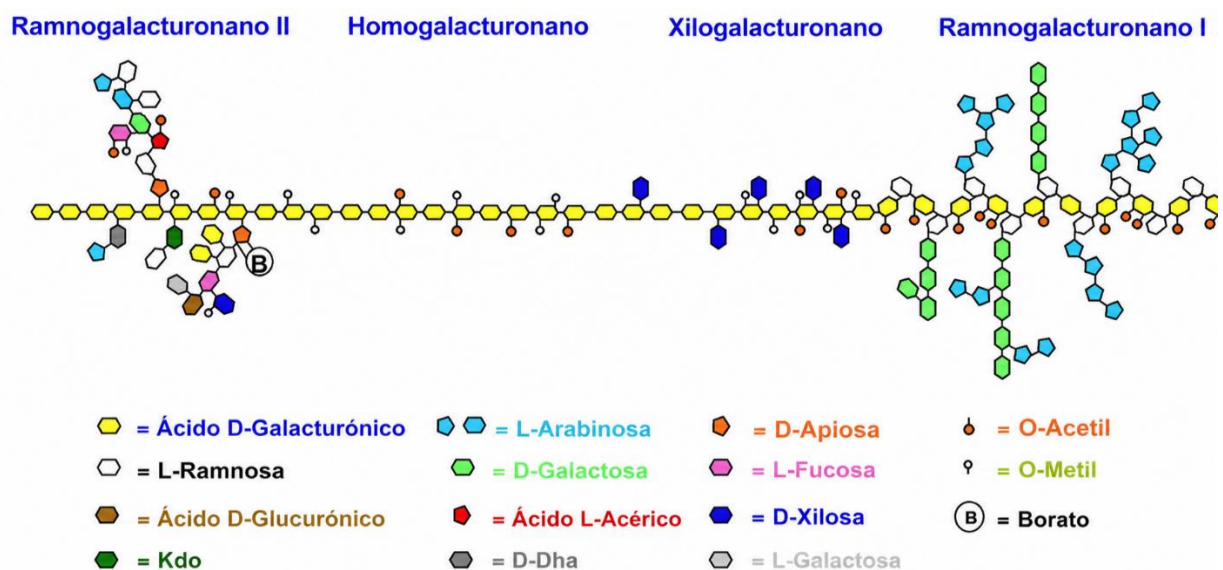


Figura 4. Esquema de estructura de pectina (Harholt, 2010).

Aunque la estructura de la pectina presenta un elevado grado de heterogeneidad, existe un aspecto común que reviste especial importancia para las estrategias modernas de valorización de biomasa: la mayor parte del carbono contenido en la pectina se encuentra en forma de unidades de ácido D-galacturónico. Esta característica diferencia profundamente a la pectina de otros polisacáridos vegetales, ya que introduce de manera natural grupos carboxilo en la estructura del biopolímero, proporcionando un mayor estado de oxidación al carbono y ampliando considerablemente las posibilidades de transformación química (Rivera-Cedillo,2024).

II.3.2 Ácido D-galacturónico como molécula plataforma

Desde el punto de vista estructural, el ácido D-galacturónico puede considerarse un derivado oxidado de la D-galactosa, en el cual el grupo alcohol primario localizado en el carbono seis ha sido transformado en un grupo ácido carboxílico. Como consecuencia, la molécula presenta simultáneamente funciones alcohol y ácido carboxílico, lo que amplía considerablemente su versatilidad química. Esta dualidad funcional permite llevar a cabo reacciones de oxidación, reducción, deshidratación, esterificación, amidación y ciclación, generando una amplia familia de compuestos con aplicaciones potenciales en la industria química y de materiales.

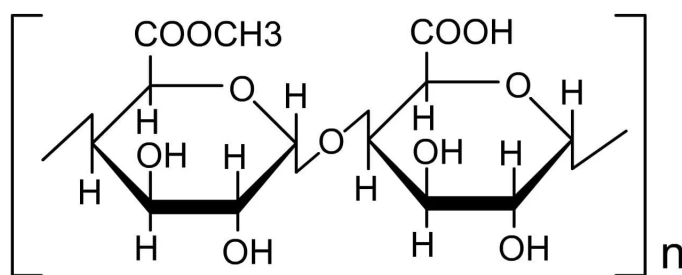


Figura 5. Ácido Galacturónico como monómero en cadena de homogalacturonano.

En los últimos años, esta molécula ha despertado un creciente interés como precursor de diversos compuestos plataforma (Pazhavelikkakath,2018). Particularmente, el ácido mónico ha recibido una atención creciente debido a que puede obtenerse mediante la oxidación del ácido D-galacturónico y constituye un precursor versátil para la síntesis de polímeros, monómeros aromáticos renovables,

compuestos heterocíclicos y materiales funcionales. Asimismo, su estructura altamente oxidada permite acceder a productos derivados mediante transformaciones relativamente sencillas, convirtiéndolo en uno de los intermediarios más prometedores dentro de las nuevas plataformas químicas basadas en pectina.

En consecuencia, el ácido D-galacturónico puede considerarse actualmente uno de los principales enlaces entre la biomasa cítrica y la química sostenible (Rawat,2024). Su obtención a partir de residuos agroindustriales permite transformar un desecho de bajo valor económico en una fuente renovable de intermediarios químicos capaces de alimentar múltiples cadenas de producción. Entre todas estas alternativas, la obtención de ácido mícico destaca por el creciente interés que ha despertado en los últimos años como precursor de materiales y compuestos químicos derivados de recursos renovables

II.4 Catalizadores para la valorización de residuos de biomasa

La transformación de la biomasa en productos de interés químico puede llevarse a cabo mediante diferentes rutas catalíticas, cuya elección depende de la naturaleza de la materia prima y de los productos que se desean obtener. A lo largo de los últimos años se han estudiado diferentes tipos de catalizadores para favorecer las reacciones involucradas en la conversión de componentes lignocelulósicos y de otras fracciones presentes en la biomasa (Santiago-Martínez,2026). Entre estos materiales se encuentran tanto catalizadores homogéneos, principalmente ácidos y bases disueltos en el medio de reacción, como catalizadores heterogéneos, constituidos por fases sólidas con propiedades superficiales y estructurales que pueden modificarse de acuerdo con la aplicación. La actividad catalítica, la selectividad hacia los productos y las condiciones de reacción dependen de las características particulares de cada sistema, por lo que diferentes materiales han sido estudiados para mejorar el aprovechamiento de los componentes de la biomasa.

II.4.1 Catalizadores homogéneos

Los catalizadores homogéneos han sido ampliamente utilizados en procesos de transformación de biomasa debido a su capacidad para promover eficientemente la ruptura de enlaces glucosídicos y, por tanto, la despolimerización de polisacáridos. Las revisiones sobre conversión catalítica de biomasa señalan que el tratamiento ácido continúa siendo una de las rutas más empleadas debido a su simplicidad y eficacia para promover la despolimerización, empleándose ácidos como HCl, H₂SO₄, HNO₃ y H₃PO₄ en diferentes sistemas de biomasa. En estos procesos, la protonación de los enlaces susceptibles de hidrólisis facilita la ruptura de las cadenas poliméricas y permite obtener azúcares y otros compuestos plataforma. En sistemas derivados de la pectina, el ácido sulfúrico constituye uno de los catalizadores más utilizados, ya que permite generar un medio ácido capaz de favorecer la hidrólisis de los enlaces α -1,4 del ácido poligalacturónico y liberar ácido D-galacturónico. Esta elevada reactividad ha permitido emplear concentraciones relativamente bajas de H₂SO₄ para transformar tanto el ácido galacturónico como su polímero y diferentes tipos de pectina. Por ejemplo, Rivera-Cedillo (2024) estudiaron la transformación de ácido D-galacturónico, ácido poligalacturónico y pectinas con diferentes grados de esterificación utilizando 0.01 M de H₂SO₄ en medio acuoso a 433 K, demostrando que el ácido constituye un medio eficaz para promover la despolimerización y posterior transformación de los productos obtenidos.

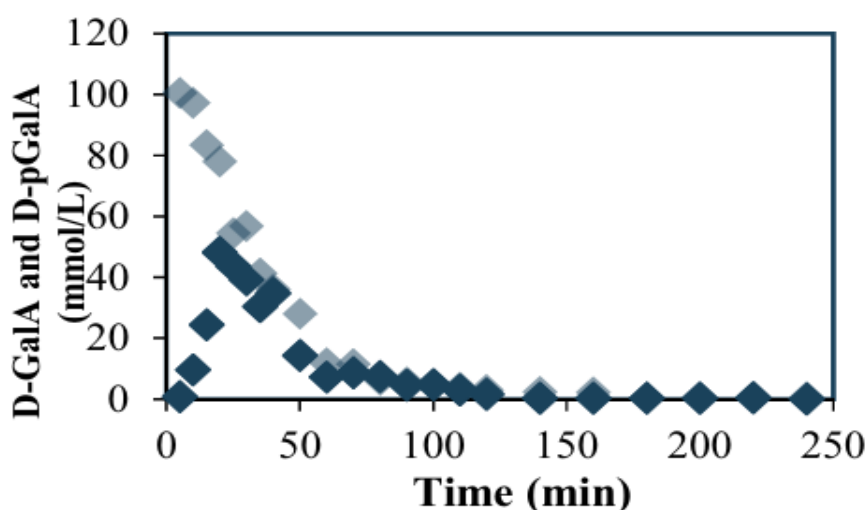


Figura 6. Degradación de ácido poli-galacturónico y formación de ácido galacturónico (Rivera-Cedillo,2024)

Uno de los resultados más relevantes de este estudio fue que el ácido poligalacturónico presentó una despolimerización completa en aproximadamente 20 min, mediante la ruptura de los enlaces α -1,4, mientras que las transformaciones posteriores del ácido galacturónico ocurrieron a una velocidad menor. Como consecuencia, la concentración de ácido galacturónico alcanzó inicialmente un máximo antes de continuar hacia productos secundarios. Este comportamiento demuestra una característica importante de los catalizadores homogéneos: su elevada actividad permite acelerar considerablemente la etapa de despolimerización, pero el mismo medio ácido puede favorecer las reacciones consecutivas del monómero formado.

II.4.2 Catalizadores heterogéneos

II.4.2.1 Zeolitas

Existen diversos autores que han evaluado el uso de zeolitas en la transformación catalítica de carbohidratos y moléculas derivadas de biomasa, obteniendo resultados relevantes en términos de conversión y rendimiento hacia productos de interés. En particular, Song (2017) estudiaron la conversión de glucosa hacia ácido levulínico empleando materiales basados en HZSM, encontrando que la incorporación de especies metálicas puede modificar considerablemente el desempeño del catalizador. El sistema Cr/HZSM-5 alcanzó 100 % de conversión de glucosa y 64.4 % de rendimiento hacia ácido levulínico a 180 °C durante 180 min, mientras que la modificación de la zeolita permitió disminuir la energía de activación de la reacción respecto a HZSM (5) sin modificar. Este resultado muestra que la modificación de una zeolita puede favorecer la transformación de carbohidratos y orientar la formación de productos de mayor interés.

Asimismo, Yan y col. (2023) evaluaron la transformación de celulosa hacia ácido levulínico utilizando un sistema compuesto por NbOPO₄/HZSM (5). El catalizador permitió alcanzar 94 % de rendimiento hacia ácido levulínico a partir de celulosa, a 175 °C durante 120 min. Los autores relacionaron este comportamiento con la combinación de funciones catalíticas asociadas con sitios de Lewis y Brønsted, mostrando que la combinación de diferentes funciones dentro de un mismo sistema

puede favorecer la transformación de un polisacárido hacia un producto plataforma. Sin embargo, también se observó una pérdida de estabilidad del catalizador durante su reutilización, lo que señala que, además de la actividad, la estabilidad bajo las condiciones de reacción constituye un aspecto relevante para la aplicación de estos materiales.

No obstante, los estudios también muestran que una elevada conversión del sustrato no necesariamente conduce a un rendimiento elevado del producto deseado. Lyu y col. (2019) evaluaron diferentes zeolitas para la conversión de xilosa hacia ácido levulínico y encontraron que Zr-H β alcanzó 100 % de conversión de xilosa, pero únicamente 13.9 % de rendimiento hacia ácido levulínico, mientras que una zeolita HY desaluminizada alcanzó 84.3 % de conversión y 30.4 % de rendimiento. Los autores señalaron además que HZSM (5) no resultaba adecuada para la conversión de xilosa debido a las restricciones asociadas con el tamaño molecular de este compuesto y el sistema de poros del catalizador. Estos resultados evidencian que la conversión del reactivo por sí sola no permite evaluar el desempeño del catalizador y que las características estructurales del material pueden influir directamente en la accesibilidad de los reactivos y en la distribución de productos.

Estos estudios muestran que las zeolitas han sido utilizadas con resultados favorables tanto en la transformación de moléculas derivadas de biomasa como en matrices de biomasa real. Sin embargo, los resultados también muestran que el desempeño catalítico depende de diversos factores, entre ellos la modificación de la zeolita, la naturaleza de los sitios activos y, particularmente, la accesibilidad de dichos sitios. La diferencia observada entre conversión y rendimiento en algunos de estos estudios resulta especialmente relevante para la transformación de biomasa, debido a que el producto inicialmente formado puede continuar reaccionando hacia productos secundarios. Por ello, además de evaluar la actividad de las zeolitas, resulta necesario considerar las características estructurales que pueden favorecer el transporte de las especies involucradas durante la reacción.

II.4.2.2 Nanotubos de titanato (NaTit)

Estos materiales se obtienen a partir del tratamiento alcalino de TiO_2 y presentan una estructura diferente a la del TiO_2 precursor. De acuerdo con la estructura propuesta por Kitano (2013), el material corresponde a un nanotubo multicapa de tipo scroll, formado por el enrollamiento de láminas de titanato. Estas láminas se originan durante la transformación del TiO_2 en medio alcalino y posteriormente se pliegan hasta generar una estructura tubular abierta en sus extremos

La estructura tubular adquiere particular importancia al analizar las propiedades ácido-base del material. Kitano y col. (2013) demostraron mediante espectroscopía FT-IR y RMN que los nanotubos de titanato protonados presentan simultáneamente sitios ácidos de Brønsted y de Lewis. Los sitios Lewis fueron asociados con centros de Ti^{4+} coordinativamente insaturados, capaces de interactuar con moléculas donadoras de electrones, mientras que los sitios Brønsted se relacionaron con grupos OH superficiales capaces de donar protones. El análisis mediante FT-IR de CO adsorbido permitió identificar una banda cercana a 2160 cm^{-1} , asociada con CO interactuando con grupos OH de carácter ácido de Brønsted, y otra alrededor de 2180 cm^{-1} , correspondiente a CO coordinado sobre centros Ti^{4+} de carácter ácido de Lewis, confirmando así la capacidad de este material para formar sitios activos que puedan interactuar en reacciones con biomásas.

Un aspecto relevante del autor fue que la acidez no se explicó únicamente por la composición química del titanato, sino por la estructura nanotubular. Kitano y col. observaron que los nanotubos presentaban una acidez de Brønsted superior a la de materiales de titanato con estructura laminar y a la de nanosheets de composición relacionada. Los autores propusieron que el enrollamiento de las láminas de titanato produce una distorsión de la red cristalina, modificando el entorno de los átomos presentes en la estructura y favoreciendo la generación de sitios Brønsted más fuertes. Esta interpretación fue respaldada mediante espectroscopía Raman y cálculos de teoría de funcionales de la densidad (DFT). De esta manera, la estructura tubular no debe considerarse únicamente como una característica morfológica, sino como un factor capaz de modificar las propiedades ácido-catalíticas del material.

Un antecedente relevante en el desarrollo de nanotubos de titanato como materiales catalíticos es el trabajo de Santos-López (2013), quien estudió la síntesis, modificación y comportamiento catalítico de nanotubos de titanato de sodio (NaTit).

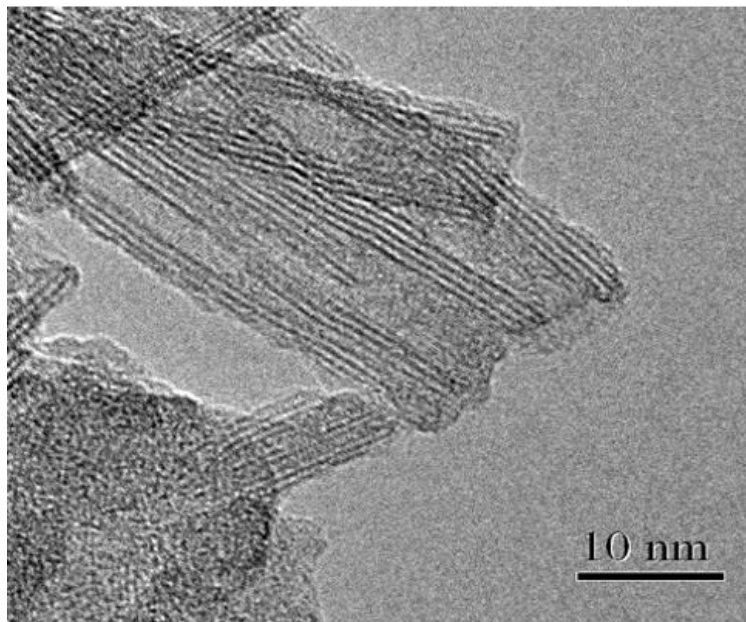


Figura 7. Imágenes TEM para NaTit, (Santos-López,2013).

Santos-López (2013) desarrolló una metodología hidrotérmica para la obtención de nanotubos de titanato a partir de TiO_2 . El tratamiento permitió obtener estructuras nanotubulares asociadas con titanatos de sodio, cuya estructura contiene cationes Na^+ susceptibles de ser sustituidos por otros cationes. A partir de este comportamiento, el autor evaluó la incorporación de diferentes especies metálicas y demostró que la modificación de los nanotubos podía alterar sus propiedades superficiales y su actividad catalítica.

En el caso particular de la incorporación de Zn^{2+} , Santos-López (2013) encontró que el tratamiento del NaTit produjo modificaciones en la estructura del material sin evidenciar la formación de una nueva fase cristalina. Mediante DRX se observó que las reflexiones características del trititanato de sodio se conservaron después de la incorporación de Zn; sin embargo, la reflexión asociada al plano (200) se desplazó de 9.6° a 9.8° , indicando una disminución del espaciamiento interlaminar de 0.92 a 0.89 nm. Estos cambios estructurales también se reflejaron en la espectroscopía Raman, donde la banda asociada con las vibraciones Ti–O de las unidades TiO_6

presentó un desplazamiento de aproximadamente 5 cm^{-1} , mientras que las señales relacionadas con las especies Na–Ti–O también modificaron su posición e intensidad. En conjunto, estos resultados mostraron que la incorporación de Zn modificó el entorno local de las especies presentes en el nanotubo aun cuando se mantuvo la estructura cristalina principal.

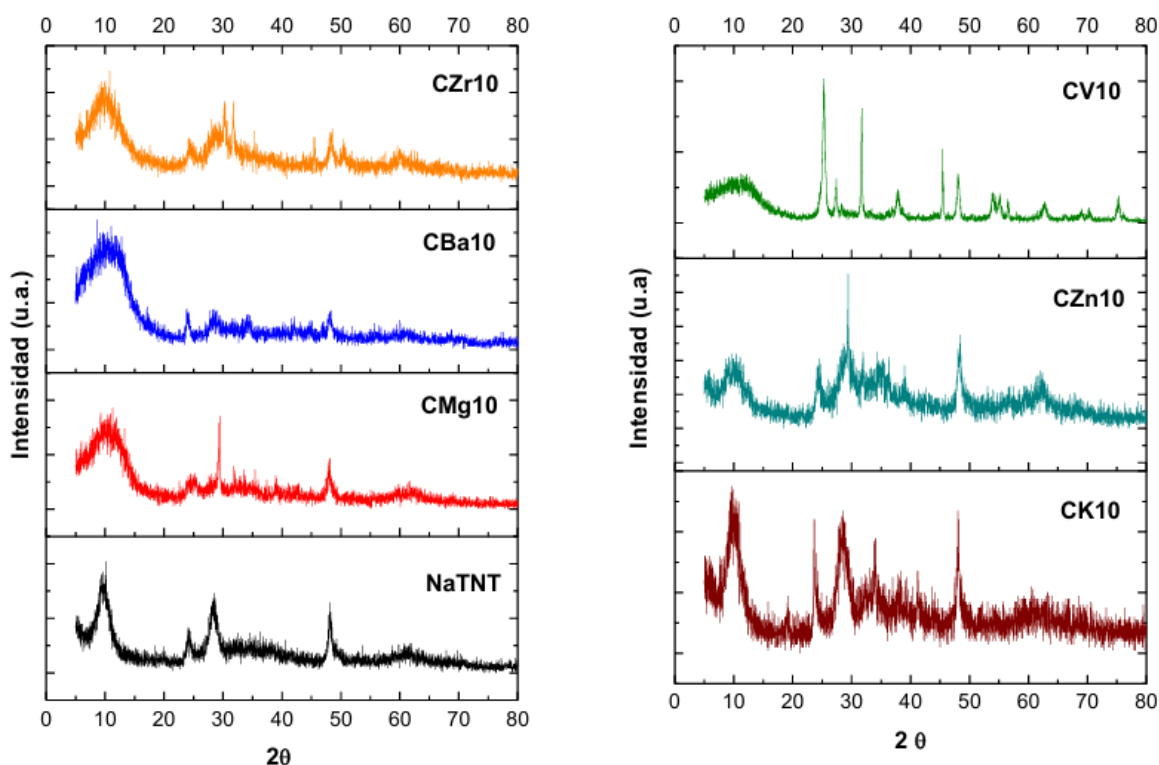


Figura 8. Difractogramas de NaTit y modificación con cationes de metales (Santos-Lopez,2013).

Se ha observado que la modificación de los nanotubos adicionalmente produce cambios importantes en el comportamiento catalítico. Santos-López (2013) evaluó los materiales obtenidos en reacciones de hidrólisis de COS y CS₂, encontrando diferencias importantes entre el NaTit sin modificar y los materiales modificados. Para la hidrólisis de CS₂, el material CZn10 alcanzó aproximadamente 96 % de conversión después de 3 h, mientras que el NaTit presentó una conversión inicial cercana a 12 % y posteriormente perdió prácticamente toda su actividad. En la hidrólisis de COS, los materiales modificados también presentaron conversiones superiores a las observadas para el NaTit sin modificar.

Por otra parte, los nanotubos de titanato de sodio han sido empleados como

catalizadores básicos en la transformación de azúcares. Kumar y col. (2013) estudiaron la isomerización de glucosa a fructosa en medio acuoso utilizando nanotubos de titanato de sodio, obteniendo un rendimiento de fructosa de 31.26 % y una selectividad de 65.26 % bajo condiciones de reacción relativamente suaves y tiempos inferiores a 15 min. Los autores asociaron la conversión de glucosa con la presencia de sitios básicos en la superficie del nanotubo y, adicionalmente, demostraron que el catalizador podía ser recuperado y regenerado mediante un tratamiento con NaOH.

Es decir, los nanotubos de titanato pueden participar en diferentes tipos de transformaciones catalíticas dependiendo de su composición y modificación superficial. Los nanotubos protonados presentan aplicaciones como catalizadores sólidos ácidos, mientras que los nanotubos de titanato de sodio pueden aprovecharse por su carácter básico. Asimismo, la incorporación de especies metálicas permite extender su aplicación hacia procesos de oxidación y modificar la selectividad de los productos obtenidos (Zhou, 2013).

II.5 Rutas de valorización de la cáscara de naranja

Según SIPA (2023), México genera cerca de 1.8 millones de toneladas por año de residuo de naranja. Este residuo agroindustrial posee un elevado potencial para ser aprovechado mediante diferentes estrategias de conversión, donde a diferencia de los esquemas tradicionales, en los cuales el residuo se destina a una única aplicación o simplemente se elimina como desecho, el concepto moderno de biorrefinería propone el aprovechamiento integral de todas las fracciones de la biomasa con el objetivo de maximizar la recuperación del carbono renovable y generar múltiples productos de valor agregado a partir de una misma materia prima. La valorización de los polisacáridos constituye una de las estrategias de mayor interés debido a su abundancia y a la diversidad de productos que pueden obtenerse a partir de ellos. La hidrólisis de la celulosa y de la hemicelulosa permite liberar monosacáridos fermentables, principalmente glucosa, xilosa y arabinosa, los cuales pueden emplearse como sustratos en procesos biotecnológicos para la producción de alcoholes y otros metabolitos de interés industrial. Paralelamente, la hidrólisis de la fracción péctica libera ácido D-galacturónico, una molécula

plataforma que puede transformarse mediante diferentes rutas químicas en compuestos de alto valor agregado utilizados como precursores de materiales, polímeros y especialidades químicas.

En los últimos años, dos rutas han concentrado gran parte del interés científico debido a su potencial para generar productos de alto valor agregado. La primera se basa en la transformación del ácido D-galacturónico derivado de la pectina hacia compuestos plataforma, entre los cuales el ácido mícico ha adquirido especial relevancia por su potencial como precursor de polímeros, materiales avanzados y otros productos de la química sostenible, dicha temática será tratada en esta sección. La segunda corresponde al aprovechamiento de los azúcares tras la hidrólisis de los polisacáridos estructurales mediante procesos fermentativos para producir alcoholes con aplicaciones como biocombustibles e intermediarios químicos, esta temática es discutida en los anexos correspondientes.

II.6 Valorización de biomasa a compuestos plataforma

Como se discutió anteriormente, además de celulosa y hemicelulosa, el residuo de cáscara de naranja contiene una elevada proporción de pectina, cuya hidrólisis genera cantidades importantes de ácido galacturónico. Mientras que otra fracción puede destinarse a rutas de transformación química orientadas a la obtención de compuestos plataforma de mayor valor agregado. Desde esta perspectiva, el ácido galacturónico deja de considerarse únicamente un intermediario metabólico y adquiere interés como materia prima para procesos catalíticos independientes de la fermentación.

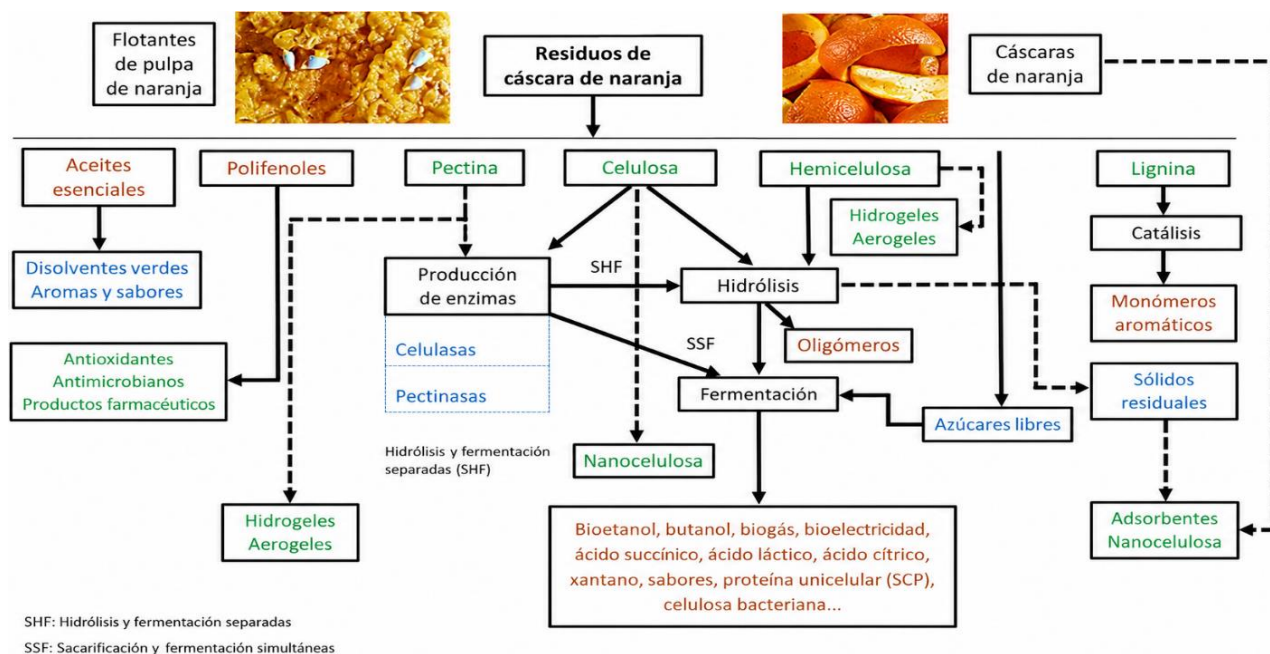


Figura 9. Propuesta de bio-refinería (De la torre,2019).

Las propuestas en las figuras 3 y 9 muestran un enfoque de valorización integral de la biomasa. Mientras que las primeras generaciones de biorrefinerías se enfocaban principalmente en la obtención de bioetanol o biodiésel, los esquemas actuales buscan integrar múltiples rutas de conversión para aprovechar de forma independiente las diferentes fracciones de la biomasa. Este enfoque permite que carbohidratos estructurales, lignina, extractivos y compuestos específicos sean transformados en productos con aplicaciones diferenciadas, aumentando significativamente el valor agregado del proceso y mejorando su viabilidad económica. Dentro de este contexto, diversos organismos internacionales y hojas de ruta tecnológicas han identificado un conjunto de moléculas consideradas prioritarias para el desarrollo de la industria química basada en recursos renovables. Entre ellas destacan el ácido succínico, el ácido itacónico, el ácido levulínico, el 5-hidroximetilfurfural (HMF), el ácido furandicarboxílico (FDCA) y otros ácidos policarboxílicos que sirven como precursores para la obtención de bioplásticos, resinas, poliésteres, poliamidas y materiales funcionales. La selección de estas moléculas responde no únicamente a su disponibilidad a partir de biomasa, sino también a la diversidad de transformaciones químicas que permiten desarrollar y a la creciente demanda industrial de materiales de origen renovable.

Tabla 2. Principales compuestos plataforma obtenidos a partir de biomasa y sus aplicaciones industriales.

Compuesto plataforma	Materia prima de origen	Principales derivados	Aplicaciones industriales
Ácido succínico	Azúcares fermentables	1,4-butanodiol, PBS	Bioplásticos, solventes
Ácido itacónico	Fermentación microbiana	Resinas acrílicas	Polímeros y recubrimientos
Ácido levulínico	Celulosa	GVL, combustibles	Solventes, aditivos
HMF	Hexosas	FDCA	Poliésteres renovables
Ácido múxico	Ácido galacturónico	Ácido adípico, monómeros aromáticos, polímeros	Poliamidas, materiales funcionales

La inclusión del ácido múxico dentro de este grupo resulta particularmente relevante para el aprovechamiento de residuos cítricos. A diferencia de la mayoría de las biomazas lignocelulósicas, la cáscara de naranja posee un elevado contenido de pectina, cuya hidrólisis libera cantidades importantes de ácido galacturónico. Este compuesto no solo puede participar como fuente de carbono durante procesos fermentativos, sino que también constituye el precursor directo para la obtención de ácido múxico mediante reacciones de oxidación. En consecuencia, la composición química de la cáscara de naranja ofrece una ventaja diferencial frente a otras materias primas lignocelulósicas, ya que permite integrar rutas biotecnológicas para la producción de etanol con rutas químicas destinadas a la síntesis de compuestos plataforma de mayor valor agregado.

Desde la perspectiva de una biorrefinería, esta característica modifica sustancialmente la forma en que se concibe el aprovechamiento de los residuos cítricos. En lugar de destinar la totalidad de los azúcares liberados durante la hidrólisis a la producción de un único biocombustible, es posible diseñar estrategias que distribuyan las diferentes corrientes de carbono hacia productos con

aplicaciones y mercados distintos. Bajo este enfoque, el ácido galacturónico deja de ser considerado únicamente un componente estructural de la pectina para convertirse en un intermediario químico de interés industrial, capaz de dar origen a moléculas con un valor comercial significativamente superior al de los combustibles convencionales.

Por ello, el creciente interés por el ácido mónico no debe entenderse únicamente como la búsqueda de un nuevo producto derivado de la biomasa, sino como parte de una estrategia más amplia orientada a diversificar los productos obtenidos en una biorrefinería y maximizar el aprovechamiento integral de la materia prima. Esta visión resulta especialmente pertinente para la cáscara de naranja, cuya composición química ofrece la posibilidad de combinar procesos biotecnológicos para la producción de bioetanol con procesos catalíticos dirigidos a la obtención de compuestos plataforma.

La obtención de ácido mónico a partir del ácido galacturónico ha despertado un interés creciente durante los últimos años como consecuencia del desarrollo de procesos catalíticos capaces de transformar selectivamente este ácido urónico bajo condiciones relativamente suaves. Uno de los trabajos que marcó un cambio importante en esta área fue el desarrollado por Pazhavelikkakat (2018), quienes evaluaron la oxidación del ácido D-galacturónico utilizando diferentes catalizadores soportados de Au, Pt y Pd. Los autores compararon la actividad catalítica bajo condiciones libres de base, utilizando oxígeno molecular a 3 bar como agente oxidante y una temperatura de 333 K, con el objetivo de identificar sistemas capaces de producir ácido mónico con alta selectividad.

Tabla 3. Comparacion de catalizadores para la produccion de acido mÚcico(Pazhavelikkakath,2018).

Entrada	Catalizador	Temp. (K)	Tiempo (h)	Conversión (%)	Selectividad (%)
1	1.2 wt% Au/TiO ₂	RT	21	0	—
2	1.2 wt% Au/TiO ₂	333	3	7.5	99
3	1.2 wt% Au/TiO ₂	333	21	67	94 ^c
4	1.2 wt% Au/Al ₂ O ₃	RT	21	0	—
5	1.2 wt% Au/Al ₂ O ₃	333	3	29	99
6	1.2 wt% Au/Al ₂ O ₃	333	21	87	94 ^c
7 ^g	1.2 wt% Au/Al ₂ O ₃	333	21	45	94
8 ^e	1 wt% Pd/Al ₂ O ₃	333	21	1	99
9 ^f	1 wt% Pt/Al ₂ O ₃	333	21	2	75 ^d
10	TiO ₂	333	21	0	—
11	Al ₂ O ₃	333	21	0	—

La tabla 3 muestra los resultados entre los metales estudiados para la producción de ácido mÚcico. Mientras que los catalizadores de Pt y Pd presentaron conversiones prácticamente nulas bajo las condiciones evaluadas, los catalizadores de oro fueron los Únicos capaces de promover eficientemente la oxidación del ácido galacturÓnico. En particular, Au/Al₂O₃ alcanzó una conversión cercana al 87 % después de 21 horas de reacción, manteniendo una selectividad aproximada del 94 % hacia ácido mÚcico. En contraste, Au/TiO₂ mostró una actividad considerablemente menor durante las primeras horas de reacción, aunque también conservó una elevada selectividad.

Después de tiempos prolongados de reacción comenzaron a detectarse pequeñas cantidades de ácido glicÓlico, ácido oxálico y ácido fórmico, productos atribuidos a procesos de ruptura oxidativa de la cadena carbonada. Este comportamiento indica que el ácido mÚcico no constituye necesariamente el producto final del proceso, sino un intermediario susceptible de sufrir reacciones consecutivas de sobre oxidación cuando permanece expuesto durante tiempos prolongados a condiciones oxidantes.

Este comportamiento tiene implicaciones importantes para el diseño del proceso. Los resultados indican que la eficiencia del sistema catalítico depende del equilibrio entre velocidad de oxidación y estabilidad del producto formado. Desde una perspectiva de ingeniería de reacción, el objetivo deja de ser alcanzar la conversión completa del ácido galacturÓnico y pasa a ser la identificación de condiciones donde

la formación de ácido mónico ocurra más rápidamente que las reacciones consecutivas de degradación. Por ello, parámetros como el tiempo de residencia, la temperatura y las propiedades del soporte catalítico adquieren un papel determinante en la selectividad global del proceso.

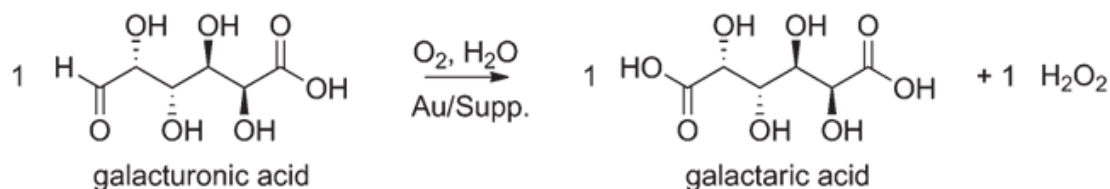


Figura 10. Oxidación de ácido galacturónico para la obtención de ácido mónico (Pazhavelikkakath,2018).

La literatura evidencia que la actividad catalítica depende de manera importante del material empleado como soporte. Este efecto ha sido ampliamente documentado en catalizadores de Au debido a que el soporte no sólo controla la dispersión y el tamaño de las nanopartículas metálicas, sino que también modifica las propiedades electrónicas de la fase activa y la adsorción de reactivos sobre la superficie. En consecuencia, la selección del soporte representa un factor determinante para maximizar tanto la conversión del ácido galacturónico como la selectividad hacia ácido mónico.

Tabla 4. Caracterización de catalizadores metálicos (Pazhavelikkakath,2018).

Entrada	Catalizador	Área superficial BET, $m^2 g^{-1}$	Carga metálica ^a (% en peso)	Tamaño medio de partícula metálica ^b (nm)
1	Au/TiO ₂	47	1.2	2.5
2	Au/Al ₂ O ₃	260	1.2	2.5
3	Au/C	650	1.0	4.5
4	Pt/C	662	0.70	3.6
5	Pd/C	635	0.90	3.7

Aunque ambos catalizadores poseen cargas metálicas similares, el tamaño promedio de partícula y la distribución superficial difieren significativamente entre los soportes. En general, el sistema Au/Al₂O₃ presenta nanopartículas más pequeñas y mejor dispersas, condición que favorece una mayor área metálica

expuesta y, por consiguiente, un incremento en la velocidad de oxidación del ácido galacturónico.

Sin embargo, las diferencias observadas no pueden atribuirse exclusivamente al tamaño de partícula. Diversos estudios han demostrado que el soporte modifica también la interacción electrónica entre el oro y el oxígeno adsorbido, alterando la facilidad con la que se generan especies oxidantes

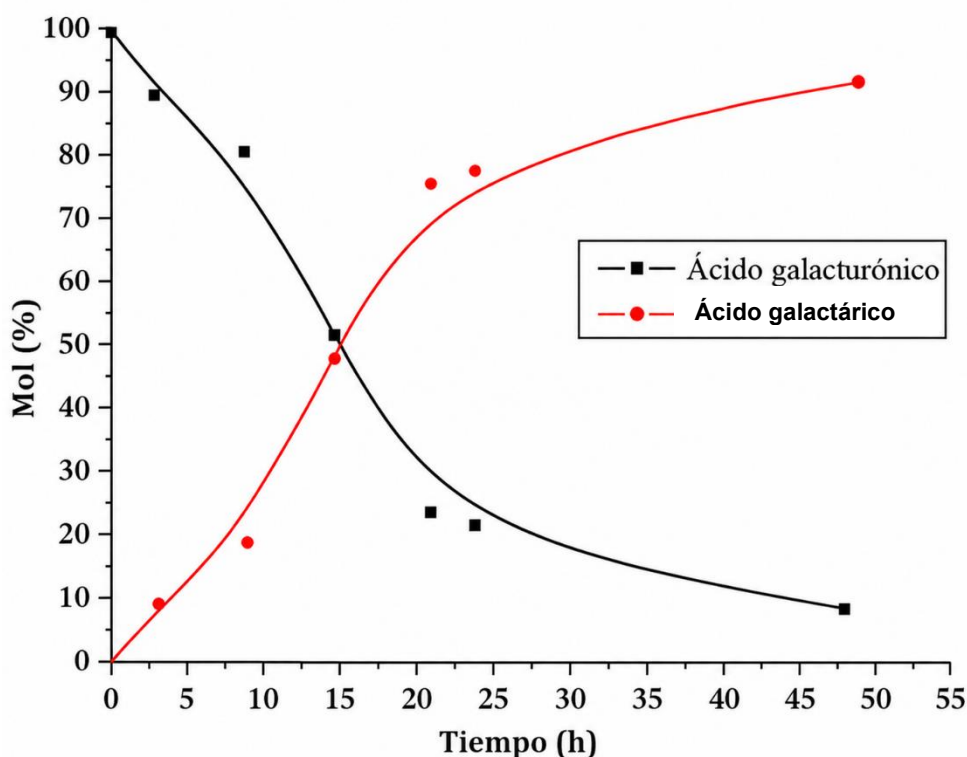


Figura 11. Oxidación de ácido galacturónico utilizando Au/C , 333 K (Pazhavelikkakath,2018).

Se aprecia en la Figura 11 el consumo de ácido galacturónico a lo largo de 55 horas para la producción de ácido galactárico. Durante las primeras horas de reacción la velocidad de oxidación es relativamente elevada, alcanzándose aproximadamente la mitad de la conversión total antes de la etapa final del ensayo. Posteriormente, la pendiente de la curva disminuye gradualmente hasta aproximarse a un valor cercano al 87 % después de 21 h de reacción.

Este comportamiento sugiere que la velocidad del proceso disminuye conforme se consume el sustrato, fenómeno característico de oxidaciones heterogéneas donde la disponibilidad del reactivo controla progresivamente la velocidad global.

De manera que tomando en cuenta las tablas 3 y 4, es notable que la naturaleza del metal activo ejerce una influencia decisiva sobre el desempeño de la reacción. Mientras que los catalizadores basados en Pt/C y Pd/C presentaron conversiones prácticamente nulas bajo las condiciones evaluadas, los materiales soportados con oro fueron los únicos capaces de promover la oxidación del ácido galacturónico con una actividad apreciable. Entre ellos, Au/Al₂O₃ mostró el mejor desempeño global, alcanzando aproximadamente 87 % de conversión y una selectividad cercana al 94 % hacia ácido mónico, mientras que Au/TiO₂ presentó una conversión considerablemente menor, aunque mantuvo una selectividad elevada.

Asimismo, entre las variables más estudiadas destacan el pH del medio de reacción, la temperatura y la disponibilidad de oxígeno, ya que estas influyen directamente sobre la velocidad de oxidación, la estabilidad del catalizador y la formación de productos secundarios

En la Figura 12 se muestra que el pH ejerce una influencia significativa sobre la velocidad de oxidación del ácido galacturónico. Rautiainen y colaboradores observaron que el incremento del pH desde valores cercanos a la neutralidad hasta condiciones moderadamente alcalinas produjo un aumento importante en la velocidad inicial de reacción, alcanzándose el mejor desempeño alrededor de pH 8–10.

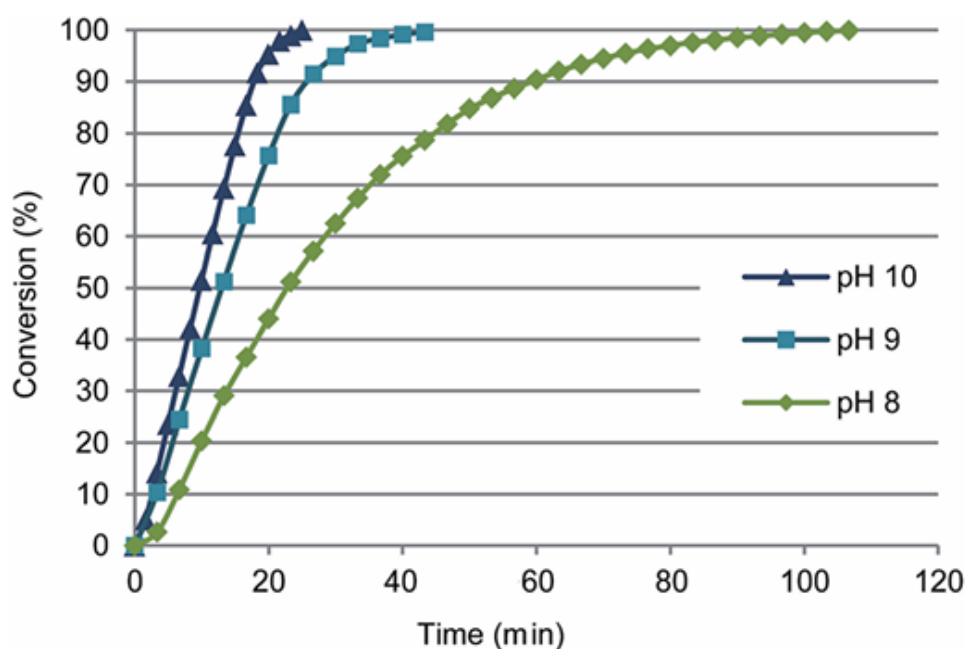


Figura 12. Efecto del pH en la conversión ácido galacturónico (Rautiainen,2015).

Este comportamiento fue atribuido a una mayor disponibilidad de especies desprotonadas del ácido galacturónico, las cuales presentan una interacción más favorable con la superficie del catalizador. Sin embargo, los autores también observaron que valores excesivamente altos de pH pueden favorecer reacciones secundarias y modificar la estabilidad del sistema catalítico, por lo que el beneficio asociado al incremento de la velocidad debe evaluarse junto con la selectividad del proceso.

Es apreciable en la Figura 13 que el efecto de la temperatura presenta una tendencia consistente con la mayoría de las oxidaciones catalíticas. Al incrementar la temperatura entre 40 y 60 °C, la velocidad de reacción aumenta de forma apreciable, reduciendo el tiempo requerido para alcanzar altas conversiones del ácido galacturónico. No obstante, este incremento no implica necesariamente una mejora proporcional en el rendimiento de ácido mónico.

Los resultados muestran que temperaturas elevadas favorecen simultáneamente la oxidación deseada y las reacciones consecutivas responsables de la degradación del ácido mónico. En consecuencia, aunque la conversión del sustrato aumenta, la selectividad puede disminuir ligeramente debido a la formación de productos de menor peso molecular.

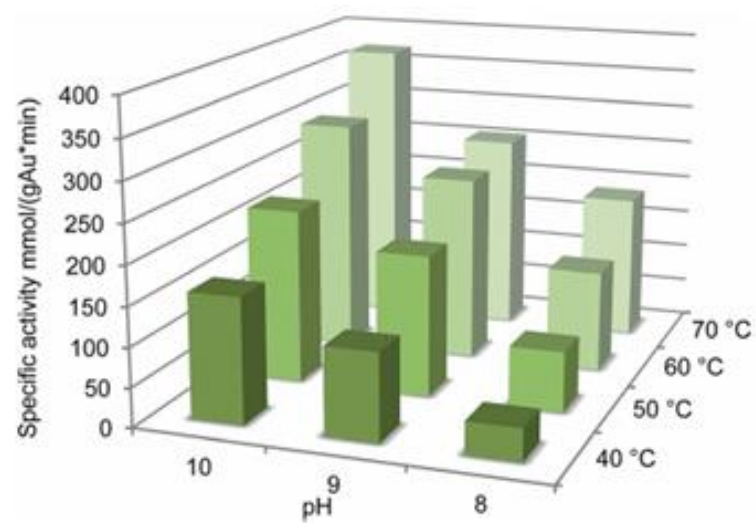


Figura 13. Efecto de la temperatura y pH en la oxidación de ácido glucurónico (Rautiainen,2015)

Capítulo III Justificación

La transición hacia una economía circular requiere desarrollar estrategias que permitan incrementar el aprovechamiento de residuos agroindustriales mediante su transformación a productos de alto valor agregado. En este contexto, la valorización integral de residuos cítricos representa una alternativa para reducir su impacto ambiental y, al mismo tiempo, generar materias primas renovables para la industria química.

Esta investigación desarrolla una estrategia basada en la valorización de la cáscara de naranja, integrando rutas catalíticas para la obtención de ácido múxico y el aprovechamiento de los azúcares derivados de la biomasa. Asimismo, se estudian los factores que controlan cada etapa de transformación con el fin de encontrar las variables críticas que permitan diseñar procesos más eficientes y sostenibles.

Capítulo IV Hipótesis y Objetivos

Hipótesis

La conversión de la cáscara de naranja mediante catalizadores heterogéneos permite obtener ácido galacturónico y azúcares, cuya valorización mediante oxidación catalítica constituye una estrategia para el aprovechamiento integral de este residuo.

Objetivo general

Desarrollar una estrategia de valorización de la cáscara de naranja usando catalizadores heterogéneos, orientada a la obtención de azúcares fermentables y ácido galacturónico como plataformas químicas para la producción de alcoholes y ácido mónico.

Objetivos específicos

1. Sintetizar catalizadores heterogéneos y caracterizar sus propiedades estructurales mediante técnicas de difracción de rayos X, fisisorción de nitrógeno, espectroscopía Raman, espectroscopia de plasma acoplado (ICP-OES).
2. Evaluar la capacidad de los catalizadores para promover la conversión de la cáscara de naranja y productos derivados, determinando el efecto de las condiciones de operación sobre la liberación de azúcares y ácido galacturónico.
3. Determinar las variables de reacción favorables para la conversión selectiva hacia ácido mónico a partir del ácido galacturónico presente en los hidrolizados.

Capítulo V Material y métodos

V.1 Caracterización de cáscara de naranja y pectina

Todos los reactivos empleados fueron de grado analítico y se utilizaron sin purificación adicional. Salvo indicación contraria, los reactivos fueron adquiridos a Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). Se utilizaron: ácido D-(+)-galacturónico monohidratado ($\geq 97\%$), ácido poligalacturónico, pectina cítrica, D-(+)-glucosa, D-(+)-xilosa, L-(+)-arabinosa, glicerol, furfural, 5-hidroximetilfurfural (HMF), ácido clorhídrico (HCl), ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido acético glacial (CH_3COOH), hidróxido de sodio (NaOH), nitrato de zinc hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), floroglucinol, agua desionizada y membranas de fluoruro de polivinilideno (PVDF) con tamaño de poro de $0.10\ \mu\text{m}$. Como catalizadores se emplearon las zeolitas HZSM con relaciones Si/Al de 30 (CBV 3020E, Zeolyst International) definida como HZSM(30) y 50 (CBV 5020E, Zeolyst International) definida como HZSM(50), Zeolita Y (Zeolyst International), nanotubos de titanato de sodio (NaTit) sintetizados en este trabajo, nanotubos de titanato modificados con zinc (Zn-NaTit) preparados mediante intercambio iónico y un catalizador de Au/C (1 % p/p Au sobre carbón activado) adquirido a Strem Chemicals (Newburyport, MA, USA). Para las reacciones de oxidación se empleó oxígeno de alta pureza.

V.1.1 Pretratamiento

La biomasa lignocelulósica empleada en este trabajo correspondió a cáscara de naranja, seleccionada como materia prima debido a su elevado contenido de polisacáridos estructurales y pectina. Antes de su utilización en los experimentos, la biomasa fue sometida a un pretratamiento con el propósito de homogenizar sus propiedades, disminuir la variabilidad experimental y garantizar condiciones reproducibles durante el desarrollo de la investigación.

La cáscara de naranja fue sometida inicialmente a un proceso de secado en horno de convección a $50\ ^\circ\text{C}$ durante 48 h, hasta alcanzar un contenido de humedad aproximado del 3 %. Posteriormente, la biomasa seca fue triturada para reducir el tamaño de partícula y favorecer la homogeneidad del material. El sólido obtenido fue tamizado utilizando una malla No. 60, obteniéndose una fracción con distribución granulométrica uniforme para su utilización en las etapas posteriores

de caracterización y procesamiento.

Finalmente, la biomasa acondicionada fue almacenada en recipientes herméticos debidamente identificados, con el fin de evitar la absorción de humedad del ambiente y preservar sus características fisicoquímicas hasta su utilización en los experimentos.

V.1.2 Extracción de pectina

La cáscara de naranja previamente secada y acondicionada conforme al procedimiento descrito en la Sección V.1.1 fue molida y tamizada hasta obtener un tamaño de partícula inferior a malla 60 (245 μm). Para todos los experimentos se empleó una relación sólido-líquido de 1:15 (g/mL) tomando las consideraciones según Kumar (2017).

Con el propósito de evaluar los factores que controlan la eficiencia del proceso, se estudió el efecto del tipo de ácido, el pH de extracción, el tiempo de reacción y el contenido inicial de humedad de la biomasa, comparando experimentos realizados tanto con cáscara previamente secada como con cáscara húmeda

La extracción se realizó utilizando soluciones de ácido cítrico o ácido clorhídrico, ajustadas al pH establecido para cada experimento. Las suspensiones fueron preparadas en recipientes de vidrio y mantenidas bajo agitación magnética constante de 250 rpm a 65 °C, variando el tiempo de reacción.

Al concluir el tiempo de extracción, la suspensión fue sometida a una separación sólido-líquido mediante tamizado húmedo. Inicialmente se utilizó una malla No. 12 para retener las partículas gruesas de biomasa y posteriormente una malla No. 350 para remover las partículas finas remanentes, obteniéndose un licor rico en pectina libre de sólidos suspendidos. Esta etapa permitió evitar la contaminación del producto y mejorar la eficiencia de la precipitación posterior.

La pectina disuelta fue recuperada mediante precipitación alcohólica. Para ello, el licor obtenido se mezcló con etanol al 99 % utilizando una relación volumétrica de 2:1 (etanol:agua). La adición de etanol reduce la solubilidad de la pectina, favoreciendo su precipitación. La mezcla se mantuvo en refrigeración a 4 °C durante 24 h para completar el proceso de separación del polisacárido.

Posteriormente, la suspensión fue centrifugada 15 minutos a 3500 rpm para

recuperar la pectina precipitada. El sólido obtenido se secó en un horno de vacío a 40 °C durante 48 h, hasta alcanzar peso constante, con el fin de eliminar el etanol y el agua residual sin provocar alteraciones térmicas en la estructura del polisacárido. Finalmente, la pectina seca fue almacenada en recipientes herméticos para su posterior caracterización y utilización en los experimentos de hidrólisis.

El rendimiento de extracción se determinó a partir de la masa de pectina seca recuperada respecto al contenido teórico de pectina presente en la biomasa, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\text{Rendimiento} = \frac{\text{Masa de pectina seca}(g)}{\text{Masa de cáscara inicial base seca}(g) * Pt} * 100$$

Donde Pt= 0.47 corresponde a la fracción másica de pectina determinada previamente para la cáscara de naranja mediante balance de materia.

V.1.3 Determinación del grado de esterificación de la pectina

El grado de esterificación de las pectinas extraídas se determinó mediante el método de titulación ácido-base propuesto por Bocek (2001), el cual permite cuantificar por separado los grupos carboxilo libres y los grupos carboxilo originalmente presentes en forma de éster metílico.

Inicialmente, una cantidad conocida de pectina seca fue dispersada en agua desionizada y mantenida bajo agitación hasta obtener una suspensión homogénea. Durante esta etapa, los grupos carboxilo libres presentes en la estructura del polisacárido se ionizaron parcialmente, permitiendo su posterior cuantificación mediante titulación ácido-base. La suspensión fue titulada utilizando una solución patrón de hidróxido de sodio (NaOH) hasta alcanzar el punto final de neutralización. El volumen de base consumido en esta primera titulación corresponde a la cantidad de grupos carboxilo libres presentes originalmente en la pectina.

Posteriormente, a la solución se adicionó un exceso de hidróxido de sodio con el propósito de promover la saponificación de los grupos metil éster presentes en la molécula. Durante esta reacción, los enlaces éster son hidrolizados en medio alcalino, liberando grupos carboxilato adicionales y metanol como producto de reacción.

Una vez completada la saponificación, el exceso de hidróxido de sodio fue neutralizado mediante la adición de una solución patrón de ácido clorhídrico (HCl). Finalmente, se realizó una segunda titulación con solución estándar de NaOH para cuantificar los nuevos grupos carboxilo generados a partir de la hidrólisis de los grupos éster.

El grado de esterificación fue calculado a partir de la relación entre la cantidad de grupos carboxilo originalmente esterificados y el contenido total de grupos carboxilo presentes en la muestra, utilizando las siguientes expresiones:

$$DE = \frac{n_{COOCH_3}}{n_T} \times 100$$

$$n_T = n_{COOCH_3} + n_{COOH}$$

$$n_{COOH} = N_{NaOH} * V_{1 NaOH}$$

$$n_{COOCH_3} = N_{NaOH} * V_{2 NaOH}$$

V.1.4 Caracterización fisicoquímica

La composición química de una biomasa lignocelulósica constituye uno de los factores que mayor influencia ejerce sobre su comportamiento durante los procesos de valorización, ya que la presencia de especies minerales, así como la cantidad de materia inorgánica remanente, pueden modificar la actividad catalítica, alterar el pH del medio de reacción e incluso afectar la composición de los hidrolizados obtenidos.

V.1.4.1 Determinación de la composición elemental mediante ICP-OES

En el presente trabajo, la caracterización de la biomasa se orientó principalmente a evaluar su composición mineral mediante espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), el equipo utilizado fue marca Thermoscientific modelo iCAP7400 Duo.

La espectroscopía de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) es una técnica analítica ampliamente utilizada para la determinación simultánea de elementos metálicos presentes en matrices complejas. Su principio

de funcionamiento se basa en la generación de un plasma de argón a temperaturas superiores a 6 000 K, donde los elementos presentes en la muestra son atomizados y excitados electrónicamente. Al regresar a su estado fundamental, cada elemento emite radiación electromagnética en longitudes de onda características, permitiendo su identificación y cuantificación con alta sensibilidad y precisión.

En biomasa lignocelulósica, la presencia de elementos como calcio (Ca), potasio (K), magnesio (Mg), fósforo (P), hierro (Fe) y manganeso (Mn) puede influir significativamente en los procesos de conversión. Algunos de estos elementos pueden actuar como promotores o inhibidores de determinadas reacciones catalíticas, mientras que otros pueden modificar el comportamiento de los microorganismos durante la fermentación o favorecer fenómenos de incrustación y desactivación de catalizadores.

Para el análisis elemental, la cáscara de naranja, la pectina extraída y el sólido residual obtenido después de la extracción fueron sometidos previamente a digestión ácida asistida por microondas con el fin de solubilizar completamente la fracción mineral presente en cada muestra. Aproximadamente 1 g de material seco fue colocado en vasos de digestión, adicionándose posteriormente 5 mL de ácido nítrico concentrado (HNO_3) y 2 mL de ácido clorhídrico (HCl). La digestión se realizó en un sistema de microondas durante 45 min a 80 °C. Una vez finalizado el tratamiento, las soluciones fueron enfriadas a temperatura ambiente y diluidas con agua desionizada a 25 mL antes de su análisis mediante ICP-OES.

Las concentraciones de calcio (Ca), potasio (K), magnesio (Mg), fósforo (P), cobre (Cu), hierro (Fe), manganeso (Mn), azufre (S) y estroncio (Sr) fueron determinadas mediante esta técnica y expresadas como miligramos de elemento por kilogramo de muestra seca (mg kg^{-1}).

V.1.4.2 Caracterización mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una de las técnicas más utilizadas para la caracterización química de materiales lignocelulósicos, debido a su capacidad para identificar los principales grupos funcionales presentes en biopolímeros como celulosa, hemicelulosa, lignina y

pectina. El fundamento de esta técnica se basa en la absorción de radiación infrarroja por los enlaces químicos de una molécula. Cuando la frecuencia de la radiación incidente coincide con la frecuencia natural de vibración de un enlace químico, se produce la absorción de energía, originando un espectro característico que permite identificar los diferentes grupos funcionales presentes en la muestra. En biomasa lignocelulósica, el análisis mediante FTIR permite identificar bandas de absorción asociadas a grupos hidroxilo (-OH), enlaces C-H alifáticos, grupos carbonilo (C=O), enlaces éster característicos de la pectina, así como vibraciones correspondientes a enlaces C-O y C-O-C presentes en polisacáridos estructurales. Asimismo, la comparación de los espectros obtenidos antes y después de los tratamientos aplicados constituye una herramienta útil para evaluar modificaciones químicas en la estructura de la biomasa y verificar la remoción o conservación de determinados componentes durante las diferentes etapas del proceso.

La espectroscopía FTIR fue empleada con el propósito de identificar los principales grupos funcionales presentes en la pectina extraída. La comparación entre los espectros permitió evaluar los cambios estructurales ocasionados por el proceso de extracción de pectina y corroborar la permanencia o disminución de los grupos funcionales característicos de los principales constituyentes de la biomasa.

Los espectros infrarrojos fueron obtenidos utilizando un espectrómetro FTIR Thermo scientific, Nicolet Is50, registrándose en un intervalo espectral de $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ con una resolución de 4 cm^{-1} y un total de 16 por muestra.

V.1.4.3 Determinación del contenido de cenizas

El contenido de cenizas se determinó siguiendo el procedimiento analítico establecido por el National Renewable Energy Laboratory (NREL) para biomasa lignocelulósica. Previamente al análisis, las muestras fueron secadas hasta peso constante para eliminar la humedad residual y garantizar que los resultados se expresaran con base en materia seca.

Para cada determinación se pesó aproximadamente 1 g de muestra seca en crisoles de porcelana previamente calcinados, enfriados en un desecador y tarados. Posteriormente, los crisoles se introdujeron en una mufla eléctrica equipada con un

controlador programable de temperatura y tiempo, lo que permitió establecer y mantener de manera precisa las condiciones de calcinación indicadas por el protocolo del NREL. La temperatura se incrementó gradualmente hasta alcanzar 575 ± 25 °C, manteniéndose durante 3 h para asegurar la combustión completa de la materia orgánica y la obtención de un residuo mineral de masa constante.

Una vez finalizado el tratamiento térmico, los crisoles fueron retirados de la mufla y enfriados en un desecador hasta alcanzar temperatura ambiente, evitando la absorción de humedad atmosférica antes del pesaje. Finalmente, el contenido de cenizas se calculó como el porcentaje de residuo inorgánico remanente respecto a la masa seca inicial de la muestra. Esta determinación permitió estimar la fracción inorgánica presente en la biomasa y evaluar la eficiencia de la remoción de minerales durante las diferentes etapas del procesamiento.

V.2 Síntesis y caracterización de nanotubos de titanato de sodio

Los catalizadores heterogéneos empleados en este trabajo fueron preparados a partir de nanotubos de titanato de sodio obtenidos mediante síntesis hidrotérmica y posteriormente modificados por intercambio iónico con especies de zinc. La selección de este sistema catalítico se fundamenta en la elevada área superficial, la estructura laminar y la alta capacidad de intercambio catiónico que presentan los titanatos nanotubulares, características que favorecen la incorporación de especies metálicas activas sin alterar significativamente la morfología del material.

En el presente trabajo, los nanotubos de titanato de sodio fueron obtenidos mediante síntesis hidrotérmica a partir de TiO_2 comercial. Posteriormente, el material fue modificado mediante intercambio iónico utilizando especies de zinc con el propósito de generar un catalizador heterogéneo destinado a la hidrólisis de biomasa.

V.2.1 Fundamento de síntesis hidrotérmica

La síntesis hidrotérmica es uno de los métodos más utilizados para la obtención de nanoestructuras de titanato debido a su capacidad para controlar la morfología, la composición cristalina y las propiedades texturales del material obtenido. Este método consiste en someter una suspensión precursora a temperaturas superiores

al punto de ebullición del agua dentro de un recipiente hermético, generando condiciones de presión autógena que favorecen la disolución parcial del sólido precursor y la formación de nuevas fases cristalinas mediante procesos de recristalización.

Cuando el dióxido de titanio se trata en soluciones concentradas de hidróxido de sodio bajo condiciones hidrotérmicas, ocurre una transformación estructural que inicia con la ruptura parcial de los enlaces Ti–O–Ti presentes en la red cristalina del óxido. Como consecuencia, se generan especies de titanato ricas en sodio que posteriormente se reorganizan formando estructuras laminares. Durante el tratamiento hidrotérmico, estas láminas experimentan un proceso espontáneo de curvatura y enrollamiento impulsado por la minimización de la energía superficial, dando lugar a nanotubos de titanato de sodio con diámetros nanométricos y elevadas relaciones longitud-diámetro.

Una característica distintiva de estos materiales es la presencia de cationes sodio compensando la carga negativa de las láminas de titanato. Debido a que estos cationes se encuentran débilmente enlazados, pueden ser sustituidos por otros cationes metálicos mediante procesos de intercambio iónico, permitiendo modificar las propiedades ácido-base, electrónicas y catalíticas del sólido sin afectar significativamente su estructura cristalina.

Esta capacidad convierte a los nanotubos de titanato de sodio en soportes particularmente atractivos para la preparación de catalizadores heterogéneos destinados a procesos de transformación de biomasa.

Además de favorecer la formación de estructuras nanotubulares altamente ordenadas, la síntesis hidrotérmica permite obtener materiales con elevada área superficial, alta estabilidad estructural y una distribución homogénea de sitios susceptibles de modificación química. Estas características resultan de especial interés para aplicaciones catalíticas, donde la accesibilidad de los sitios activos y la interacción entre el soporte y las especies metálicas desempeñan un papel determinante en la actividad y estabilidad del catalizador.

V.2.2 Síntesis hidrotérmica de nanotubos de titanato de sodio (NaTit)

La síntesis se realizó siguiendo la metodología reportada por Santos-López con ligeras adaptaciones. Como precursor se emplearon 8 g de dióxido de titanio comercial, los cuales se dispersaron en 300 mL de una solución acuosa de NaOH 10 M. La suspensión se mantuvo bajo agitación magnética durante 30 min a temperatura ambiente con el propósito de asegurar una adecuada dispersión del precursor y favorecer el contacto entre las partículas de TiO_2 y el medio alcalino.

Posteriormente, la suspensión fue transferida a un recipiente de porcelana, el cual se introdujo dentro de un reactor hidrotérmico. El sistema fue calentado desde temperatura ambiente ($24\text{ }^{\circ}\text{C}$) hasta $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ empleando una velocidad de calentamiento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Bajo estas condiciones, el reactor alcanzó la temperatura de operación después de aproximadamente 7 h, manteniéndose posteriormente a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 60 h para favorecer la transformación completa del TiO_2 hacia la fase de titanato nanotubular.

Concluido el tratamiento hidrotérmico, el reactor se apagó y se permitió su enfriamiento de forma natural durante aproximadamente 6 h, hasta alcanzar una temperatura cercana a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. El enfriamiento gradual reduce los cambios bruscos de presión en el interior del reactor y contribuye a preservar la integridad estructural del material sintetizado antes de su manipulación.

El sólido obtenido fue recuperado y distribuido en tubos Falcon con aproximadamente 30–40 mL de suspensión por tubo. Posteriormente, se inició el proceso de lavado con agua desionizada a 60°C cuyo objetivo fue remover el exceso de hidróxido de sodio y las especies solubles remanentes del medio de síntesis. Al inicio del procedimiento, la suspensión presentó un pH cercano a 14; por ello, fueron necesarios aproximadamente 65 ciclos de lavado para reducir el pH hasta un valor de 8.5. Esta etapa resulta crítica, ya que además de remover el exceso de álcali, favorece el intercambio parcial de los cationes sodio superficiales por protones provenientes del medio acuoso, estabilizando la estructura del titanato y disminuyendo la presencia de especies alcalinas que podrían modificar las propiedades superficiales del material.

Finalmente, el sólido lavado fue transferido a un crisol de porcelana y secado en estufa a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 h, obteniéndose 6.79 g de nanotubos de titanato de

sodio (NaTit). El material seco fue almacenado en recipientes herméticos para evitar la adsorción de humedad y preservar sus propiedades hasta su posterior modificación mediante intercambio iónico con especies de zinc y su caracterización fisicoquímica.

V.2.3 Modificación de los nanotubos de titanato de sodio mediante intercambio iónico con Zn^{2+}

La modificación se realizó mediante intercambio iónico utilizando nitrato de zinc hexahidratado como precursor metálico. La selección del zinc se fundamentó en su capacidad para generar sitios ácido-base superficiales y modificar las propiedades electrónicas del soporte, favoreciendo la activación de enlaces glucosídicos durante las reacciones de hidrólisis. A diferencia de técnicas como la impregnación por humedad incipiente, el intercambio iónico promueve una incorporación más uniforme de los cationes metálicos, aprovechando la afinidad natural de la estructura del titanato por especies catiónicas divalentes.

Para llevar a cabo la modificación, se empleó 1 g de nanotubos de titanato de sodio (NaTit), el cual se dispersó en 100 mL de una solución acuosa de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ con una concentración de 0.1 M. La suspensión se mantuvo bajo agitación magnética continua durante 24 h a temperatura ambiente (23–25 °C), tiempo suficiente para favorecer el equilibrio del proceso de intercambio entre los cationes Na^+ presentes en la estructura del titanato y los iones Zn^{2+} provenientes de la solución.

Finalizado el periodo de intercambio, la suspensión fue distribuida en tubos Falcon de aproximadamente 50 mL y sometida a un proceso de lavado con agua desionizada. En cada ciclo se adicionaron entre 20 y 25 mL de agua, seguido de una centrifugación a 500 rpm durante 5 min. El sobrenadante fue retirado cuidadosamente para evitar pérdidas de sólido y el procedimiento se repitió en diez ocasiones, con el propósito de eliminar completamente los iones nitrato y las especies de zinc no incorporadas al soporte.

Esta etapa resulta fundamental para asegurar que el zinc remanente corresponda únicamente a las especies retenidas mediante intercambio iónico y no a sales depositadas físicamente sobre la superficie del material.

Finalmente, el sólido recuperado fue sometido a un tratamiento térmico a 120 °C durante 12 h, con el fin de eliminar la humedad residual y estabilizar las especies de zinc incorporadas al soporte.

V.2.4 Fisisorción de nitrógeno a 77 K

Las propiedades texturales de un catalizador heterogéneo determinan en gran medida su comportamiento durante una reacción química, ya que controlan la accesibilidad de los reactivos hacia los sitios activos y regulan los fenómenos de adsorción, difusión y desorción que ocurren dentro de la estructura porosa del sólido. En materiales nanoestructurados, como los nanotubos de titanato de sodio, el área superficial específica, el volumen de poro y la distribución del tamaño de poro constituyen parámetros fundamentales para comprender la dispersión de las especies activas y su influencia sobre la actividad catalítica.

La caracterización de estas propiedades se realizó mediante fisisorción de nitrógeno a 77 K, una de las técnicas más empleadas para evaluar materiales porosos. Su fundamento se basa en la adsorción física reversible de moléculas de nitrógeno sobre la superficie del sólido. A diferencia de la quimisorción, donde se forman enlaces químicos entre el adsorbato y la superficie, la fisisorción ocurre mediante fuerzas intermoleculares débiles, principalmente fuerzas de Van der Waals, cuya energía es suficientemente baja para permitir que las moléculas adsorbidas sean removidas al disminuir la presión del sistema. Debido a esta naturaleza reversible, la cantidad de gas retenida depende exclusivamente de las características superficiales y de la estructura porosa del material.

El nitrógeno molecular se utiliza como gas adsorbato debido a que es químicamente inerte frente a la mayoría de los materiales sólidos y posee propiedades termodinámicas ampliamente conocidas. Los experimentos se realizan a 77 K, temperatura correspondiente al punto de ebullición del nitrógeno líquido, con el propósito de reducir la energía cinética de las moléculas y favorecer su adsorción progresiva sobre la superficie del sólido.

Durante el análisis, una muestra previamente desgasificada se expone a cantidades crecientes de nitrógeno gaseoso. A bajas presiones relativas ($P/P_0 < 0.1$), las moléculas ocupan inicialmente los sitios de mayor energía superficial

formando una monocapa adsorbida. Conforme aumenta la presión relativa, la superficie queda completamente cubierta y comienza la formación de capas sucesivas de moléculas adsorbidas, fenómeno descrito por la teoría de Brunauer, Emmett y Teller (BET). Finalmente, cuando la presión relativa se aproxima a la presión de saturación, el nitrógeno se condensa dentro de los poros mediante condensación capilar, incrementando significativamente la cantidad de gas adsorbido.

La representación gráfica de la cantidad de nitrógeno adsorbido en función de la presión relativa genera una isoterma de adsorción-desorción, considerada la principal fuente de información de esta técnica. Con base en su forma, la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) clasifica las isotermas de adsorción en seis tipos principales (I–VI), cada uno asociado con un tipo particular de estructura porosa y mecanismo de adsorción. Las isotermas Tipo I son características de materiales microporosos; las Tipo II corresponden a sólidos no porosos o macroporosos; las Tipo III indican una interacción débil entre el adsorbato y la superficie; las Tipo IV representan materiales mesoporosos y se distinguen por la presencia de un ciclo de histéresis asociado a la condensación capilar; las Tipo V presentan un comportamiento similar a las Tipo III, aunque en materiales porosos; mientras que las Tipo VI corresponden a superficies prácticamente no porosas con adsorción multicapa escalonada.

Considerando que los nanotubos de titanato poseen una estructura predominantemente mesoporosa, se espera que las isotermas obtenidas correspondan al Tipo IV de la clasificación IUPAC. Este tipo de isoterma se caracteriza por presentar una región inicial correspondiente a la formación de la monocapa, seguida por adsorción multicapa y, finalmente, un incremento pronunciado asociado con la condensación capilar del nitrógeno dentro de los mesoporos. Durante el proceso de desorción suele observarse un ciclo de histéresis, originado porque la evaporación del nitrógeno ocurre a presiones relativas distintas de aquellas en las que se produjo la condensación.

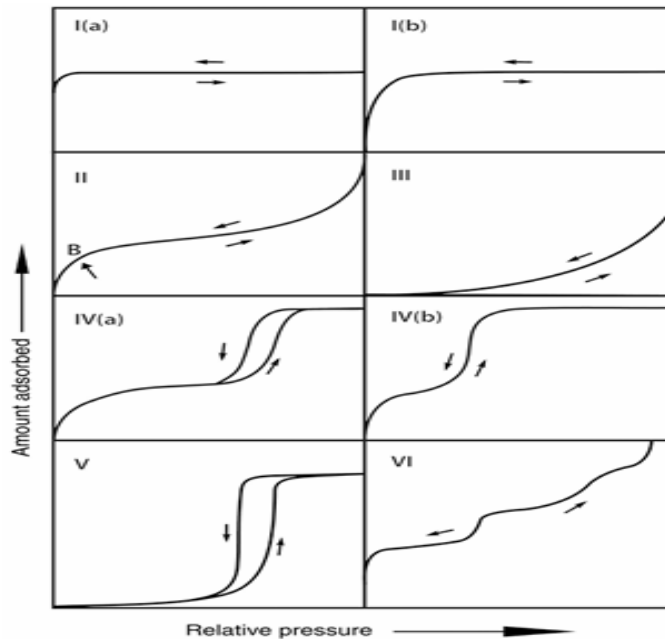


Figura 14. Clasificación IUPAC de las isothermas de fisisorción. Adaptado de: Fisisorción de gases, con especial referencia a la evaluación del área superficial y la distribución del tamaño de poro (Thommes,2015).

La IUPAC clasifica estos ciclos de histéresis en cinco tipos principales (H1-H5), los cuales proporcionan información acerca de la geometría y conectividad de la red porosa. Los ciclos H1 son característicos de materiales con poros cilíndricos uniformes; los H2 corresponden a redes porosas complejas con restricciones en el cuello de los poros; los H3 se asocian con agregados de partículas laminares que generan poros en forma de rendija; los H4 son característicos de materiales que contienen simultáneamente micro y mesoporos estrechos; mientras que los H5 representan sistemas con poros parcialmente bloqueados y geometrías complejas. La identificación del tipo de histéresis constituye una herramienta importante para interpretar la morfología de materiales nanoestructurados y establecer relaciones entre la estructura porosa y su comportamiento catalítico.

A partir de la región lineal de la isoterma se calculó el área superficial específica mediante el modelo de Brunauer, Emmett y Teller (BET). Posteriormente, el volumen total de poro y la distribución del tamaño de poro fueron obtenidos mediante el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH), basado en la ecuación de Kelvin para describir la condensación capilar en materiales mesoporosos.

V.2.4.1 Procedimiento experimental

Antes de iniciar el análisis se determinó el volumen muerto del sistema, parámetro que corresponde al volumen interno del equipo no ocupado por la muestra y que, por consiguiente, no participa en el proceso de adsorción. Su determinación resulta indispensable para calcular correctamente la cantidad de nitrógeno que permanece en fase gaseosa y diferenciarla del gas realmente adsorbido sobre la superficie del sólido.

Para determinar el volumen muerto, se introdujeron dosis conocidas de nitrógeno gaseoso hasta producir incrementos de presión comprendidos entre 10 y 15 Torr. Después de cada dosificación, el sistema permaneció aproximadamente un minuto hasta alcanzar el equilibrio de presión, registrándose posteriormente el valor correspondiente. Este procedimiento se repitió entre cinco y siete ocasiones a temperatura ambiente para obtener una determinación estadísticamente confiable. Posteriormente, la celda vacía fue sumergida en un recipiente Dewar con nitrógeno líquido (77 K), repitiéndose la calibración bajo las condiciones de temperatura empleadas durante el análisis. Durante esta etapa se verificó la integridad del vacío del sistema para evitar errores en la cuantificación del volumen interno.

Para cada determinación se colocaron aproximadamente 100 mg de muestra en la celda de análisis. Antes de registrar las isothermas, las muestras fueron sometidas a un proceso de desgasificación bajo vacío con el propósito de eliminar humedad, agua físicamente adsorbida y otras especies volátiles presentes sobre la superficie del sólido, las cuales podrían bloquear los sitios de adsorción y ocasionar una subestimación del área superficial específica.

La desgasificación se llevó a cabo en dos etapas. Inicialmente, la muestra se calentó hasta 150 °C y se mantuvo durante 6 h para promover la eliminación de agua y compuestos débilmente adsorbidos. Posteriormente, la temperatura se incrementó hasta 264 °C y se mantuvo durante 9 h bajo vacío continuo, favoreciendo la eliminación de especies más fuertemente retenidas y asegurando la activación completa de la superficie sin modificar la estructura del material. Finalizado este tratamiento térmico, se realizó nuevamente la determinación del volumen muerto iniciando desde una presión base de 5 Torr.

Una vez concluidas las etapas de calibración y activación, la celda que contenía la

muestra fue colocada nuevamente en el recipiente Dewar con nitrógeno líquido para iniciar el análisis de adsorción. El nitrógeno fue dosificado de manera incremental hasta alcanzar una presión cercana a la presión atmosférica (760 Torr). Después de cada adición, el sistema permaneció en equilibrio hasta estabilizar la presión, registrándose automáticamente la cantidad de gas adsorbido. Posteriormente, la presión se disminuyó gradualmente para obtener la rama de desorción y completar la isoterma de adsorción-desorción.

A partir de las isothermas experimentales se calculó el área superficial específica mediante el método BET, mientras que el volumen total de poro y la distribución del tamaño de poro se determinaron mediante el método BJH.

V.2.5 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica vibracional no destructiva ampliamente utilizada para la caracterización estructural de materiales cristalinos. Su elevada sensibilidad a las vibraciones de la red cristalina permite identificar fases, detectar modificaciones en la estructura atómica y evaluar el grado de orden o desorden presente en materiales cerámicos y óxidos metálicos. En el caso de materiales basados en titanio, esta técnica constituye una herramienta fundamental para diferenciar las distintas fases cristalinas del dióxido de titanio y de los titanatos, así como para evaluar los cambios estructurales ocasionados durante procesos de síntesis y modificación química.

El fundamento de la espectroscopía Raman se basa en la interacción entre una radiación monocromática y la materia. Cuando un haz de luz proveniente de un láser incide sobre una muestra, la mayor parte de los fotones experimenta una dispersión elástica, conocida como dispersión Rayleigh, en la que no ocurre un cambio de energía. Sin embargo, una pequeña fracción de la radiación incidente interactúa con las vibraciones de la red cristalina, produciendo un intercambio de energía entre los fotones y las moléculas del material. Este fenómeno, denominado dispersión Raman, origina fotones dispersados con una energía diferente a la de la radiación incidente.

La diferencia entre la energía del fotón incidente y la del fotón dispersado se expresa como desplazamiento Raman (cm^{-1}), parámetro que constituye una huella

espectroscópica característica de cada material. Cada banda observada en un espectro Raman corresponde a un modo vibracional específico, cuya posición e intensidad dependen de la naturaleza de los enlaces químicos, la masa de los átomos involucrados, la longitud de enlace y la simetría de la estructura cristalina. Por ello, pequeñas modificaciones en la red cristalina producen cambios detectables en el espectro Raman.

En materiales basados en titanio, las bandas Raman están asociadas principalmente con las vibraciones de los octaedros TiO_6 que conforman la estructura cristalina. La posición, intensidad y anchura de estas bandas permiten distinguir diferentes fases cristalinas, identificar defectos estructurales y evaluar modificaciones inducidas por tratamientos hidrotérmicos o procesos de intercambio iónico. En particular, los nanotubos de titanato presentan un conjunto de bandas características distinto al observado para las fases anatasa, rutilo o brookita del TiO_2 , lo que convierte a esta técnica en una herramienta adecuada para verificar la formación de la estructura nanotubular.

En el presente trabajo, la espectroscopía Raman se utilizó para confirmar la obtención de nanotubos de titanato de sodio mediante síntesis hidrotérmica y evaluar el efecto del intercambio iónico con zinc sobre la estructura del soporte. La comparación entre los espectros de los materiales permitió identificar posibles desplazamientos de las bandas Raman, cambios en su intensidad o modificaciones en el orden estructural atribuibles a la incorporación del metal, información que posteriormente fue complementada mediante difracción de rayos X.

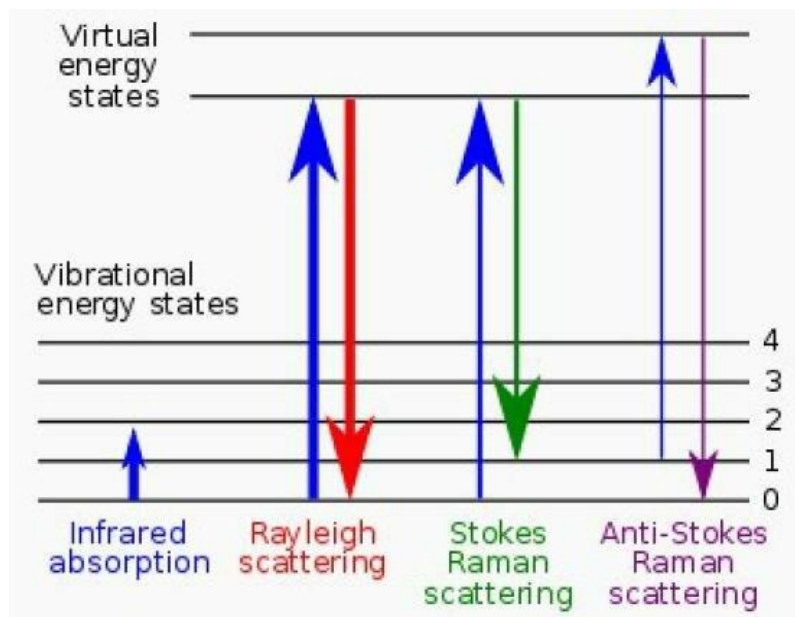


Figura 15. Mecanismo de interacción en espectroscopia raman (Younsi,2015).

Los espectros Raman de los materiales sintetizados fueron registrados empleando un espectrómetro Raman Horiba Explora Plus equipado con un láser de 532 nm fuente de excitación. Las mediciones se realizaron en un intervalo espectral de 0-1200 manteniendo constantes la potencia del láser, el tiempo de integración y el número de acumulaciones para todas las muestras, con el fin de garantizar la comparabilidad de los espectros obtenidos.

Las muestras fueron analizadas directamente en estado sólido, sin requerir tratamientos previos adicionales. Para cada material se registraron espectros en diferentes regiones de la muestra con el propósito de verificar la homogeneidad estructural y asegurar la reproducibilidad de las mediciones.

Los espectros obtenidos fueron utilizados para identificar los modos vibracionales característicos de los nanotubos de titanato y comparar las posibles modificaciones estructurales ocasionadas por el proceso de intercambio iónico con zinc. La información obtenida mediante esta técnica se correlacionó posteriormente con los resultados de difracción de rayos X.

V.2.6 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X (XRD) es una de las técnicas más empleadas para la caracterización estructural de materiales cristalinos, ya que permite identificar las fases presentes, determinar el grado de cristalinidad y evaluar modificaciones estructurales ocasionadas durante procesos de síntesis o tratamientos posteriores. Debido a que cada estructura cristalina posee un arreglo atómico único, el patrón de difracción obtenido constituye una huella característica del material analizado.

El fundamento de la técnica se basa en la interacción de un haz monocromático de rayos X con los planos cristalográficos de un sólido. Cuando la radiación incide sobre un material cristalino, los electrones de los átomos dispersan la radiación en diferentes direcciones. Si la separación entre planos cristalinos satisface una condición geométrica específica, las ondas dispersadas interfieren constructivamente, originando máximos de intensidad que son detectados por el equipo y registrados como un difractograma.

La condición para que ocurra la interferencia constructiva está descrita por la Ley de Bragg:

$$n\lambda=2d\sin\theta$$

(n) corresponde al orden de difracción, (λ) es la longitud de onda de la radiación incidente, (d) representa la distancia interplanar del cristal y (θ) es el ángulo de incidencia del haz de rayos X. Esta relación establece que únicamente aquellos planos cristalográficos cuya separación satisface la condición de Bragg producirán un máximo de difracción.

Cada fase cristalina presenta un conjunto particular de distancias interplanares y, por consiguiente, un patrón único de reflexiones. La posición de los picos permite identificar las fases presentes mediante comparación con bases de datos cristalográficas, mientras que la intensidad y el ancho de las reflexiones proporcionan información relacionada con la cristalinidad, el tamaño de cristalito y el grado de orden estructural del material.

En materiales basados en titanio, la difracción de rayos X constituye una herramienta fundamental para diferenciar las fases cristalinas del dióxido de titanio, como anatasa, rutilo y brookita, así como para identificar estructuras laminares derivadas de titanatos. En el caso de los nanotubos de titanato de sodio, la técnica

permite corroborar la formación de la estructura cristalina obtenida durante la síntesis hidrotérmica y evaluar posibles modificaciones ocasionadas por el proceso de intercambio iónico con zinc. Cambios en la posición, intensidad o anchura de las reflexiones pueden indicar alteraciones en la estructura cristalina, variaciones en la distancia interlaminar o modificaciones en el grado de orden del material.

En este trabajo, la difracción de rayos X fue empleada para confirmar la formación de los nanotubos de titanato de sodio, verificar la conservación de la estructura cristalina después del intercambio iónico y detectar la posible presencia de fases secundarias generadas durante la preparación del catalizador.

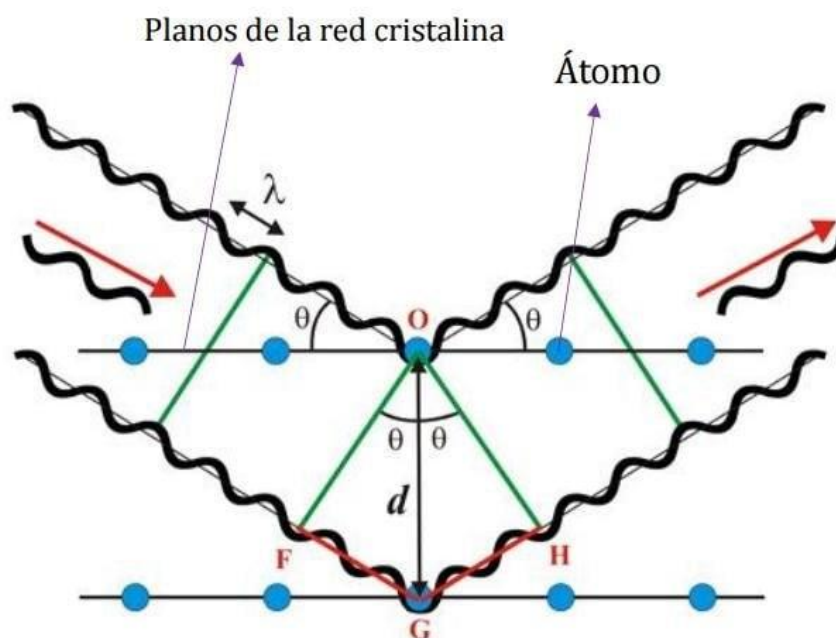


Figura 16. Esquema de camino óptico aplicado a la ley de Bragg (Jimenez-Peña,2018).

Los patrones de difracción de rayos X de los materiales sintetizados fueron registrados utilizando un difractómetro equipado con una fuente de radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Los análisis se realizaron en un intervalo de $2\theta = 4-80$, empleando un tamaño de paso de 0.02 y una velocidad de barrido de 0.5 s.

Las muestras fueron analizadas en forma de polvo finamente pulverizado y distribuidas uniformemente sobre el portamuestras para minimizar efectos de orientación preferencial y asegurar una adecuada interacción con el haz incidente. Los difractogramas obtenidos fueron comparados con patrones cristalográficos

reportados en la literatura y con las bases de datos correspondientes para identificar las fases presentes en cada material. Asimismo, se evaluaron posibles desplazamientos en la posición de las reflexiones, cambios en su intensidad y variaciones en el ancho de los picos como indicadores de modificaciones estructurales inducidas por el proceso de intercambio iónico con zinc. La información obtenida mediante esta técnica fue complementada con los resultados de espectroscopía Raman para confirmar la estructura cristalina de los materiales sintetizados.

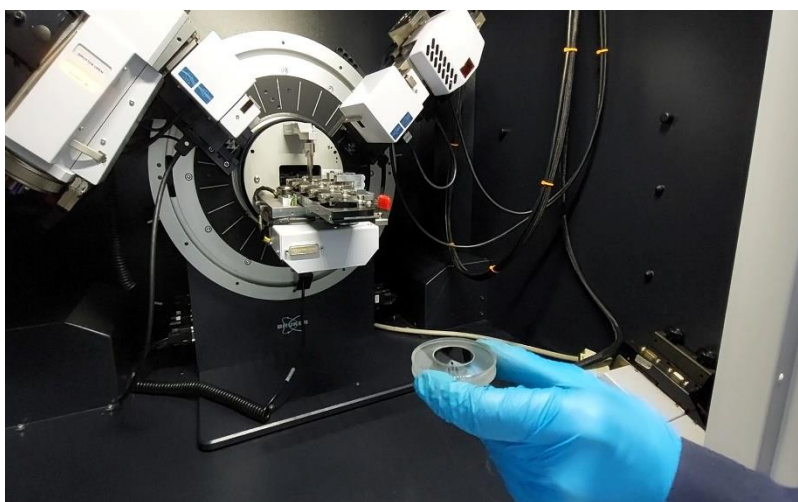


Figura. 17 Fotografía desarrollada en proceso experimental en XRD.

V.2.7 Determinación de la composición elemental mediante ICP-OES

La técnica de ICP-OES fue utilizada para determinar el contenido de Titanio, Sodio y zinc incorporado a los nanotubos de titanato de sodio antes y después del proceso de intercambio iónico. La cuantificación del metal permitió evaluar la eficiencia del procedimiento de modificación y relacionar la carga metálica obtenida con las propiedades estructurales y el comportamiento catalítico de los materiales sintetizados.

Para la determinación del contenido metálico, aproximadamente 100 mg de cada catalizador fueron sometidos a digestión ácida con el propósito de disolver completamente la fase sólida y transferir los elementos presentes a una solución homogénea apta para el análisis instrumental.

La digestión se realizó utilizando una mezcla de ácido nítrico concentrado (HNO_3) y ácido clorhídrico (HCl) en recipientes de digestión asistida por microondas, el procedimiento de digestión fue el mismo seguido que en el apartado V.1.2. Finalizada la digestión, las soluciones fueron enfriadas a temperatura ambiente y aforadas con agua desionizada hasta alcanzar el volumen requerido para el análisis.

Las determinaciones se realizaron empleando un espectrómetro ICP-OES Thermo Scientific AxX-r2n previamente calibrado mediante soluciones patrón certificadas. La concentración de zinc presente en las soluciones fue determinada utilizando la longitud de onda analítica correspondiente al elemento, corrigiendo el efecto del blanco y considerando los factores de dilución aplicados durante la preparación de las muestras.

Los resultados fueron expresados como porcentaje en peso o miligramos de zinc por gramo de catalizador seco, permitiendo evaluar la cantidad de metal incorporada durante el proceso de intercambio iónico y comparar la eficiencia de modificación entre los materiales preparados.

V.3 Reacciones de hidrólisis

V.3.1 Hidrólisis catalítica de cáscara de naranja, pectina extraída y ácido poli-galacturónico

Los experimentos de hidrólisis se realizaron utilizando la biomasa (Cáscara de naranja, pectina) y ácido poli-galacturónico como compuesto modelo. Para cada ensayo se preparó una suspensión conteniendo 0.05 g en 5 mL de agua desionizada o lo equivalente a una concentración inicial de 100 mili moles para el compuesto modelo.

Las reacciones se llevaron a cabo en viales de reacción (Reacti-Vial) de 10 mL colocados sobre un sistema de calentamiento con control de temperatura y agitación magnética. Durante todos los experimentos la mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación constante de 600 rpm, con el propósito de favorecer la homogeneidad del sistema y minimizar limitaciones por transferencia de masa.

Para los estudios de hidrólisis homogénea se emplearon soluciones de ácido acético y ácido sulfúrico como catalizadores. El pH inicial de cada solución se ajustó

mediante la concentración correspondiente de ácido para alcanzar las condiciones experimentales establecidas. Para los estudios con catalizadores heterogéneos se utilizaron nanotubos de sodio (NaTit), nanotubos de sodio modificados con zinc (Zn-NaTit), Zeolita HZSM (50 y 30) y Zeolita Y (5). Utilizando 0.003 g Cat / 1 g de biomasa. Las reacciones fueron realizadas a temperaturas comprendidas entre 70 y 160 °C, variando el tiempo de reacción entre 0 - 180 min (En rango de estudio varia conforme al reactivo utilizado)

Al concluir cada experimento, los viales fueron retirados inmediatamente del sistema de calentamiento y sumergidos en un baño de enfriamiento a aproximadamente 10 °C, con el objetivo de detener la reacción y evitar la degradación secundaria del ácido galacturónico y de los azúcares formados durante la hidrólisis.

Posteriormente, las muestras fueron filtradas mediante membranas de fluoruro de polivinilideno (PVDF) con un tamaño de poro de 0.10 µm, eliminando partículas suspendidas que pudieran interferir con el análisis cromatográfico.

La cuantificación de ácido galacturónico, monosacáridos y oligómeros solubles se realizó mediante cromatografía de líquidos. El equipo utilizado fue Thermo Scientific Ultimate 3000, acoplado con una columna aminex HPX-87 H 300 x 7.8 mm. Empleando curvas de calibración construidas a partir de estándares comerciales de cada compuesto.

El rendimiento de producción de los diferentes compuestos se calculó mediante la siguiente expresión:

$$Rendimiento = \frac{Masa\ de\ producto(g)}{Masa\ de\ biomasa\ inicial\ base\ seca(g)} * 100$$

V.3.2 Reacción de descarboxilación de ácido galacturónico

Los experimentos de descarboxilación se realizaron en reactores de lote utilizando ácido D-galacturónico como compuesto modelo. Para cada ensayo se prepararon 4 mL de una solución de ácido galacturónico con una concentración de 100 mmol L⁻¹, a la cual se adicionaron 200 mg de catalizador.

Las mezclas de reacción fueron colocadas en reactores independientes y sometidas a calentamiento a 140, 150, 160 y 170 °C. Para cada temperatura se

preparó un conjunto de reactores, de manera que cada uno correspondiera a un tiempo de reacción específico. Cada condición experimental se realizó por duplicado con el fin de evaluar la reproducibilidad de los resultados.

Una vez alcanzado el tiempo de reacción establecido, cada reactor fue retirado del sistema de calentamiento y abierto individualmente para detener la reacción. Posteriormente, se tomaron alícuotas de 1 o 2 mL, dependiendo del análisis requerido.

La variación en la concentración de ácido galacturónico se determinó mediante titulación ácido-base utilizando una solución patrón de NaOH 0.1 N. Previamente se determinó el punto de equivalencia del sistema, estableciéndose un pH de 7 como criterio para finalizar la titulación. El volumen de hidróxido de sodio consumido fue empleado para calcular la concentración remanente de ácido galacturónico después de cada tiempo de reacción.

V.3.3 Reacciones de degradación de azúcares

Los experimentos de degradación se realizaron en reactores de lote utilizando D-xilosa o L-arabinosa como sustratos modelo. Para cada ensayo se prepararon 4 mL de una solución acuosa con una concentración inicial de 100 mmol L^{-1} , a la cual se adicionaron 200 mg del catalizador correspondiente dependiendo de la condición experimental evaluada.

Las reacciones se llevaron a cabo a 140, 160 y 170 °C, empleando reactores independientes para cada tiempo de reacción. Cada condición experimental fue realizada por duplicado con el fin de verificar la reproducibilidad de los resultados. Una vez alcanzado el tiempo establecido, cada reactor fue retirado del sistema de calentamiento y enfriado hasta temperatura ambiente para detener la reacción (procedimiento seguido según sección V.3.1).

Posteriormente, se tomó una alícuota de 1 mL de cada muestra para determinar la concentración residual de los azúcares. La cuantificación se realizó mediante el método colorimétrico desarrollado por Chi et al., el cual se basa en la reacción de los carbohidratos con una mezcla reactiva que produce un compuesto coloreado cuya intensidad es proporcional a la concentración de azúcar presente en la muestra. La absorbancia del complejo formado fue determinada mediante

espectroscopía UV-Visible a una longitud de onda de 553 nm.

La concentración remanente de xilosa y arabinosa se obtuvo a partir de curvas de calibración preparadas con estándares comerciales de cada azúcar.

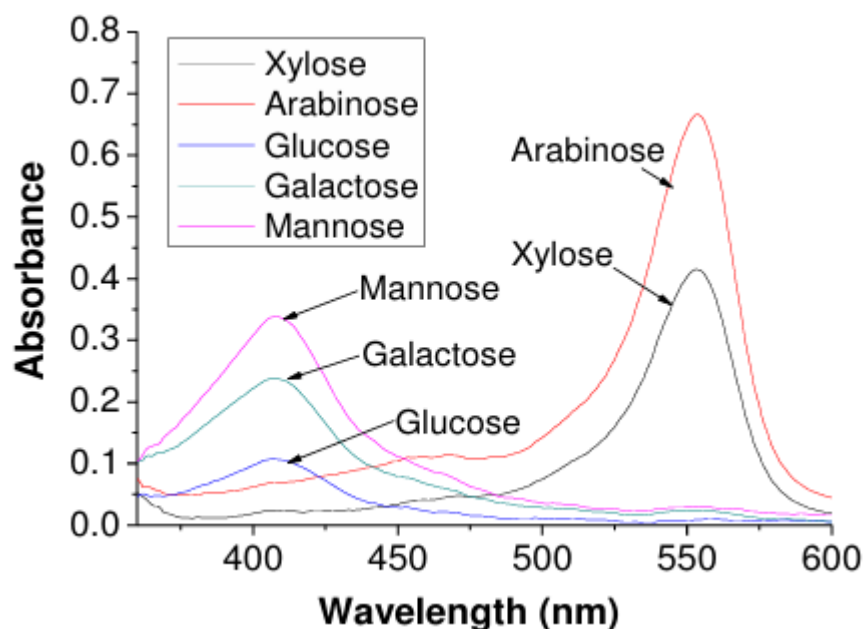


Figura 18. Espectro ilustrativo para identificar azúcares en UV-VIS (Chi , 2013).

V.3.4 Oxidación catalítica de ácido galacturónico e hidrolizados de pectina para la producción de ácido mónico

Los experimentos se realizaron utilizando ácido D-galacturónico como compuesto modelo. Para cada ensayo se prepararon 5 mL de una solución acuosa 0.10 M, los cuales fueron colocados en viales de vidrio de 10 mL, utilizando aproximadamente el 50 % del volumen total del reactor, con el propósito de conservar un volumen definido de aire en el espacio de cabeza.

A cada vial se adicionaron 0.08 g de catalizador Au/C (1 % p/p de Au sobre carbón activado), obteniéndose una relación molar ácido galacturónico/oro de 450. Las mezclas de reacción fueron mantenidas a 70 °C bajo agitación constante de 600 rpm durante los tiempos de reacción establecidos, estas condiciones fueron utilizadas tomando en cuenta los resultados de Purushothaman (2018).

Asimismo, con el propósito de evaluar el efecto de los minerales presentes en la biomasa sobre la actividad catalítica, se realizaron experimentos adicionales

incorporando CaOH_2 y KOH a una concentración de 1000 ppm.

En estos experimentos no se suministró oxígeno adicional al sistema; por lo tanto, el único agente oxidante disponible correspondió al oxígeno contenido en el aire atrapado dentro del espacio de cabeza del vial al momento de su cierre.

La cuantificación de ácido galacturónico y ácido mónico se conforme a la sección V.3.1

Con el objetivo de incrementar la disponibilidad de oxidante durante la reacción y favorecer la conversión del ácido galacturónico, se realizaron experimentos adicionales utilizando un reactor Parr de acero inoxidable operado a presión.

La composición de la mezcla de reacción fue idéntica a la empleada en los experimentos realizados a presión atmosférica, manteniendo la concentración inicial de ácido galacturónico, la masa de catalizador, la relación molar ácido galacturónico/oro y la temperatura de reacción.

Una vez cargado el reactor, éste fue purgado y posteriormente presurizado con oxígeno hasta alcanzar una presión inicial de 3 bar. Las reacciones se llevaron a cabo a 70 °C bajo agitación mecánica de 600 rpm durante 24 h.

Al concluir el tiempo de reacción, las muestras fueron acondicionadas para su análisis conforme a la sección V.3.1

Finalmente, con el propósito de evaluar la viabilidad del proceso utilizando corrientes reales derivadas de biomasa, los hidrolizados obtenidos durante la hidrólisis de pectina fueron sometidos directamente a oxidación catalítica bajo las mismas condiciones experimentales descritas para el reactor presurizado.

Se evaluaron hidrolizados obtenidos a partir de biomasa sin tratamiento previo, así como hidrolizados provenientes de biomasa desmineralizada mediante lavado ácido con HCl , con el objetivo de determinar el efecto de los minerales naturalmente presentes en la cáscara de naranja sobre la actividad del catalizador y la selectividad hacia ácido mónico.

Bibliografía

Adnan, N. A. A., Suhaimi, S. N., Abd-Aziz, S., Hassan, M. A., & Phang, L. Y.

(2014). Optimization of bioethanol production from glycerol by *Escherichia coli* SS1. *Renewable Energy*, 66, 625–633.

<https://doi.org/10.1016/j.renene.2013.12.032>

Alinsug, A., Obiedo, C., Padogdog, J. L., & Lobarbio, C. F. Y. (2024a). Effects of Mango Pectin Concentration on the Calcium Pectate Bead Properties and on the Cell Leakage of Yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) Immobilized by Entrapment Technique. *Recoletos Multidisciplinary Research Journal*, 12(1), 41–55. <https://doi.org/10.32871/rmrj2412.01.04>

Alvira, P., Tomás-Pejó, E., Ballesteros, M., & Negro, M. J. (2010). Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review. *Bioresource Technology*, 101(13), 4851–4861. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.093>

Balderas-Hernandez, V. E., Landeros Maldonado, K. P., Sánchez, A., Smoliński, A., & de Leon Rodriguez, A. (2020). Improvement of hydrogen production by metabolic engineering of *Escherichia coli*: Modification on both the PTS system and central carbon metabolism. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(9), 5687–5696. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.162>

Bochek, A. M., Zabivalova, N. M., & Petropavlovskii, G. A. (2001).

MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND POLYMERIC MATERIALS

Determination of the Esterification Degree of Polygalacturonic Acid. In *Original Russian Text Copyright C 2001 by Bochek* (Vol. 74, Issue 5).

Bondue, C. J., Spallek, M., Sobota, L., & Tschulik, K. (2023). Electrochemical

Aldehyde Oxidation at Gold Electrodes: gem-Diol, non-Hydrated Aldehyde, and Diolate as Electroactive Species. *ChemSusChem*, 16(17).

<https://doi.org/10.1002/cssc.202300685>

Bridgwater, T. (2006). Biomass for energy. In *Journal of the Science of Food and Agriculture* (Vol. 86, Issue 12, pp. 1755–1768).

<https://doi.org/10.1002/jsfa.2605>

Cherubini, F. (2010). The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. *Energy Conversion and Management*, 51(7), 1412–1421. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.01.015>

Chheda, J. N., Huber, G. W., & Dumesic, J. A. (2007a). Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals. In *Angewandte Chemie - International Edition* (Vol. 46, Issue 38, pp. 7164–7183). <https://doi.org/10.1002/anie.200604274>

Chi, C., Chang, H.-M., Li, Z., Jameel, H., & Zhang, Z. (2013). Sugar analysis of hydrolysates. In *BioResources* (Vol. 8, Issue 1).

<https://doi.org/10.15376/biores.8.1.172-181>

Climate TRACE. (2026, March). *Climate TRACE Releases January 2026*

Emissions Data. Greenhouse Gas Emissions by Country: January 2026.

De la Torre, I., Martin-Dominguez, V., Acedos, M. G., Esteban, J., Santos, V. E., & Ladero, M. (2019). Utilisation/upgrading of orange peel waste from a biological biorefinery perspective. *Applied microbiology and biotechnology*, 103(15), 5975-5991. <https://doi.org/10.1007/s00253-019-09929-2>

Deuss, P. J., Barta, K., & de Vries, J. G. (2014). Homogeneous catalysis for the

- conversion of biomass and biomass-derived platform chemicals. In *Catalysis Science and Technology* (Vol. 4, Issue 5, pp. 1174–1196). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c3cy01058a>
- Ennaert, T., van Aelst, J., Dijkmans, J., de Clercq, R., Schutyser, W., Dusselier, M., Verboekend, D., & Sels, B. F. (2016). Potential and challenges of zeolite chemistry in the catalytic conversion of biomass. In *Chemical Society Reviews* (Vol. 45, Issue 3, pp. 584–611). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c5cs00859j>
- Galindo-Segura, L. A., Pérez-Vázquez, A., Ramírez-Martínez, A., López-Romero, G., & Gómez-Merino, F. C. (2023). El Manejo del Bagazo de Naranja en la Zona Centro del Estado de Veracruz. *Terra Latinoamericana*, 41. <https://doi.org/10.28940/terra.v41i0.1673>
- Garna, H., Mabon, N., Nott, K., Wathelet, B., & Paquot, M. (2006a). Kinetic of the hydrolysis of pectin galacturonic acid chains and quantification by ionic chromatography. *Food Chemistry*, 96(3), 477–484. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.03.002>
- Grohmann, K., Cameron, R. G., & Buslig, B. S. (n.d.). *Fermentation of Sugars in Orange Peel Hydrolysates to Ethanol by Recombinant Escherichia coli KO 11*. <https://doi.org/10.1007/bf02933445>
- Grohmann, K., Cameron, R. G., & Buslig, B. S. (1995). FRACTIONATION AND PRETREATMENT OF ORANGE PEEL BY DILUTE ACID HYDROLYSIS. In *Bioresource Technology* (Vol. 54). [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(95\)00121-2](https://doi.org/10.1016/0960-8524(95)00121-2)
- Gunawan, C., Balan, V., & Dale, B. E. (2010). *Comparing the fermentation*

- performance of Escherichia coli KO11, Saccharomyces cerevisiae 424A(LNH-ST) and Zymomonas mobilis AX101 for cellulosic ethanol production.* <https://www.researchgate.net/publication/45265089>
- Guntero, V. A., & Ferretti, C. A. (2022). *Valorization of Orange Peels as a Source of Pectins*. 81. <https://doi.org/10.3390/ecsoc-25-11700>
- Harholt, J., Suttangkakul, A., & Scheller, H. V. (2010a). Biosynthesis of pectin. *Plant Physiology*, 153(2), 384–395. <https://doi.org/10.1104/pp.110.156588>
- Holm, M. S., Pagán-Torres, Y. J., Saravanamurugan, S., Riisager, A., Dumesic, J. A., & Taarning, E. (2012). Sn-Beta catalysed conversion of hemicellulosic sugars. *Green Chemistry*, 14(3), 702–706. <https://doi.org/10.1039/c2gc16202d>
- Huang, L., Wang, B., Liu, L., & Borgna, A. (2023a). Liquid-Phase Dehydration of Glycerol to Acrolein with ZSM-5-Based Catalysts in the Presence of a Dispersing Agent. *Molecules*, 28(8). <https://doi.org/10.3390/molecules28083316>
- Isikgor, F. H., & Becer, C. R. (2015). Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polymer Chemistry*, 6(25), 4497–4559. <https://doi.org/10.1039/c5py00263j>
- Jimenez-Peña, E. M. (2019). Síntesis y caracterización de nanoestructuras tipo cobre-selenio obtenidas mediante las técnicas de microondas y mecano-síntesis ,*UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS (Universidad del Perú, DECANA DE AMÉRICA)*.
- Jönsson, L. J., & Martín, C. (2016). Pretreatment of lignocellulose: Formation of inhibitory by-products and strategies for minimizing their effects. In

Bioresource Technology (Vol. 199, pp. 103–112). Elsevier Ltd.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.009>

Kiruthika, S., Malathi, M., Selvasekarapandian, S., Tamilarasan, K., Moniha, V., & Manjuladevi, R. (2019). Eco-friendly biopolymer electrolyte, pectin with magnesium nitrate salt, for application in electrochemical devices. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 23(7), 2181–2193.

<https://doi.org/10.1007/s10008-019-04313-6>

Kitano, M., Wada, E., Nakajima, K., Hayashi, S., Miyazaki, S., Kobayashi, H., & Hara, M. (2013a). Protonated titanate nanotubes with Lewis and Brønsted acidity: Relationship between nanotube structure and catalytic activity. *Chemistry of Materials*, 25(3), 385–393. <https://doi.org/10.1021/cm303324b>

Klinke, H. B., Thomsen, A. B., & Ahring, B. K. (2004). Inhibition of ethanol-producing yeast and bacteria by degradation products produced during pre-treatment of biomass. In *Applied Microbiology and Biotechnology* (Vol. 66, Issue 1, pp. 10–26). <https://doi.org/10.1007/s00253-004-1642-2>

Kour, D., Rana, K. L., Yadav, N., Yadav, A. N., Rastegari, A. A., Singh, C., Negi, P., Singh, K., & Saxena, A. K. (2019a). *Technologies for Biofuel Production: Current Development, Challenges, and Future Prospects* (pp. 1–50). https://doi.org/10.1007/978-3-030-14463-0_1

Kumar Tiwari, A., Nath Saha, S., Prasad Yadav, V., Kumar Upadhyay, U., Katiyar, D., & Mishra, T. (2017). Extraction and Characterization of Pectin from Orange Peels. In *International Journal of Biotechnology and Biochemistry* (Vol. 13, Issue 1). <http://www.ripublication.com>

Liu, Y., Zhou, S., Wang, X., Qin, J., Hu, C., & Li, J. (n.d.). *The co-production of*

glyceric acid and glycolic acid from biomass-based sugars over Ru/Co 3 O 4 catalyst. <https://doi.org/10.1021/acscatal.4c00782>

Llavata, B., Mello, R. E., Quiles, A., Correa, J. L. G., & Cárcel, J. A. (2024). Effect of freeze-thaw and PEF pretreatments on the kinetics and microstructure of convective and ultrasound-assisted drying of orange peel. *Npj Science of Food*, 8(1). <https://doi.org/10.1038/s41538-024-00301-x>

Lopez-Hidalgo, A. M., Balderas Hernandez, V. E., & de Leon-Rodriguez, A. (2021). Scale-up of hydrogen and ethanol co-production by an engineered *Escherichia coli*. *Fuel*, 300. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121002>

Lopez-Hidalgo, A. M., Magaña, G., Rodriguez, F., de Leon-Rodriguez, A., & Sanchez, A. (2021). Co-production of ethanol-hydrogen by genetically engineered *Escherichia coli* in sustainable biorefineries for lignocellulosic ethanol production. *Chemical Engineering Journal*, 406. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126829>

Lyu, X., Zhang, Z., Okejiri, F., Chen, H., Xu, M., Chen, X., Deng, S., & Lu, X. (2019). Simultaneous Conversion of C5 and C6 Sugars into Methyl Levulinate with the Addition of 1,3,5-Trioxane. *ChemSusChem*, 12(19), 4400–4404. <https://doi.org/10.1002/cssc.201902096>

Meften Hashim, I. (n.d.). *Engineering Nanostructured Electrode Composites as High Performance Anode Materials - for Lithium Ion Batteries*. Retrieved <http://ro.uow.edu.au/theses/4635>

Morales, P. C., García-Martín, A., & Ladero, M. (2023). Pectooligosaccharides rich in galacturonic acid produced from Orange Processing Waste by autohydrolysis: Process optimization and kinetic analysis. *Bioresource*

- Technology Reports*, 21. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2023.101369>
- Narisetty, V., Cox, R., Bommareddy, R., Agrawal, D., Ahmad, E., Pant, K. K., Chandel, A. K., Bhatia, S. K., Kumar, D., Binod, P., Gupta, V. K., & Kumar, V. (2022a). Valorisation of xylose to renewable fuels and chemicals, an essential step in augmenting the commercial viability of lignocellulosic biorefineries. In *Sustainable Energy and Fuels* (Vol. 6, Issue 1, pp. 29–65). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/d1se00927c>
- Olofsson, K., Bertilsson, M., & Lidén, G. (2008). A short review on SSF - An interesting process option for ethanol production from lignocellulosic feedstocks. In *Biotechnology for Biofuels* (Vol. 1). <https://doi.org/10.1186/1754-6834-1-7>
- Palmqvist, E., Arbel, B., & Agerdal, H.-H. (n.d.). *Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. II: inhibitors and mechanisms of inhibition*. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00161-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00161-3)
- Pandharipande, S., & Makode, H. (2012). *SEPARATION OF OIL AND PECTIN FROM ORANGE PEEL AND STUDY OF EFFECT OF pH OF EXTRACTING MEDIUM ON THE YIELD OF PECTIN*. <https://www.researchgate.net/publication/268203265>
- Pazhavelikkakath Purushothaman, R. K., Klis, F. van der, Frissen, A. E., Haveren, J. van, Mayoral, A., van der Bent, A., & van Es, D. S. (2018). Base-free selective oxidation of pectin derived galacturonic acid to galactaric acid using supported gold catalysts. *Green Chemistry*, 20(12), 2763–2774. <https://doi.org/10.1039/c8gc00103k>
- Phaiboonsilpa, N., Chysirichote, T., Champreda, V., & Laosiripojana, N. (2020).

Fermentation of xylose, arabinose, glucose, their mixtures and sugarcane bagasse hydrolyzate by yeast *Pichia stipitis* for ethanol production. *Energy Reports*, 6, 710–713. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2019.11.142>

Program, B., Werpy, T., & Petersen, G. (n.d.). *Top Value Added Chemicals from Biomass Volume I-Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas Produced by the Staff at Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) National Renewable Energy Laboratory (NREL) Office of Biomass Program (EERE) For the Office of the Energy Efficiency and Renewable Energy*.
https://www.researchgate.net/publication/310912699_Top_Value_Added_Chemicals_from_Biomass_Results_of_Screening_Potential_Candidates_from_Biorefinery_Lignin

Rajaei, H., Esmaeilzadeh, F., & Mowla, D. (2021). Elucidation of Si/Al ratio on physicochemical properties of HZSM-5 zeolites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 146(2), 581–586. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09993-1>

Rakić, E., Kostyniuk, A., Nikačević, N., & Likozar, B. (2025b). Reaction microkinetic model of xylose dehydration to furfural over beta zeolite catalyst. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 15(2), 2303–2317. <https://doi.org/10.1007/s13399-023-04969-1>

Rautiainen, S., Lehtinen, P., Chen, J., Vehkamäki, M., Niemelä, K., Leskelä, M., & Repo, T. (2015). Selective oxidation of uronic acids into aldaric acids over gold catalyst. *RSC Advances*, 5(25), 19502–19507.

<https://doi.org/10.1039/c5ra01802a>

- Rawat, S., Pavithra, T., & Sunil, C. K. (2024). Citrus byproduct valorization: pectin extraction, characterization, and research advances in biomaterial derivation for applications in active film packaging. In *Discover Food* (Vol. 4, Issue 1). Springer Nature. <https://doi.org/10.1007/s44187-024-00238-w>
- Reck, B. K., & Graedel, T. E. (2012). Challenges in metal recycling. In *Science* (Vol. 337, Issue 6095, pp. 690–695). American Association for the Advancement of Science. <https://doi.org/10.1126/science.1217501>
- Rivera-Cedillo, E. E., González-Chávez, M. M., Handy, B. E., Quintana-Olivera, M. F., López-Mercado, J., & Cárdenas-Galindo, M. G. (2024a). Acid-catalyzed transformation of orange waste into furfural: the effect of pectin degree of esterification. *Bioresources and Bioprocessing*, 11(1). <https://doi.org/10.1186/s40643-024-00768-2>
- Rosales-Colunga, L. M., Razo-Flores, E., Ordoñez, L. G., Alatraste-Mondragón, F., & de León-Rodríguez, A. (2010). Hydrogen production by *Escherichia coli* Δ hycA Δ lacl using cheese whey as substrate. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(2), 491–499. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.10.097>
- Santiago-Martínez, L., Avraamidou, S., Ayala-Cortés, A., Azike, R., Bakshi, S., Banik, C., Bar-Ziv, E., Canales, E., Carlson, T., Dumesic, J. A., Klinger, J. L., Lee, J. M., Long, F., McDonald, A. G., Mohapatra, S., Ong, R. G., Palomo Gonzalez, L. F., Pan, X., Saha, N., ... Huber, G. W. (2026). Biomass Demineralization: A Critical Need for Future Biorefineries. In *Chemical Reviews* (Vol. 126, Issue 8, pp. 4511–4591). American Chemical

- Society. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5c00784>
- Santos-Lopez, I. A., Handy, B. E., & Garcia-De-Leon, R. (2013). Titanate nanotubes as support of solid base catalyst. *Thermochimica Acta*, 567, 85–92. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.01.005>
- Sayah, M. Y., Chabir, R., Benyahia, H., Kandri, Y. R., Chahdi, F. O., Touzani, H., & Errachidi, F. (2016). Yield, esterification degree and molecular weight evaluation of pectins isolated from orange and grapefruit peels under different conditions. *PLoS ONE*, 11(9). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0161751>
- Sluiter, A., Hames, B., Hyman, D., Payne, C., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D., & Wolfe, J. (2008). *Determination of Total Solids in Biomass and Total Dissolved Solids in Liquid Process Samples Laboratory Analytical Procedure (LAP) Issue Date: 3/31/2008*. www.nrel.gov
- Song, S., Di, L., Wu, G., Dai, W., Guan, N., & Li, L. (2017). Meso-Zr-Al-beta zeolite as a robust catalyst for cascade reactions in biomass valorization. *Applied Catalysis B: Environmental*, 205, 393–403. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.12.056>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. v., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015b). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Tran, T. K. N., van Tran, L. K., Thuyen Vo, N. C., Nguyen Vo, N. C., Doan, T. Q. M., Pham, H. D., & Nguyen, T. N. D. (2025). Green synthesis of titanium

- dioxide nanoparticles using green tea (*Camellia sinensis*) extract: Characteristics and applications. *Green Processing and Synthesis*, 14(1). <https://doi.org/10.1515/gps-2024-0226>
- van der Klis, F., Gootjes, L., Verstijnen, N. H., van Haveren, J., Stephan van Es, D., & Bitter, J. H. (2022). Carbohydrate structure-activity relations of Au-catalysed base-free oxidations: gold displaying a platinum lustre. *RSC Advances*, 12(15), 8918–8923. <https://doi.org/10.1039/d2ra00255h>
- Vidgren, V., Halinen, S., Tamminen, A., Olenius, S., & Wiebe, M. G. (2020b). Engineering marine fungi for conversion of d-galacturonic acid to mucic acid. *Microbial Cell Factories*, 19(1). <https://doi.org/10.1186/s12934-020-01411-3>
- Wada, E., Kitano, M., Nakajima, K., & Hara, M. (2013). Effect of preparation conditions on the structural and acid catalytic properties of protonated titanate nanotubes. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(41), 12768–12774. <https://doi.org/10.1039/c3ta13015k>
- Weingarten, R., Tompsett, G. A., Conner, W. C., & Huber, G. W. (2011). Design of solid acid catalysts for aqueous-phase dehydration of carbohydrates: The role of Lewis and Brønsted acid sites. *Journal of Catalysis*, 279(1), 174–182. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.01.013>
- Wilkins, M. R., Widmer, W. W., & Grohmann, K. (2007). Simultaneous saccharification and fermentation of citrus peel waste by *Saccharomyces cerevisiae* to produce ethanol. *Process Biochemistry*, 42(12), 1614–1619. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2007.09.006>
- Wojcieszak, R., Ferraz, C. P., Sha, J., Houda, S., Rossi, L. M., & Paul, S. (2017a).

- Advances in base-free oxidation of bio-based compounds on supported gold catalysts. In *Catalysts* (Vol. 7, Issue 11). MDPI.
<https://doi.org/10.3390/catal7110352>
- Wojcieszak, R., Ferraz, C. P., Sha, J., Houda, S., Rossi, L. M., & Paul, S. (2017b). Advances in base-free oxidation of bio-based compounds on supported gold catalysts. In *Catalysts* (Vol. 7, Issue 11). MDPI.
<https://doi.org/10.3390/catal7110352>
- Yan, P., Wang, H., Liao, Y., & Wang, C. (2023). *Zeolite catalysts for the valorization of biomass into platform compounds and biochemicals/biofuels: A review*. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113219>
- You, S. J., & Park, E. D. (2014a). Effects of dealumination and desilication of H-ZSM-5 on xylose dehydration. *Microporous and Mesoporous Materials*, 186, 121–129. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.11.042>
- Younsi, I. (2015). *Elaboration et caractérisation de nouvelles couches sensibles pour la réalisation de capteurs de CO₂*.
<https://doi.org/10.70675/618e48c0z2fccz41e2z98caz45a6d330f986>
- Zhang, H., Li, X., Su, X., Ang, E. L., Zhang, Y., & Zhao, H. (2016). Production of Adipic Acid from Sugar Beet Residue by Combined Biological and Chemical Catalysis. *ChemCatChem*, 8(8), 1500–1506.
<https://doi.org/10.1002/cctc.201600069>
- Zhou, S., Wu, L., Bai, J., Liu, X., Lei, M., Long, M., & Huang, K. (2022). Titanate Nanotubes-Based Heterogeneous Catalyst for Efficient Production of Biomass Derived Chemicals. In *Frontiers in Chemistry* (Vol. 10). Frontiers Media S.A. <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.939289>

Certificado de reporte de similitud



Página 1 de 69 - Portada

Identificador de la entrega: trnoid::3117-643839927

Tesis_HerreraAlvarezHoracio_similitud.pdf

Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Detalles del documento

Identificador de la entrega
trnoid::3117-643839927

Fecha de entrega
24 oct 2026, 5:55 a.m. GMT-6

Fecha de descarga
24 oct 2026, 5:57 a.m. GMT-6

Nombre del archivo
Tesis_HerreraAlvarezHoracio_similitud.pdf

Tamaño del archivo
1.8 MB

64 páginas

14.451 palabras

83.811 caracteres

4% Similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para ca...

Fuentes principales

- 4%  Fuentes de Internet
- 1%  Publicaciones
- 0%  Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

Marcas de integridad

N.º de alertas de integridad para revisión

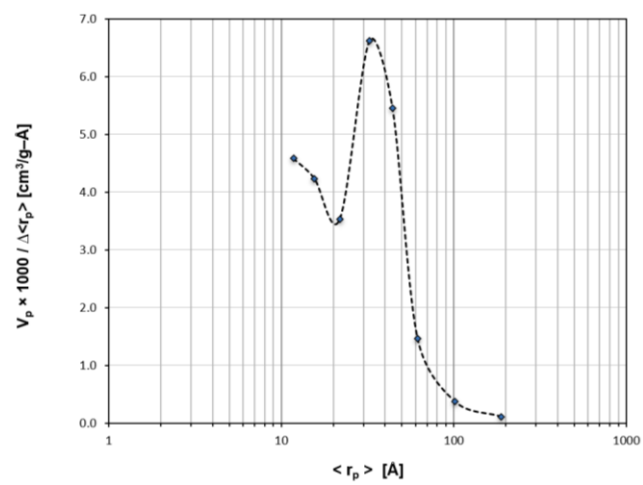
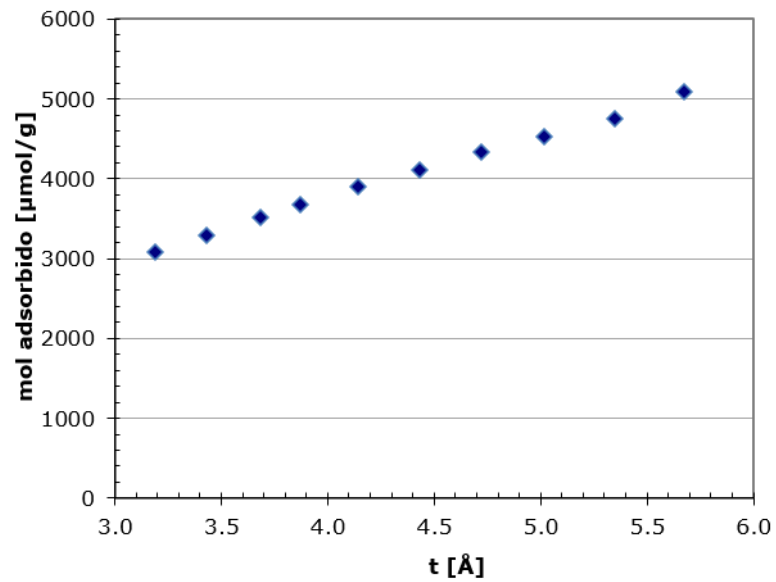
No se han detectado manipulaciones de texto sospechosas.

Los algoritmos de nuestro sistema analizan un documento en profundidad para buscar inconsistencias que permitirían distinguirlo de una entrega normal. Si advertimos algo extraño, lo marcamos como una alerta para que pueda revisarlo.

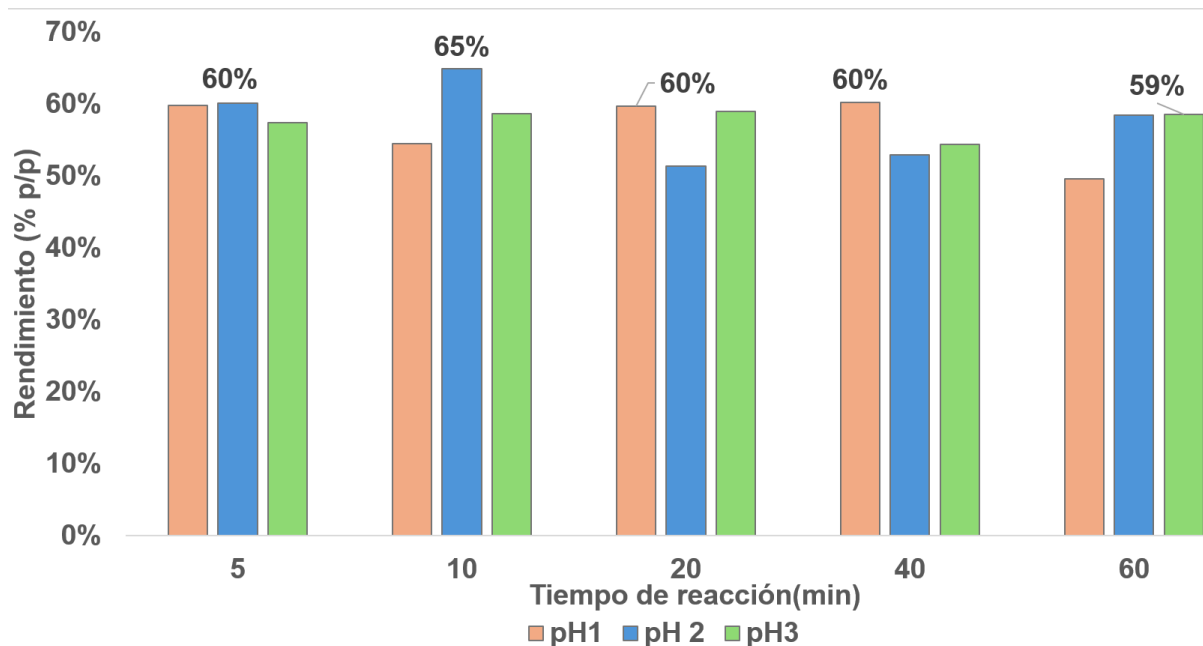
Una marca de alerta no es necesariamente un indicador de problemas. Sin embargo, recomendamos que preste atención y la revise.

Anexos

Anexo 1 Gráficas adicionales para fisisorción de NaTit



Anexo 2. Efecto del pH en el rendimiento de ácido galacturónico



Anexo 3. Constantes cinéticas obtenidas por método integral para NaTit a 160°C

CONSTANTE	VALOR
K1	0.008188±0.00527
K2	0.005261±0.00308
K3	0.000781±0.00444
K4	0.00495±0.00171
K5	0.01783± 0.0011
K5i	0.00839± 0.0019
K6	0.00619±0.0018
K7	0.00535±0.00198

Anexo 4 Modelo estacionario para la producción de ácido mónico

Etapas de adsorción

$$(1) \text{AG} + * \rightleftharpoons \text{AG}^* \quad K1 = \frac{\text{Theta_AG}}{(\text{C_AG} * \text{Theta_}^*)}$$

$$(2) \text{Theta_AG} = K1 * \text{C_AG} * \text{Theta_}^*$$

(3) Etapa de reacción

$$(4) \text{ AG}^* \rightarrow \text{AM}^* \quad r_{\text{AG}} = -k \cdot \text{Theta}_{\text{AG}}$$

Etapas de desorción

$$(5) \text{ AM}^* \leftrightarrow \text{AM} + * \quad K_2 = (\text{C}_{\text{AM}} \cdot \text{Theta}_{*}) / \text{Theta}_{\text{AM}}$$

$$(6) \text{ Theta}_{\text{AM}} = (\text{C}_{\text{AM}} / K_2) \cdot \text{Theta}_{*}$$

Balance de sitios activos

$$(7) \text{ Theta}_{*} + \text{Theta}_{\text{AG}} + \text{Theta}_{\text{AM}} = 1$$

$$(8) \text{ Theta}_{*} + K_1 \cdot \text{C}_{\text{AG}} \cdot \text{Theta}_{*} + (\text{C}_{\text{AM}} / K_2) \cdot \text{Theta}_{*} = 1$$

$$(9) \text{ Theta}_{*} \cdot (1 + K_1 \cdot \text{C}_{\text{AG}} + \text{C}_{\text{AM}} / K_2) = 1$$

$$(10) \quad \text{Theta}_{*} = 1 / (1 + K_1 \cdot \text{C}_{\text{AG}} + \text{C}_{\text{AM}} / K_2)$$

Sustitución en la expresión de velocidad

$$(11) \quad \text{Theta}_{\text{AG}} = K_1 \cdot \text{C}_{\text{AG}} \cdot \text{Theta}_{*}$$

$$(12) \quad \text{Theta}_{\text{AG}} = (K_1 \cdot \text{C}_{\text{AG}}) / (1 + K_1 \cdot \text{C}_{\text{AG}} + \text{C}_{\text{AM}} / K_2)$$

$$(13) \quad r_{\text{AG}} = -k \cdot \text{Theta}_{\text{AG}}$$

$$(14) \quad r_{\text{AG}} = -(k \cdot K_1 \cdot \text{C}_{\text{AG}}) / (1 + K_1 \cdot \text{C}_{\text{AG}} + \text{C}_{\text{AM}} / K_2)$$

Anexo 5 Fermentación con hidrolizados de biomasa

La composición del hidrolizado está gobernada por diversos factores, entre los que destacan la naturaleza de la biomasa, su composición estructural, el tipo de pretratamiento aplicado, las condiciones de hidrólisis y la severidad del proceso. Cada uno de estos parámetros influye directamente en la cantidad y distribución de los monosacáridos liberados, así como en la formación de compuestos secundarios que pueden favorecer o limitar el crecimiento de los microorganismos fermentativos (Lopez-Hidalgo,2023). En términos generales una reacción de hidrólisis de biomasa produce principalmente glucosa derivada de la celulosa, acompañada por diferentes proporciones de xilosa, arabinosa, manosa y galactosa proveniente de la hemicelulosa. Por otra parte, en residuos cítricos la composición del hidrolizado presenta una característica distintiva: además de los azúcares estructurales, la elevada fracción de pectina genera cantidades importantes de ácido D-galacturónico, producto de la hidrólisis del homogalacturonano. Esta diferencia convierte a los hidrolizados de cáscara de naranja en sistemas considerablemente más complejos que los obtenidos a partir de otras materias primas lignocelulósicas, ya que incorporan simultáneamente azúcares fermentables y un monosacárido urónico con propiedades químicas particulares.

Diversos estudios han demostrado que la proporción relativa de estos compuestos puede variar ampliamente dependiendo de la estrategia de pretratamiento empleada. Los tratamientos ácidos favorecen generalmente la solubilización de hemicelulosas y pectinas, incrementando la concentración de pentosas y ácido D-galacturónico en el licor de hidrólisis. Por el contrario, los procesos enzimáticos presentan una mayor selectividad hacia la liberación de glucosa a partir de la celulosa, mientras que los sistemas combinados permiten ajustar la composición final del hidrolizado mediante la integración secuencial de diferentes etapas de conversión. En consecuencia, el pretratamiento no solo modifica la accesibilidad de la biomasa, sino que también determina el perfil de sustratos disponible para la fermentación.

Analizando desde un punto de vista del bioproceso, la composición que proviene del hidrolizado es de mucha importancia debido a que los microorganismos utilizados durante la fermentación presentan capacidades metabólicas diferentes para consumir los azúcares presentes. Mientras que la glucosa constituye el sustrato preferido para la mayoría de las levaduras industriales, la utilización de pentosas como xilosa y arabinosa depende de rutas metabólicas específicas que no están presentes en todos los microorganismos. Asimismo, el ácido D-galacturónico representa un desafío adicional, ya que únicamente un número reducido de microorganismos es capaz de metabolizarlo de manera eficiente. Como consecuencia, la composición del hidrolizado condiciona desde etapas tempranas la selección del microorganismo, la estrategia de fermentación y el rendimiento global del proceso.

Dicho esto, diversos autores han mencionado que la caracterización química del hidrolizado constituye una de las primeras etapas para el diseño de procesos de fermentación de biomasa. Más que cuantificar únicamente la concentración total de azúcares, el peso cae sobre importancia de determinar la distribución entre hexosas, pentosas y ácidos urónicos, así como la presencia de compuestos potencialmente inhibidores (como furfural). Esta información permite seleccionar el microorganismo más adecuado y establecer condiciones de operación.

En el caso de la cáscara de naranja, esta caracterización adquiere una relevancia aún mayor debido a la coexistencia de dos fracciones. Por un lado, la fracción

celulósica y hemicelulósica proporciona los azúcares fermentables necesarios para la producción de alcoholes; por otro, la hidrólisis de pectina libera ácido D-galacturónico, cuya limitada asimilación por los microorganismos industriales convencionales abre la posibilidad de implementar rutas complementarias de valorización química. En este sentido, la composición del hidrolizado no solo determina el desempeño de la fermentación, sino que también define el potencial de integración entre procesos biotecnológicos y catalíticos.

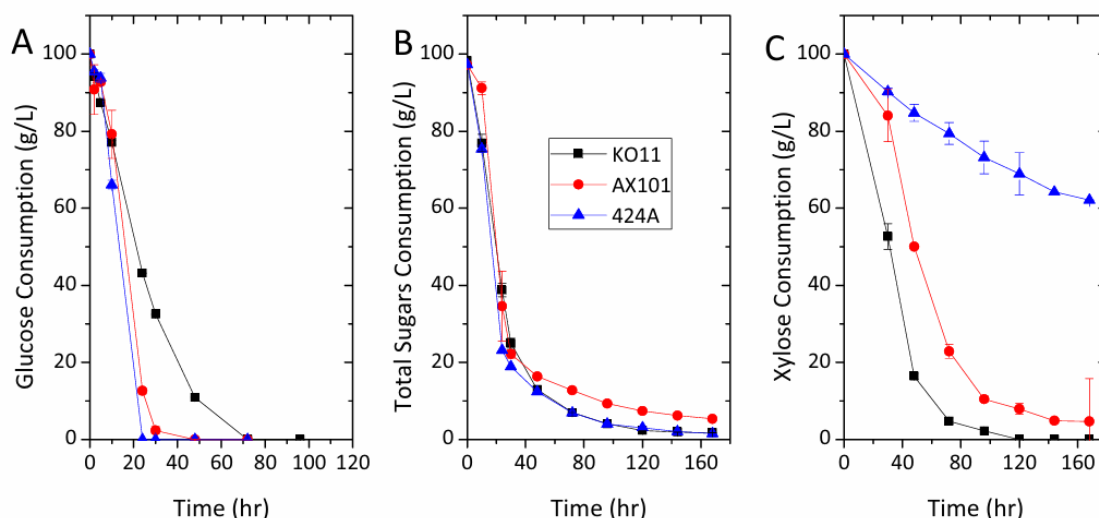
Anexo 6 Aspectos a considerar en una fermentación utilizando hidrolizados lignocelulósicos

Composición del hidrolizado

La selección del microorganismo constituye una de las decisiones más importantes durante el diseño de un proceso de fermentación para la producción de alcoholes a partir de biomasa lignocelulósica. Aunque tradicionalmente esta elección se realizaba considerando parámetros como la productividad de etanol, la velocidad de crecimiento o la tolerancia a concentraciones elevadas del producto, investigaciones recientes han demostrado que el factor que realmente determina el desempeño fermentativo es la composición del hidrolizado, particularmente la relación existente entre hexosas y pentosas. Esta composición define la disponibilidad de carbono para el microorganismo y condiciona la eficiencia con la que dicho carbono puede convertirse en etanol.

Con el propósito de evaluar este efecto, Gunawan (2010) desarrollaron uno de los estudios comparativos más completos reportados hasta la fecha, en el cual analizaron el comportamiento fermentativo de tres microorganismos ampliamente utilizados en la producción de bioetanol: *Escherichia coli* KO11, *Zymomonas mobilis* AX101 y *Saccharomyces cerevisiae* 424A(LNH-ST). Una de las principales fortalezas de este trabajo radica en que todas las cepas fueron evaluadas bajo condiciones experimentales idénticas, eliminando las variaciones metodológicas que normalmente dificultan la comparación entre estudios independientes. Además, los autores analizaron el desempeño de los microorganismos utilizando glucosa como único sustrato, mezclas de glucosa y xilosa, así como hidrolizados reales obtenidos a partir de rastrojo de maíz pretratado mediante expansión con

amoníaco (AFEX), lo que permitió evaluar simultáneamente la influencia de la composición del hidrolizado y de los compuestos derivados del pretratamiento.



Consumo de fuentes de carbono disponibles para diferentes cepas (Gunawan,2010) .

Las bacterias (*E. coli* KO11 y *Z. mobilis* AX101) consumieron la xilosa entre cinco y ocho veces más rápido que *S. cerevisiae* 424A(LNH-ST), reflejando la mayor eficiencia de sus rutas metabólicas para la utilización de pentosas en medios definidos. Este resultado podría sugerir, en una primera aproximación, que las bacterias representan la mejor alternativa para la fermentación de hidrolizados ricos en xilosa. No obstante, los autores demostraron posteriormente que esta conclusión cambia cuando se utilizan hidrolizados lignocelulósicos reales, donde además de azúcares están presentes compuestos derivados del pretratamiento.

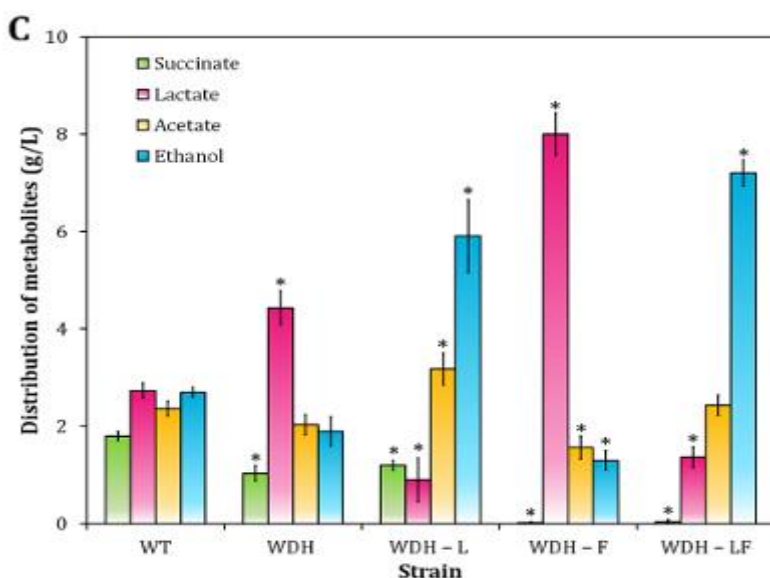
Este hallazgo constituye uno de los aspectos más relevantes del trabajo y representa un excelente ejemplo de por qué la selección del microorganismo no puede basarse únicamente en experimentos realizados con soluciones ideales de azúcares. Cuando las tres cepas fueron evaluadas utilizando hidrolizados enzimáticos obtenidos a partir de biomasa pretratada por AFEX, todas fueron capaces de consumir prácticamente la totalidad de la glucosa disponible; sin embargo, el comportamiento frente a la xilosa fue completamente diferente. Mientras que KO11 y AX101 consumieron menos del 20 % de la xilosa presente, *S. cerevisiae* 424A(LNH-ST) logró un consumo prácticamente completo de este

azúcar y alcanzó un rendimiento metabólico cercano a 0.47 g de etanol por gramo de azúcares consumidos.

La composición del hidrolizado constituye un criterio determinante para seleccionar el microorganismo fermentativo. Sin embargo, la presencia de una cepa capaz de consumir simultáneamente hexosas y pentosas no garantiza, por sí sola, una elevada producción de etanol. Una vez que los azúcares son transportados al interior de la célula, éstos son distribuidos entre diversas rutas metabólicas que compiten por los mismos intermediarios, de manera que únicamente una fracción del carbono disponible es finalmente convertida en el producto de interés. En consecuencia, la productividad del proceso depende no sólo de la capacidad para consumir los azúcares presentes en el hidrolizado, sino también de la eficiencia con la que el metabolismo celular dirige dicho carbono hacia la biosíntesis de etanol. Con el propósito de comprender este fenómeno, diversos estudios han analizado la distribución del flujo metabólico en microorganismos fermentativos mediante estrategias de ingeniería metabólica.

Capacidad metabólica del microorganismo

López-Hidalgo y colaboradores desarrollaron cepas recombinantes mediante la inactivación de rutas metabólicas responsables de la formación de subproductos, evaluando posteriormente su desempeño durante la fermentación de hidrolizados lignocelulósicos.



Distribución de metabolitos con uso de cepas recombinantes para la producción de

hidrogeno y etanol (Lopez-Hidalgo,2021).

Los resultados obtenidos muestran que la eliminación de rutas competitivas permitió incrementar de manera importante la fracción de carbono destinada a la producción de etanol. En comparación con la cepa parental, las cepas modificadas presentaron un aumento significativo tanto en el rendimiento de conversión como en la concentración final de etanol, acompañado por una disminución en la formación de metabolitos secundarios.

En conjunto, la evidencia presentada por Gunawan (2010) y por López-Hidalgo (2021) permite establecer que la selección del microorganismo debe abordarse desde dos perspectivas complementarias. La primera corresponde a la compatibilidad entre la composición del hidrolizado y la capacidad del microorganismo para consumir los azúcares disponibles. La segunda se relaciona con la capacidad metabólica de la cepa para canalizar el flujo de carbono hacia la formación de etanol, minimizando simultáneamente la generación de subproductos. Por lo tanto, la eficiencia de una fermentación no depende de un único factor, sino de la interacción entre la composición del hidrolizado y la ruta metabólica que tiende a seguir el microorganismo.

Compuestos inhibidores

En términos generales, los inhibidores pueden clasificarse en derivados de los carbohidratos, ácidos orgánicos, compuestos fenólicos y, en el caso específico de los residuos cítricos, aceites esenciales, siendo el D-limoneno el compuesto de mayor relevancia. Cada uno de estos grupos ejerce mecanismos de toxicidad diferentes, por lo que sus efectos sobre el metabolismo microbiano varían considerablemente entre especies y cepas. Los derivados de los carbohidratos se generan principalmente por la deshidratación térmica de los monosacáridos liberados durante la hidrólisis. En condiciones ácidas, las hexosas pueden transformarse en 5-hidroximetilfurfural (HMF), mientras que las pentosas originan furfural, dos de los inhibidores más ampliamente estudiados en procesos de producción de bioetanol lignocelulósico. Diversos autores han demostrado que ambos compuestos interfieren con la actividad de enzimas clave del metabolismo

central, incrementan el estrés oxidativo y prolongan la fase de adaptación de los microorganismos, reduciendo tanto la velocidad específica de crecimiento como la productividad de etanol (Lopez-Hidalgo,2021).

Otro grupo importante corresponde a los ácidos orgánicos, particularmente el ácido acético, que se libera como consecuencia de la hidrólisis de los grupos acetilo presentes en las hemicelulosas. Cuando el pH del medio se aproxima al valor de pKa del ácido, la especie no disociada puede difundirse a través de la membrana celular y acidificar el citoplasma, obligando a la célula a consumir ATP para restablecer su equilibrio interno. Este mecanismo incrementa los requerimientos energéticos del microorganismo y disminuye la fracción de carbono disponible para la síntesis de etanol, afectando directamente el rendimiento global del proceso.

En el caso de la cáscara de naranja, la situación presenta una característica adicional que la diferencia de otras biomásas lignocelulósicas. Además de los inhibidores generados durante el pretratamiento, este residuo contiene naturalmente aceites esenciales, entre los cuales el D-limoneno representa entre el 90 y el 95 % de la fracción terpénica. Diversos estudios han demostrado que este monoterpeno posee una marcada actividad antimicrobiana debido a su capacidad para alterar la integridad de la membrana plasmática y modificar la permeabilidad celular. Como resultado, incluso concentraciones relativamente bajas pueden inhibir el crecimiento de levaduras y bacterias fermentativas, razón por la cual numerosos procesos de valorización de residuos cítricos incorporan etapas previas de extracción del aceite esencial o tratamientos de detoxificación antes de la fermentación.

No obstante, es importante señalar que la toxicidad de estos compuestos no depende únicamente de su concentración individual. En hidrolizados reales suele observarse un efecto sinérgico, donde la combinación de varios inhibidores produce una reducción del desempeño fermentativo superior a la esperada para cada compuesto por separado. Esta interacción explica por qué microorganismos que presentan excelentes resultados utilizando soluciones sintéticas de glucosa y xilosa muestran un comportamiento considerablemente diferente cuando son evaluados con hidrolizados provenientes de biomasa pretratada.

Tabla. Compuestos inhibidores en la fermentación

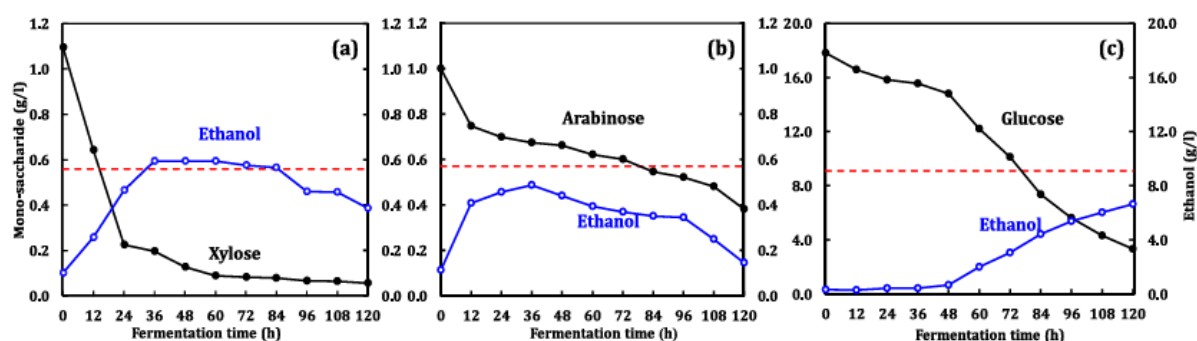
Grupo de inhibidores	Compuesto representativo	Origen durante el procesamiento	Principal efecto sobre la fermentación	Observaciones
Derivados de carbohidratos	5-Hidroximetilfurfural (HMF)	Deshidratación de hexosas durante pretratamientos ácidos	Reduce el crecimiento celular, induce estrés oxidativo y disminuye la productividad de etanol	Su formación aumenta con la severidad del pretratamiento.
Derivados de carbohidratos	Furfural	Deshidratación de pentosas	Inhibe enzimas glicolíticas, prolonga la fase lag y reduce el consumo de azúcares	Uno de los inhibidores más estudiados en bioetanol lignocelulósico.
Ácidos orgánicos	Ácido acético	Hidrólisis de grupos acetilo de hemicelulosas	Acidificación intracelular, consumo adicional de ATP y disminución del rendimiento fermentativo	Su efecto depende del pH del medio.
Compuestos fenólicos	Vainillina, ácido ferúlico, ácido sirínico	Fragmentación parcial de la lignina	Alteran la permeabilidad de la membrana celular e inhiben el transporte de nutrientes	La toxicidad depende de la estructura química y de la concentración.
Terpenos (residuos	D-Limoneno	Presente de forma natural en el aceite	Presenta actividad antimicrobiana; afecta la	Inhibidor característico de residuos cítricos; suele

Grupo de inhibidores	Compuesto representativo	Origen durante el procesamiento	Principal efecto sobre la fermentación	Observaciones
cítricos)		esencial de la cáscara de naranja	integridad de la membrana y reduce el crecimiento de levaduras	eliminarse mediante extracción previa del aceite esencial.

Anexo 7 Producción de alcoholes a partir de hidrolizados de biomasa

La producción de etanol a partir de biomasa depende, en primera instancia, de la capacidad del microorganismo para transformar los monosacáridos liberados durante la hidrólisis en un producto de interés. Por ello, diversos estudios han evaluado el comportamiento fermentativo de los principales azúcares presentes en los hidrolizados lignocelulósicos antes de emplear mezclas complejas provenientes de biomasa real.

En el siguiente ejemplo, los autores evaluaron de forma independiente la fermentación de glucosa, xilosa y arabinosa, observando diferencias importantes tanto en la velocidad de consumo como en el rendimiento alcanzado para cada monosacárido.

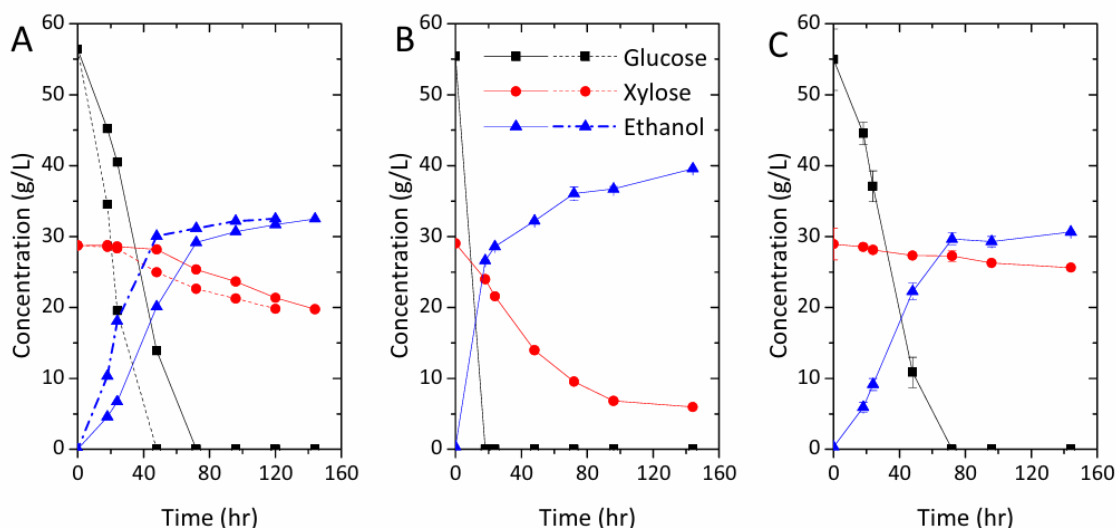


Producción de etanol a partir de diferentes fuentes de carbono (Phaiboonsilpa,2020).

La Figura muestra que la glucosa presentó el mejor comportamiento fermentativo cuando se empleó a concentraciones elevadas, mientras que la xilosa y la arabinosa alcanzaron sus mayores rendimientos únicamente cuando estuvieron presentes en bajas concentraciones. Particularmente, la fermentación de 1 g/L de xilosa produjo un rendimiento de etanol cercano al 54.2 % en aproximadamente 36 h, valor muy próximo al rendimiento teórico, mientras que la arabinosa alcanzó alrededor del 44.1 %. En ambos casos, los autores observaron posteriormente una disminución en la concentración de etanol debido a fenómenos de reasimilación. Estos resultados permiten establecer una primera conclusión de gran importancia para el diseño de procesos fermentativos: no todos los azúcares presentes en un

hidrolizado contribuyen de la misma manera a la producción de etanol. La glucosa continúa siendo el sustrato preferido por la mayoría de los microorganismos debido a la elevada velocidad con la que puede ser metabolizada; sin embargo, la capacidad de convertir pentosas como xilosa y arabinosa representa una ventaja decisiva cuando se trabaja con hidrolizados lignocelulósicos, ya que estas fracciones pueden representar una proporción considerable del carbono disponible dependiendo del tipo de biomasa y del pretratamiento aplicado.

Uno de los estudios más representativos comparó la fermentación de un medio sintético con la de un hidrolizado lignocelulósico cuya composición de azúcares era prácticamente equivalente. A pesar de presentar concentraciones similares de glucosa y xilosa, la producción de etanol disminuyó cuando se utilizó el hidrolizado real, mientras que el consumo de xilosa ocurrió de manera más lenta y la fermentación requirió un mayor tiempo para completarse. Los autores atribuyeron este comportamiento a la presencia de compuestos inhibidores generados durante el pretratamiento, los cuales afectaron principalmente la utilización de pentosas sin impedir completamente la producción de etanol.



Producción de etanol con fuentes de carbono provenientes de hidrolizado de maíz (Gunawan ,2010).

La comparación entre sistemas resulta interesante porque demuestra que la cantidad de azúcar disponible no constituye el único parámetro que determina la

eficiencia del proceso. En realidad, dos hidrolizados con concentraciones similares de glucosa y xilosa pueden presentar comportamientos fermentativos completamente diferentes dependiendo de la presencia de furfural, 5-hidroximetilfurfural (HMF), ácidos orgánicos o compuestos fenólicos. Este resultado complementa directamente la discusión desarrollada anteriormente, donde se estableció que la hidrólisis determina la disponibilidad de carbono fermentable; sin embargo, la evidencia experimental indica que la calidad química del hidrolizado es igualmente importante para garantizar un aprovechamiento eficiente de dichos azúcares.

Un aspecto relevante de este estudio es que las diferencias entre cepas fueron considerablemente menores que las diferencias provocadas por el propio hidrolizado. En otras palabras, aun utilizando microorganismos genéticamente modificados para fermentar pentosas, la productividad continuó dependiendo del ambiente químico generado durante las etapas de pretratamiento e hidrólisis. Esta observación sugiere que la optimización del proceso no debe centrarse únicamente en el desarrollo de cepas con mayor capacidad fermentativa, sino también en la obtención de hidrolizados con composiciones adecuadas y bajas concentraciones de compuestos inhibidores

Aunque *Saccharomyces cerevisiae* continúa siendo el microorganismo más empleado en la industria para la producción de etanol debido a su elevada tolerancia al alcohol y su robustez operacional, numerosos estudios han demostrado que su capacidad para metabolizar pentosas y ácidos urónicos es limitada. Como consecuencia, una fracción importante del carbono presente en hidrolizados complejos permanece sin aprovechar, reduciendo el rendimiento global del proceso cuando la materia prima contiene cantidades significativas de hemicelulosa o pectina. Esta limitación motivó el desarrollo de cepas recombinantes capaces de ampliar el espectro de sustratos fermentables. Entre ellas, las derivadas de *Escherichia coli* han recibido una atención considerable debido a que poseen rutas metabólicas capaces de incorporar una mayor diversidad de carbohidratos presentes en la biomasa lignocelulósica. Más importante aún, diferentes investigaciones han demostrado que estas cepas mantienen altos rendimientos fermentativos aun cuando el hidrolizado contiene mezclas complejas de hexosas y

pentosas.

La evidencia experimental más representativa fue presentada por Grohmann y colaboradores, quienes evaluaron la fermentación de hidrolizados empleando la cepa recombinante *Escherichia coli* KO11. Los autores demostraron que KO11 fue capaz de producir soluciones de etanol cercanas al 4–5 % (p/p) en aproximadamente 72 horas utilizando hidrolizados reales de cáscara de naranja. Sin embargo, el hallazgo más importante del estudio no fue la concentración final de etanol, sino la capacidad de la cepa para metabolizar ácido galacturónico, uno de los principales productos derivados de la hidrólisis de la pectina. Como consecuencia, el rendimiento fermentativo fue entre un 25 y un 35 % superior al obtenido con *Saccharomyces cerevisiae*, la cual prácticamente no aprovecha esta fracción del hidrolizado.

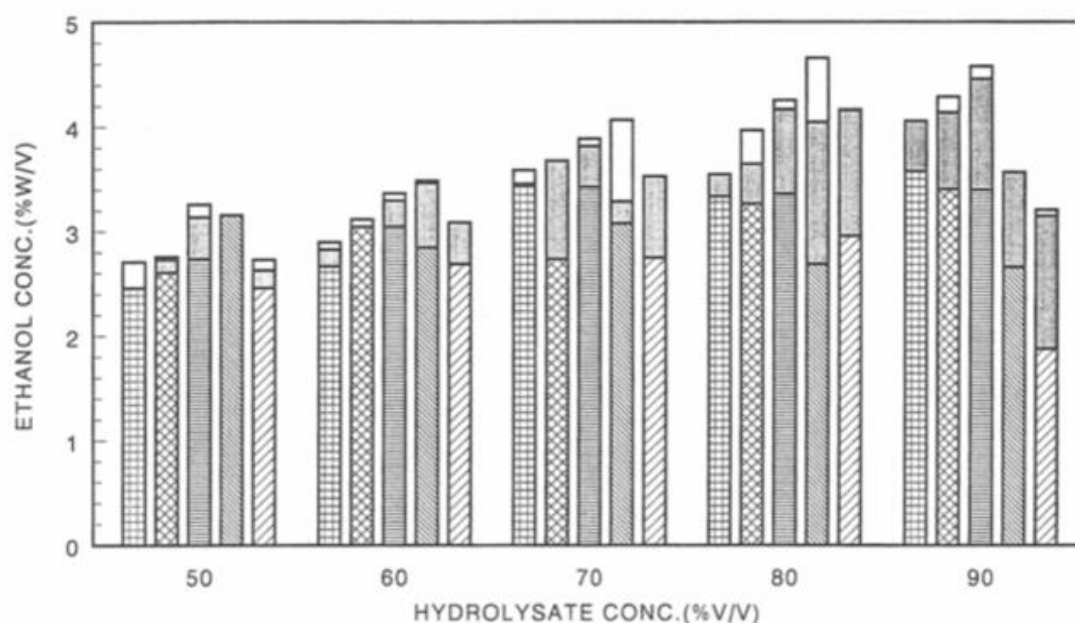
Este resultado representa uno de los primeros ejemplos experimentales donde la composición particular de un residuo cítrico condiciona directamente la selección del microorganismo. Mientras que en biomásas predominantemente celulósicas la fermentación de glucosa constituye el objetivo principal, en la cáscara de naranja la presencia de pectina modifica el balance de carbono disponible y favorece el empleo de microorganismos con una mayor versatilidad metabólica. En este contexto, *Escherichia coli* KO11 no fue seleccionada únicamente por su capacidad para producir etanol, sino porque permite aprovechar una fracción adicional del carbono presente en el hidrolizado, incrementando la eficiencia global del proceso y reforzando el concepto de valorización integral de la biomasa.

Tabla Resultado de fermentaciones utilizando hidrolizado de maíz para diferentes cepas (Gunawan,2010).

Nutrients Source/sugar Type	Concentration (g/L)	Strain	Sugar consumption (%)*	Metabolic EtOH yield (%)*†	Carbon balance coverage‡	EtOH Concentration*	Volumetric productivity (g/L/hr)†			Specific productivity (g/L/h/g cell) † 0-48 h
							Glc 0-24 h	Xyl 0-48 h	EtOH 0-48 h	
CSL/glucose	100	KO11	100.0 ± 0.0	87.0 ± 0.9	97.3 ± 1.1	44.3 ± 0.5	-2.37 ± 0.00	N/A	0.79	0.57 ± 0.03
		AX101	100.0 ± 0.0	93.2 ± 0.1	95.1 ± 0.1	47.5 ± 0.1	-3.64 ± 0.13	N/A	0.97	0.77 ± 0.07
		424A(LHN-ST)	100.0 ± 0.0	85.2 ± 0.5	95.8 ± 0.4	43.5 ± 0.3	-4.16 ± 0.03	N/A	0.87	0.16 ± 0.00
CSL/glucose + xylose	70 + 30	KO11	98.2 ± 0.5	85.1 ± 1.1	95.9 ± 1.1	41.9 ± 0.8	-2.16 ± 0.07	-0.38 ± 0.03	+0.72 ± 0.01	0.55 ± 0.00
		AX101	94.5 ± 2.4	88.6 ± 0.0	96.0 ± 0.0	41.5 ± 1.1	-2.43 ± 0.37	-0.29 ± 0.05	+0.77 ± 0.02	0.69 ± 0.02
		424A(LHN-ST)	98.4 ± 0.5	82.4 ± 0.5	100.3 ± 0.5	40.2 ± 0.1	-2.76 ± 0.08	-0.39 ± 0.04	+0.73 ± 0.01	0.13 ± 0.00
CSL/Xylose	100	KO11	100.0 ± 0.0	85.1 ± 0.0	93.6 ± 0.2	43.1 ± 0.1	N/A	-1.74 ± 0.02	+0.72 ± 0.01	0.54 ± 0.00
		AX101	95.3 ± 0.1	84.9 ± 0.2	97.1 ± 0.1	41.3 ± 0.1	N/A	-1.04 ± 0.01	+0.42 ± 0.00	0.46 ± 0.01
		424A(LHN-ST)	37.9 ± 6.5	89.8 ± 1.3	93.2 ± 0.9	18.1 ± 3.2	N/A	-0.32 ± 0.05	+0.09 ± 0.02	0.10 ± 0.00
YEP5/xylose	100	424A(LHN-ST)	100.0 ± 0.0	92.0 ± 0.01	N/A	46.9 ± 0.0	N/A	-1.77 ± 0.02	+0.87 ± 0.01	0.11 ± 0.00

Anexo 8 Producción de etanol a partir de cáscara de naranja

Los primeros trabajos realizados con hidrolizados de cáscara de naranja demostraron que, una vez eliminado el limoneno y aplicada una hidrólisis adecuada, era posible obtener concentraciones de etanol comparables a las reportadas para otras biomásas agrícolas. Sin embargo, estos estudios también evidenciaron que el rendimiento del proceso variaba considerablemente dependiendo de la composición del hidrolizado y del microorganismo empleado.



Producción de etanol con *E. coli* K011 para hidrolizados provenientes de cáscara de naranja a pH 6.5 , 6.2 , 6 , 5.8 y 5.6 (Grohmann, 1995).

Esta referencia muestra que la producción de etanol aumenta rápidamente durante las primeras 48 horas de fermentación y posteriormente tiende a estabilizarse conforme disminuye la disponibilidad de azúcares fermentables. Este comportamiento es consistente con la cinética observada en otros hidrolizados lignocelulósicos y confirma que la cáscara de naranja puede emplearse como fuente eficiente de carbono para la producción de etanol. Más importante aún, los autores demostraron que la utilización de *Escherichia coli* KO11 permitió incrementar el aprovechamiento del hidrolizado gracias a su capacidad para metabolizar ácido galacturónico, obteniendo rendimientos superiores a los

alcanzados con levaduras convencionales.

Este resultado representa un cambio importante dentro de la valorización de residuos cítricos. Tradicionalmente, la pectina era considerada únicamente una fracción susceptible de extracción para aplicaciones alimentarias o farmacéuticas. Sin embargo, estos estudios demostraron que, cuando la pectina es hidrolizada, el ácido galacturónico liberado deja de ser un subproducto y se convierte en una fuente adicional de carbono que puede contribuir a la producción de etanol. En consecuencia, la valorización de la cáscara de naranja deja de depender exclusivamente de la celulosa y la hemicelulosa, incorporando también la pectina al balance global de carbono.

La comparación con otras biomásas resulta particularmente interesante. Mientras que en residuos como bagazo de caña o paja de trigo el rendimiento fermentativo está determinado principalmente por la liberación de glucosa y xilosa, en la cáscara de naranja la contribución de la pectina modifica la distribución de los azúcares presentes en el hidrolizado y amplía las posibilidades de aprovechamiento mediante microorganismos con un metabolismo más versátil. Esta diferencia explica por qué la selección de cepas recombinantes capaces de metabolizar ácido galacturónico constituye una estrategia recurrente en los estudios enfocados en residuos cítricos.

Anexo 9 Metodología para Fermentación de mezclas basadas en la composición de hidrolizados de cáscara de naranja

Preparación del inóculo

La cepa de *Escherichia coli* fue recuperada a partir de una caja Petri mediante el aislamiento de una colonia individual, la cual fue suspendida en 15 mL de medio Luria–Bertani (LB) contenidos en un tubo Falcon estéril. El cultivo se incubó a 37 °C y 200 rpm durante aproximadamente 18 h, hasta alcanzar una densidad óptica entre 1.2 y 1.5 unidades de absorbancia a 600 nm (DO_{600}).

Con el propósito de conservar el cultivo para experimentos posteriores, se prepararon crio-viales mezclando 700 μ L del cultivo con 300 μ L de glicerol estéril en tubos Eppendorf de 1.5 mL. Las suspensiones fueron homogeneizadas

mediante agitación en vórtex y posteriormente almacenadas a temperatura de congelación.

Preparación del preinóculo

Para la obtención del preinóculo, 1 mL del cultivo previamente preparado fue transferido a 100 mL de medio LB contenidos en un matraz Erlenmeyer estéril de 250 mL. El cultivo se incubó nuevamente a 37 °C y 200 rpm durante aproximadamente 18 h, hasta alcanzar una densidad óptica comprendida entre 1.2 y 1.5 DO₆₀₀.

Adaptación del microorganismo a las mezclas de azúcares

La adaptación del microorganismo se realizó utilizando un medio compuesto por 10 g L⁻¹ de peptona, 5 g L⁻¹ de extracto de levadura, 50 g L⁻¹ de fuente de carbono y 0.1 M de MOPS, ajustando el pH a 7.0. Para cada composición de azúcares se prepararon 300 mL de medio de adaptación, manteniendo constante la concentración total de fuente de carbono.

Posteriormente, se distribuyeron 25 mL del medio en matraces Erlenmeyer estériles de 125 mL. El volumen de preinóculo requerido para obtener una densidad óptica inicial de 0.5 DO₆₀₀ fue calculado mediante la relación de dilución $C_1V_1 = C_2V_2$, considerando la densidad óptica alcanzada por el cultivo previo. Una vez inoculados, los matraces fueron incubados a 37 °C y 100 rpm durante aproximadamente 18 h, permitiendo la adaptación gradual del microorganismo a las mezclas de carbohidratos.

Fermentaciones

Las fermentaciones se realizaron empleando un medio de producción compuesto por 10 g L⁻¹ de peptona, 5 g L⁻¹ de extracto de levadura, 100 g L⁻¹ de fuente de carbono y 0.1 M de MOPS, ajustando el pH a 7.0. Se distribuyeron 75 mL del medio en matraces Erlenmeyer de 250 mL, los cuales fueron esterilizados mediante filtración antes de la inoculación.

El volumen de inóculo necesario para obtener una densidad óptica inicial de 0.5 DO₆₀₀ fue calculado nuevamente mediante la ecuación de dilución $C_1V_1 = C_2V_2$, utilizando la densidad óptica alcanzada durante la etapa de adaptación. Cada medio de producción fue inoculado con el cultivo previamente adaptado a su respectiva mezcla de azúcares, manteniendo la correspondencia entre ambas

etapas experimentales.

Los cultivos fueron incubados a 37 °C y 50 rpm durante el periodo de fermentación. Cada 12 h se tomaron 2 mL de muestra de cada matraz bajo condiciones estériles. Previamente a cada muestreo, los cultivos fueron homogeneizados.

La densidad celular fue monitoreada mediante la determinación de la absorbancia a 600 nm utilizando un espectrofotómetro tipo NanoDrop. Posteriormente, las muestras fueron centrifugadas durante 2 min a 13 000 rpm, recuperándose el sobrenadante para su almacenamiento a temperatura de congelación hasta su análisis