



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química

**Hidrólisis de biomásas lignocelulósicas ricas en pectina:
optimización de condiciones de despolimerización**

Tesis que para obtener el grado de:

Doctor en Ciencias de Ingeniería Química

Presenta:

Rivera Cedillo Eva Estela

Director de tesis:


Dra. María Guadalupe Cárdenas Galindo



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.

Hidrólisis de biomásas lignocelulósicas ricas en pectina: optimización de condiciones de despolimerización © 2024 by Eva Estela Rivera Cedillo is licensed under [Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/) .

Créditos institucionales

Este proyecto se realizó en Laboratorio de procesos catalíticos para biomasa y refinación, Laboratorio de síntesis de reacciones catalíticas y termodinámica de superficies, Laboratorio de bioseparaciones y Laboratorio de analítica, adscritos a Facultad de Ciencias Químicas, en el periodo comprendido entre 01 de Enero del 2019 al 07 de Julio del 2024, bajo la dirección de la Dra. María Guadalupe Cárdenas Galindo trabajo y fue apoyado por el proyecto OBTENCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES Y COMPUESTOS QUÍMICOS DE ALTO VALOR AGREGADO A PARTIR DE BIOMASAS DE DESECHO RICAS EN PECTINA, CB 255527-2016 de CONAHCYT de donde se obtuvieron recursos para la realización del trabajo.

El programa de Doctorado 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 000897. CVU número 654271.

Los datos del trabajo titulado Hidrólisis de biomosas lignocelulósicas ricas en pectina: optimización de condiciones de despolimerización se encuentran bajo el resguardo del Facultad de Ciencias Químicas y pertenecen a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

Solicitud de Registro de Tesis Doctorado

San Luis Potosí SLP a agosto 09 del 2024

Comité Académico

En atención a: Coordinador/a del Posgrado

Por este conducto solicito a Usted se lleve a cabo el registro de título de tesis de Doctorado, el cual quedo definido de la siguiente manera: **Hidrólisis de biomosas lignocelulósicas ricas en pectina: optimización de condiciones de despolimerización**, que desarrollará el/la estudiante: Eva Estela Rivera Cedillo, bajo la dirección de: Dra. María Guadalupe Cárdenas Galindo.

Asimismo, le comunico que el proyecto en el cual trabajará el alumno involucrará el manejo de animales de experimentación, estudios con seres humanos o muestras derivadas de los mismos, el manejo y/o generación de organismos genéticamente modificados y requiere de aval de Comité de Ética e investigación de la FCQ.

(Complete la opción que aplique en su caso):

() Sí debido a que: _____

() No

(x) No Aplica

Sin otro particular, quedo de Usted.

ATENTAMENTE

Eva Estela Rivera Cedillo

María Guadalupe Cárdenas Galindo.

Nombre y firma del estudiante

Nombre y firma del/la Director/a de Tesis

Comité de ética

No aplica



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química

**Hidrólisis de biomásas lignocelulósicas ricas en pectina:
optimización de condiciones de despolimerización**

Tesis que para obtener el grado de:

Doctor en Ciencia de Ingeniería Química

Presenta:

Rivera Cedillo Eva Estela

SINODALES:

FIRMAS

Presidente:

Dr. Marco Martin González Chávez.

Secretario:

Dra. María Guadalupe Cárdenas
Galindo.

Vocal:

Dr. Brent Edward Handy.

Vocal:

Dr. Jaime Reyes Hernández.

Vocal:

Dra. Harumi Moreno García.

Sinodal Suplente:

Dr. Erik César Herrera Hernández

Integrantes del comité tutorial académico

Dr. María Guadalupe Cárdenas Galindo: Director de tesis. Adscrito 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: Miembro de comité tutorial. 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: Miembro de comité tutorial. Adscrito al Posgrado en Ciencias Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P.

Dr. Jaime Reyes Hernández: Miembro de comité tutorial. Adscrito al Posgrado de Enfermería y Nutrición de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P.

Dra. Harumi Moreno García: Miembro de comité tutorial. Adscrito al Posgrado de la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P.

Dr. Erick Cesar Herrera Hernández: Suplente. Adscrito al Posgrado en Ciencias Química de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, San Luis Potosí, S.L.P.

Carta Cesión de Derechos

San Luis Potosí SLP a 09 de agosto del 2024

En la ciudad de San Luis Potosí el día 09 del mes de Agosto del año 2024 El que suscribe Eva Estela Rivera Cedillo Alumno (a) del programa de posgrado Doctorado en ciencias de ingeniería química adscrito a Centro de Investigación y Estudios de Posgrado de la Facultad de Ciencias Químicas manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo terminal, realizado bajo la dirección de: María Guadalupe Cárdenas Galindo y cede los derechos del trabajo titulado **Hidrólisis de biomasas lignocelulósicas ricas en pectina: optimización de condiciones de despolimerización** 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 eeriveracedillo@gmail.com o cardenas@uaslp.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Eva Estela Rivera Cedillo

Nombre y firma del alumno

Carta de Análisis de Similitud

San Luis Potosí SLP a 09 de agosto del 2024

L.B. María Zita Acosta Nava
Biblioteca de Posgrado FCQ

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 **Hidrólisis de biomasas lignocelulósicas ricas en pectina: optimización de condiciones de despolimerización** presentada por el autor Eva Estela Rivera Cedillo. La tesis es requisito para obtener el grado de Doctorado en el Posgrado en Ciencias de Ingeniería Química. El análisis reveló un porcentaje de similitud de Porcentaje de Similitud 16% 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.

A T E N T A M E N T E

Dr. Erik César Herrera Hernández

Coordinador Académico del Posgrado

en Ciencias en Ingeniería Química

Dedicatoria

A mis padres, gracias por el regalo de la vida.

A mis abuelos.

Agradecimientos

Al milagro de la vida, sea cual sea su razón, origen o ninguna de estas.

Al llegar a escribir los agradecimientos, vienen tantas cosas a mi mente, creo que más, los momentos cruciales donde tal vez la voluntad se había ido. A veces comenzamos algunas cosas por las razones equivocadas, pero sean cual sean las razones por las que avanzas, es importante concluir y agradecer lo que ha sido.

A Tomás y Estela, que sin ellos esto simplemente no existiría. Gracias por la vida una vez más.

A mis hermanos: Walter, Luis y Lisette que me entrenaron para la vida (☺), que han sido mis maestros y compañeros en este viaje.

A Francis y mis sobrinos Cacho, Sofy y Elizabeth, porque su presencia en mi vida la llena de alegría, ternura y motivación.

Gracias a toda mi familia, porque ustedes son quienes me han sostenido desde siempre.

En esta jornada del doctorado hubo cambios y sucesos inesperados, como la pandemia, momentos que realmente nos pusieron al límite. Gracias a las personas que estuvieron ahí cuando fueron necesarios, a Caro Mendoza por haberme motivado a continuar, agradezco tu compañía en ese momento Caro. Mil Gracias. Gracias también a mi tía Rosy, que me recibió en su casa en esa época, y a mis primos, Brian, Hiram, Ixchel, Obed y Hannia. Fue muy renovador estar con ustedes ese tiempo.

Gracias a Vane y a todos en Musit, los jueves con ustedes son siempre refrescantes. Cami, Emiliano, Luli, R2D2, Ale, Eli, Israel, profe Jorge, Sofy, Ángel y Murat son mi familia musical, con ustedes estoy explorando este arte en mi vida. Han sido muy importantes en esta etapa, gracias infinitas.

Gracias a la danza. Digo Danza porque la danza en mi vida ha sido muy diversa, gracias a todas las personas que han experimentado la danza conmigo en algún momento, gracias por compartir, por abrirse y conectar. Debo mencionar a Nina Dance porque ahí comencé, gracias por esos inicios, gracias a Lili Blanco por los entrenamientos compartidos en Addaura también, tu técnica fue muy demostrativa. Gracias a Montse Chávez, con tus entrenamientos mejore mi técnica Graham, gracias Citla por tu compañía y guía. Gracias a Lupita Gil y la maestra Nery, con ustedes mi técnica de ballet llego a lo mejor que he logrado en danza (hasta ahora). Y por supuesto, gracias infinitas a las bailarinas que compartieron cada ensayo conmigo cada tarde por un buen tiempo, Sofy, Valentina, Valeria, Ale, Stefy (Regina) y todos

los bailarines que he conocido en este camino, Arturito, Avril, Regina, Israel y todo los demás que hemos compartido un proceso.

El arte, ya fuera danza o música (violín) y evidentemente las personas que me acompañaron esos momentos, dieron balance a mi vida en esta etapa.

Gracias a María, por escucharme, orientarme y tenerme paciencia. Nuestras charlas han sido constructivas y enriquecedoras. Gracias a Aaron, por tu amistad y compañía. Gracias a todos los amigos de la vida que andamos aquí en el vaivén: Octavio, Asael, Linda, Gustavo, Amram, Alfredo, Amaury, Roger y Eli. Todos son importantes y agradezco su presencia en mi vida, es nutritivo.

Gracias a mi terapeuta, Luis Puente. Agradezco tu orientación, tu aportación en mi vida durante esta etapa, fue crucial. En tu consultorio aprendí mucho, aprendí de mi más que nada. Gracias por eso. Creo que la lección más grande fue cuando te fuiste, porque aprendí que cuando compartes lo que sabes, tu esencia va más allá de la vida y trasciende. Gracias por las herramientas que me diste, las haré llegar hasta donde la vida me alcance.

Gracias también a los colegas y amigos que han estado presentes en este camino, las discusiones y retroalimentaciones han sido siempre enriquecedoras. Faby, Leoncio, Diak, Jorge, Paulina, Jorge Rangel, José Luis Sánchez, Daniel Araiza, Mauricio López, Emmanuel Canales, Nachito y Hansel.

Gracias a la Dra. Cárdenas por haber sido mi guía en esta etapa, gracias por su paciencia y aportaciones en mi vida. Admiro su fortaleza y conocimiento, y agradezco que lo haya compartido conmigo. Gracias a todos los Dres. de mi comité tutorial por haber permanecido hasta concluir. Su orientación y retroalimentación en cada reunión fue enriquecedor.

Gracias a los que se fueron, a los que llegaron y a los que están llegando a mi vida.

Finalmente, gracias a todos por el soporte en esta oportunidad que tome, porque gracias a ustedes hoy veo la vida de una manera diferente, porque soy más consciente, más abierta y agradecida. Gracias a cada una de las experiencias que he vivido junto a ustedes hoy me siento una persona más genuina.

Ha sido un privilegio recorrer este camino junto a ustedes.

Con gratitud, Eva.

Agradecimientos técnicos

M.C. Jorge Alfredo Rangel Jiménez, I.Q. Olga Dávalos Montoya y L.Q. Yadira Elena Marín Proa, gracias por el apoyo técnico recibido.

Resumen

En este trabajo fueron evaluados ácido D-galacturónico, ácido D-poligalacturónico, pectinas con diferentes grados de esterificación (DE) y cáscara de naranja (OPW) en reacciones de hidrólisis ácida. La deshidratación del D-GalA a mayor concentración de catalizador (H_2SO_4) mostró mayor formación de furfural (16 mM). El D-pGalA mostró una despolimerización total, al igual que las diferentes pectinas evaluadas. Los productos de deshidratación observados a partir de D-GalA puro y del monómero del D-pGalA mostraron los mismos perfiles de concentración. La formación de furfural a partir de pectina depende de su composición y DE. Mayor concentración de D-GalA (bajo DE) favorece la formación de furfural. Se evaluó la producción de furfural a partir de OPW en tres condiciones diferentes, una empleando la biomasa completa y otras dos con biombras sin pectina. En la mejor propuesta se obtuvieron 90 g de pectina y 15 g de furfural por kilogramo de OPW deshidratada. Se propuso el proceso de biorefinación de OPW proponiendo como productos aceite esencial y pectina, además de furfural. Se desarrolló un modelo cinético que describe la deshidratación de D-GalA dando como resultado un modelo de primer orden.

Palabras clave

Biomasa de cáscara de naranja, ácido galacturónico, hidrolisis ácida de pectina, producción de furfural y bio-refinamiento.

Abstract

In this work, D-galacturonic acid, D-polygalacturonic acid, pectins with different degrees of esterification (DE) and orange peel biomass (OPW) were evaluated in acid hydrolysis reactions. The dehydration of D-GalA at a higher catalyst concentration (H_2SO_4) showed greater formation of furfural (16 mM). D-pGalA was fully depolymerized, as well as the different pectins evaluated. The concentration profile of dehydration products is the same whether the starting material is D-GalA or the monomer from D-pGalA. The formation of furfural from pectin depends on its composition and DE. A higher concentration of D-GalA (low DE) favors the formation of furfural. The production of furfural from OPW was evaluated under three different conditions, one using the complete biomass and two more with biomass without pectin. In the best proposal, 90 g of pectin and 15 g of furfural were obtained per kilogram of OPW. A biorefinery process from OPW was proposed, having as products the essential oil and pectin, in addition to furfural. This revealed a kinetic model that describes the dehydration of D-GalA and thus resulted in a first order model.

Keywords

Orange peel biomass, galacturonic acid, acid hydrolysis of pectins, furfural production and bio-refining.

Índice

1.	Introducción.....	1
2.	Antecedentes	6
2.1.	Petróleo y recursos naturales renovables como materias primas	7
2.2.	Biomasa lignocelulósica como alternativa energética: disponibilidad y composición.....	9
2.2.1	Celulosa	11
2.2.2	Hemicelulosa.....	12
2.2.3	Lignina.....	13
2.2.4	Pectina	14
2.3.	Tecnologías de conversión de biomasa.....	16
2.3.1	Tratamiento con ácidos minerales	18
2.4.	Despolimerización de biopolímeros	20
2.5.	Furfural: Una molécula plataforma.....	22
2.5.1	Procesos de síntesis de furfural.....	25
2.5.2	Síntesis de furfural a partir de ácido galacturónico	26
2.6.	Huminas.....	30
2.7.	Grado de esterificación de las pectinas y formación de furfural	31
3.	Justificación, hipótesis y objetivos	34
3.1.	Justificación.....	35
3.2.	Hipótesis	36
3.3.	Objetivo general	37
3.4.	Objetivos específicos.....	37
4.	Metodología	38
4.1.	Reactivos y materiales	39
4.1.1	Cáscara residual de naranja.....	39
4.1.2	Reactivos grado analítico	39
4.2.	Procedimientos experimentales.....	40
4.2.1	Secado y pulverizado de cáscara de naranja	40
4.2.2	Extracción de pectina	41
4.2.3	Acondicionamiento de biomosas sin pectina	41
4.2.4	Grado de esterificación y composición de los biopolímeros.....	42

4.2.5	Sistema de reacción	43
4.2.6	Análisis de productos de reacción	44
	Cuantificación de furfural y azúcares con HPLC	44
	Análisis de productos por cromatografía de gases acoplada a espectroscopia de masas.....	45
	Extracción líquido líquido y cuantificación de furfural	45
4.2.7	Cuantificación de huminas.....	47
4.2.8	Producción de furfural a partir de polvo de cáscara de naranja con y sin pectina	47
4.3.	Procedimientos teóricos	48
4.3.1	Planteamiento de proceso de refinado	48
4.3.2	Evaluación de emisiones de dióxido de carbono	48
5.	Resultados y discusión.....	50
5.1.	Características de biomasa y biopolímeros	51
5.1.1	Composición de la naranja	51
5.1.2	Composición de la biomasa residual de naranja seca	52
5.1.3	Pectina extraída de la cáscara de naranja.....	53
5.2.	Transformación de ácido galacturónico en condiciones ácidas ligeras	56
5.2.1	Descarboxilación y deshidratación de ácido galacturónico	57
5.2.2	Estudio MS-GC de productos secundarios de reacción.....	63
5.3.	Despolimerización y deshidratación de pectinas	66
5.3.1	Despolimerización de homogalacturonano	66
5.3.2	Despolimerización de pectinas	70
5.3.3	Síntesis de furfural a partir de biopolímeros pecticos.....	75
5.4.	Evaluación de huminas	77
5.5.	Producción de furfural a partir de cáscara de naranja con y sin pectina	78
5.6.	Proceso de biorrefinería con biomasa residual de cáscara de naranja	80
5.7.	Evaluación de emisiones de CO ₂ en los procesos de biorefinado planteados.....	84
5.8.	Modelo cinético de deshidratación de ácido galacturónico a furfural	85
6.	Conclusiones.....	93
7.	Bibliografía	97
	Apéndice I. Análisis GC-MC	112
	Apéndice II. Experimentos con GVL.....	114

Uso de cosolventes para transformación de carbohidratos	114
Antecedentes de trabajo con cosolventes en síntesis de furfural a partir de pectinas y uso de solventes orgánicos.....	119
Apéndice III. Efecto del pH en reacción de D-GalA	122
Trabajo futuro.....	123
Carta de aceptación del artículo	124

Índice de figuras

Figura 1. Distribución de fuentes energéticas según su origen. (www.eia.gov, 2024). -----	8
Figura 2. Producción y estimación de producción de naranja durante el periodo 2003-2030. (www.inegi.com, consultada en 2020) -----	11
Figura 3. Bloque de formación de celulosa (Collard y col., 2014). -----	12
Figura 4. a) Estructura parcial del xilano y b) Estructura parcial de glucomananos. Xyl: Xilopiranososa, Ac: Acetil, 4-Omg:4-O-metil ácido glucurónico, Man: manopiranososa, Glu: glucopiranososa y Gal: galactopiranososa (François-Xavier Collard a, 2014).-----	13
Figura 5. Unidades básicas de polímero de lignina, a) unidad p-hidroxifenil, b) unidad de guayacilo y c) unidad de siringilo (Shurong et al., 2017). -----	13
Figura 6. Estructura de la pectina, adaptada de Flutto (Flutto, 2003). -----	15
Figura 7. Estructura de ácido galacturónico(a) y ácido galacturónico esterificado (b). -----	16
Figura 8. Vía propuesta de hidrólisis catalizada por ácido de biomasa lignocelulósica (Girisuta et al., 2013). -----	19
Figura 9. Mecanismo de retención de doble desplazamiento completo para la hidrólisis de enlaces glucosídicos β -1,4. Los enlaces que se rompen y / o forman en el paso de estado de transición están etiquetados con un número correspondiente al orden de los eventos ¹⁴ . -----	21
Figura 10. Eliminación β de un dímero de ácido galacturónico metil esterificado (Flutto, 2003). -----	22
Figura 11. Estructura de furfural. -----	23
Figura 12. Rutas de conversión catalítica de furfural a componentes de combustible y productos químicos (H. Li et al., 2016).-----	24
Figura 13. Reacción de conversión a furfural a partir de pentosas. -----	25
Figura 14. Vías de degradación del ácido D-galacturónico en medios ligeramente ácidos a alcalinos. La descarboxilación a L-arabinosa (2) o la	

descarboxilación eliminatória a 4,5-insaturado 4-desoxi-L-arabinosa (3) a 2-cetoglutaraldehído (4) que conduce a ácido reductico (5), DHCP (6) y furano-2-carbaldehído (7). Isomerización en ácido D-tagaturónico (8) y formación de norfuraneol (9) u oxidación en ácido galactarico (10) (M. A. Bornik & Kroh, 2013).	29
Figura 15. Esquema de formación de 2,3-DHBA y 4 cromona, procedente, por un lado, del furfural (ruta A) y por otro de ácido D-galacturónico (ruta B), (Urbisch y col., 2018).	30
Figura 16. Estructura del ácido D-galacturónico y L-arabinosa.	57
Figura 17. Productos de reacción a partir de hidrólisis de ácido galacturónico. Condiciones de reacción: T 433 K, Catalizador SA 0.01 M.	59
Figura 18. Esquema de reacción de furfural a partir de ácido galacturónico.	61
Figura 19. Conversión de ácido galacturónico. Condiciones de reacción: T 433 K, Catalizador SA 0.01 M.	61
Figura 20. Productos de hidrólisis de ácido galacturónico. Condiciones de reacción: T 433 K, Catalizador SA 0.01 M.	63
Figura 21. Productos de reacción detectados en el análisis GC-MS después de 90 min. Conversión de ácido galacturónico. Condiciones de reacción: T 433 K, Catalizador SA 0.01 M.	65
Figura 22. Productos de degradación a partir de ácido poligalacturónico (marcadores rellenos) y ácido galacturónico (marcadores sin relleno). Condiciones de reacción:	68
Figura 23. Esquema representativo de hidrólisis de biopolímeros pecticos.	69
Figura 24. Productos de degradación a partir de P-95. Condiciones de reacción: T= 433 K, Catalizador SA 0.01 M.	71
Figura 25. Porcentaje en masa recuperado de la reacción de pectina P-95. Condiciones de reacción: T 433 K, Catalizador SA 0.01 M.	72
Figura 26. Productos de degradación a partir de P-60. Condiciones de reacción: T 433 K, Catalizador SA 0.01 M.	73

Figura 27. Porcentaje en masa recuperado de la reacción de pectina P-60 y productos de reacción. Condiciones de reacción: T 433 K, Catalizador SA 0.01 M.-----	73
Figura 28. Productos de degradación a partir de P-45. Condiciones de reacción: T 433 K, Catalizador SA 0.01 M.-----	74
Figura 29. Esquema de productos de despolimerización y deshidratación de pectina. -----	75
Figura 30. Síntesis de furfural a partir de diferentes pectinas. Condiciones de reacción: T 433 K, Catalizador SA 0.01 M. -----	76
Figura 31. Producción furfural a partir de OPW con y sin pectina a 160°C utilizando ácido sulfúrico 0.05 M como catalizador. Las líneas son guías visuales. -----	79
Figura 32. Síntesis furfural a partir de pectina P-60. Condiciones de reacción: T 433 K, Catalizador SA 0.05 M.-----	84
Figura 33. Valores de $\ln(C_{L\text{-arabinosa}}/ C_{L\text{-arabinosaO}})$ vs. Tiempo. Condiciones de reacción: T=170°C, $C_{L\text{-arabinosaO}} = 139$ mM y $C_{SA} = 0.05$ M. (Quintana Olivera, 2019, comunicación personal).-----	86
Figura 34. Valores de $\ln(C_{D\text{-xilosa}}/ CD\text{-xilosaO})$ vs. Tiempo. Condiciones de reacción: T=170°C, $C_{L\text{-XilosaO}} = 139$ mM y $C_{SA} = 0.05$ M. (Quintana Olivera, 2019, comunicación personal).-----	87
Figura 35. Valores de $\ln(C_{D\text{-GalA}}/ CD\text{-GalAO})$ vs. tiempo a T=160°C, $CD\text{-GalAO} = 110$ mM y $C_{SA} = 0.01$ M. -----	88
Figura 36. Camino de reacción propuesto para modelo cinético del ácido D-galacturónico. -----	89
Figura 37. Concentración de ácido galacturónico experimental (símbolos) y modelado (líneas). Condiciones de reacción: T 433 K, Catalizador SA 0.01 M.-----	90
Figura 38. Concentración de productos de reacción. Las líneas representan los resultados del modelo cinético propuesto. Condiciones de reacción: T 433 K, Catalizador SA 0.01 M.-----	92

Figura 39. Producción de furfural a partir de ácido galacturónico. Temperatura de reacción: 433 K, catalizador H ₂ SO ₄ [0.01 M] y cosolvente en una relación 90:10 GVL: H ₂ O. -----	119
Figura 40. Producción de furfural a partir de ácido poligalacturónico a diferentes relaciones solvente/H ₂ O. Temperatura de reacción: 433 K, empleando como catalizador H ₂ SO ₄ [0.01 M]. Quintana Olivera (2019). -----	120
Figura 41. Producción de furfural a partir de pectina 36% metilación. Quintana Olivera (2019, comunicación personal). -----	121
Figura 42. Producción de furfural a partir de D-GalA con diferente concentración de catalizador. T: 433 K. -----	122

Índice de tablas

Tabla 1. Concentración de los principales productos de degradación de ácido D-galacturónico después del tratamiento térmico a 100 ° C durante 2 h con diferentes valores de pH al comienzo de la reacción y la absorción resultante a 420 nm (Bornik y col., 2013).....	28
Tabla 2. Relación entre grado de esterificación y rendimiento a furfural en pectinas de desecho industrial a) catalizador: H ₂ SO ₄ [0.05 M] y b) catalizador: HCl [0.05 M]. Tiempo de reacción: 90 min y temperatura: 170°C (López-Mercado et al., 2018).	32
Tabla 3. Reactivos usados en este trabajo de investigación.....	39
Tabla 4. Composición de naranja.....	52
Tabla 5. Composición de biomasa residual de naranja seca.	53
Tabla 6. Productos obtenidos de el residuo de cáscara de naranja según la extracción a) Extracción ácida con HCl y b) Extracción ácida con H ₂ SO ₄	55
Tabla 7. Características de las pectinas extraídas. a) Extracción ácida con HCl y b) Extracción ácida con H ₂ SO ₄	55
Tabla 8. Grado de esterificación y composición de pectinas comerciales.	55
Tabla 9. Comparación de pH para ácido galacturónico, ácido poligalacturónico y pectinas. pH (0) disolución de cada reactivo en agua desionizada, pH (i) reactivo disuelto en solución SA 0.01M y pH (f) al finalizar la reacción.....	70
Tabla 10. Relación de concentración entre el ácido galacturónico contenido en la pectina y la concentración de furfural, a los 90 minutos de reacción, usando como catalizador a 0.01 M SA o ajustado para obtener pH 2.	77
Tabla 11. Promedio de producción de huminas a partir de D-GalA, D-pGalA y Pectinas, a un tiempo de 90 min.	78
Tabla 12. Pectina y furfural producidos a partir de residuos de cáscara de naranja. *Biomasa de base seca.....	81
Tabla 13. Composición de biomosas ricas en pectina.	83

Tabla 14. Rendimiento furfural potencial de residuos de naranja después de 60 min de hidrólisis con 0,05 M SA como catalizador. Se consideran dos composiciones diferentes: A es la composición mínima y B de la composición máxima reportada para esta biomasa.	83
Tabla 15. Dióxido de carbono producido por formación de furfural en la transformación de cáscara de naranja en los diferentes procesos planteados.	85
Tabla 16. Valores de constantes cinéticas de sacáridos hidrolizados.....	88
Tabla 17. Productos de reacción detectados con GC-MS y áreas relativas.	112
Tabla 18. Definiciones y propiedades de varios tipos de disolventes.	114

Abreviaturas

Et-OH	Etanol
2,3-DHBA	2,3-dihidroxibenzaldehido
2-MF	2 metil furano
2-MTHF	2-metiltetrahidrofurano
BWPLE	Escenario con biomasa con extracción de pectina en condiciones ligeras con HCl
BWPSE	Escenario con biomasa con extracción de pectina en condiciones fuertes con H ₂ SO ₄
C4	Hidrocarburos de 4 carbonos
C5	Hidrocarburos de 5 carbonos
DE	Grado de esterificación
D-GalA	D- (+)-Ácido galacturónico monohidratado
D-GalAE	Metilester del ácido galacturónico
DHCP	2,3-dihidroxi-2-ciclopenten-1-uno
D-pGalA, HG	Ácido D- (+)-Poligalacturónico, homogalacturonanos
D-Xyl	D- (+)-Xilosa
FA	Ácido fórmico
Fur	Furfural
HM	Alto metoxilo
HMF	hidroximetilfurfural
HTP	Tratamiento hidrotermal
L-Ara	L-(+)- Arabinosa
LHW	Agua líquida caliente
LM	Bajo metoxilo
Norfuraneol, 4H5M3F	4-hidroxi-5-metil-3-furanona
NV	Naranja Valencia
OPW	Cáscara de naranja
P-45	Pectina de bajo metoxilo
P-60	Pectina de alto metoxilo
P-95	Ácido D- (+)-poligalacturónico metil éster
RG	Rhamnogalacturonanos
Rha	Rhamnosa
SA	Ácido sulfúrico

SIAP
WGSR

Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera
Reacción de desplazamiento de gas de agua

1. Introducción

La demanda de combustibles y productos químicos impulsados por el crecimiento de la población mundial, la disminución de los recursos fósiles, así como la seguridad energética influenciada por problemas políticos y ambientales son temas que deben ser abordados con urgencia. La sociedad actual nos enfrentamos a grandes retos de desarrollo tecnológico, que de la mano han traído problemas ambientales como el cambio climático. El cambio climático ha generado una gran cantidad de fenómenos que han modificado no solo los ciclos de clima, sino otro tipo de consecuencias cada vez más evidentes; como el derretimiento de los polos del planeta, incendios forestales, tormentas más intensas y aumento de temperatura global, teniendo esto como consecuencia el calentamiento de agua oceánica y superficie terrestre, lo que a su vez provoca cambios en la flora y fauna del planeta, entre otros (NASA, 2024).

En la búsqueda de resolver estos problemas, se han manifestado diversas iniciativas como la neutralidad de carbono, que implica el uso de recursos ya sea energéticos o de materia prima, cuyo efecto total de emisión de carbono sea cero o como sumidero de CO₂. Para lograr alcanzar estos objetivos, se han explorado diversas formas de fuentes de recursos y energía renovable para desarrollar procesos sustentables (Attanayake et al., 2024). La biomasa es una fuente de energía renovable y a su vez fuente de carbono. En las últimas décadas, se ha dedicado un gran interés a la producción de biocombustibles y bioquímicos utilizando biomasa lignocelulósica no comestible, con alta disponibilidad en los residuos agrícolas y flujos de residuos. El uso de biomasa lignocelulósica evita el debate entre alimentos y combustibles y puede reducir de manera significativa las emisiones de CO₂, por lo que es considerada una de las opciones prometedoras para la producción ecológica y sostenible de combustibles y productos químicos (Mujtaba et al., 2023).

La biomasa lignocelulósica como su nombre lo dice, contiene celulosa, hemicelulosa y lignina. Las biomásas lignocelulósicas han sido ampliamente estudiadas en los últimos años. Adicionalmente, existen biomásas lignocelulósicas ricas en pectina, que además de contener los 3 componentes mencionados, contienen pectina, un cuarto biopolímero que ha sido pobremente estudiado con fines

de transformación en compuestos plataforma o como exploración en cuestiones energéticas (Filho et al., 2022). Las pectinas son biopolímeros complejos, con una alta diversidad estructural. Se cree que las pectinas están compuestas de al menos 17 tipos de monosacáridos, de los cuales el ácido galacturónico (D-GalA) es típicamente el más abundante, con alrededor de una aportación del 70% de la composición, seguido de D-galactosa o L-arabinosa (Yapo, 2011) y otras pentosas y tetrasas.

Existen diversas tecnologías de transformación para la conversión de la biomasa lignocelulósica, las principales son gasificación, pirólisis e hidrólisis. La selección de la tecnología de transformación de biomasa se basa en las condiciones de trabajo, el costo del proceso y los productos que se deseen obtener de dicha transformación (Osman et al., 2021). En casos donde se prefiere la simplicidad y el costo del proceso frente a la selectividad de los productos objetivo, la biomasa lignocelulósica se puede convertir en singas por gasificación y bio-aceite por pirólisis. Sin embargo, los biocombustibles obtenidos directamente a partir de gasificación y pirólisis son de mala calidad debido a su alta acidez y alto contenido de agua y oxígeno (Bartoli, 2022). Existe otros procesos, como la síntesis Fischer-Tropsch, las reacciones de desplazamiento de gas de agua (water-gas shift reaction [WGSR]), la síntesis de metanol, la aromatización catalítica y la hidrodeshidrogenación, que son necesarios para mejorar los biocombustibles primarios y llevarlos a la calidad deseada reduciendo el contenido de oxígeno y elevando el contenido energético. Si comparamos la gasificación y la pirólisis, con la hidrólisis catalizada por ácido, esta última es un proceso más simple y fácil de modular que transforma la biomasa lignocelulósica en una serie de azúcares de pentosas y hexosas, que se pueden reorganizar aún más con la eliminación parcial de sus átomos de oxígeno para formar varios compuestos plataforma como 5-hidroximetilfurfural (HMF), ácido láctico, ácido levulínico y furfural (Kabbour & Luque, 2019). Este último con una demanda creciente debido a la flexibilidad con la que puede ser transformado por diferentes rutas de reacción a compuestos de alto valor.

El furfural ha sido seleccionado como uno de los 30 principales compuestos de plataformas de biomasa por el Departamento de Energía de los Estados Unidos, considerando varios indicadores como; la materia prima, el costo de procesamiento estimado, la complejidad técnica y el potencial del mercado. El furfural se produce principalmente por hidrólisis y deshidratación de xilano, que existe en grandes cantidades en la hemicelulosa. La conversión de pentosas en furfural es un proceso bien explorado que fue iniciado por primera vez en 1921 por la Quaker Oats Company (Zeitsch, 2000a). Sin embargo, la producción industrial actual de furfural todavía utiliza tecnologías tradicionales. Para superar estos problemas, muchos esfuerzos se han dedicado a mejorar la producción de furfural mediante el uso de catalizadores ácidos, que han mejorado la selectividad en la reacción y proporcionan facilidades en los métodos de separación. Los enfoques para mejorar la eficiencia de reacción y separación incluyen la extracción con disolventes en un proceso bifásico, la introducción de líquidos iónicos y el uso de cosolventes, entre otros (Lee & Wu, 2021). Por otro lado, a pesar de los grandes esfuerzos por mejorar el rendimiento de furfural por medios químicos, existe una alternativa que no ha sido estudiada. Esta alternativa es la materia prima de la que se produce, ya que existe otro sacárido con potencial de ser explorado como reactivo en la producción de furfural. Este sacárido es el ácido galacturónico, contenido en la pectina (Madson & Feather, 1979).

El ácido galacturónico ha sido estudiado en la transformación a furfural en condiciones acuosas ácidas, sin embargo, aún hay trabajo que hacer para mejorar su selectividad hacia el deseado compuesto plataforma. Además, para poder aportar a las iniciativas de reducción de usos de recursos fósiles, el trabajo es arduo ya que se debe estudiar de manera integral la transformación de la biomasa donde la pectina y el ácido galacturónico se encuentran, para fines de interés de este trabajo, la cáscara residual de naranja. Es necesario entonces estudiar de lo simple a lo complejo, comenzar con la transformación de ácido galacturónico, de la pectina y finalmente, de toda la biomasa lignocelulósica rica en pectina para la producción de furfural.

Adicionalmente, la transformación de biombras lignocelulósicas ricas en pectina como son las cáscaras de los cítricos, mango y manzana han sido punto de atención

en los últimos años. Algunas de estas materias primas han sido consideradas para el planteamiento integral de procesos de biorrefinerías, considerando como productos finales la producción de pectina, azúcares, metano, metanol y aceite esencial según la literatura (Rizzioli et al., 2023). Sin embargo, aún hay áreas de oportunidad que no han sido estudiadas, como el enfoque en la producción de furfural como producto en procesos de refinado de cáscara de naranja.

En este trabajo se evalúa la transformación de pectinas, comenzando con la deshidratación del ácido galacturónico a furfural, seguido de la evaluación de la despolimerización del ácido galacturónico y deshidratación a furfural en las mismas condiciones de hidrólisis ácida. Se evalúa también la despolimerización de las pectinas y evaluación de formación de furfural considerando tres diferentes grados de esterificación. Integrando el aprovechamiento de la cáscara residual de naranja, se evalúa la formación de furfural de la biomasa completa y sin pectina en dos procesos diferentes, donde la diferencia entre ellos son las condiciones de extracción de pectina. Finalmente, se plantea el proceso de biorrefinería con cáscara residual de naranja, proponiendo como parte de este proceso; la extracción de aceite esencial y pectina y la producción de furfural.

2. Antecedentes

En este capítulo se hace una revisión de literatura que muestra la actual situación energética y uso materias primas en referencia a la producción de derivados del petróleo, las consecuencias que el uso desmedido de este ha traído, así como las fuentes de energía y materia prima disponibles como alternativas a problemas globales como el calentamiento global, las tecnologías de transformación disponibles para ejercer el uso de estas fuentes de energía como la biomasa lignocelulósica y específicamente la revisión bibliográfica referente a la transformación del ácido galacturónico, pectinas, cáscara de naranja y los procesos de refinado ya existentes, para con base en esta información hacer el planteamiento de la hipótesis, justificación y objetivos de este trabajo experimental.

2.1. Petróleo y recursos naturales renovables como materias primas

Actualmente, el crecimiento demográfico a nivel mundial y el desarrollo tecnológico en algunos países han generado un aumento de la demanda energética y de materias primas para cubrir las necesidades básicas del ser humano.

El crudo de petróleo es considerado la plataforma o nivel más importante en la pirámide de fuentes de materias primas y a partir del cual se producen un gran número de productos, bienes y servicios (EIA, 2024) . En 2012 el consumo de petróleo fue de 90 millones de barriles por día (b/l) y se proyecta un consumo de 121 millones b/d para el año 2040 según reporta la Agencia Internacional de Energía de Estados Unidos (Energy, 2020). En 2013, British Petroleum reportó que las reservas de crudo de petróleo, gas natural y carbón abastecerán 53, 56 y 109 años respectivamente (www.bp.com, 2024). Es evidente el aumento en la demanda de esta materia prima y al hablar de ella debe tenerse presente que es un recurso natural finito. En cuanto a la distribución de fuentes de energía, está se muestra por fuente generadora en la **Figura 1** y puede observarse que el 35% de la energía es producida a partir de petróleo y el 34% proviene de gas natural; es decir el 69% de la energía consumida tiene aportaciones de CO₂ por la naturaleza de sus fuentes. Afortunadamente, existen

energías alternativas, como las energías renovables. Las energías renovables están definidas como todas aquellas fuentes de energía limpias que provienen de fuentes naturales e inagotables, y que al producirlas no contaminan; entre ellas se encuentran la energía fototérmica, eólica, hidráulica, mareomotriz y biomasa. De acuerdo con la **Figura 1**, el 12% de las fuentes de energía corresponde a este grupo de energías renovables y 10% es originada a partir de carbón, que también tiene contribución a los gases de efecto invernadero y 9% a partir de fuentes nucleares (www.eia.gov, 2024). Sin embargo, a pesar de que todas estas energías, tienen importantes aportaciones en el desarrollo tecno-económico y social, es imperativo promover el uso de energías y recursos renovables con baja emisión de gases de efecto invernadero y bajo impacto ambiental, además de mejorar sus eficiencias energéticas.

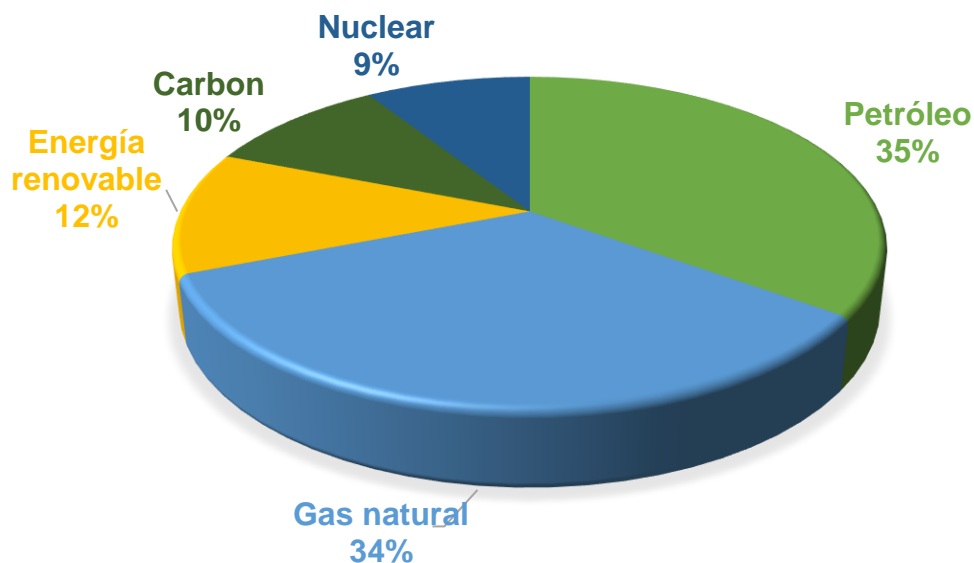


Figura 1. Distribución de fuentes energéticas según su origen. (www.eia.gov, 2024).

2.2. Biomasa lignocelulósica como alternativa energética: disponibilidad y composición

La biomasa lignocelulósica, compuesta como su nombre lo dice por hemicelulosa, celulosa y lignina. Es un recurso natural abundante y con alta disponibilidad a nivel mundial (Singh et al., 2022). En 2008 se estimó que la cantidad de biomasa disponible fue de 72 billones de toneladas equivalentes, en ese mismo año la cantidad de energía consumida a nivel mundial fue de 12 billones de toneladas equivalentes y la energía proporcionada por el sol fue de 90,000 billones de toneladas equivalentes. Es decir, incluso si sólo el 0,1% de esta energía pudiera convertirse con una eficiencia de sólo el 10%, sería cuatro veces la capacidad de generación total del mundo. Visto de otra manera, la radiación solar total anual que cae sobre la Tierra es más de 7.500 veces el consumo total anual de energía primaria del mundo de 450 EJ (worldenergy.com, 2024). Es evidente que la energía disponible, ya sea, en forma de biomasa o energía proporcionada por el sol, es excedente para suplir las necesidades humanas. Por lo que es requerido trabajar y optimizar los métodos de transformación para lograr el adecuado aprovechamiento de esta energía y materias primas para lograr reducir la actual dependencia de los recursos fósiles.

Una biomasa abundante que entra dentro de las biomásas lignocelulósicas, de origen agroindustrial y con oportunidades de ser estudiada, es la cáscara de naranja (OPW, Orange peel waste por sus siglas en inglés). México es el quinto productor mundial de naranja, con un volumen promedio de 4.6 millones de toneladas, aportando seis de cada 100 toneladas que se cosechan en el mundo y el fruto se exporta de este país a Estados Unidos, Japón, Reino Unido e Israel de acuerdo con información del Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera (SIAP). A nivel mundial se estima una producción de 73,298,838 toneladas de naranja por año. En México, los estados de mayor importancia en la producción son Veracruz (55% del total nacional), San Luis Potosí y Tamaulipas, que en conjunto representan 22% de la superficie sembrada y cosechada, así como Puebla y Nuevo León. La **Figura 2** muestra la producción de naranja de importación a nivel mundial, que según el INEGI se estima en alrededor de 12 millones de toneladas de naranja. En la Zona Media de

San Luis Potosí, en los municipios de Lagunillas, Ciudad Fernández y Rioverde, se cosecha una superficie de más de 5 mil 800 hectáreas, con una producción de más de 132 mil toneladas de naranja. La naranja es un fruto saludable para la alimentación humana, que se consume directamente como fruto o a partir del sumo extraído y procesado. De este último proceso, se obtienen grandes cantidades de residuos agroindustriales en los lugares donde hay plantas de procesamiento. Estos residuos generalmente se usan como alimento para ganado o terminan como residuos que generan problemas de contaminación visual, hídrica o de suelo. Y que son un problema para los administrativos de las procesadoras, así como para las poblaciones aledañas. En la región Huasteca de San Luis Potosí existe una procesadora de naranjas, ubicada en el municipio de Huichihuayan (Citrofrut, S.A. De C.V.), en el caso de esta procesadora no hay información sobre que los residuos de naranja sean un problema de contaminación. De la información disponible se sabe que dichos residuos son transportados a la planta danesa Danisco Dupont para extracción de pectina. Lo que en términos comerciales es conveniente, pero no en términos ambientales por los costos ambientales de cadena de suministro que esto implica. Con este orden de ideas, en las regiones Zona Media-Huasteca existe una considerable producción de naranja, por lo tanto, residuos agroindustriales lignocelulósicos ricos en pectina disponibles para ser transformados en productos plataforma de valor agregado o biocombustibles a través del adecuado procesamiento.

Es evidente que la biomasa lignocelulósica es una materia prima abundante y disponible. Sin embargo, para lograr el mejor aprovechamiento de ella, es necesario conocer su composición. Es importante mencionar que la composición de las biomásas lignocelulósicas depende de entre otros factores, el tipo de planta que la produce, el riego, clima y la fuente de la que proviene. En los siguientes párrafos se describe los principales componentes de la biomasa lignocelulósica; lignina, celulosa y hemicelulosa; y la pectina el biopolímero adicional de biomásas como la OPW.

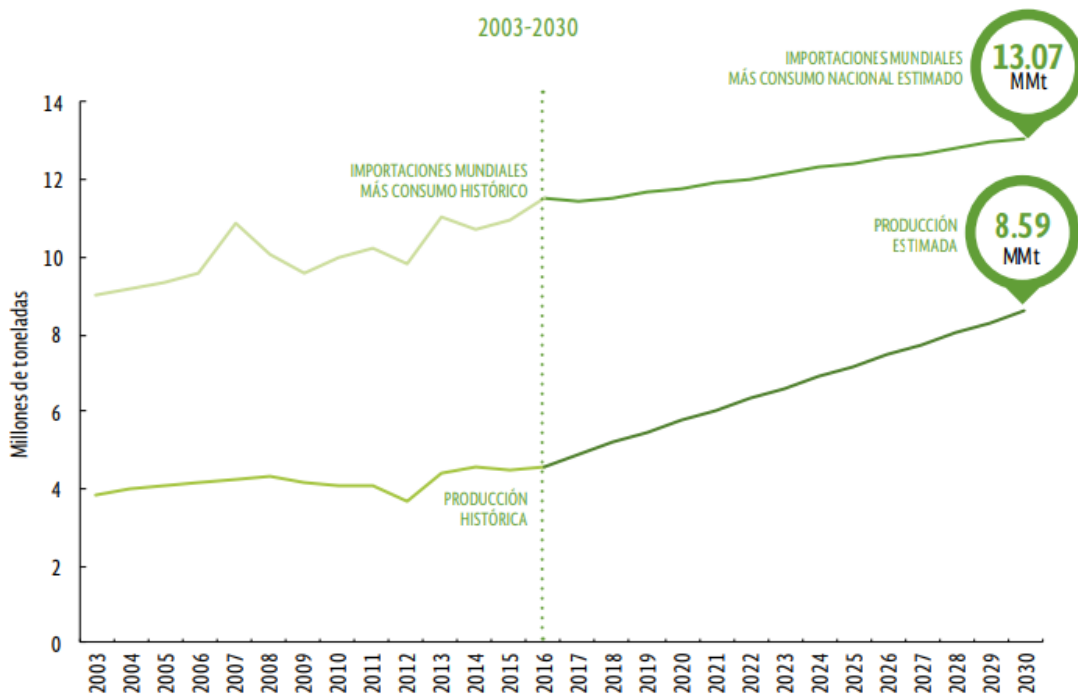


Figura 2. Producción y estimación de producción de naranja durante el periodo 2003-2030. (www.inegi.com, consultada en 2020)

2.2.1 Celulosa

La celulosa es la biomolécula orgánica más abundante en el planeta, ya que forma la mayor parte de la biomasa terrestre. Es un polisacárido homogéneo estructural en las plantas, que forma parte de los tejidos que actúan como soporte, tiene una estructura lineal o fibrosa, en la que se establecen múltiples puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de distintas cadenas yuxtapuestas de glucosa como se observa en la **Figura 3**, estas cadenas originan fibras compactas que constituyen la pared celular de las células vegetales. La pared de una célula vegetal joven contiene aproximadamente un 40% de celulosa; la madera un 50 %, mientras que el ejemplo más puro de celulosa es el algodón con un porcentaje mayor al 90%.

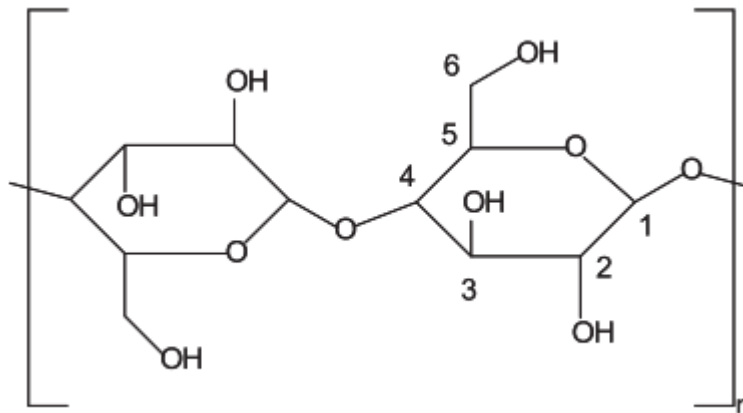


Figura 3. Bloque de formación de celulosa (Collard y col., 2014).

2.2.2 Hemicelulosa

Son heteropolisacáridos, su composición depende de la planta de la que provengan. Las hemicelulosas de angiospermas contienen generalmente xilano y las provenientes de plantas gimnospermas mayoritariamente contienen glucomananos. Los xilanos son formados por unidades lineales de β -D-xilopiranosas unidas mediante enlaces β -(1 \rightarrow 4) a 4-O-metil α -D-ácido glucurónico y α -L-arabinofuranosa. Los glucomananos están compuestos por β -D-glucopiranosas, β -D-manopiranosas con enlaces β -(1 \rightarrow 4), y contiene además α -D-galactopiranosas. El grado de polimerización de estas cadenas es generalmente menor a 200 unidades y solamente contienen hemicelulosa amorfa. La **Figura 4** muestra la estructura de la hemicelulosa.

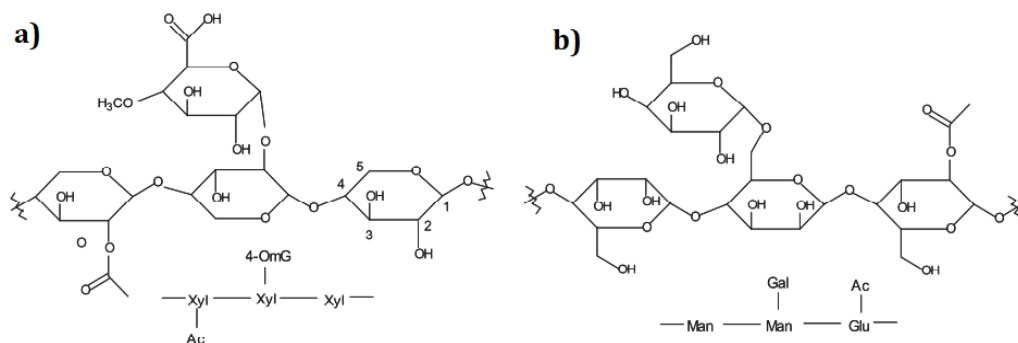


Figura 4. a) Estructura parcial del xilano y b) Estructura parcial de glucomananos. Xyl: Xilopiranososa, Ac: Acetil, 4-Omg:4-O-metil ácido glucurónico, Man: manopiranososa, Glu: glucopiranososa y Gal: galactopiranososa (François-Xavier Collard a, 2014).

2.2.3 Lignina

Es un polímero tridimensional amorfo, compuesto de tres unidades de fenilpropano; p-hidróxifenil, guayaquil y siringil. Las unidades están conectadas por enlaces de éter y carbón-carbón. Los enlaces más comunes son β -O-4, 4-O-5, α -O-4, β - β , β -1 y 5-5. Además de los compuestos ya mencionados, durante la síntesis de la lignina, pueden generarse otros grupos como alcoholes, carbonilos y ácidos carboxílicos. La **Figura 5** muestra la estructura de la lignina.

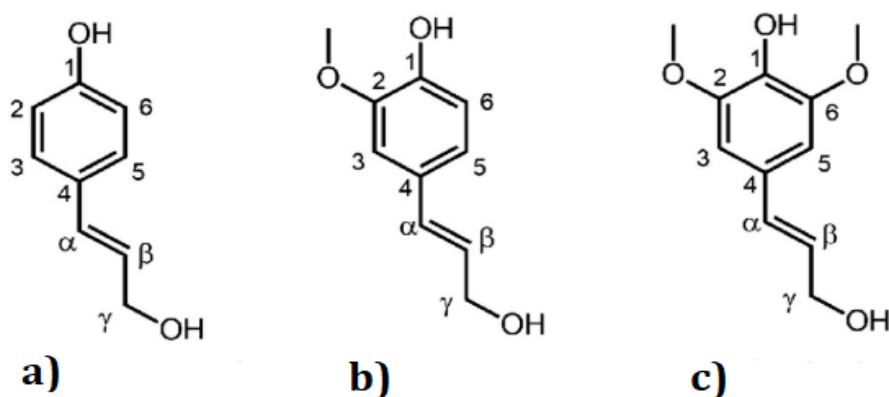


Figura 5. Unidades básicas de polímero de lignina, a) unidad p-hidroxifenil, b) unidad de guayacilo y c) unidad de siringilo (Shurong et al., 2017).

2.2.4 Pectina

Las pectinas constituyen la familia de los heteropolisacáridos que se encuentran principalmente en las paredes celulares primarias de las plantas terrestres. La descripción general de la pectina se centra en una alternancia de regiones "smooth" y "hairy" a lo largo de toda la molécula. Las regiones "smooth" (lisas) están representadas por homogalacturonanos (HG), que forman el esqueleto lineal y rhamnogalacturonanos correspondiente a la región ramificada (RG-I y RG-II). Las pectinas son biopolímeros extremadamente complejos, con una alta diversidad estructural. Se cree que las pectinas están compuestas de al menos 17 tipos de monosacáridos, de los cuales el ácido galacturónico (D-GalA) es típicamente el más abundante, seguido de D-galactosa o L-arabinosa (Yapo, 2011). Existen diversos modelos de las estructuras de pectina, la estructura más común es como se mencionó el homogalacturonano y rhamnogalacturonano I y II. Sin embargo, Yapo y colaboradores sugieren además de lo mencionado una estructura adicional xylogalacturonano (XGA), que está conformada por estructuras de xilosa (D-xyl) y D-GalA. Los homogalacturonanos constituyen el 65% de la molécula de pectina, el RG-I es aproximadamente el 20-35% y el resto está compuesto por galacturonano RG-II. El HG está compuesto de ácidos D-GalA unidos por enlaces glicosídicos-1, 4 esta estructura se puede observar en la **Figura 6**. En el rhamnogalacturonano I (RG-I), cada veinticinco GalA en la cadena principal se reemplaza con ramnosa. Está compuesto por una columna vertebral que consiste en la unidad repetitiva [4)- α -D-GalA- (1,2) - α -L-Rha- (1)], con 20–80% de los residuos de ramnosilo (Rha) sustituidos por cadenas laterales de azúcar neutra en O-4. Cadenas laterales que varían según las fuentes vegetales, como β - (1,4) galactano, arabinogalactano tipo I (AG-I) y arabinogalactano tipo II (AG-II). AG-I tiene una columna vertebral compuesta de β - (1,4) y β -(1,3) galactanos. La galactosa terminal de β - (1,4) galactanos está frecuentemente unida a L-arabinofuranosa (L-Araf) por α -(1,5) enlaces glucósidos en pectinas de cítricos comerciales. Rhamnogalacturonano II (RG-II) tiene

predominantemente una cadena principal HG, con GalA monómeros ramificados por monosacáridos, principalmente O-metil-xilosa y O-metil-fucosa como cadenas laterales.

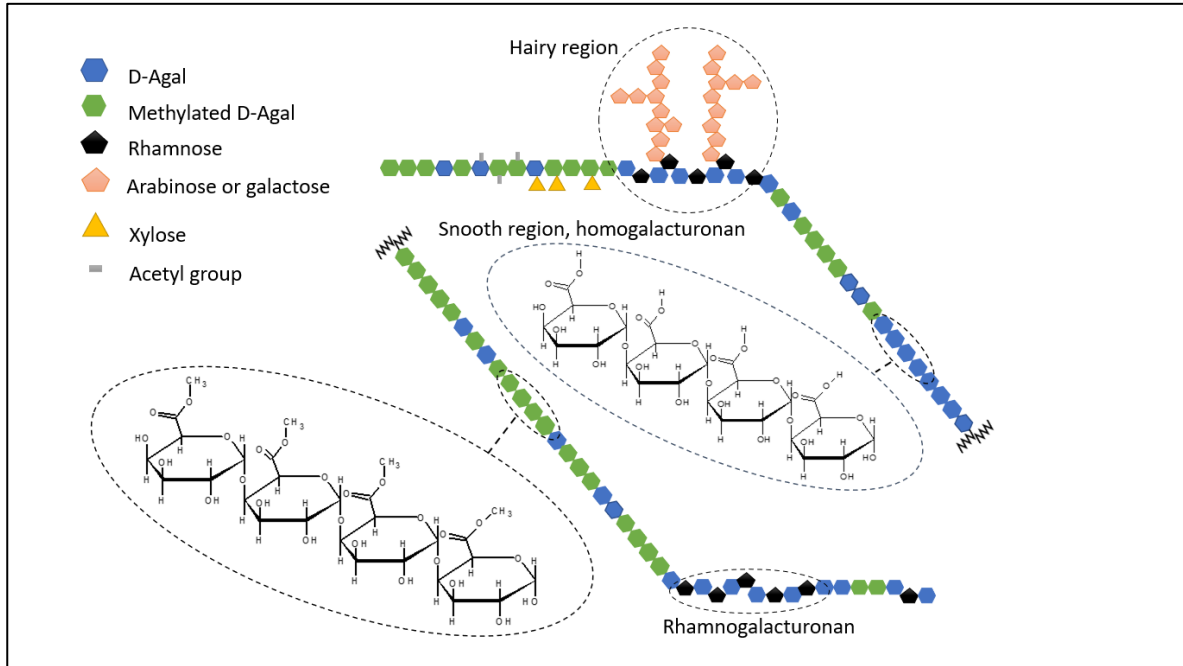


Figura 6. Estructura de la pectina, adaptada de Flutto (Flutto, 2003).

Otra característica de gran importancia es el grado de esterificación de metilo (DE) que se define como el porcentaje de unidades de D-GalA esterificadas por metanol. En este contexto, las pectinas se clasifican en alto metoxilo (HM), si el DE es mayor al 50%, y bajo metoxilo (LM) si el grado de esterificación es menor al 50%. El DE confiere capacidad de gelificación y propiedades de gelificación variables a la pectina.

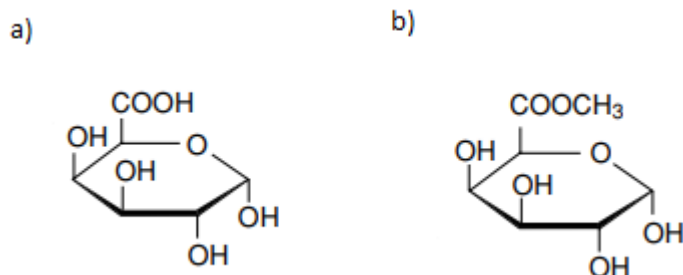


Figura 7. Estructura de ácido galacturónico(a) y ácido galacturónico esterificado (b).

2.3. Tecnologías de conversión de biomasa

La biomasa lignocelulósica es abundante y barata que se puede utilizar para producir biocombustibles y productos químicos de base biológica. El rendimiento de la producción a compuestos de valor agregado a partir de biomasa lignocelulósica es bajo debido a su composición natural. La complejidad de su estructura es en gran medida la responsable de esta diversidad de productos de descomposición. Se requieren determinar rutas de reacción que consten en pretratamientos, tratamientos y procesos de purificación para lograr que el proceso de transformación sea rentable. El objetivo del pretratamiento es alterar las características físicas y la composición/estructura química de la biomasa lignocelulósica, reduciendo estos polímeros en sus estructuras monoméricas para lograr transformaciones más selectivas en la conversión de los azúcares que la componen. En los últimos 20 años se han dedicado muchos esfuerzos a estudiar las biomásas en productos de valor agregado o plataforma para la industria química de transformación; entre los métodos que más se han estudiado se encuentran el tratamiento con agua supercrítica, líquidos iónicos, tratamiento hidrotérmico, catalizadores ácidos minerales y sólidos.

En los siguientes párrafos se da una breve descripción de estos métodos.

El *tratamiento con agua supercrítica* es un proceso termoquímico de temperatura media y alta presión, que produce un producto líquido, a menudo llamado bioaceite o

biocrudo, se lleva a cabo generalmente a 280°-370°C y entre 10 y 25 MPa (Peterson et al., 2008). En estas condiciones, el agua todavía está en estado líquido y tiene una gama de propiedades exóticas. Durante el proceso de licuefacción hidrotermal, las macromoléculas de la biomasa se hidrolizan y/o degradan primero en moléculas más pequeñas. Muchas de las moléculas producidas son inestables y reactivas y pueden recombinarse en otras más grandes. Durante este proceso, una parte sustancial del oxígeno en la biomasa se elimina por deshidratación o descarboxilación (Sohail et al., 2011).

El *tratamiento con líquidos iónicos* se abre la puerta a nuevos métodos de fraccionamiento y despolimerización. Esto se puede llevar a cabo gracias a la solubilidad de los biopolímeros de los cuales está conformada la biomasa (Hou et al., 2017). Se ha encontrado que los líquidos iónicos son altamente eficaces para descomponer la estructura de la biomasa, este método se centra en cómo el pretratamiento de líquidos iónicos aumenta la eficiencia de la digestión por enzimas o microorganismos (Sriariyanun et al., 2022).

El *tratamiento hidrotérmico* se refiere al uso de agua en fase de líquido o vapor para tratar la biomasa, se puede incluir agua caliente líquida (LHW por sus siglas en inglés) y tratamiento por explosión con vapor (Youngmi Kim, Rick Hendrickson, Nathan S. Mosier, 2009). De las principales ventajas del tratamiento con agua caliente es que no requiere catalizador, ni reducción de tamaño de partícula. El pretratamiento hidrotermal (HTP por sus siglas en inglés) se refiere al uso de agua en la fase líquida o vapor para pretratar la biomasa lignocelulósica, que incluye agua caliente líquida y pretratamiento de explosión de vapor no catalizado (Patel et al., 2016). HTP es particularmente prometedor porque proporciona varias ventajas potenciales, incluyendo ningún requisito para catalizadores o materiales especiales del reactor, o reducción preliminar del tamaño de la materia prima.

Un tipo de pretratamiento más y de mayor interés en este trabajo es el *tratamiento con ácidos minerales*, es decir hidrólisis acida que se presenta a continuación.

2.3.1 Tratamiento con ácidos minerales

El *tratamiento con ácido* es llevado a cabo en un rango de temperatura de 120°C a 210°C con una concentración típica menor al 4% en peso, y tiempos de residencia de unos minutos a una hora, en diferentes tipos de reactores como batch, flujo continuo, percolación, contracorriente y reactores de lecho retráctil. Se emplean ácidos como ácido clorhídrico, nítrico, fosfórico y peracético, el ácido sulfúrico ha sido ampliamente utilizado porque es barato y efectivo (Lenihan et al., 2010; Świątek et al., 2020). El tratamiento con ácidos minerales se ha empleado con una gran cantidad de sustratos como madera suave, madera dura, cultivo herbáceo y residuos agrícolas. En los procesos tradicionales, el furfural se produce principalmente a partir de xilosa/xilano en presencia de un catalizador ácido homogéneo como HCOOH, CH₃COOH, HCl, H₂SO₄, HNO₃ o H₃PO₄ (Girisuta et al., 2013).

El fraccionamiento diluido de ácido sulfúrico generalmente conduce a la solubilización de las hemicelulosas y una pequeña fracción de la lignina, la hidrólisis de las hemicelulosas solubilizadas, y la disminución de la cristalinidad de la celulosa. Paralelamente, durante el fraccionamiento ácido diluido, la mayoría de la lignina permanece como un residuo sólido, y únicamente algunos enlaces de éter y éster se cuegan, generando fragmentos de lignina de bajo peso molecular con mayor contenido de grupo hidroxilo (de Carvalho & Colodette, 2017). Cuando la hidrólisis ácida se ejecuta a altas temperaturas o durante un largo período de tiempo, también puede descomponer la celulosa. Durante la hidrólisis ácida de la biomasa lignocelulósica a una concentración de ácido dada, la relación sólido:líquido, la temperatura y el control de la duración de la reacción es importante. De hecho, en condiciones ácidas, la celulosa se hidroliza primero en glucosa, que a su vez se puede convertir en HMF, y HMF finalmente se puede transformar en ácido levulínico y ácido fórmico (Hayes et al., 2005). Paralelamente, las hemicelulosas también se hidrolizan en monómeros de azúcares (xilosa, arabinosa, galactosa, glucosa, etc.) y se liberan grupos de acetato unidos a las hemicelulosas, así como grupos urónicos que producen ácido acético, ácido glucurónico y ácido galacturónico. Las pentosas se convierten en furfurales, que

a su vez se pueden convertir en ácido fórmico y otros productos de degradación (Yu et al., 2021), como se observa en la **Figura 8**. Existe una duración óptima después de la cual la hidrólisis de más hemicelulosas y celulosas en azúcares monoméricos no compensa la pérdida de azúcares monoméricos que se convierten en productos de degradación del furano. La variación de uno de los tres parámetros (concentración de ácido, relación S:L o temperatura) afecta a la duración óptima de la hidrólisis. Por ejemplo, al 1% (p/p) ácido sulfúrico, cuanto mayor sea la temperatura, más rápido se alcanza el rendimiento máximo de la glucosa, de 50 min a 170°C a 2 min a 220 °C. Las duraciones de reacción más largas dieron lugar a una disminución en la concentración de glucosa debido a su degradación. Del mismo modo, con todas las demás variables de hidrólisis constantes, un aumento en la concentración de ácido condujo a una tasa más rápida para la hidrólisis de las hemicelulosas (Oriez et al., 2019).

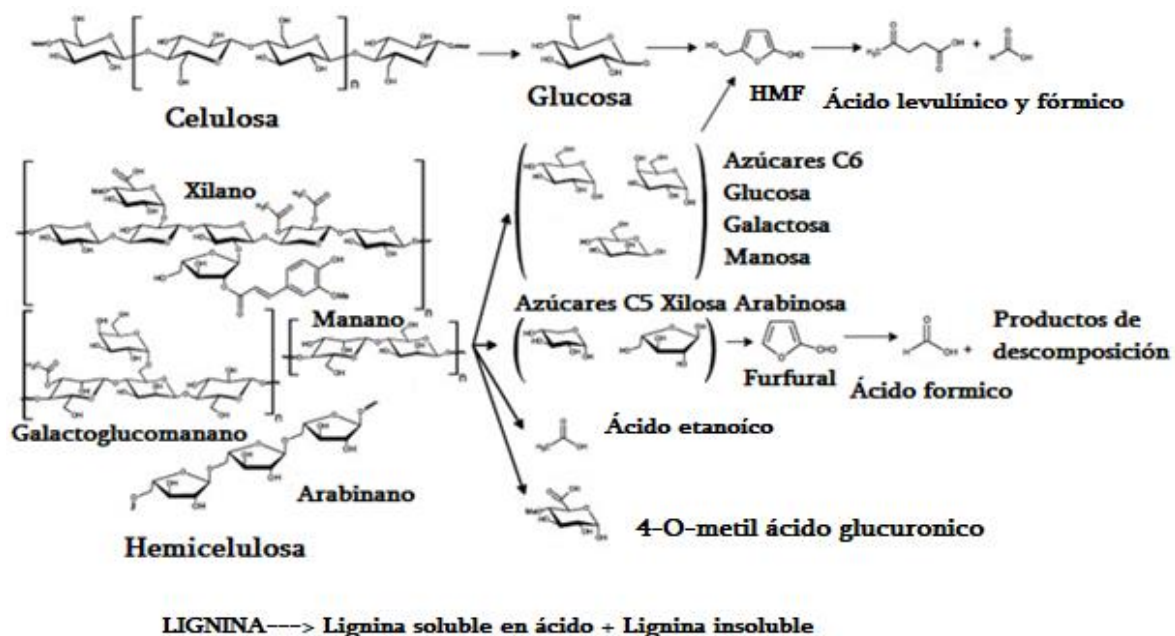


Figura 8. Vía propuesta de hidrólisis catalizada por ácido de biomasa lignocelulósica (Girisuta et al., 2013).

2.4. Despolimerización de biopolímeros

Uno de los pasos de significativa importancia en la transformación de biopolímeros como la biomasa lignocelulósica, es el estudio del rompimiento del enlace glicosídico, ya que, dependiendo de la composición de los monómeros que formen el biopolímero, será la facilidad o complejidad con la que la reacción se lleve a cabo y por ende la ruta de reacción que este tome. Para comprender estos mecanismos se han realizado algunas investigaciones.

El rompimiento de un enlace por hidrólisis mediante la adición de los elementos de una molécula de agua es el método más común para la escisión de los enlaces glucosídicos. La hidrólisis se lleva a cabo en soluciones acuosas con un catalizador ácido, aunque algunas hidrólisis de propósito especial, como la liberación de cadenas de carbohidratos de los glicoconjugados, requieren catalizadores alcalinos (Biermann, 2021).

En estudios anteriores han encontrado que cuando el enlace glicosídico se rompe, un hidrógeno del catalizador ácido se transfiere al oxígeno para producir glucosa, mientras que el otro monómero se une al residuo de ácido nucleófilo. Del mismo modo, para el segundo paso de la reacción, se ha demostrado que una molécula de agua se corta y el azúcar monomérico se rompe con el residuo ácido, donde el protón de hidrógeno se transfiere al residuo nucleófilo y el hidróxido se transfiere al monómero, produciendo otro monómero de glucosa, con los mismos residuos ácidos en los reactivos. En investigaciones realizadas se ha estudiado el rompimiento del enlace glucosídico en el dímero de piranosa, fue modelado en la fase gaseosa, en agua y en cuatro disolventes, y xilobiosa y celulosa fueron modeladas en agua. Independientemente de la elección del disolvente (agua, ácido fórmico, ácido acético, ácido propanoico y ácido butanoico) o de las características del azúcar modelo, observamos un orden idéntico de toda rotura/formación de enlaces en ambos estados de transición en el mecanismo de doble desplazamiento (Fleming, 2013). En la **Figura 9** se pueden observar los mecanismos propuestos para la ruptura del enlace glucosídico.

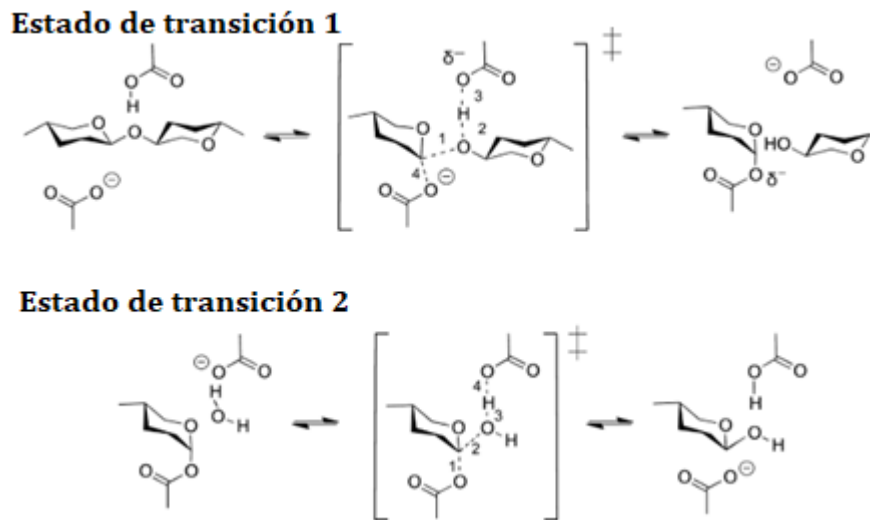


Figura 9. Mecanismo de retención de doble desplazamiento completo para la hidrólisis de enlaces glucosídicos β -1,4. Los enlaces que se rompen y / o forman en el paso de estado de transición están etiquetados con un número correspondiente al orden de los eventos¹⁴.

La despolimerización de las pectinas ha sido estudiada con la finalidad de conocer su composición para fines de aplicaciones alimenticias y farmacéuticas. Se han realizado estudios analizando el DE, temperatura, concentración de ácido (pH), tipo de ácido y tiempo de reacción empleado para la hidrólisis. Las mejores condiciones de despolimerización llevando a cabo un tratamiento químico fueron 2,5 h de reacción con ácido trifluoroacético (TFA) 2 M a 120 ° C (Krall et al., 2015). Otro estudio realizado por Krall, reporta que en condiciones ligeramente ácidas a temperaturas de alrededor de 100°C a mayor grado de esterificación la despolimerización disminuye, por lo que a menor grado de esterificación se tendrá una mayor despolimerización por medio de hidrólisis (Krall & McFeeters, 1998). En la **Figura 10** se ilustra la ruptura de un enlace glicosídico de un dímero de ácido galacturónico metil esterificado.

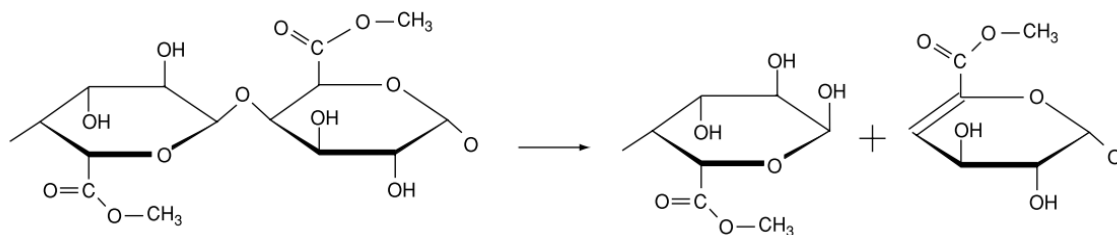


Figura 10. Eliminación β de un dímero de ácido galacturónico metil esterificado (Flutto, 2003).

Una variable más que tiene efecto durante la despolimerización de la pectina, es la solubilidad. La pectina es soluble en agua, pero insoluble en la mayoría de los solventes orgánicos. La velocidad de solubilización en agua está relacionada con el grado de polimerización y el número y distribución de los grupos éster metílico. El pH, la temperatura y la fuerza iónica, por sus efectos en la solubilidad, son de gran importancia para la velocidad de disolución de la pectina. El contenido de calcio del agua utilizada para disolver la pectina también es de especial relevancia, ya que es común que una alta dureza del agua se traduzca en una disolución incompleta de la pectina. Las pectinas de alto grado de esterificación son estables a niveles de pH de 2.5-4.5. Por encima de un nivel de pH de 4.5, se producirá una eliminación β , despolimerizando la cadena de ácido galacturónico. Este mecanismo requiere un grupo carboxilo esterificado al lado del enlace glucosídico para ser escindido, por lo que las pectinas de bajo éster son más estables a valores de pH más altos. A un pH de alrededor de 3.5, la pectina solo se despolimeriza pobremente y se requiere un aumento de la temperatura. La estabilidad térmica de la pectina mejora considerablemente cuando la actividad del agua del sistema se reduce mediante la adición de azúcar (Flutto, 2003).

2.5. Furfural: Una molécula plataforma

El furfural es un compuesto cíclico de fórmula $C_5H_4O_2$, se considera como un producto de alto valor agregado con una producción anual de aproximadamente 300 mil toneladas, la US National Renewable Energy Laboratory determinó que es uno de

los 30 principales productos químicos obtenidos a partir de biomasa (Werpy & Petersen, 2004). Su estructura, como se observa en la **Figura 11**, está conformada por dos grupos funcionales, un aldehído y un anillo aromático, ambos grupos funcionales pueden participar en diferentes reacciones químicas que permiten transformar la estructura de este compuesto. Las propiedades químicas del furfural son las características de un aldehído aromático, es un líquido incoloro, pero, expuesto al aire, cambia a un color oscuro debido a reacciones de oxidación.

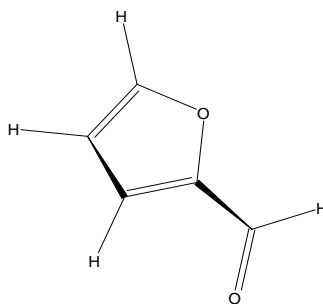


Figura 11. Estructura de furfural.

La importancia de la producción de furfural se basa en que es una fuente rica de diferentes derivados químicos. A partir de la hidrogenación del furfural se obtiene como principal producto alcohol furfurílico, utilizado para la producción de resinas, polímeros, fibras y plásticos que pueden estar estructurados por monómeros de alcohol furfurílico o unidos con otros compuestos químicos. Estos materiales presentan excelentes propiedades químicas, térmicas y mecánicas, por lo cual tienen como ventaja la resistencia a químicos, solventes y corrosión (Yan et al., 2014). Otra ruta de reacción alternativa del furfural son las reacciones de descarbonilación en presencia de catalizadores, donde el furfural al liberar una molécula de CO produce furano, este compuesto es utilizado para la producción de una gran variedad de compuestos químicos como lo es el pirrol, el cual se usa para producir diferentes precursores en la industria farmacéutica (Fellah, 2017).

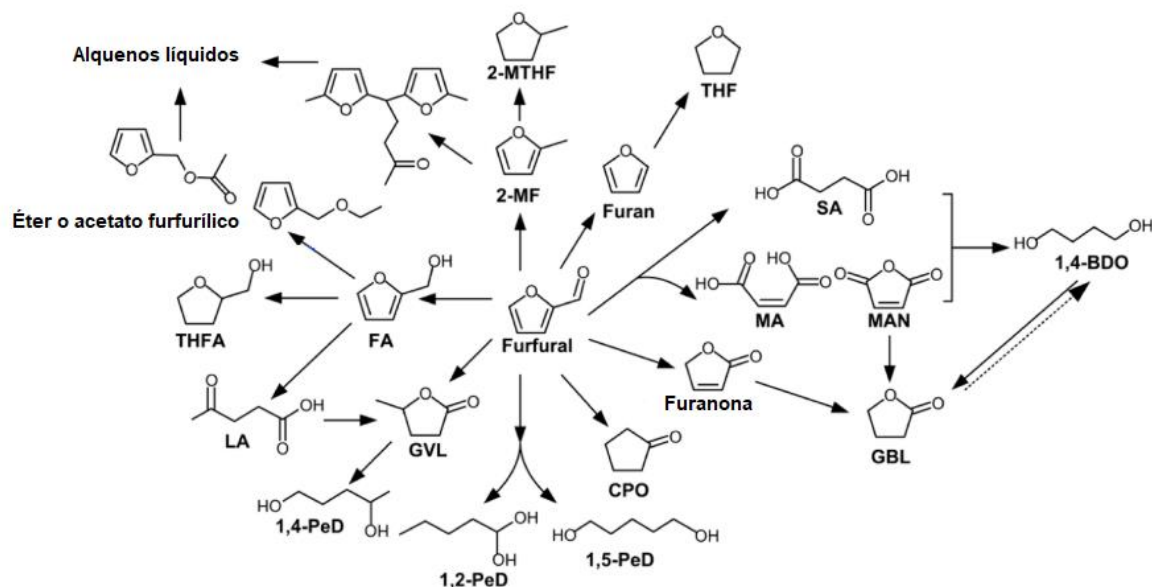


Figura 12. Rutas de conversión catalítica de furfural a componentes de combustible y productos químicos (H. Li et al., 2016).

Adicionalmente, la producción de los biocombustibles de furfural han recibido mucha atención en un ejemplo típico de la transformación de furfural en combustibles y aditivos de combustible. El furfural puede ser hidrogenado selectivamente para componentes potenciales de combustible como 2-metilfurano (2-MF) y 2-metiltetrahydrofurano (2-MTHF), que puede ser más actualizado a combustibles convencionales con una combinación opcional de condensación aldólica, eterificación e hidrogenación (Wang et al., 2019). Además de los combustibles y aditivos de combustible, el furfural puede ser convertido a una variedad de valiosos químicos C4 y C5, como valerolactona, pentanodiol, ciclopentanona, ácidos dicarboxílicos, butanodiol y butirolactona (X. Li et al., 2016). La mayoría de los químicos C5 son producidos a través de pasos secuenciales de hidrogenación selectiva y/o hidrogenólisis, mientras que los químicos C4 son principalmente sintetizados con oxidación selectiva como primer paso. La **Figura 12** muestra los combustibles y productos químicos derivados de furfural según sus aplicaciones, los números de

carbonos y rutas de síntesis a partir de furfural, estos productos son clasificados en dos grupos: componentes de combustible y químicos.

Es evidente entonces el valor de la molécula furfural, su creciente demanda y su función como bloque aditivo para la producción de un gran número de productos químicos y combustibles.

2.5.1 Procesos de síntesis de furfural

En la actualidad el furfural es producido a partir de la hidrólisis catalizada por ácido de las biomásas lignocelulósicas como lo es el rastrojo y olote de maíz (Dashtban et al., 2012). Este proceso se lleva a cabo en dos etapas que ocurren de manera simultánea como se observa en la **Figura 13**, la primera etapa es la hidrólisis de la cadena de pentosas que conforman la biomasa, esto con el fin de obtener los monómeros de azúcar que en su mayoría son xilosa y la segunda etapa es la deshidratación de las pentosas en furfural liberando tres moléculas de agua (Yang et al., 2012).

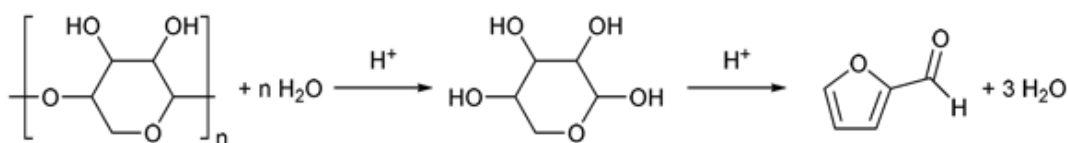


Figura 13. Reacción de conversión a furfural a partir de pentosas.

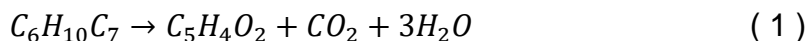
La conversión a furfural a partir de los azúcares mencionados depende de las condiciones de hidrólisis, como lo son temperatura, solvente y catalizador presentes en la reacción. Hoy en día no existe una ruta sintética para la producción furfural, por lo que se produce exclusivamente a partir de hidrólisis ácida y deshidratación de pentosa, principalmente xilosa, de esta manera es posible producirla a partir de hemicelulosas. Hay dos procesos para la producción de furfural, uno que ocurre en un solo paso y el otro que ocurre en un proceso de dos pasos. En el proceso de un

solo paso, la despolimerización de los pentosanos en xilosa por ácidos y la deshidratación al furfural se produce simultáneamente. En el proceso de dos pasos, la disolución y despolimerización de los pentosanos se producen en condiciones leves, seguidas de la deshidratación de la xilosa al furfural (Zeitsch, 2000b).

2.5.2 Síntesis de furfural a partir de ácido galacturónico

Como se describió en párrafos anteriores, estudios previos se han enfocado en la obtención de furfural a partir de hemicelulosa, pero no de pectina. Una manera de aumentar la producción de furfural para satisfacer la creciente demanda, es a través de conocer las condiciones que favorezcan su formación a partir de pectina. Uno de los principales componentes de la pectina es el ácido galacturónico y en estudios han reportado la síntesis de furfural a partir de este monómero. Llevando a cabo la correspondiente revisión bibliográfica se localizaron los principales autores que han trabajado con ácido galacturónico, ácidos urónico o pectinas en condiciones ácidas acuosas.

Los estudios más antiguos son los trabajos de Dickson y col. (1930) donde se pretendía cuantificar los ácidos urónicos mediante el seguimiento de las moléculas de CO₂ desprendidas durante la reacción de descarboxilación en condiciones ácidas acuosas (Dickson, 1930). En el resultado de dicho trabajo determinaron que el ácido glucurónico (anhídrido o lactona), un isómero del ácido galacturónico al ser calentado con ácido clorhídrico, se descompone de acuerdo con la siguiente reacción:



En este estudio el rendimiento hacía furfural fue menor que el teórico esperado, mientras que el del dióxido de carbono fue prácticamente en relación estequiométrica. Las condiciones experimentales empleadas en esta investigación fueron a una temperatura 135–140°C durante al menos cuatro horas en 12% de ácido clorhídrico. Bajo estas mismas condiciones de reacción Conrad y col. (1931) estudiaron la conversión del ácido galacturónico, haciendo énfasis en la formación de L-arabinosa como posible producto en la descarboxilación de este ácido para la formación de

furfural, sin embargo, no lograron detectar la L-arabinosa como tal, solo un posible intermediario que reacciona fácilmente y da formación de otros compuestos resinosos oscuros (Conrad, 1974). En este trabajo, la formación de CO₂ experimental concuerda con el rendimiento teórico, no así la formación de furfural, ni la formación de L-arabinosa. Otros estudios fueron llevados a cabo más tarde por Feather y Harris (1979), en este estudio se lleva a cabo descarboxilación de ácido galacturónico y glucurónico, obteniendo como productos furfural, ácido 5-formil-2-furoico y 2,3-dihidroxi-2-ciclopenten-1-uno (DHCP) o ácido reductico por su nombre común; estos compuestos también fueron detectados por Popoff y colaboradores además de 1,2-dihidroxibenceno, 1,2,3-trihidroxibenceno, 2,3-dihidroxitolueno, ácido 2,3-dihidroxibenzoico, 2,3-dihidroxiacetofenona, 3,8-dihidroxi-2-metil-cromona, 5,6,7,8-tetrahidro-3,5-dihidroxi-2-metil-8-oxobenzopirona y 3-acetil-1-oxociclohexano-2,3,6-triol a partir de ácido glucurónico (Popoff & Theander, 1972). A partir de la reacción del ácido D-galacturónico a pH 4.5, se obtuvieron la mayoría de los compuestos anteriores, pero con rendimientos bajos. Otras investigaciones relacionadas a la transformación de ácidos hexurónicos (ácidos D-xilurónico, D-galacturónico y D-glicero-D-gulo-hepturónico) fueron llevadas a cabo por Madson y col. (1979), en su trabajo reportan experimentos de ácidos hexurónicos en soluciones acuosas y ácidas. Los productos de la reacción de descarboxilación resultaron en la formación de 2-furaldehído, DHCP y trazas de ácido 5-formilo-2-furoico. Entre los ácidos urónicos analizados, en todos los casos se observaron reacciones de descarboxilación y en la correspondiente al ácido galacturónico se observó en un 98% con respecto a lo reportado teóricamente. Los trabajos más recientes de transformación de ácido galacturónico en condiciones acuosas ácidas fueron llevados a cabo por Bornik y col. (2013). En su investigación analizaron la descomposición de ácido galacturónico en condiciones ácidas y a bajas temperaturas (100°C), en la **Tabla 1**, se muestran algunos de los productos de reacción observados en este trabajo. Para los fines de interés debe notarse que el furfural solo se produjo en concentraciones cuantificables en pH 3.0 lo que indica que el pH es una variable importante en el control de síntesis de furfural.

Tabla 1. Concentración de los principales productos de degradación de ácido D-galacturónico después del tratamiento térmico a 100 ° C durante 2 h con diferentes valores de pH al comienzo de la reacción y la absorción resultante a 420 nm (Bornik y col., 2013).

pH	Abs ₄₂₀ D-GalA	Galactosa	Ácido reductico [mM]	DHCP [mM]	Furfural [mM]	Norfuraneol [mM]
3	2.3	182	1.9	62.5	1.8	N.d.
5	4	153	0.2	39.8	N.d.	0.3
8	3.3	160	0.4	12.5	N.d.	0.2

En la **Figura 14**, se muestra la ruta de reacción, donde la descarboxilación eliminativa del ácido D-galacturónico condujo a la formación de un reactivo 4,5-insaturado 4-desoxi-L-arabinosa (3), que después de la apertura del anillo y la deshidratación produjo la forma enólica de 2-cetoglutaraldehído (4a) y más ciclada al ácido reductico (5). La confirmación de 2-cetoglutaraldehído como un intermedio clave del ácido D-galacturónico también da más indicación para la descarboxilación eliminativa como la principal vía de degradación en condiciones ligeramente ácidas a neutrales. Debido a la posición trans de los sustituyentes en C-4 y C-5 de ácido D-galacturónico en su conformación de silla de menor energía, un enlace de hidrógeno puede formar una etapa intermedia de seis centros. En un mecanismo concertado lleva a cabo la deshidratación de C-4 y la descarboxilación en C-5 se procede simultáneamente y se forma una 4,5-insaturada-4-desoxipentosa (3a), un precursor en la formación de 2-cetoglutaraldehído. Según se reporta, después de una mayor deshidratación el postulado 4,5-insaturado 4-desoxipentosa (3b) puede producir la forma enólica de 2-cetoglutaraldehído (4a), que conduce directamente a la formación

de ácido reductico (5) y después de una mayor isomerización también a 4,5-dihidroxi-2-ciclopenten-1-ona (DHCP) (6) y furan-2-carbaldehído (7).

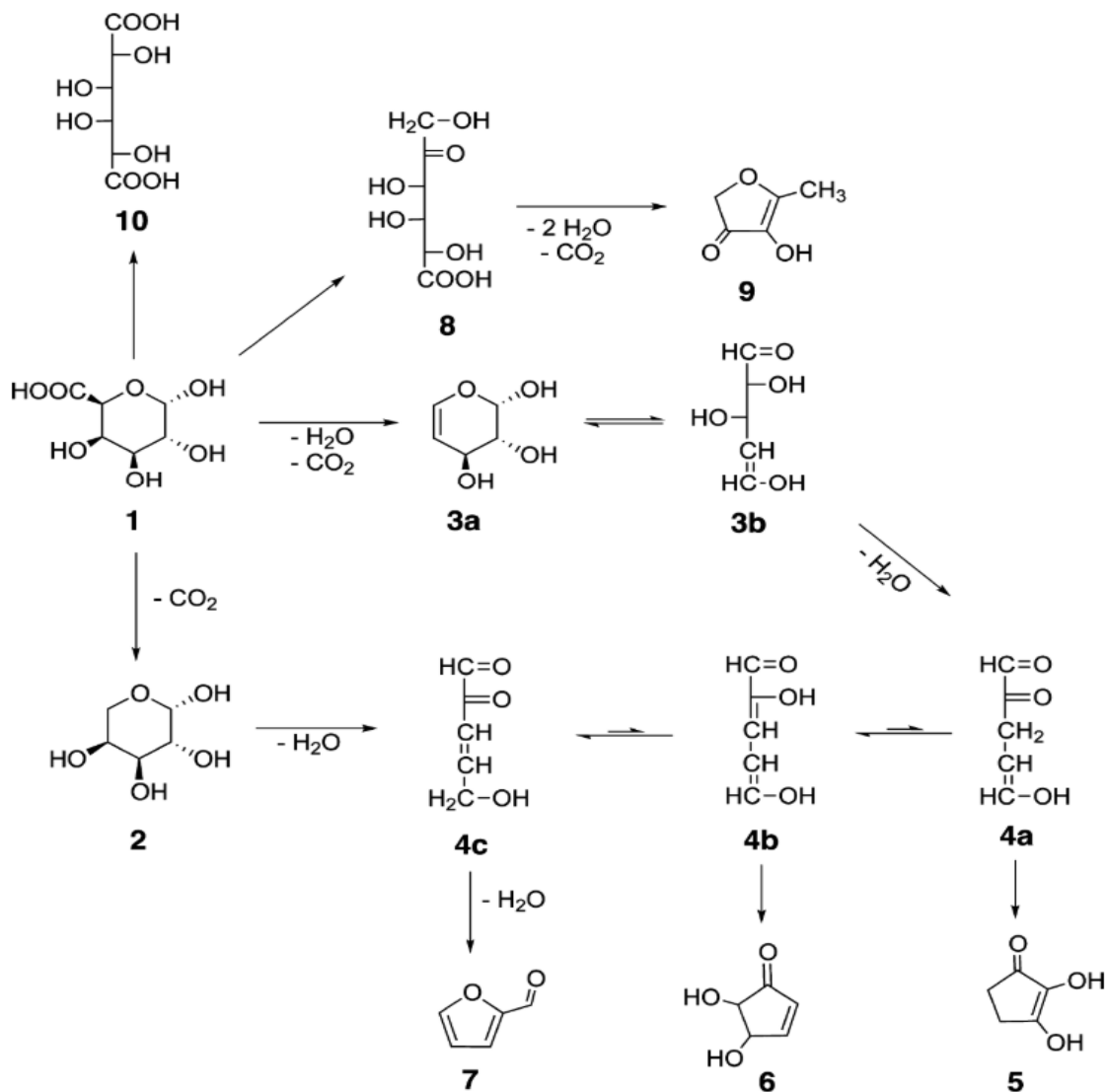


Figura 14. Vías de degradación del ácido D-galacturónico en medios ligeramente ácidos a alcalinos. La descarboxilación a L-arabinosa (2) o la descarboxilación eliminadora a 4,5-insaturado 4-desoxi-L-arabinosa (3) a 2-cetoglutaraldehído (4) que conduce a ácido reductico (5), DHCP (6) y furano-2-carbaldehído (7). Isomerización en ácido D-tagaturónico (8) y formación de norfuraneol (9) u oxidación en ácido galactarico (10) (M. A. Bornik & Kroh, 2013).

Por otro lado, Urbish y col. (2018) analizaron la formación de compuestos fenólicos como norfuraneol, 2,3-DHBA y 4 cromona a partir de la descomposición del ácido galacturónico en medio acuoso ácido, entre los resultados obtenidos sugieren una ruta de reacción que se muestra en la **Figura 15**, donde si bien se está sintetizando el furfural como parte de la descomposición del ácido galacturónico. Hay información disponible para la síntesis de furfural a partir de ácido D-galacturónico, pero es necesario mejorar la selectividad y el rendimiento a esta molécula plataforma.

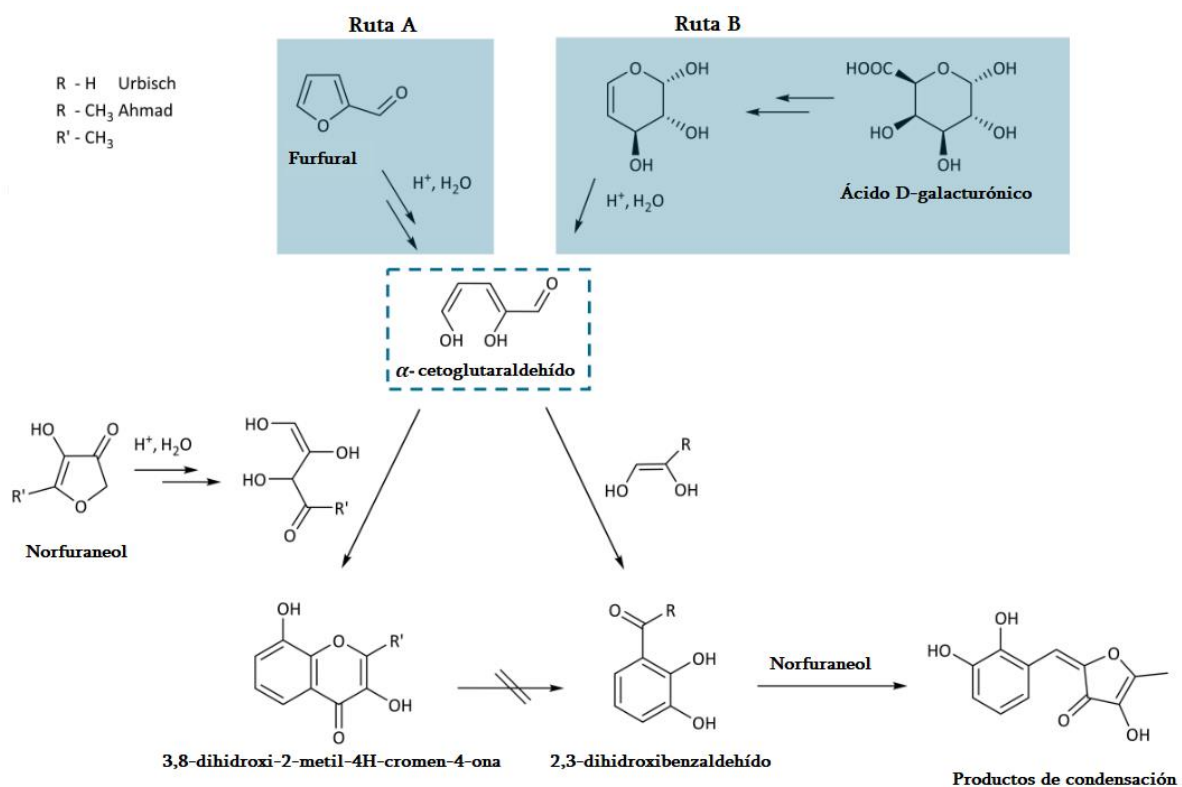


Figura 15. Esquema de formación de 2,3-DHBA y 4 cromona, procedente, por un lado, del furfural (ruta A) y por otro de ácido D-galacturónico (ruta B), (Urbisch y col., 2018).

2.6. Huminas

Las huminas consisten en una red de polímeros ricos en furano que contiene diferentes grupos funcionales de oxígeno, cuya estructura depende en gran medida

del tipo de materia prima que se emplea en la hidrólisis de la biomasa. No se han propuesto mecanismos o composición definida inequívocamente porque como se menciona varían dependiendo de su origen, por lo cual es difícil darlo por sentado. Los análisis elementales indican que las huminas se forman a través de una vía de deshidratación, con formación del ácido levulínico que las produce fuertemente dependiendo de los parámetros de procesamiento. La adición de intermedios implícitos a la materia prima mostró que los compuestos de furano y fenol formados durante la deshidratación catalizada de ácido de azúcares se incluyen en la estructura de las huminas. Es necesario comprender mejor el mecanismo de formación y obtener información sobre la estructura molecular y la morfología del subproducto humina (Rasrendra et al., 2013). Esta información puede utilizarse posteriormente para limitar la formación o para idear rutas catalíticas que valorizan, las huminas formadas durante los procesos de conversión de biomasa.

2.7. Grado de esterificación de las pectinas y formación de furfural

Existe una limitada cantidad de información donde se investigue la relación del grado de esterificación de la pectina y la producción de furfural. Entre los trabajos publicados se encuentra el de López Mercado y colaboradores donde analizan el grado de esterificación de la pectina y el rendimiento hacia furfural en biomásas de desechos de la industria alimentaria, derivados de cactus, cáscaras de naranja y cáscaras de mango (López-Mercado et al., 2018). Las pectinas extraídas fueron analizadas con el fin de evaluar el grado de esterificación en la formación de furfural. A partir de las reacciones evaluadas, se encontró que la mayor producción de furfural se obtuvo con pectina de mango de manila (82,6 g/L) con un DE del 51,2%. Estos hallazgos demuestran que las pectinas con DE por debajo del 75%, el valor mínimo que debe tenerse en cuenta para las aplicaciones en las industrias alimentaria y farmacéutica, podrían emplearse para la generación de furfural. En este trabajo también se reporta la concentración de furfural a partir de cáscara de naranja, cuyo

grado de esterificación y metoxilación no son muy diferentes a los del mango manila (cáscara de naranja 59,5%, 9,71% y cáscara de mango manila 51,2% y 8,35% respectivamente) lo que puede hacer referencia que estas diferencias en el rendimiento a furfural puede estar más relacionada con la composición de azúcares que con el grado de metilación (

Tabla 2). Sin embargo, con la información disponible, aún no es muy evidente la relación entre el grado de esterificación y la formación de furfural. Es importante notar que son biomásas con buenos rendimientos a furfural y tiene la posibilidad de trabajarse para incrementar estos rendimientos.

Tabla 2. Relación entre grado de esterificación y rendimiento a furfural en pectinas de desecho industrial a) catalizador: H₂SO₄ [0.05 M] y b) catalizador: HCl [0.05 M]. Tiempo de reacción: 90 min y temperatura: 170°C (López-Mercado et al., 2018).

	DE (%)	a) Furfural (g/L)	b) Furfural (g/L)
Cactus	27.6	9	18
Cáscara de mango (Kent)	50	35	42
Cáscara de mango (Manila)	51.2	72	83
Cáscara de naranja	59.2	55	40

En vista de lo anterior, es evidente la necesidad del uso de fuentes renovables, para suministros de materias primas y energías. La biomasa lignocelulósica rica en pectina como la cáscara de naranja es una materia prima abundante y disponible con la posibilidad de ser transformada dentro de un proceso de refinado. Por esta razón, en este trabajo se busca la posibilidad de explorar la transformación de esta biomasa por medio de hidrólisis ácida en condiciones ligeras y a bajas temperaturas. Para lograr un procesamiento integral de este residuo, se plantea el aprovechamiento de todos los productos valiosos en la transformación de la cáscara de naranja, como lo son el aceite esencial, la pectina, el furfural y los azúcares remanentes de estos procesos de hidrólisis. Para lograr conocer las condiciones óptimas para un proceso de refinado, antes se debe analizar la transformación de sus componentes individuales, es decir, la hemicelulosa, celulosa, lignina y pectina. De los dos primeros, como se observa en esta revisión bibliográfica, hay suficiente evidencia científica de su transformación en estas condiciones de reacción, caso diferente para la pectina. En el caso de este último biopolímero, en este trabajo se estudia su transformación, evaluando su composición y grado de esterificación. Así como la del ácido galacturónico y poligalacturónico. Los resultados de estas evaluaciones se emplean para el planteamiento del proceso de refinado de cáscara de naranja.

3. Justificación, hipótesis y objetivos

3.1. Justificación

La creciente demanda energética y de productos derivados del petróleo han causado problemas como el cambio climático. Este tema es un problema ambiental que involucra temas ingenieriles, económicos y de seguridad para lograr una solución. Entre las alternativas para remediar estos problemas es la búsqueda de procesos sustentables que se enfoquen en la transformación de recursos renovables como la biomasa lignocelulósica que es fuente energética y de material de carbono para la síntesis de compuestos plataforma y derivados energéticos.

En la actualidad, el continuo y creciente consumo de alimentos como naranja, mango, y otros cítricos ricos en pectinas da origen a la producción de grandes cantidades de residuos agroindustriales provenientes de estos frutos. Se estima que en México se generan alrededor de 2600 millones de toneladas de residuos y su disposición es un problema de contaminación ambiental. Debido a lo anterior, es importante desarrollar procesos que permitan utilizar estos residuos como materia prima para la obtención de derivados energéticos y compuestos químicos de alto valor. Estas son las razones por las cuales en este trabajo se pretende el desarrollo de tecnologías de transformación de residuos agroindustriales ricos en pectina. Se estudia mediante el proceso de hidrólisis la transformación de cáscara de naranja, así como algunos de sus componentes individuales como el D-GalA, D-pGalA y pectinas con diferentes DE. Comprender la transformación de estos compuestos y la cinética de las reacciones químicas en el contexto de la biomasa real facilitará su optimización y control de los productos, cuyos resultados podrán utilizarse en el diseño de procesos a gran escala. La información así generada permitirá proponer un proceso que logre la optimización de la producción de compuestos de alto valor como furfural, pectina, aceite esencial, entre otros, en un proceso de biorrefinería.

3.2. Hipótesis

Las biomasas residuales ricas en pectina de origen agroindustrial como la cáscara de naranja por su alta composición de sacáridos pueden ser empleadas como materia prima en el desarrollo de un proceso de biorrefinería para la producción de furfural y otros compuestos de valor como pectina, aceite esencial y otros coproductos. Para este fin, los biopolímeros contenidos en la cascara de naranja podrán despolimerizarse a través de reacciones de hidrólisis y los monómeros descarboxilados y/o deshidratados selectivamente mediante la modulación de la cantidad de catalizador ácido para la formación de furfural en condiciones acuosas de acidez suave y bajas temperaturas.

3.3. Objetivo general

Estudiar la transformación de residuos agroindustriales como la cáscara de naranja, así como compuestos representativos de biomásas residuales ricas en pectina, utilizando procesos químicos a bajas temperaturas y catalizadores ácidos homogéneos, con la finalidad de determinar las condiciones adecuadas para mejorar su rendimiento hacia furfural.

3.4. Objetivos específicos

1. Caracterizar las pectinas comerciales y extraídas de la cáscara de naranja.
2. Estudiar la despolimerización de ácido poligalacturónico y pectinas en la producción de furfural en condiciones ácidas ligeras y bajas temperaturas.
3. Evaluar la formación de furfural a partir pectinas y cáscara de naranja, analizar el efecto de la composición y grado de esterificación, así como estudiar las mejores condiciones para obtener la máxima concentración de furfural.
4. Estudiar la formación de huminas en todos los sistemas reactivos.
5. Explorar la valoración de cáscara de naranja como materia prima en un proceso de biorefinado.
6. Evaluar la cinética de reacción para los sistemas de producción de furfural propuestos.

4. Metodología

4.1. Reactivos y materiales

En las siguientes secciones se describe la manera y estado en que los reactivos y materias primas fueron recibidos para la realización de este trabajo experimental.

4.1.1 Cáscara residual de naranja

En las regiones Zona Media-Huasteca potosina y regiones aledañas productoras de naranja existe una considerable producción de este fruto, que produce residuos agroindustriales lignocelulósicos ricos en pectina, que después de ser procesados (extraer el jugo), se encuentran disponibles para ser transformados en productos plataforma de valor agregado o biocombustibles a través del adecuado procesamiento. La naranja que se produce en esta región es en su mayoría Citrus Sinesis, por lo que este trabajo está dirigido al estudio de la caracterización y transformación de esta especie vegetal.

4.1.2 Reactivos grado analítico

Tabla 3. Reactivos usados en este trabajo de investigación.

Abreviatura	Reactivo	Marca
D-GalA	Ácido D-(+)-galacturónico monohidratado	Sigma Aldrich, 97 %
D-pGalA	Ácido poli-D-(+)-galacturónico	
Fur	furfural	
P-95	Éster metílico del ácido poli-D-(+)-galacturónico	Carbsynth, 97%
P-45	Pectina de bajo metoxilo	

P-60	Pectina de alto metoxilo	
D-Xil	D-(+)-xilosa	Golden Bell, 97%
L-Ara	L-(+)-arabinosa	Jalmek, 97%
	Acetato de etilo	ACS, 99.9%
	Carbonato de sodio anhidro	
SA	Ácido sulfúrico	Fluka, 96,4%
Et-OH	Etanol	AZ, 96°
NV	Naranja Valencia	

Los reactivos fueron adquiridos y utilizados sin más purificación.

4.2. Procedimientos experimentales

La realización de este proyecto de transformación de biomasa y reactivos representativos de ella requirió caracterización de reactivo y materias primas, así como pretratamientos que acondicionaban las materias primas para el óptimo resultado de los experimentos. En esta sección se hace una descripción detallada de los procedimientos experimentales usados en este trabajo.

4.2.1 Secado y pulverizado de cáscara de naranja

La naranja fresca, es decir, (*Citrus Sinensis*) Valencia, cultivada en Rioverde, S.L.P, se utilizó como materia prima. La fruta fue lavada y su jugo fue extraído. La cáscara se cortó en trozos pequeños con un promedio de longitud de 2 cm, para favorecer un secado homogéneo. Se secó en estufa a 60°C durante 48 h. Los residuos de cáscara de naranja se movieron continuamente para obtener un secado homogéneo. Una vez seca, la cáscara se pulverizó en una licuadora y se tamizó hasta obtener partículas de tamaño entre 0.297 μm y 0.500 μm . El polvo de desechos de cáscara de naranja se etiquetó y almacenó para su uso posterior.

4.2.2 Extracción de pectina

Para la extracción de pectina se utilizaron dos métodos. El objetivo de utilizar dos métodos fue comparar la calidad y cantidad de pectina extraída en cada uno y la evaluación de los residuos de cáscara de naranja sin pectina en la producción furfural. En la primera extracción de pectina la hidrólisis de extracción (condiciones suaves) se realizó con ácido clorhídrico en agua hasta obtener un pH de 2.9, el tiempo de hidrólisis fue de 90 min a 85°C (Marín Proa, 2010). El segundo método se llevó a cabo con H₂SO₄ utilizando 1% p/v en agua desionizada con una temperatura de 95°C durante 60 min (Vaez et al., 2021). En ambas extracciones, la reacción se detuvo retirando el vaso de precipitado del calentamiento y colocando en un baño de agua helada a 4°C. El siguiente paso en el proceso de extracción fue una separación de sólidos y líquidos. En esta separación los líquidos sobrenadantes que contienen la pectina, y el sólido remanente que queda es la biomasa sin pectina. Para la extracción de pectina contenida en los sobrenadantes, el pH se ajustó a 3.5, que se ha reportado como la mejor condición para la separación de pectina. El ajuste de pH se realizó con una solución 1 M de NaOH. La pectina se separó del licor empleando una relación 1:1 v:v de sobrenadantes y alcohol 96°. Las soluciones gelificadas de pectina se almacenaron por 24 h a 4°C y se separaron por centrifugación durante 20 min a 5600 rpm en una centrífuga. La pectina se secó en estufa durante 48 h a 60°C, posteriormente se pulverizó en licuadora, se tamizó para obtener tamaños de partícula entre malla 35 y 50, y se almacenó para su posterior caracterización.

4.2.3 Acondicionamiento de biomasa sin pectina

Adicionalmente a los resultados de la extracción de pectina, se obtuvieron los sólidos remanentes. La biomasa sin pectina en condiciones de extracción de acidez ligera (BWPLE) se secó en estufa durante 48 h a 60°C, y la biomasa sin pectina en condiciones de extracción fuertes, la biomasa (BWPSE) se lavó con agua desionizada hasta obtener un pH de 2 en el agua de lavado. El siguiente paso para ambas

biomasas fue un secado a 60°C durante 48 h en estufa para finalmente ser pulverizada y tamizada entre mallas 35 y 50. Los polvos finos de biomasas sin pectina fueron etiquetados y almacenados para su posterior uso.

4.2.4 Grado de esterificación y composición de los biopolímeros

El grado de esterificación (DE) de las pectinas se determinó mediante el método titrimétrico reportado por Bocek (Bocek et al., 2001). La determinación se llevó a cabo mediante dos valoraciones, la primera de los grupos carboxílicos libres, seguida de una saponificación de los grupos carboxílicos esterificados y posteriormente una valoración más de estos grupos carboxílicos ya libres de metilo.

El DE fue calculado por la siguiente ecuación:

$$DE = \frac{n_{COOCH_3}}{n_T} \quad (2)$$

$$n_T = n_{COOCH_3} + n_{COOH} \quad (3)$$

$$n_{COOH} = N_{1NaOH} * V_{1NaOH} \quad (4)$$

$$n_{COOCH_3} = N_{1NaOH} * V_{2NaOH} \quad (5)$$

Donde:

DE: Grado de esterificación (Esterification deegree)

n_{COOCH_3} : Número total de moles del ácido galacturónico esterificado

n_{COOH} : Número total de moles de ácido galacturónico

n_T : Suma total de moles de ácido D-galacturónico con y sin esterificar

N_{1NaOH} : Normalidad de solución de hidróxido de sodio

V_{1NaOH} : Volumen de solución de hidróxido de sodio antes de saponificación

V_{2NaOH} : Volumen de solución de hidróxido de sodio después de saponificación

En el caso de la cuantificación de azúcares neutros presentes en la estructura de la pectina, se cuantificó por diferencia de pesos, es decir, la cantidad de moles de ácido galacturónico analizado por el grado de esterificación se convirtió a masa, y por diferencia de pesos de la cantidad de masa de pectina inicial se cuantificó el %p/p de ácido galacturónico y/o azúcares neutros presentes en las pectinas analizadas.

$$m_{\text{azúcares}} = m_{\text{pectina}} - m_{\text{ácidos urónicos}} \quad (6)$$

$$m_{\text{ácidos urónicos}} = n_{D-GAIA} \times P.M._{D-GAIA} + n_{D-GAIAE} \times P.M._{D-GAIAE} \quad (7)$$

Donde $m = \text{masa}$, $n = \text{moles}$ y $P.M = \text{peso molecular}$

4.2.5 Sistema de reacción

El tratamiento químico se llevó a cabo en un reactor en lote con capacidad de 10 mL y se utilizó como solvente de reacción una solución de ácido sulfúrico con una concentración de 0.01 M a 160 °C. La concentración empleada para cada pectina fue de 2% en peso en solución ácida de H₂SO₄ 0.01 M estas cantidades ocuparon un volumen de 4 ml de mezcla reactiva, valor que se mantuvo constante para preservar la presión autógena del reactor una vez alcanzada la temperatura de reacción. Los reactivos empleados en este trabajo fueron ácido D-galacturónico, ácido-D-poligalacturónico, ácido-D-poligalacturónico metilesterificado, pectina de bajo metoxilo y pectina de alto metoxilo, cada uno se empleó como reactivo y se siguieron sus productos de reacción. Los valores de pH para cada muestra fueron tomados antes de comenzar la reacción y al finalizar. Las lecturas de concentración se tomaron a diferentes tiempos de reacción, para esto cada reactor permaneció en un baño de glicerina previamente calentado a 160°C por el tiempo asignado (5,10,15, 20, etc), debe mencionarse que el volumen de la glicerina es un valor que se mantuvo

constante, para conservar las condiciones del sistema. La agitación se llevó a cabo con agitadores tipo triangular adecuado para el reactor empleado y la agitación se mantuvo en 700 rpm. Para detener la reacción se sumergió el reactor en un baño de agua fría a 4°C por 20 min, se tomaron muestras de 1 mL y se colocaron en una vial (Eppendorf) para a la brevedad ser analizadas por cromatografía de líquidos. Cada muestra fue identificada y guardada para su análisis fue cubierta con aluminio para evitar la degradación del furfural presente.

4.2.6 Análisis de productos de reacción

En análisis de productos de reacción fue llevado a cabo por medio de técnicas como cromatografía líquida de alta presión, cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas y cromatografía de gases con previa extracción solvente de productos. Los métodos se describen en las siguientes secciones:

Cuantificación de furfural y azúcares con HPLC

La cuantificación de los productos de reacción se llevó a cabo con la técnica de Cromatografía de líquidos (HPLC) por medio de exclusión molecular usando el equipo de Agilent technologies 1260 Infinity, equipado con detectores UV-DAD (Agilent Technologies) y UV-DAD-RID con el fin de monitorear y cuantificar los productos de la reacción. La fase móvil utilizada fue una solución de acetonitrilo con un flujo de 60 $\mu\text{L}/\text{min}$. La longitud de onda del detector se fijó en 278 nm. La columna cromatográfica empleada fue una C_{18} marca Agilent con un tamaño de partícula de 5 μm y una longitud de 150 mm, la cual se mantuvo a una temperatura 35 °C. Se realizaron curvas de calibración para furfural, 4-hidroxi-5-metil-3-furanona y 2-3-dihidroxibenzaldehído en la columna C_{18} con el método correspondiente y para la detección de ácido galacturónico, xilosa, arabinosa, ácido fórmico y ácido acético se empleó una columna HC-75 Ca^{++} marca Hamilton. Para asegurar la integridad del equipo y evitar partículas

indeseadas en el análisis se centrifugaron las muestras por 1 min a 10000 rpm y se realizaron las diluciones correspondientes para cada caso. En el caso de la columna C₁₈ las diluciones para detectar estos compuestos fue 1:50 y para el caso de la cuantificación de azúcares fue de 1:3. Diluciones que posteriormente fueron consideraras para los cálculos de concentraciones.

Análisis de productos por cromatografía de gases acoplada a espectroscopia de masas

El análisis GC-MS se realizó utilizando una muestra de D-GalA a 160°C por 90 min con una solución de ácido sulfúrico 0.01 M. Una vez que la muestra reaccionó, se enfrió inmediatamente en un baño de hielo a 4°C, se neutralizó con carbonato de sodio y se liofilizó para eliminar el contenido de agua. Una porción de la muestra liofilizada (1 µg) se disolvió en 200 µL de dimetilformamida y se derivatizó con 200 µL de una mezcla de 10% v/v de dicloruro de trimetilsilano / acetamida, durante 10 min a 80°C (a 250 psi), en un equipo de microondas CEM Discover. Después de la silanización, se inyectó 1 µL de la muestra en los equipos GC-MS Agilent Technologies 7890A y 5975C (muestreador automático modelo 7683B), utilizando una columna capilar Agilent HP-5 MS (30 m x 250 µm x 0,25 µm). Las muestras se aplicaron sin dividir, utilizando el puerto de inyección a una temperatura de interfaz de 300 °C. La rampa de temperatura comenzó a 40 °C durante 2 min, luego, la temperatura del horno se elevó a una velocidad de 3 °C/min hasta 300 °C y se mantuvo durante 5 min. El flujo del gas portador (He) fue de 0,8 ml/min. La identificación de compuestos se llevó a cabo con las bases de datos de NIST 11.

Extracción líquido líquido y cuantificación de furfural

La mezcla reactiva fue neutralizada con carbonato de sodio y la extracción del furfural fue realizada con 2 volúmenes de acetato de etilo (2 mL muestra: 2 mL acetato de etilo). El agua remanente fue eliminada con sulfato de sodio anhidro, añadiendo poco a poco hasta dejar de ver las "burbujas" de agua. Con una micropipeta fue

tomado 1 mL de la mezcla de acetato de etilo y colocado en un vial, y ésta última muestra es la que se inyectó al cromatógrafo de gases. La cuantificación de furfural presente en estas muestras fue realizada en un equipo de cromatografía de gases con detector de ionización de flama. Las condiciones de detección fueron las siguientes. Temperatura de puerto de inyección 250°C, rampa de temperatura de 50°C hasta 230°C con una rampa de 20°C/min usando una columna ZB-Wax (30 m x 0.32 mm 0.50 µm) y como gas acarreador N₂ a 45 ml/min. Se empleó una curva de calibración considerando la previa extracción con acetato de etilo en el rango de concentraciones esperado. El volumen de muestra inyectado en cada caso fue 1 µL.

4.2.7 Cuantificación de huminas

La cuantificación de huminas se llevó a cabo para todas las muestras. En este caso, las muestras fueron separadas de la muestra reactiva por filtración, es decir para cada tiempo de reacción se filtró todo líquido reactivo. El papel filtro para cada caso se pesó antes de la filtración, se colocó a secar a temperatura de 60°C hasta eliminar la humedad y se volvió a pesar después de la filtración y secado. Por diferencia de peso se determinó la cantidad de huminas.

4.2.8 Producción de furfural a partir de polvo de cáscara de naranja con y sin pectina

La evaluación de la producción de furfural a partir del polvo de residuo de naranja y las biomásas sin pectina fue llevado a cabo en reactores de lote de 10 mL con tapa, a una temperatura de 160°C, a diferentes lapsos de tiempo, desde 20 minutos hasta un tiempo de 8 h. El polvo residual de naranja (10 % p/p) fue colocado en un reactor y se añadió la solución de ácido sulfúrico 0.05 M, el peso total de la mezcla reactiva fue de 4.17 g para cada reactor tomando como referencia los experimentos llevados a cabo previamente con el ácido galacturónico (D-GalA) y las pectinas. Es de mencionarse que en los experimentos realizados con D-GalA y pectinas el porcentaje de reactivo empleado fue de 2% y en el caso de la cáscara de naranja fue de 10%. Esta consideración se tomó suponiendo que al menos el 20% del polvo de cáscara de naranja sea pectina, y lograr tener al menos 2% de pectina en la cáscara de naranja contenida en el reactor y lograr una comparación con los casos donde se evaluó la producción de furfural directamente de la pectina. Los reactores se mantuvieron en agitación 700 rpm durante todo el tiempo de reacción. La reacción fue detenida sumergiendo los reactores en un baño con hielo a 4°C. El furfural fue cuantificado como se describe en la sección 4.2.6.

4.3. Procedimientos teóricos

Los procedimientos teóricos empleados en este trabajo implicaron el planteamiento de proceso de biorrefinería y la evaluación de emisiones de dióxido de carbono. Estos procedimientos se detallan en las siguientes secciones.

4.3.1 Planteamiento de proceso de refinado

El proceso de refinado se propuso a partir de la combinación de los procesos existentes de producción de furfural (De Jong & Marcotullio, 2010) y extracción de pectinas (Ortiz-Sanchez et al., 2020), para obtener un proceso de refinado flexible. Se considero primero el modelo de caja negra con la cáscara de naranja como entrada de materia prima y el aceite esencial, la pectina, el furfural y los azúcares como salidas. En seguida se consideraron las secciones de reacción para cada caso, secciones de prea condicionamiento de materias primas y las secciones de separación después de la sección de reacción.

4.3.2 Evaluación de emisiones de dióxido de carbono

La evaluación de emisiones de CO₂ se llevaron a cabo considerando las reacciones de descarboxilación de la molécula de D-GalA, es decir la ecuación 1 descrita en el capítulo de Antecedentes. Tomando en cuenta el furfural producido en cada uno de los procesos de transformación de cáscara de naranja propuestos. Es decir, biomasa completa de cáscara de naranja y biomasa sin pectina en los dos procesos de extracción, con ácido sulfúrico (BWPSE) y ácido clorhídrico (BWPLE).

La estimación del CO₂ se realizó de manera estequiométrica con la siguiente ecuación:

$$\% p CO_2 = \frac{P.M.CO_2}{P.M. furfural} \times 100 \quad (8)$$

Es decir, por cada molécula de D-GalA descarboxilada se produce una molécula de furfural. De esta manera se calcula también el % p de furfural producido por una molécula de D-GalA con la siguiente ecuación:

$$\% p \text{ furfural} = \frac{P.M.furfural}{P.M.D-GalA} \times 100 \quad (9)$$

Con estos porcentajes y los porcentajes de furfural obtenidos en cada proceso y la siguiente ecuación se calcula el % CO₂ por tonelada de biomasa seca en cada proceso planteado.

$$\frac{kg \text{ CO}_2}{ton} = \frac{kg \text{ furfural}/ton}{\% p \text{ furfural}} \times \% p \text{ CO}_2 \quad (10)$$

5. Resultados y discusión

5.1. Características de biomasa y biopolímeros

La biomasa lignocelulósica es una sustancia compleja y altamente heterogénea que difiere significativamente en estructura y composición según la fuente y factores de cultivo. La caracterización de la biomasa es importante para determinar las mejores condiciones para su transformación en productos químicos o energéticos. Además esta caracterización, proporciona información crítica sobre la biomasa durante pretratamiento y conversión, y ofrece información valiosa sobre las posibilidades de su uso que se le pueden dar. El proceso de pretratamiento y caracterización ofrecen el fundamento para obtener una transformación óptima y maximizar el rendimiento de los productos deseados. En los siguientes párrafos se muestran los resultados obtenidos de la caracterización de la biomasa residual de cáscara de naranja.

5.1.1 Composición de la naranja

La cáscara de naranja presenta una amplia variedad de composiciones como lo hacen todas las biomásas. Estas variaciones en su composición se observan dependiendo de la variedad, suelo, tipo de fertilización, tipo de riego, edad del árbol que la produce, posición en el árbol del que se corta, temporada de cosecha, entre otros (Vassilev et al., 2010).

El contenido del jugo obtenido de una naranja es un valor importante en cuestiones económicas y de calidad para fines comerciales. El contenido del jugo de la naranja depende de la variedad de esta y las condiciones de cultivo. La

Tabla 4 muestra la composición de la naranja estudiada en este trabajo, se observó un contenido del 37% p/p de jugo de naranja, 63% p/p corresponde al residuo, del cual resultó el 75% p/p es agua. Comparando con lo registrado en la literatura, se han reportado valores en porcentaje en peso de jugo de 51 a 55% para naranja Valencia, 42 a 52 % en naranjas Navel, y de 44 a un 46 % para naranja Shamouti (Berk, 2016). Colocando la naranja Valencia de la región media del estado

de SLP con un porcentaje bajo sí se contrasta con lo reportado en estos estudios. Estos valores de contenido de jugo se pueden deber a la madurez, irrigación, temporada de cultivo o cosecha. Por otro lado, para los fines de este estudio, donde lo importante es caracterizar los residuos después de la extracción del jugo, este resultado se encuentra en valores bajos, sin embargo, no es significativo. Aunado a esto debe mencionarse que con este contenido de jugo la naranja es comercializada, por lo que aún con este bajo contenido de jugo es un producto valioso. Debe mencionarse que, para los fines de este estudio, se requiere la biomasa en bases secas, por lo que se trabajara con el 25% p/p obtenido del residuo deshidratado de naranja.

Tabla 4. Composición de naranja.

Análisis	Composición de naranja (% peso)	Análisis	Composición cáscara de naranja (% peso)
Jugo de naranja	37	n.a.	n.a.
Cáscara de naranja	63	Humedad	75
		Masa seca	25

5.1.2 Composición de la biomasa residual de naranja seca

La composición de la biomasa residual de naranja seca ha sido estudiada por diversos autores y se ha reportado como un residuo rico en pectina, azúcares y bajo contenido de lignina. En el grupo de investigación (comunicación personal) se realizó caracterización de residuos de naranja, que se muestran en la **Tabla 5**, resultados similares han sido reportados en otros estudios (Vaez et al., 2021) y (Ayala et al., 2021).

Tabla 5. Composición de biomasa residual de naranja seca.

Componente	Composición (%)
Glucano	36.3
Xilano	2.0
Arabinano	6.1
Manano	2.1
Galactano	6.2
Pectina	26.0
DE	54.0

5.1.3 Pectina extraída de la cáscara de naranja

En este trabajo se emplearon pectinas comerciales y se realizaron dos métodos de extracción de pectina. En el caso de los métodos de extracción, en ambos casos se empleó un método de calentamiento convencional (convección), pensando que este procedimiento se pueda escalar a nivel industrial. La diferencia de los óptimos de extracción usados en este trabajo se basó en el tipo y concentración de ácido, así como una ligera variación en la temperatura que se llevó a cabo durante la extracción de la pectina. Estas variaciones en los métodos de extracción dieron pie a tres diferentes procesos para tratar los residuos de cáscara de naranja, el primero de ellos; Proceso 1, donde la cáscara de naranja se procesó sin extracción de pectina; Proceso 2, donde se realizó la extracción ligera y el Proceso 3, en este último proceso se realizó la extracción de pectina en condiciones ácidas más agresivas. Además, que estos procesos serán empleados para el planteamiento del proceso de biorrefinería en las secciones próximas. La **Tabla 6** muestra los rendimientos obtenidos que concuerdan con los resultados reportados por los autores de donde se tomaron las condiciones (Marín Proa, 2010; Vaez et al., 2021). Las pectinas extraídas en los dos

procesos empleados poseen un alto grado de esterificación (DE: 55 y 60 correspondientemente) y un alto contenido de ácido galacturónico y su correspondiente éster metílico. Respecto a la biomasa remanente después de la hidrólisis de extracción de pectina, en el caso del proceso 2 y 3, en el proceso 2 se obtuvo un 55 % p/p de biomasa sin pectina, 9% p/p de pectina con un 65% de homogalacturonano, y 36% p/p de azúcares solubilizados durante la primera hidrólisis (**Tabla 6**). En el caso del proceso 3, se obtuvo un 25 % p/p de pectina con un 70% p/p de homogalacturonano, 25% de biomasa sin pectina y 50% p/p de azúcares solubilizados en la hidrólisis de extracción de pectina (**Tabla 6**). La principal diferencia entre el porcentaje en peso obtenido en cada caso fue la concentración ácida, es decir, en el caso donde se empleó más cantidad de ácido, se logró una mayor despolimerización de azúcares, por lo tanto, la cantidad de pectina obtenida fue mayor. Se ha reportado también que el tipo de ácido tiene un efecto en los resultados de la extracción, sin embargo, por la diferencia de concentración de ácido empleado durante las extracciones, en el caso del H_2SO_4 que es un ácido más oxidante no se observaron diferencias. El grado de esterificación de las pectinas no se vio afectado por la diferencia de concentración ácida al momento de realizar la hidrólisis, ya que en ambos casos las pectinas obtenidas poseen un alto grado de esterificación, lo que concuerda con reportes donde a menor pH de extracción, mayor será el grado de esterificación obtenido.

En el caso de las pectinas comerciales de alto (P-90 y P-60) y bajo (P-45) grado de esterificación fueron caracterizadas también para obtener su grado de esterificación y cumplen con lo indicado por el proveedor. Se determinan también la composición de azúcares neutros como se observa en la **Tabla 8**. Los reactivos caracterizados y pretratados en esta sección son adecuados para efectuar las evaluaciones requeridas para el empleo de pectina como compuesto modelo en la transformación de biomasa, así también los polvos de biomasa seca de cáscara de naranja con y sin pectina son adecuados para evaluar los objetivos de transformar estos sacáridos a productos de alto valor vía hidrólisis ácida.

Tabla 6. Productos obtenidos de el residuo de cáscara de naranja según la extracción a) Extracción ácida con HCl y b) Extracción ácida con H₂SO₄.

	a) Composición (% peso)	b) Composición (% peso)
Pectina	9	25
Biomasa sin pectina	55	25
Azúcares disueltos	36	50

Tabla 7. Características de las pectinas extraídas. a) Extracción ácida con HCl y b) Extracción ácida con H₂SO₄.

	a) Composición (% peso)	b) Composición (% peso)
Homogalacturonano	50	65
Azúcares neutros	50	45
Grado de esterificación	55	60

Tabla 8. Grado de esterificación y composición de pectinas comerciales.

Reactivo	DE (%)	Ácido galacturónico (mmol/g Pectina)	Ácido galacturónico esterificado (mmol/g Pectina)	Azúcares neutros (mmol/g Pectina)
D-GalA	0	5.15	0	0
D-pGalA	0	5.15	0	0

P-45	45	0.38	0.41	5.59
P-60	60	0.7	1.06	4.29
P-95	95	0.13	2.58	2.92

5.2. Transformación de ácido galacturónico en condiciones ácidas ligeras

El ácido galacturónico es el mayor componente de la pectina, y se ha demostrado que el furfural puede ser producido a partir de él. Sin embargo, antes de este estudio no se había enfatizado en analizar su producción a partir de este polisacárido con fines energéticos o síntesis de bio-compuestos. Caso diferente de los polímeros homólogos hemicelulosa y celulosa, cuyos monosacáridos correspondientes, pentosas y hexosas, han sido ampliamente estudiados en la síntesis de este compuesto plataforma. Con base en conocimientos previos, el primer paso para evaluar la pectina y las biomásas ricas en pectina como posibles materias primas en el proceso de una biorrefinería, es la caracterización de estas materias primas. Es decir, conocer la cantidad de ácido galacturónico disponible en esta biomasa lignocelulósica rica en pectina. En segundo lugar, es la evaluación del monosacárido como unidad independiente en la transformación de furfural para conocer los rendimientos de D-GalA a furfural. El siguiente paso es evaluar la despolimerización del homogalacturonano para analizar los posibles efectos de la despolimerización, enseguida integrarlo en una evaluación dentro del heteropolisacárido por la diversidad de ramificaciones que la pectina puede tener. Finalmente, dentro de la biomasa completa estudiar los efectos de transferencia de masa y de despolimerización respecto a los demás componentes que conforman la estructura de la naranja.

En esta sección se estudió la transformación del ácido D-Galacturónico como monómero unitario, ya que es el principal componente de las pectinas. Se estudió en condiciones ligeramente ácidas como se especifica en sección de Metodología.

5.2.1 Descarboxilación y deshidratación de ácido galacturónico

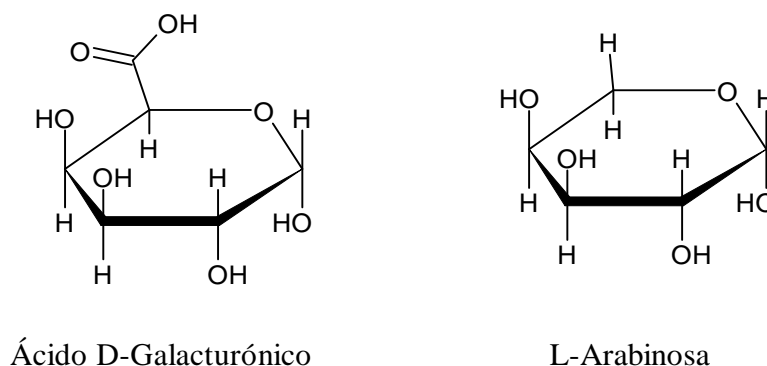


Figura 16. Estructura del ácido D-galacturónico y L-arabinosa.

Los mecanismos de síntesis de furfural han sido muy estudiados a partir de azúcares reductores y pentosas, pero de ácido galacturónico esta información es limitada a pesar de que la estructura de dicho ácido está conformada por una pentosa (L-arabinosa) con un grupo carboxílico en el carbono 5, como se muestra en la **Figura 16**. La ruta más común para la síntesis de furfural es a partir de pentosas, principalmente de D-xilosa y L-arabinosa en medio ligeramente ácido y ha sido estudiada por numerosos autores (Gallo et al., 2013; Garrett & Dvorchik, 1969). El mecanismo de síntesis de furfural a partir de pentosas más reportado es el propuesto por Zeitsch, (2000). Este mecanismo consiste en la liberación de tres moléculas de agua por molécula de pentosa. La pentosa inicial se muestra en su forma de anillo pentavalente que representa un hemiacetal intramolecular. Los pasos de transformación consisten en dos eliminaciones de 1,2 y una eliminación de 1,4 del agua. Las eliminaciones 1,2 deben implicar la participación de dos átomos de carbono vecinos y la formación de un doble enlace entre ellos, mientras que la eliminación de 1,4 implica dos átomos de carbono separados por otros dos átomos de carbono y la formación de un anillo. En detalle, cuando un ion de hidrógeno ataca un par de electrones solitarios de un oxígeno hidroxilo unido a un átomo de carbono, el resultado es un estado de transición con un átomo de oxígeno trivalente cargado positivamente. Como el oxígeno es más electronegativo que el carbono, la carga positiva cambia inmediatamente al átomo de carbono vecino antes de que una ruptura de la unión C-

O conduzca a un fragmento cargado positivamente y a la liberación de una molécula de agua neutra. En el fragmento, el átomo de carbono cargado positivamente es trivalente. Debido a esta situación, los dos electrones de un enlace C-X vecino son atraídos en el espacio entre los dos átomos de carbono para formar un doble enlace. Esto causa una ruptura del enlace C-X del que se tomaron los electrones, liberando así un átomo de hidrógeno para la migración dentro de la molécula. Este ion de hidrógeno buscará otro par de electrones solitarios de un oxígeno hidroxilo para desencadenar otra liberación de agua. En la eliminación de 1,4, la trivalencia de un átomo de carbono no conduce a una formación de doble unión, sino a una formación de anillos facilitados estéricamente por el hecho de que los átomos de carbono que participan en dobles enlaces forman estructuras planas caracterizadas por ángulos de unión de 120°. Después de la eliminación de 1,4 la liberación de un ion de hidrógeno completa el proceso.

La evaluación de formación de furfural a partir de ácido galacturónico se llevó a cabo en condiciones ligeramente ácidas, empleando dos soluciones de ácido sulfúrico (SA) cuyas concentraciones fueron 10 y 50 mM correspondientemente y a una temperatura 160°C. Estas condiciones fueron elegidas, ya que según estudios reportados para otros azúcares similares como la D-xilosa y L-arabinosa, se ha reportado que en estas condiciones se obtienen resultados óptimos en la deshidratación a furfural (He et al., 2021). Furfural fue detectado en las condiciones de reacción planteadas. La **Figura 17** muestra el desarrollo de las concentraciones de D-xilosa, L-arabinosa y furfural, los principales productos de reacción seguidos en la cuantificación. La ecuación estequiométrica que satisface la transformación del ácido galacturónico ha sido reportada por algunos autores, sin embargo, estos estudios no han reportado los productos de reacción secundarios que se producen en reacciones que ocurren en serie o paralelo. En la Ecuación 1 (capítulo 2), considera que el primer paso de reacción para formación de furfural es la descarboxilación del anillo, quedando como producto un intermediario similar a la L-arabinosa, donde ocurren 3 deshidrataciones del anillo de la pentosa y un rearrreglo de los enlaces para dar origen

al furfural. Esta es la ecuación más reportada respecto a la formación del furfural a partir del ácido D-galacturónico.

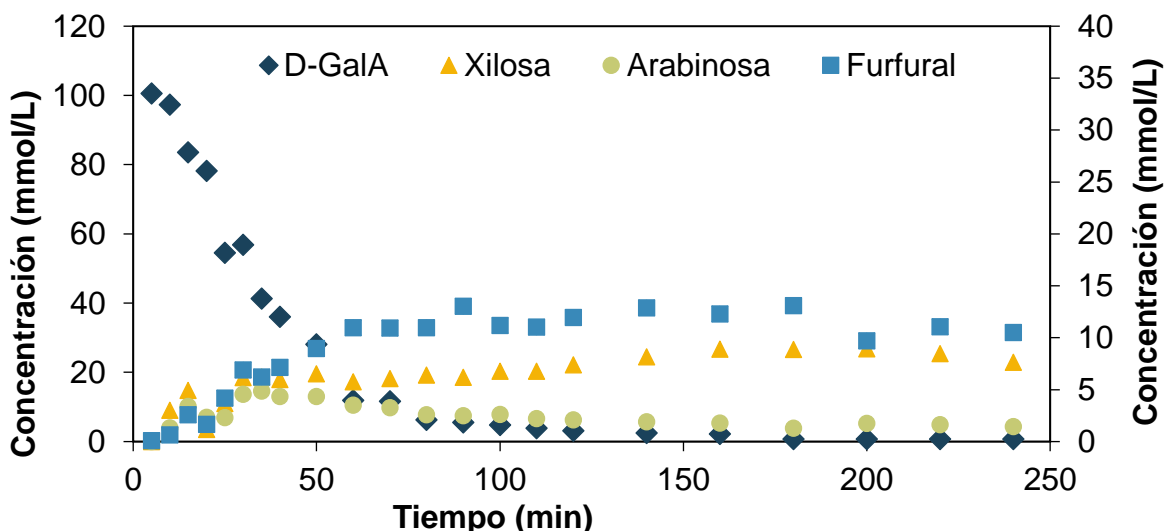


Figura 17. Productos de reacción a partir de hidrólisis de ácido galacturónico. Condiciones de reacción: T 433 K, Catalizador SA 0.01 M.

Por otro lado, en la búsqueda de la elucidación del camino de reacción de ácido galacturónico hacia furfural, Conrad y colaboradores (1974) realizaron trabajo experimental donde D-GalA fue descompuesto empleando HCl como catalizador, su propuesta fue L-arabinosa como intermediario, siguiendo la cinética de descarboxilación total del ácido galacturónico con la formación CO_2 y cuantificando de manera estequiométrica este gas respecto al ácido galacturónico alimentado, se logró detectar furfural, pero no arabinosa. En contraste con los resultados obtenidos en este estudio a temperatura mayor (160°C contra 130°), las condiciones ácidas menos agresivas (0.01 y 0.05 M SA contra 12% p/p HCl) el furfural fue obtenido en menor concentración por el cambio de condiciones de reacción y la L-arabinosa logró ser detectada como producto de transformación del ácido galacturónico. Estos resultados se pueden observar en la **Figura 17**. Otros autores han reportado la formación de furfural por medio de un intermediario desoxigenado similar a la L-arabinosa (4-deoxi-L-arabinosa 4,5-insaturada), éste como intermediario no pudo ser

detectado, adicionalmente que en esa referencia no se buscó la cuantificación de la L-arabinosa. En la búsqueda de la elucidación del camino de reacción, Bornik y col. (2015) proponen un camino de reacción y se considera la L-arabinosa como parte de una de las rutas de reacción propuesta. Aunado a esto, la baja selectividad hacia furfural cuando se parte de arabinosa reafirma la suposición de que esta es la ruta de reacción seguida cuando se parte de ácido galacturónico, ya que estudios realizados afirman que el posicionamiento estérico de los grupos hidroxilo es una de las principales causas de las distintas velocidades de degradación de la xilosa y la arabinosa (Garrett & Dvorchik, 1969). Estudios experimentales han reportado rendimientos hacia furfural de alrededor de 40% p/p en tiempos de reacción de 90 minutos al partir de L-arabinosa, y de alrededor del 60% p/p cuando se parte de xilosa, por lo que la ruta de reacción se asocia más a la estructura de L-arabinosa, que es menos reactiva. Otro de los hallazgos importantes detectados por Bornik durante la reacción con ácido galacturónico fue que el furfural se vio favorecido a valores de pH bajos, como se mencionó, se sugiere un intermediario de L-arabinosa, además de reportar ácido reductico y DHCP como productos de reacción. Adicionalmente y comparando con este estudio, en el trabajo de Bornik se trabajó a temperatura más baja (100°C vs. 160°C) y el efecto del aumento en este trabajo, la temperatura logró un mayor rendimiento a furfural. Sin embargo, el ácido reductico y DHCP no fueron detectados aquí. Con esta información disponible y la detección de L-arabinosa, se puede aseverar que el primer paso en la transformación del ácido D-galacturónico es la descarboxilación, pasando por un intermediario similar a la L-arabinosa, que puede seguir dos rutas, una donde sigue su transformación a furfural a través de las reacciones de deshidratación o la formación de un enlace con un hidrógeno disponible y la formación de L-arabinosa como fue detectado aquí. Y la segunda, donde hay formación de D-xilosa y posterior deshidratación a furfura, en vista que la D-xilosa fue detectada en esta investigación. Debe mencionarse que en los reportes de transformación de D-GalA a furfural no se menciona la formación de D-xilosa. En el caso de azúcares como los sacáridos que se están trabajando aquí debe tenerse presente que al estar en solución acuosa estos compuestos se encuentran en un

equilibrio con anillos abiertos y cerrados lo que puede facilitar la isomerización de la L-arabinosa a D-xilosa, es decir, la D-xilosa detectada puede proceder de la isomerización del intermediario de la L-arabinosa o de la L-arabinosa misma, que abre su anillo y se isomeriza a xilosa.

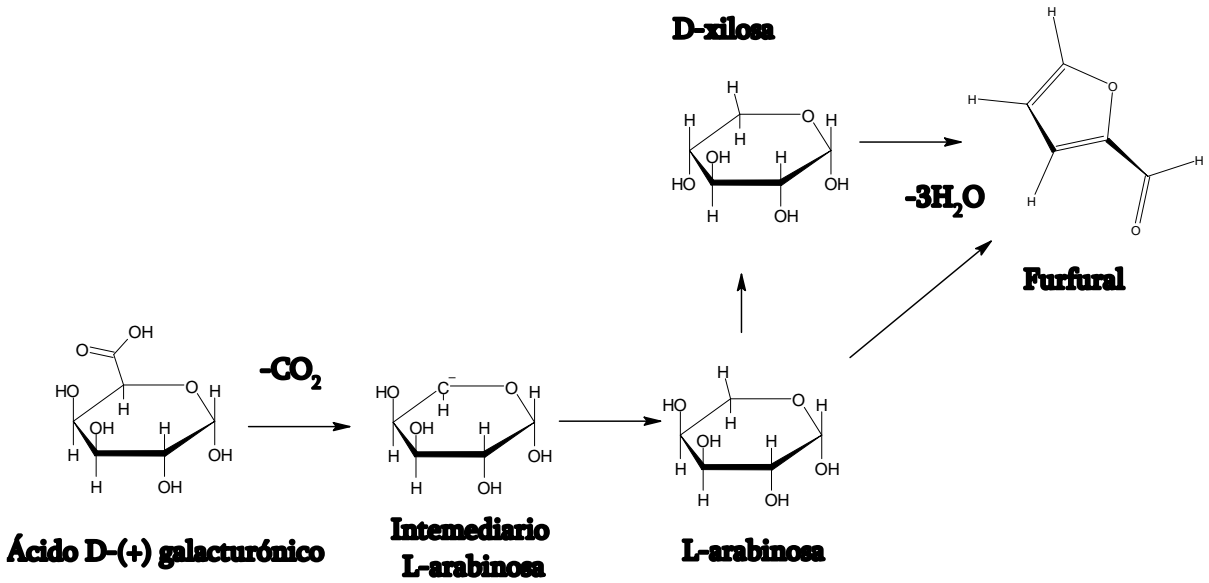


Figura 18. Esquema de reacción de furfural a partir de ácido galacturónico.

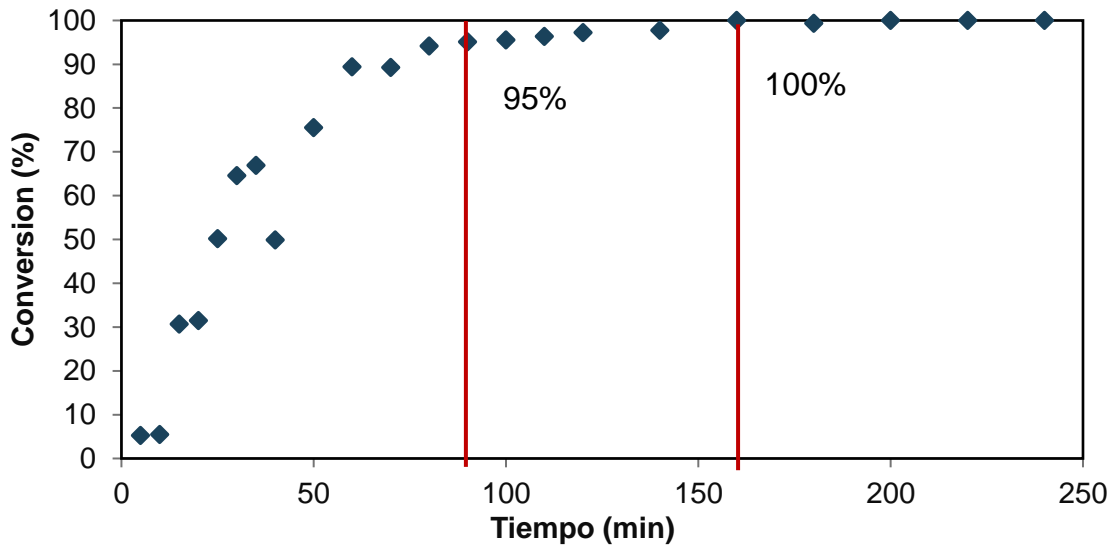


Figura 19. Conversión de ácido galacturónico. Condiciones de reacción: T 433 K, Catalizador SA 0.01 M.

La **Figura 18** muestra el camino de reacción propuesto, en este camino de reacción propuesto se puede observar que el primer paso es la descarboxilación del ácido galacturónico, dando origen a un intermediario que puede convertirse a L-arabinosa o a D-xilosa, para proseguir con las deshidrataciones correspondientes hasta llegar a furfural. Para determinar el mecanismo exacto de reacción se requerirían más estudios. Como se observa, el mecanismo de reacción de este sistema es complejo aún más considerando que aún hay algunos detalles no resueltos, como el balance de carbono que no se ha recuperado en su totalidad. En este sentido es necesario conocer que pasa con el reactivo transformado, pero no detectado en los productos de reacción cuantificados. La **Figura 19** muestra la conversión del ácido galacturónico y se puede observar que, en un tiempo de alrededor de 90 minutos, el ácido galacturónico muestra una conversión de alrededor del 95% y alrededor de 160 minutos de reacción se ha alcanzado la conversión del 100%. Sin embargo, al realizar un balance de masa siguiendo las concentraciones del ácido D-galacturónico, furfural, D-xilosa, L-arabinosa y ácido fórmico que también fue seguido como producto de reacción, la suma de productos a través del tiempo es variable como se observa en la **Figura 20** y la recuperación de masa apenas alcanza un 30% p/p a un tiempo de 100 minutos. Es evidente entonces que hay productos de reacción que no fueron detectados y que son importantes para lograr cerrar el balance de masa y obtener un mejor análisis de este sistema de reacción. Existen otros compuestos que no se han considerado hasta ahora en el balance de masa. Estos compuestos son las huminas. Las huminas son compuestos carbonosos que se producen de manera paralela en el sistema de reacción, son productos de reacción no deseados, pero importantes en el balance de masa. La cuantificación de huminas se llevó a cabo, y parte del balance de masa está contenido en ellas, este valor se considerará para mejorar el balance de carbono y su correspondiente discusión en una sección posterior.

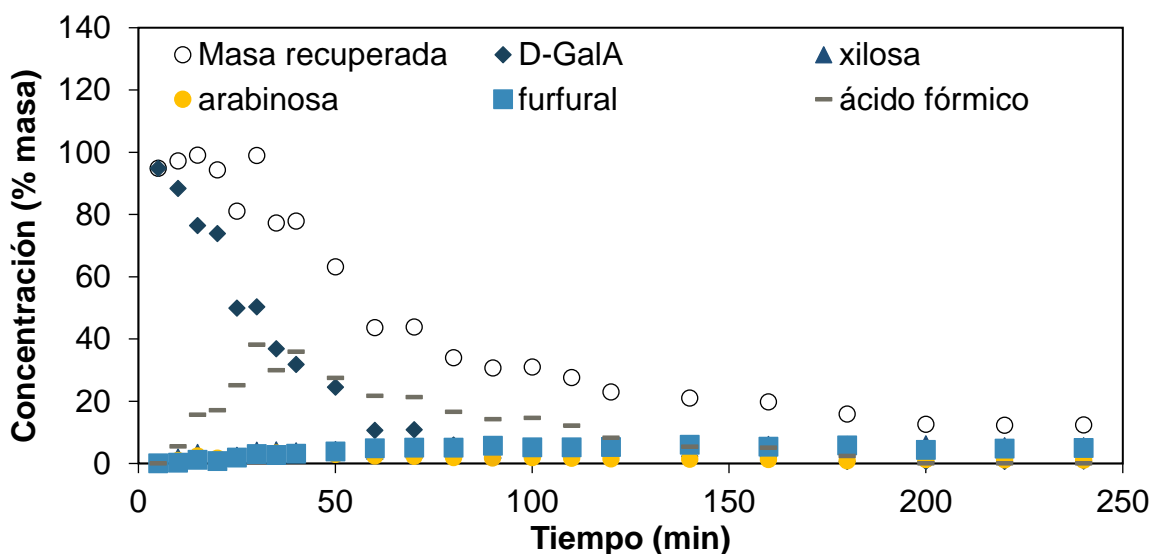


Figura 20. Productos de hidrólisis de ácido galacturónico. Condiciones de reacción: T 433 K, Catalizador SA 0.01 M.

5.2.2 Estudio MS-GC de productos secundarios de reacción

En la búsqueda de un panorama completo de las rutas de reacción, se llevó cabo el análisis de productos secundarios de reacción mediante la técnica espectroscopía de masas acoplada a cromatografía de gases. Se realizaron los pretratamientos necesarios a la muestra para cuidado de los equipos y adecuación de los productos de reacción a las condiciones requeridas para los equipos (se describe en capítulo **Metodología**). Los resultados de este análisis son los mostrados en la **Figura 21**, se puede observar el comportamiento de los productos de reacción característico de los azúcares, como apertura de anillos de 5 carbonos, que se arreglan en la forma de la furanosa (Pazur et al., 1987). Asimismo, estuvieron presentes L-arabinosa y D-xilosa, por proto-descarboxilación de D-GalA e isomerización entre ellas. Además, se produjo furfural como producto de deshidratación de las pentosas (Danon et al., 2014). También fue posible detectar ácido levulínico, en baja concentración como producto de la degradación del furfural por apertura de anillo y reacción de descarboxilación (Jiang et al., 2021). Además, se detectó ácido hidroxivalérico como producto de una reducción de furfural y oxidación

consecutiva (Asano et al., 2019). Otros estudios han reportado el ácido levulínico sigue una segunda vía de reacción en condiciones ácidas suaves, llevando a cabo una reacción de desmetilación y reducción para producir ácido succínico (Kawasumi et al., 2017). Los isómeros de D-GalA y los productos de semideshidratación detectados en el análisis se muestran en la **Figura 21**. Además, ácido reductico, DHCP y compuestos fenólicos aquí no se distinguieron, lo que es contrario a los informes anteriores (M. A. Bornik and Kroh, 2013). Recordemos que la síntesis de huminas se deriva de las reacciones de resinificación que ocurren en paralelo (Liu et al., 2022a; Velasco Calderón et al., 2022), que se discutirán más adelante.

En el apéndice II se muestra una tabla con las áreas relativas obtenidas en este análisis. El compuesto de mayor porcentaje de área fue el ácido galacturónico con un 46.7 %, seguido del ácido succínico con un 14.40 %, ácido α , β -D-glucofuranurónico con un 5.55%, D-Glucosa con un 4.58% y ácido galactarico con un 3.75 %, para tener una idea de la relación de las concentraciones de estos compuestos y los demás detectados; téngase en mente que este estudio se llevó a cabo a los 90 minutos de reacción, cuando en el análisis con el HPLC el valor del D-GalA fue de 5.56 mmol/L para tener una referencia numérica de lo que representan el resto de las áreas.

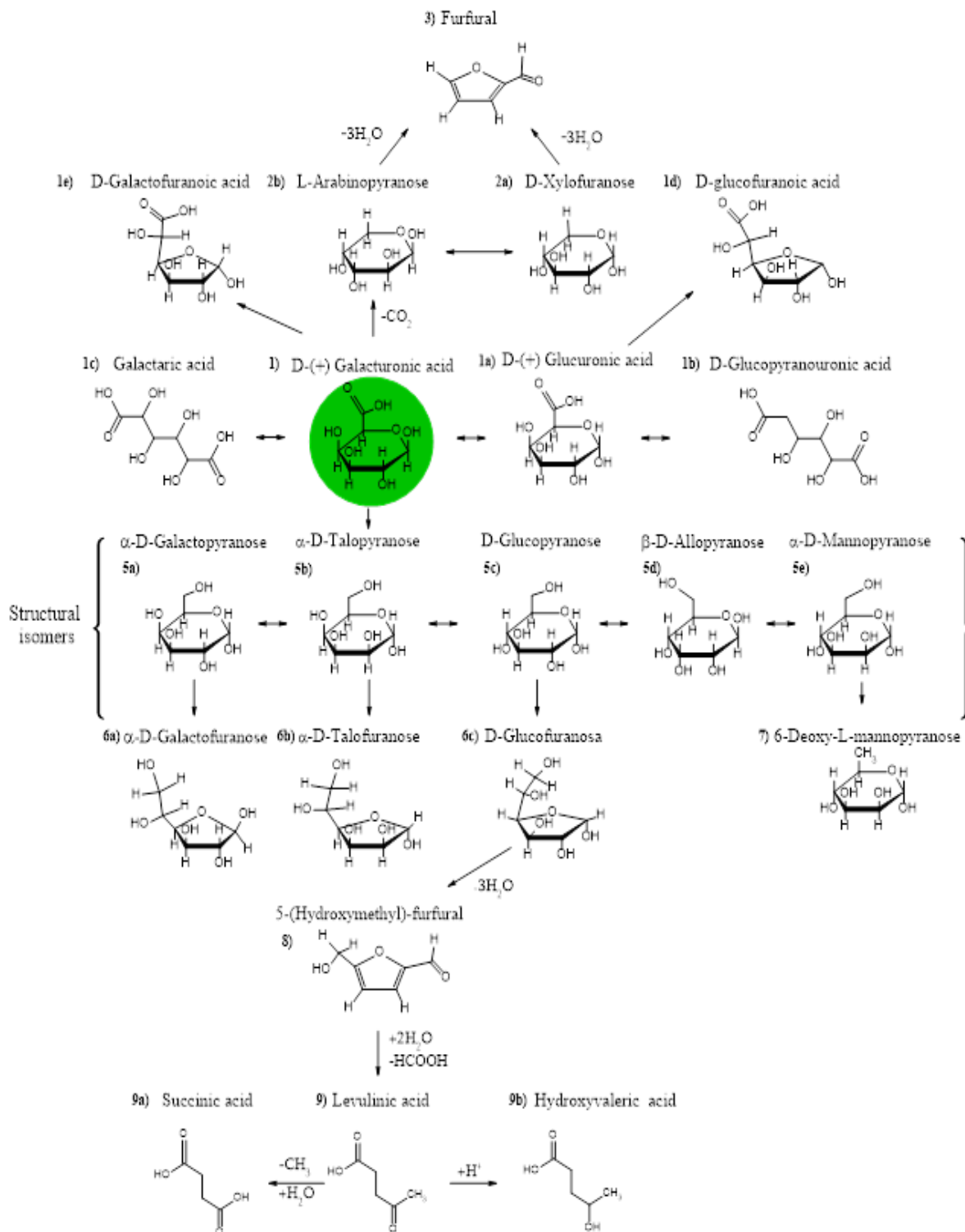


Figura 21. Productos de reacción detectados en el análisis GC-MS después de 90 min. Conversión de ácido galacturónico. Condiciones de reacción: T 433 K, Catalizador SA 0.01 M.

5.3. Despolimerización y deshidratación de pectinas

La transformación del homogalacturonano y pectinas es un fenómeno un poco más complejo que la transformación de un monómero, debido a que en las condiciones de reacción que se trabajan ocurre reacciones en serie y en paralelo, en serie primero la despolimerización por hidrólisis y enseguida la deshidratación, y en paralelo la descarboxilación y deshidrataciones de los monómeros ya despolimerizados. En esta sección se abordan los resultados obtenidos de estas reacciones.

5.3.1 Despolimerización de homogalacturonano

La despolimerización del ácido poligalacturónico se llevó a cabo en las condiciones de reacción planteadas. Para poder hacer la comparación manteniendo la misma concentración inicial y teniendo la diferencia de uno ser alimentado como monómero y el otro como polímero. Se determinó como ácido galacturónico equivalente. Es decir, se tomó la misma cantidad de masa que se usó para las reacciones de ácido galacturónico y el mismo peso para el biopolímero correspondiente.

Al trabajar con un polímero como el ácido poligalacturónico, se debe tener en cuenta la composición de este para entender los mecanismos por los cuales se está transformando. En el caso del ácido poligalacturónico, a pesar de ser un polímero representativo de las pectinas, es el más sencillo de las pectinas, y el mecanismo de reacción de homopolímeros como es el caso ha sido ampliamente estudiado en las condiciones de acidez diluida que se trabajan en este estudio. Sin embargo, la complejidad del sistema de reacción surge cuando la hidrólisis se está llevando a cabo a temperaturas altas, ya que, en el mismo sistema de reacción, están ocurriendo otras reacciones y no solamente los rompimientos de enlace glicosídico. La transformación del ácido poligalacturónico en las mismas condiciones de reacción que su monómero, ha permitido hacer una comparación del desarrollo de las concentraciones de los productos de reacción. En la **Figura 22** se puede observar el

desarrollo de la concentración de los productos de reacción para el monómero y polímero del ácido galacturónico. Los hallazgos más relevantes en esta comparación son dos, el primero que el ácido poligalacturónico se está despolimerizando a su monómero correspondiente como se esperaba al someterlo a una hidrólisis, obteniendo una concentración máxima de monómero alrededor de los 20 min y enseguida se observa un cambio de pendiente que indica que se está transformando a otros productos de reacción. El segundo hallazgo es que, con la información gráfica de las concentraciones, en ambos casos la transformación del monómero está siguiendo el mismo camino de reacción, ya que en ambos casos el comportamiento de los productos de reacción es igual. En la **Figura 22** se puede observar el desarrollo correspondiente a la despolimerización y la formación de las unidades del ácido galacturónico por la ruptura del enlace β 1-4 glucosídico, y una vez formado el monómero, este sigue su ruta de reacción al igual que lo hace cuando se alimenta

como monómero. Esto último por los valores de las concentraciones de furfural, D-xilosa y L-arabinosa que observan en los mismos rangos de concentración.

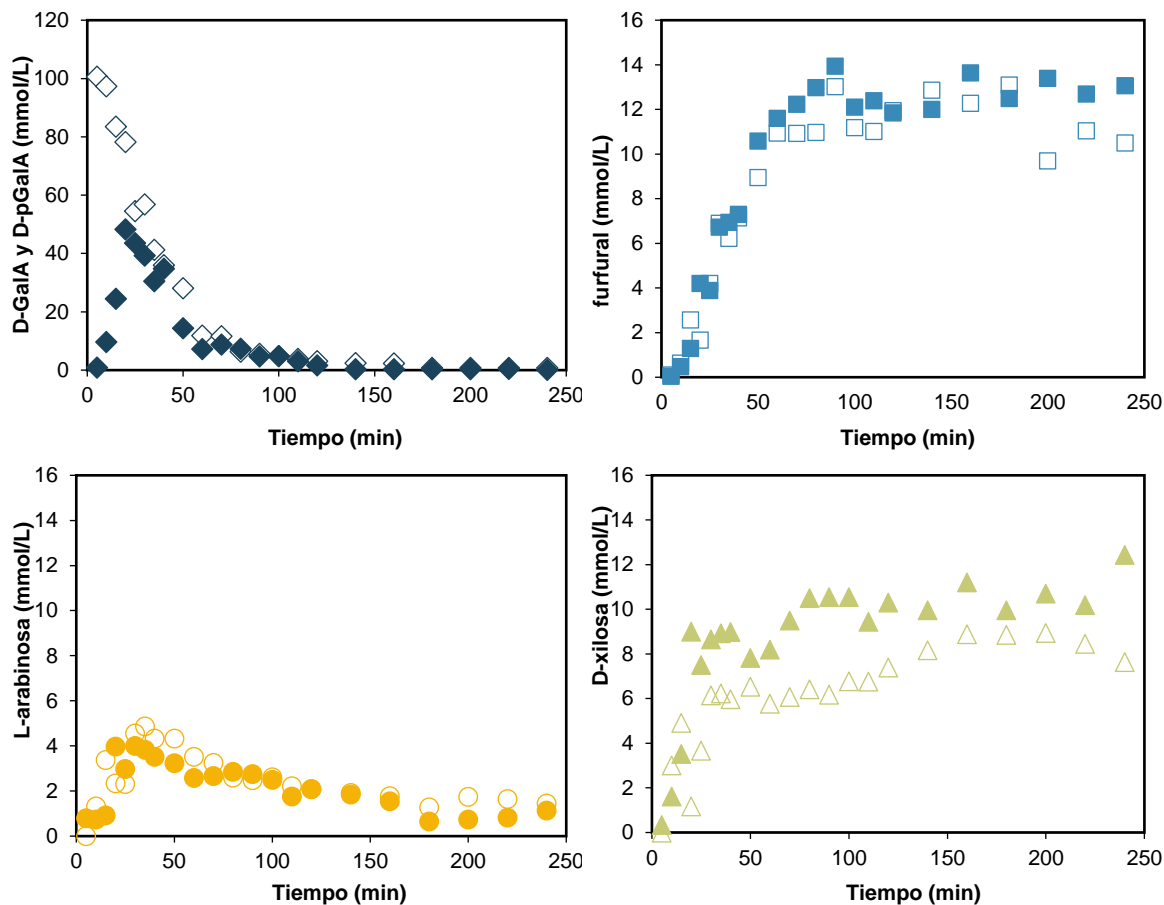
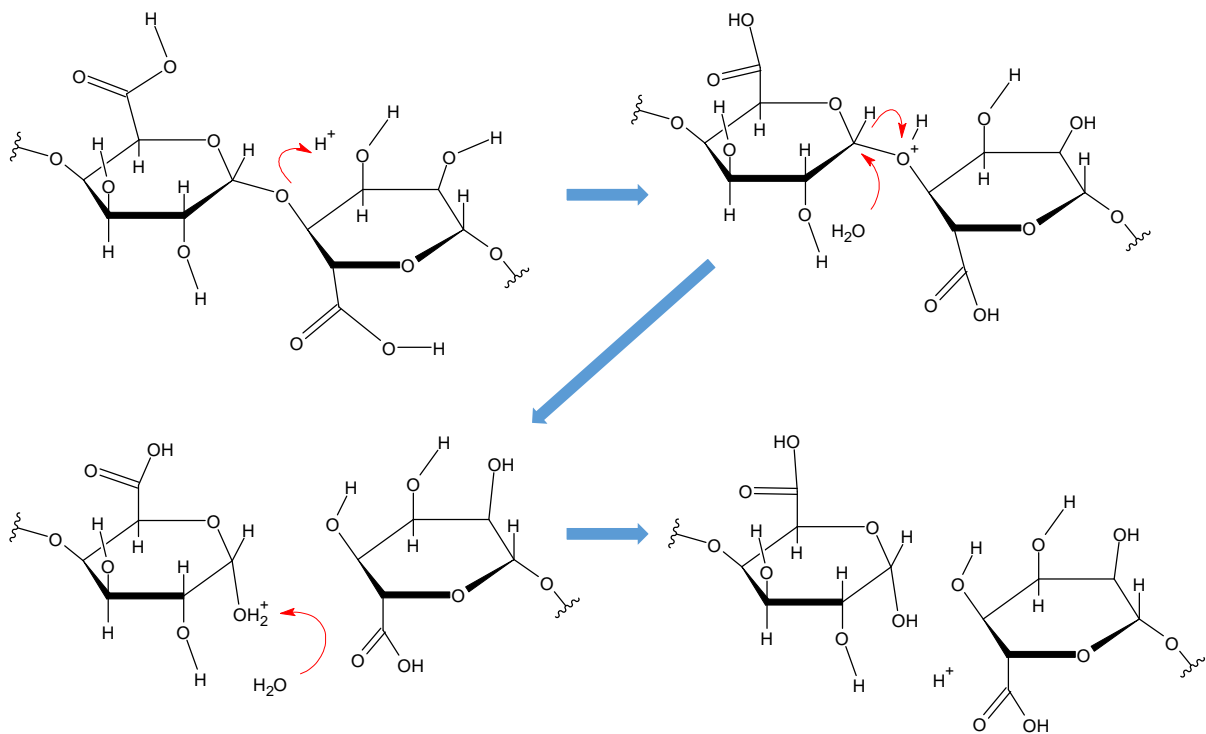


Figura 22. Productos de degradación a partir de ácido poligalacturónico (marcadores rellenos) y ácido galacturónico (marcadores sin relleno). Condiciones de reacción:

T 433 K, Catalizador SA 0.01 M.

Comparando los datos experimentales obtenidos a partir de la degradación de D-GalA con su polímero, podría inferirse que el grupo carboxilo no tiene un efecto notable en el proceso de despolimerización. De esta manera, la despolimerización del homogalacturonano puede compararse con los procesos de despolimerización de cadenas de biopolímeros de azúcares neutros como la celulosa o xilano a glucosa y xilosa correspondientemente (Fleming & Pfandner, 2013; Sun & Cheng, 2002). La

Figura 23 muestra un esquema representativo de este proceso, para fines prácticos el dímero se generalizó para representar ya sea el ácido galacturónico libre o esterificado. Se observa un dímero de ácido galacturónico, donde en el oxígeno del grupo carboxílico con configuración sp^3 el sustituyente que no está enlazado al carbono se representa con la literal R, donde R puede sustituirse con un protón H^+ , si el ácido está libre de esterificación o $R = CH_3$, si es una unidad esterificada. Esta premisa se reforzó con las observaciones respecto a la transformación de pectinas en las mismas condiciones de reacción, ya que también se observan los correspondientes monómeros que conforman la pectina. La despolimerización de



pectina se discute en los próximos párrafos.

Figura 23. Esquema representativo de hidrólisis de biopolímeros pecticos.

5.3.2 Despolimerización de pectinas

Pectinas con diferentes grados de esterificación fueron sometidas a condiciones de hidrólisis suaves al igual que los monómeros y polímeros del ácido galacturónico.

La primera observación importante durante esta evaluación fue que a pesar de que la concentración de ácido se mantuvo constante en todos los casos ($C_{SA}=0.01$ M), el pH de la mezcla reactiva observó un cambio para cada una de las pectinas evaluadas. Al notar esta variable, se realizó una evaluación de pH de disolución en agua de cada pectina. Observando que cada heteropolímero mostró valores diferentes, como se muestra en la **Tabla 9**. La columna pH (0) es la disolución del biopolímero en H_2O , esta variación en el valor del pH es debida a la cantidad de D-GalA presente en cada pectina, al ser este un ácido carboxílico que se disocia en condiciones acuosas. Además, corroborando con la caracterización y contenido de homogalacturonano (**Tabla 8**, sección 5.1.3), los valores de pH (0) son adecuados. Las columnas pH(i) muestra el pH inicial de la mezcla reactiva para cada compuesto con la solución ácida 0.01 M de SA y la columna pH(f) es el valor medido después de llevar a cabo la reacción. Con esta prueba se hace evidente el efecto de la composición en la mezcla reactiva, que tendrá consecuencias también en las reacciones efectuadas.

Tabla 9. Comparación de pH para ácido galacturónico, ácido poligalacturónico y pectinas. pH (0) disolución de cada reactivo en agua desionizada, pH (i) reactivo disuelto en solución SA 0.01M y pH (f) al finalizar la reacción.

Pectina	pH (0)	pH (i)	pH (f)
D-GalA	2.25	2.11	2.11
D-pGalA	2.97	2.11	2.18
P-45	4.35	3.91	4.53
P-60	3.10	2.55	2.78
P-95	7	2.33	2.46

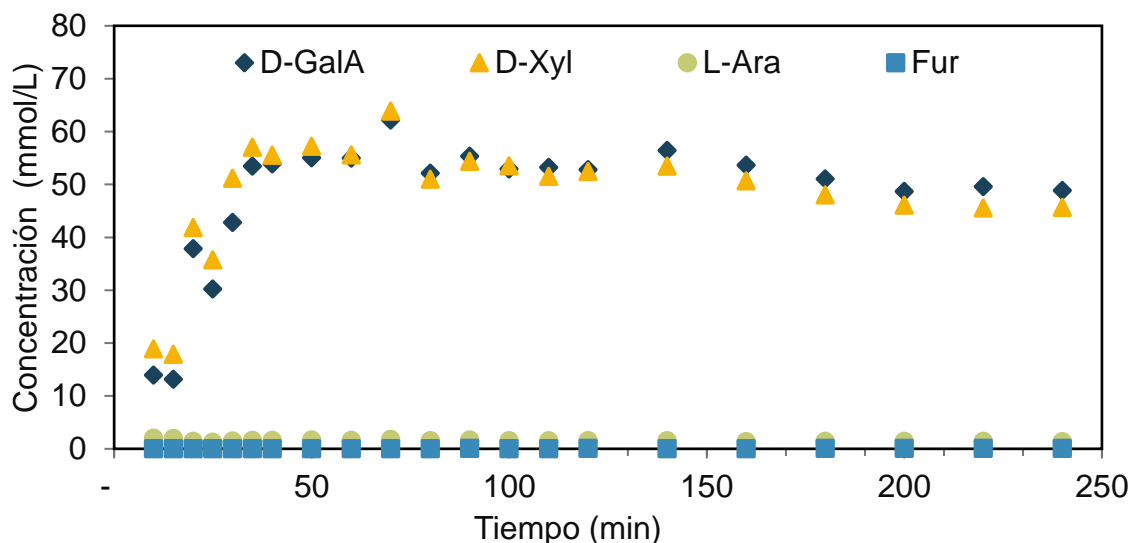


Figura 24. Productos de degradación a partir de P-95. Condiciones de reacción: T= 433 K, Catalizador SA 0.01 M.

La pectina P-95 según la caracterización posee un DE de 95%, alrededor del 50% p/p de su composición corresponde al metilester del ácido galacturónico (D-GalAE) y el resto son azúcares neutros. Al evaluar esta pectina en el sistema reactivo, se obtuvieron los resultados mostrados en la **Figura 24**. Se puede observar la aparición e incremento del ácido galacturónico y la xilosa, se observan también en menores concentraciones el furfural y la arabinosa. La xilosa y el D-GalA, se despolimerizan, alcanzan un máximo alrededor de los 45 min y se mantienen constantes en el tiempo. El furfural se produjo a bajas concentraciones, al igual que la arabinosa. De los resultados obtenidos en la deshidratación del D-GalA, se observó que el D-GalA es más reactivo que los azúcares neutros y que en las condiciones de reacción trabajadas el D-GalA y la xilosa deberían reaccionar para formar furfural, resultado que no fue observado. Este comportamiento se especula, se debe a la variación del pH inicial de la mezcla reactiva debido a la composición de la pectina. Por otro lado, de acuerdo con la caracterización, alrededor del 50% p/p de la composición de esta pectina es D-GalAE, por lo que el ácido D-GalA observado

durante la cuantificación, a pesar de que el tiempo de retención fue muy cercano a D-GalA, se observó un ligero corrimiento, lo que confirma que el producto cuantificado fue D-GalAE, además de la baja selectividad a furfural. Esto también debe atribuirse a que el grupo metilester confiere estabilidad reactiva a la molécula en estas condiciones de reacción. Adicionalmente, respecto a esta pectina P-95, se realizó el balance de masa y se obtuvo una recuperación del 95% en un tiempo de 70 min como se observa en la **Figura 25**.

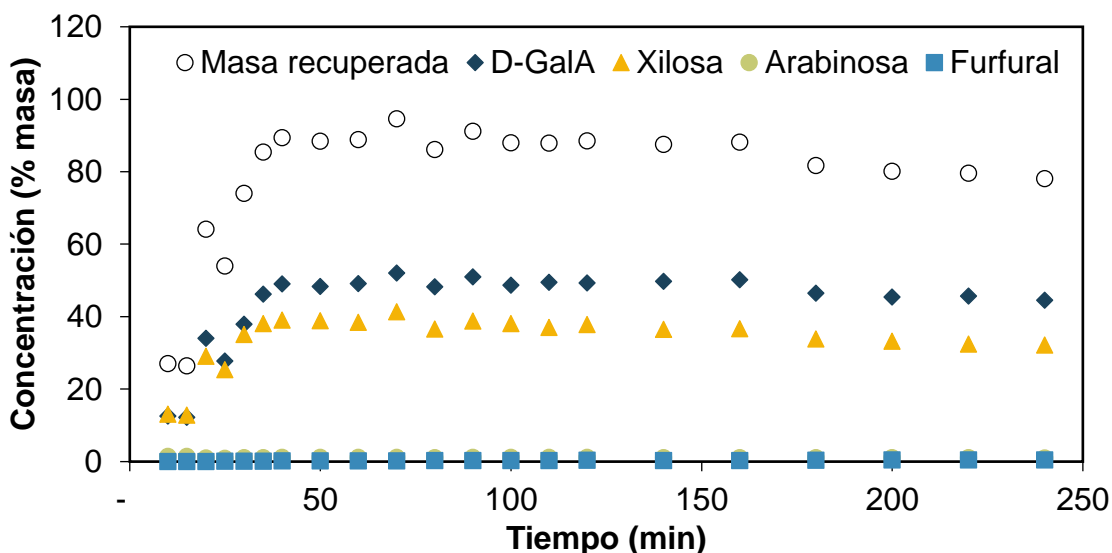


Figura 25. Porcentaje en masa recuperado de la reacción de pectina P-95. Condiciones de reacción: T 433 K, Catalizador SA 0.01 M.

La pectina P-60 mostró un comportamiento similar al de P-95. En la **Figura 26** se observa el desarrollo de los productos de reacción. Como se observa en la **Tabla 9**, el pH(i) de la mezcla reactiva no se vio alterado durante su disolución con la solución ácida de ácido sulfúrico. La selectividad fue similar en estas dos pectinas, la diferencia en la cantidad de furfural, xilosa, arabinosa o D-GalAE fue la composición de la pectina. Que al comparar con la caracterización se corrobora el balance molar. En la **Figura 27** se observa el seguimiento de la suma de masas de los productos obtenidos durante la reacción de P-60, donde de manera similar al caso

de P-95 los azúcares despolimerizados coinciden con los valores en composición de la caracterización en la **Tabla 8**.

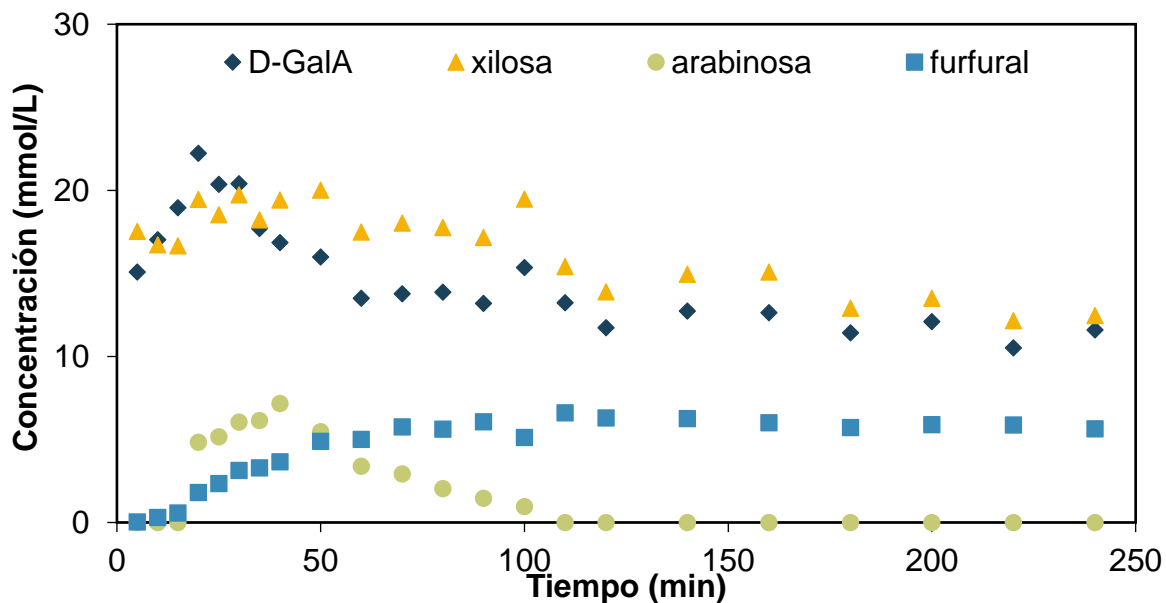


Figura 26. Productos de degradación a partir de P-60. Condiciones de reacción: T 433 K, Catalizador SA 0.01 M.

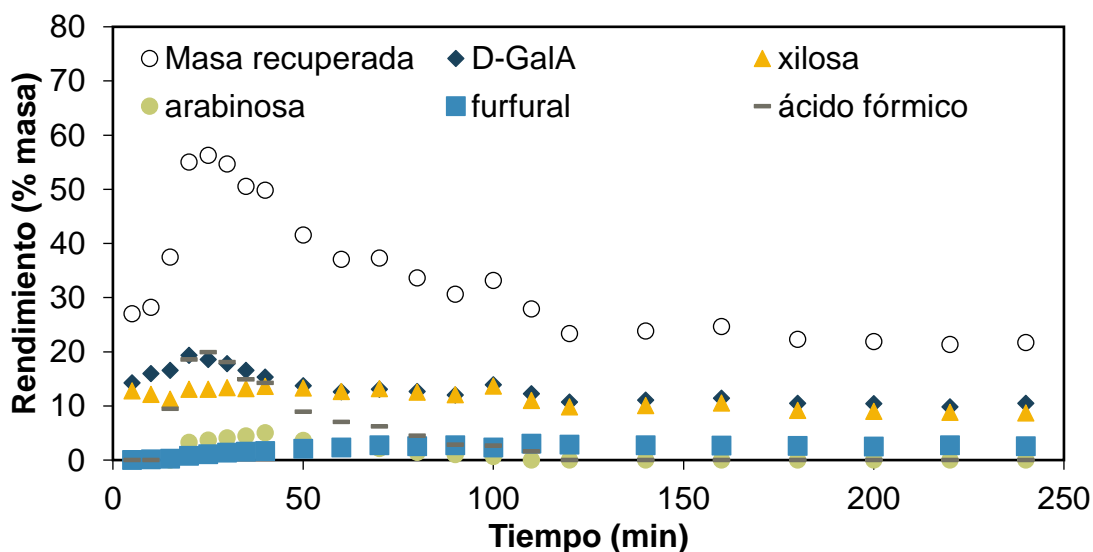


Figura 27. Porcentaje en masa recuperado de la reacción de pectina P-60 y productos de reacción. Condiciones de reacción: T 433 K, Catalizador SA 0.01 M.

La pectina con menor grado de esterificación P-45, tuvo un comportamiento completamente diferente, este fue atribuido a su composición y a la variación del pH debido a la composición. La **Figura 28** muestra los productos de reacción observados en el sistema reactivo de P-45. Se puede observar que en un tiempo de 20 min ya se logró la despolimerización, sin embargo, a diferencia de las otras pectinas, en este sistema la selectividad fue hacia 4-hidroxi,5-metil,3-hidrofuranona, que está de acuerdo con lo reportado en la literatura en la transformación de azúcares a pH similares.

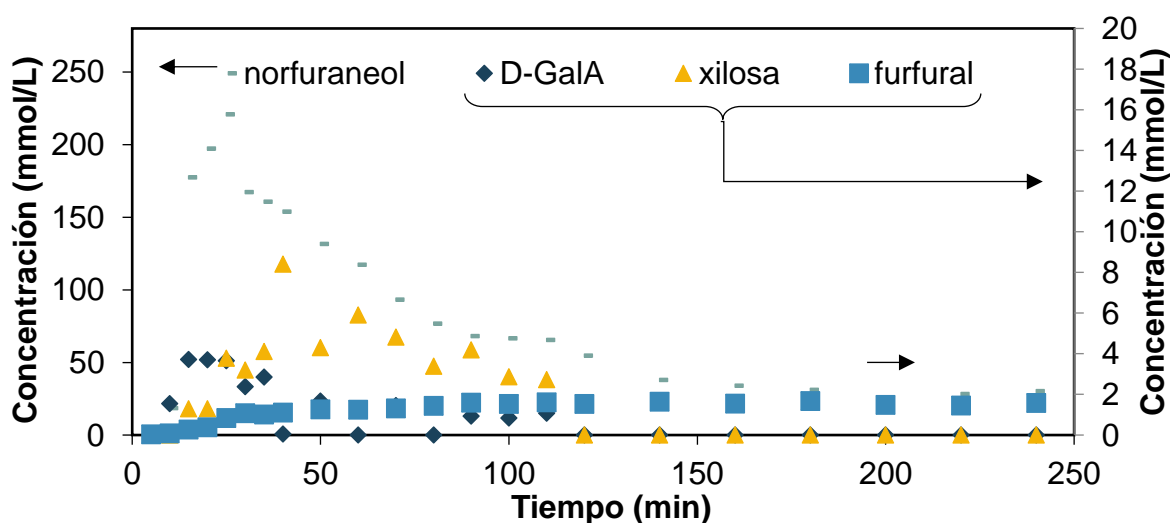


Figura 28. Productos de degradación a partir de P-45. Condiciones de reacción: T 433 K, Catalizador SA 0.01 M.

La **Figura 29** muestra un esquema representativo del sistema de reacción de las pectinas a pH bajos (2.11 a 2.8), se observan los productos de despolimerización y furfural como producto de descarboxilación y deshidrataciones. Se observan también las huminas, que serán discutidas, más adelante.

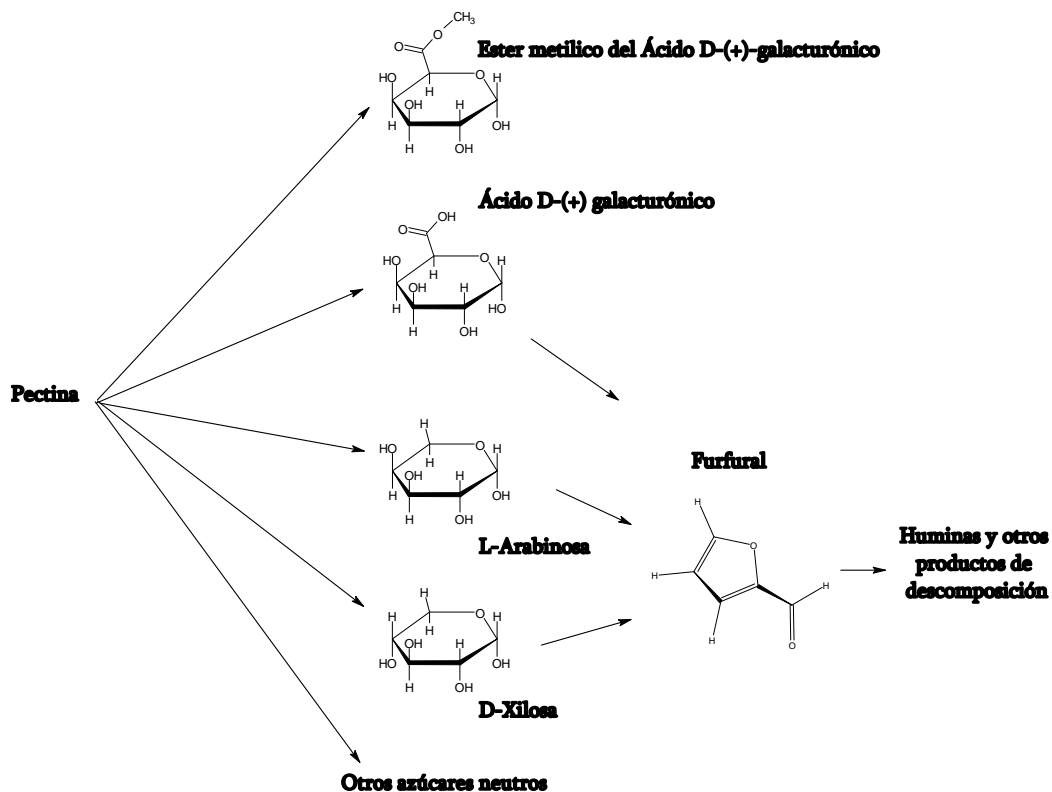


Figura 29. Esquema de productos de despolimerización y deshidratación de pectina.

5.3.3 Síntesis de furfural a partir de biopolímeros pecticos

Ahora bien, realizado el análisis de la descomposición por hidrólisis ácida de las pectinas y su composición, se procede a hacer una discusión de la relación de la estructura de las pectinas con la formación de furfural. Como resultado del estudio realizado a P-95, por su alto grado de metil esterificación, se podría inferir que a mayor

grado de metil esterificación, menor formación de furfural, lo cual es cierto, sin

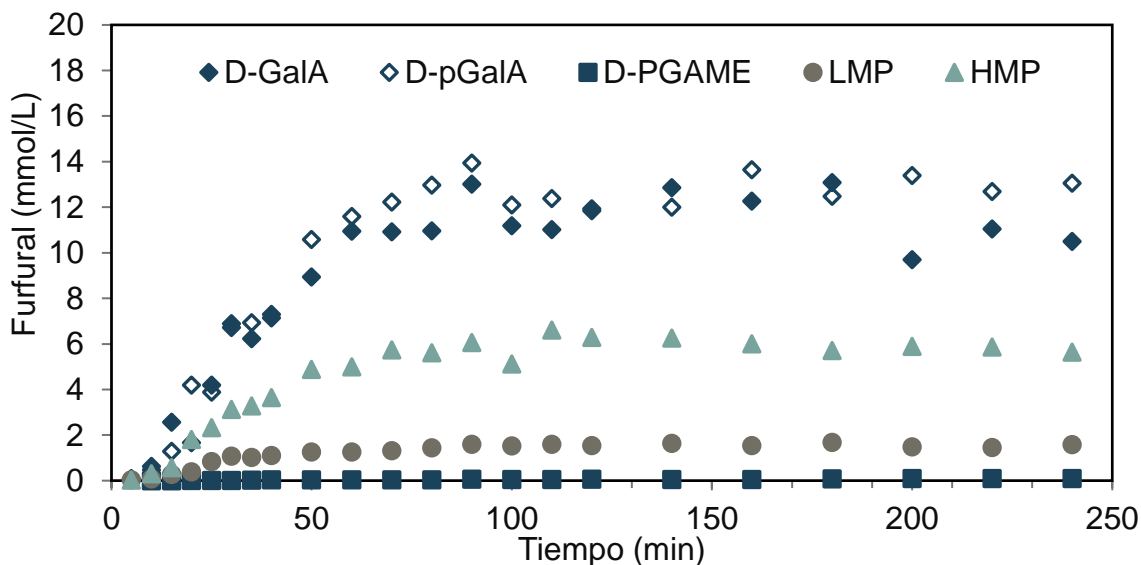


Figura 30. Síntesis de furfural a partir de diferentes pectinas. Condiciones de reacción: T 433 K, Catalizador SA 0.01 M.

embargo, se puede reportar en relación a la cantidad de ácido galacturónico total, ya que el grado de metil esterificación depende de la cantidad de ácido galacturónico total, por lo que, si se reporta en relación con el grado de esterificación, se debe acompañar con el porcentaje de ácido galacturónico contenido en la pectina. Con esta premisa se concluye que es mejor reportar la relación entre concentración de furfural y cantidad de ácido galacturónico libre de metil esterificación presente en la pectina. En la **Tabla 10**, se muestra el porcentaje de ácido galacturónico presente de las pectinas, el grado de metil esterificación y la concentración de furfural producido en las condiciones de reacción analizadas. Se puede observar que la relación entre la cantidad de ácido galacturónico y la producción de furfural mantienen una relación proporcional, es decir, a mayor cantidad de ácido galacturónico, mayor producción de furfural. La **Figura 30** muestra el furfural producido en cada biopolímero, D-GalA y D-pGalA que están compuestos en su totalidad (100%) de D-GalA mostraron el mayor rendimiento a furfural, seguidos por P-60 que es la siguiente con mayor contenido de D-GalA, seguido por P-45 y finalmente P-95, que fue la pectina con menor contenido de D-GalA y mayor grado de esterificación. Con esta información se puede inferir que

la formación de furfural a estas condiciones de reacción es directamente proporcional a la cantidad de D-GalA que contiene la pectina o inversamente proporcional al grado de esterificación. Por lo que, a menor grado de esterificación, mayor rendimiento a furfural.

Tabla 10. Relación de concentración entre el ácido galacturónico contenido en la pectina y la concentración de furfural, a los 90 minutos de reacción, usando como catalizador a 0.01 M SA o ajustado para obtener pH 2.

Pectina	Ácidos urónicos (mmol/L)	DE	D-GalA (mmol/L)	Fur (mmol/L)
P-95	60	95	2.5	0.06
P-45	28	45	15.4	3.10
P-60	60	60	28	6.07

5.4. Evaluación de huminas

Finalmente, se realizó la cuantificación de huminas para cada sistema reactivo, para llevarla a cabo se siguió el procedimiento descrito en la metodología, sin embargo, para fines prácticos solo se tomaron los valores cuando la velocidad de producción de furfural era estable, es decir a partir de alrededor de 90 minutos. En la **Tabla 11** se muestran los porcentajes de huminas obtenidos. Los porcentajes mayores fueron obtenidos a partir del D-GalA y D-pGalA y el porcentaje menor de la P-95. Estos resultados pueden estar asociados a reacciones de resinificación por condensación aldólica de furfural (Rasrendra et al., 2013), ya que el porcentaje de huminas mayor se obtuvo en los casos donde se observó una mayor formación de furfural, caso diferente el de P-95 donde la concentración de furfural fue baja, así como la formación de huminas. Otros estudios han reportado mecanismos de formación de huminas analizando las relaciones de las concentraciones de derivados furano y azúcares precursores (Filiciotto et al., 2019; Liu et al., 2022b). Sin embargo, los mecanismos aún

no son muy claros, Shi y colaboradores, analizaron la formación de huminas en medio acuoso y empleando solventes, los resultados de sus estudios proponen que los aldehídos α -carbonilo y los aldehídos α , β -insaturados son los precursores principales de las huminas (Shi et al., 2020), en este orden de ideas furfural puede formar aldehídos α -carbonilo, lo que se asocia con la teoría de que a mayor concentración de furfural mayor formación de huminas. En ese mismo estudio se menciona que el agua es necesaria para llevar a cabo estas reacciones.

Tabla 11. Promedio de producción de huminas a partir de D-GalA, D-pGalA y Pectinas, a un tiempo de 90 min.

D-GalA (% p/p)	D-pGalA (% p/p)	P-95 (% p/p)	P-45 (% p/p)	P-60 (% p/p)
49	49	12	16	13

5.5. Producción de furfural a partir de cáscara de naranja con y sin pectina

La biomasa lignocelulósica rica en pectina como lo es la cáscara de naranja ha sido estudiada como materia prima alternativa en procesos de refinación (Medina-Herrera et al., 2024). Sin embargo, el enfoque a furfural no ha sido estudiado a profundidad. En este se exploró la obtención de furfural a partir de biomasa residual de naranja seca, la **Figura 31** muestra los resultados de los experimentos en condiciones acuosas ligeras. La máxima producción de furfural obtenida es de 25 mmol/L en el tiempo de 8 h. Este valor representa un 2.51 % en peso respecto al polvo de residuo de naranja con pectina, es decir, 25.1 kg de furfural por tonelada de biomasa seca. Los otros dos Procesos donde la pectina fue extraída primero mostraron también una buena producción de furfural. En el caso de biomasa sin pectina, con extracción suave, se obtuvo una concentración máxima de furfural de

31.08 mmol/L en 200 min, comparado con el máximo del caso de biomasa sin pectina en condiciones fuertes, que fue de 27.82 mmol/L a los 180 min. Hay varios puntos importantes de ser considerados en estos experimentos, el primero es que la máxima producción de furfural se obtuvo de la cáscara de naranja completa, la desventaja de este caso es que el tiempo de reacción fue largo. Los otros dos procesos mostraron tiempos más cortos, sin embargo, por ser biomasa sin pectina que ya fue pretratada y perdió masa durante el proceso, el porcentaje de furfural es menor, representando 6.35 y 14.95 kg de furfural por tonelada de biomasa seca respectivamente.

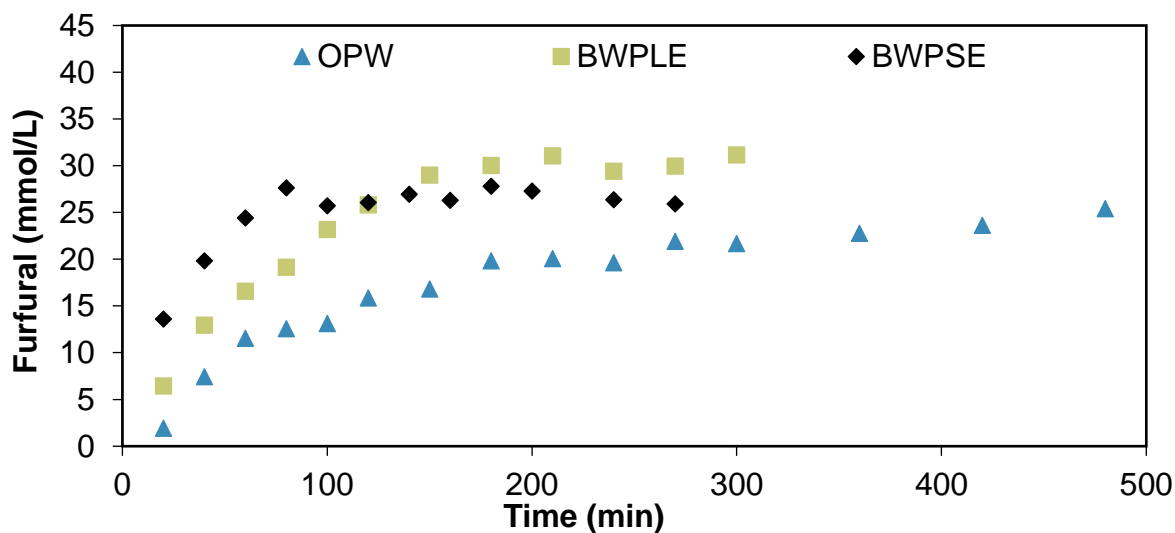


Figura 31. Producción furfural a partir de OPW con y sin pectina a 160°C utilizando ácido sulfúrico 0.05 M como catalizador. Las líneas son guías visuales.

Analizando el contexto, la cantidad de furfural producido en estas condiciones de reacción con otros procesos y biomásas, el porcentaje obtenido aún es bajo. Los procesos comerciales son el proceso en lote tradicional y SUPRAYIELD (Hidayat et al., 2019) donde según corresponde se logran rendimientos de 39.2 kg y 94.3 kg de furfural por tonelada de mazorcas de maíz, cuya composición de hemicelulosas es de alrededor del 45% en peso, frente al 2% de hemicelulosas presentes en la biomasa usada en este trabajo. Otra vertiente que aún está siendo valorada en el caso de esta biomasa residual de naranja es la producción de hidroximetil furfural a partir del

biopolímero glucano (compuestos de celulosa), también presente en la estructura de la naranja.

5.6. Proceso de biorrefinería con biomasa residual de cáscara de naranja

El proceso de biorrefinería se planteó con base en los tres procesos para procesar la biomasa que fueron descritos en la sección anterior, considerando la extracción de pectina y la síntesis de furfural. Se ha informado que una cantidad considerable de investigadores del proceso de biorrefinería ha tomado la cáscara de naranja como materia prima (de la Torre et al., 2019), pero el furfural no se ha evaluado como producto de esta biomasa lignocelulósica rica en pectina en los estudios reportados.

El diseño de un proceso para producir pectina y furfural a través hidrólisis de residuos de naranja se puede plantear considerando los resultados de furfural obtenidos en este trabajo. Además de considerar otros subproductos que no afecten la producción de furfural y de pectina. El aceite se ha extraído de la biomasa de cáscara de naranja con un 5.23% v/p, que de ellos corresponde al 74.43% p/p al limoneno (Ayala et al., 2017; Vigneshwar et al., 2022); el hidroximetil furfural y el ácido levulínico se han producido a partir de celulosa (Girisuta et al., 2007) pero no se han evaluado a partir de OPW en condiciones ácidas suaves. Además, los sólidos después de la deshidratación a furfural podrían evaluarse como carbón o biocombustible sólido dentro de la planta. En otras palabras, el aceite esencial, la pectina, el furfural, el HMF, el ácido levulínico y el combustible sólido residual son los principales productos en el proceso de biorrefinería OPW. Además, otros azúcares podrían recuperarse de sobrenadantes durante la extracción de pectina que aún no han sido evaluados y podrían utilizarse para producir etanol, o para ser recirculados durante el proceso y obtener mejores rendimientos a pectina o furfural.

Tabla 12. Pectina y furfural producidos a partir de residuos de cáscara de naranja.

*Biomasa de base seca.

	Tiempo (minutos)	Furfural (kg/ton*)	Pectina (kg/ton*)	Ingresos (DlIs/ton*)
Proceso 1	480	25.1	0	578.22
Proceso 2	210	14.95	90	1545.89
Proceso 3	80	6.35	250	3286.97
Precio (USD/kg)		2.2	11	

Tabla 12 muestra un resumen de los subproductos de valor que se podrían obtener de OPW en los diferentes procesos establecidos aquí y los ingresos estimados de acuerdo con los precios actuales de cada uno. El aceite esencial es una constante en todos los procesos, y tiene una excelente contribución a los ingresos totales. A pesar de que el furfural en el primer proceso tiene el mayor rendimiento, y el aceite esencial tiene la misma contribución, este proceso tiene un ingreso más bajo que los demás. Un proceso más llamado proceso teórico se muestra en la **Tabla 14**, se estableció a partir de la información bibliográfica y el rendimiento experimental evaluado en nuestro grupo de investigación. La composición de la biomasa lignocelulósica rica en pectina se tomó de la literatura, **Tabla 13** muestra una variedad de biomásas con uso potencial en materia prima de biorrefinería debido a su alto contenido de pectina. Por el interés de esta publicación, nos centramos en la biomasa OPW y solo se consideraron los azúcares que podrían deshidratarse a furfural para hacer las estimaciones. El rendimiento porcentual de furfural de la hemicelulosa se calculó con el promedio del rendimiento porcentual obtenido de arabinosa (14.8 % p/p) y xilosa (21.32 % p/p) en condiciones de reacción similar (0.05 M SA como

catalizador y 160 °C en presión autógena). El rendimiento porcentual furfural de la pectina se obtuvo experimentalmente a partir de un HMP (P-60), debido a que la pectina obtenida de OPW tiene características similares. El rendimiento de la pectina se tomó de la información mostrada en la **Figura 32**, que muestra el desarrollo de la concentración de furfural producido por P-60 en las mismas condiciones en que la xilosa y la arabinosa fueron deshidratadas. El valor de concentración de furfural se convirtió en porcentaje de fracción de masa (6.35 % p/p) a los 60 minutos y se utilizó para evaluar el rendimiento porcentual de furfural de la pectina contenida en OPW en composición mínima (A) y máxima (B) para dar un rango de rendimiento a furfural según el contenido de pectina. Mismo procedimiento para la composición de hemicelulosa. **Tabla 14** muestra la estimación de furfural a partir de la pectina y la hemicelulosa presentes en OPW. Como punto culminante, nuestros resultados experimentales están dentro del rango teórico que se muestra en la **Tabla 14**. Esta evaluación es útil para esta materia prima y otras biomásas ricas en pectina.

La ventaja de esta biomasa como materia prima de biorrefinería es la flexibilidad de estos dos productos, el rendimiento de pectina extraído podría controlarse con condiciones de extracción de acuerdo con la demanda comercial y podría cambiarse a furfural si es necesario dependiendo de la estrategia del mercado. Otra ventaja de utilizar este tipo de materia prima es el hecho de que los residuos que en muchos casos significan problemas ambientales, podrían transformarse en un producto valioso y aplicar la frase "oro de la basura". En el caso de la biomasa residual, el coste de la materia prima de una biorrefinería podría considerarse cero, lo que representa un ahorro de hasta el 60 % del coste total del producto. Con esto en mente, se necesita un balance completo de materiales y energía para todos los subproductos posibles (incluido el ácido levulínico, HMF y carbón después de la síntesis furfural) y operaciones unitarias para estimar los costos de capital y operación de la biorrefinería integrada. El Análisis Económico y de Ciclo de Vida (ACV) será deseable para evaluar la viabilidad comercial y la sostenibilidad ambiental del proceso de biorrefinería. Estos análisis establecerán así la competitividad del proceso frente a los productores reales.

Tabla 13. Composición de biomásas ricas en pectina.

Biomasa	Pectina (% peso)	Hemicelulosa (% peso)	Celulosa (% peso)	Lignina (% peso)
Residuos de naranja	11.2-42.7	10.5-22.0	9.21-25.0	0.84-2.0
Residuos de mandarina	34.7	n.d.	n.d.	n.d.
Residuos de toronja	35	n.d.	n.d.	n.d.
Residuos de pomelo	54	n.d.	n.d.	n.d.
Cáscara de papaya	39.5	n.d.	n.d.	n.d.
Pulpa de manzana	10.0-39.5	5	15	18

Tabla 14. Rendimiento furfural potencial de residuos de naranja después de 60 min de hidrólisis con 0,05 M SA como catalizador. Se consideran dos composiciones diferentes: A es la composición mínima y B de la composición máxima reportada para esta biomasa.

	A		B	
Polisacárido	Composición (% peso)	Furfural (kg/ton)	Composición (% peso)	Furfural (kg/ton)
Pectina	11.2	7.3	42.7	27.76
Hemicelulosa	10.5	19	22	39.77
Total		26.3		67.49

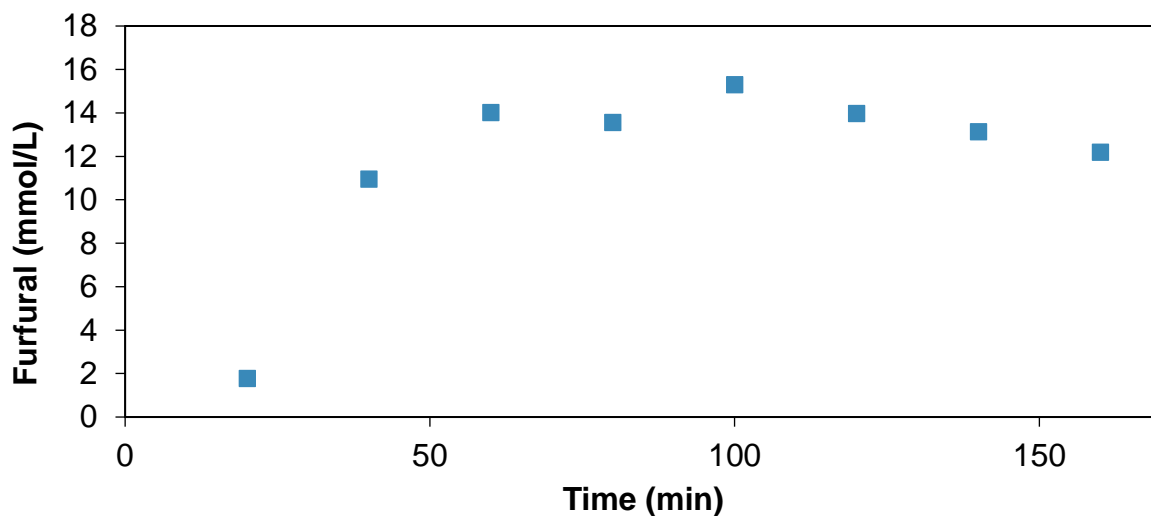


Figura 32. Síntesis furfural a partir de pectina P-60. Condiciones de reacción: T 433 K, Catalizador SA 0.05 M.

5.7. Evaluación de emisiones de CO₂ en los procesos de biorefinado planteados

Se realiza la estimación de CO₂ producido en la transformación de cáscara de naranja. Los resultados se muestran en la **Tabla 15**. El proceso con menos formación de furfural como se observa es el proceso 3, debido a que la formación de furfural es menor. En el caso de producción de furfural a partir de la molécula de D-GalA, en todos los casos esto implica la liberación de una molécula de CO₂ (reacción de descarboxilación). Es importante mencionar que esta estimación solo considera los límites dentro de reactor de hidrólisis. En los tres planteamientos de proceso existen otras operaciones que producen CO₂, pero no fueron estimadas ya que hay valores para estas operaciones ya reportados.

Tabla 15. Dióxido de carbono producido por formación de furfural en la transformación de cáscara de naranja en los diferentes procesos planteados.

	Tiempo (min)	Furfural (kg/ton)	CO₂ (kg/ton)
Proceso 1	480	25	11.5
Proceso 2	210	14.5	6.6
Proceso 3	80	6	2.7

5.8. Modelo cinético de deshidratación de ácido galacturónico a furfural

La cinética de furfural a partir de xilosa y arabinosa ha sido ampliamente estudiada, llevando a cabo experimentos con diferentes temperaturas, concentraciones de reactivo y catalizador. Se han probado catalizadores homogéneos y heterogéneos y la producción de furfural tiene una fuerte dependencia a estas variables. En los últimos años, se han probado también combinación de sales como NaCl, ya que se ha detectado que el ion Cl⁻ muestra resultados positivos en la selectividad hacia furfural, también se han usado combinación de catalizadores que además de ayudar a deshidratar los azúcares, tienen efecto en su isomerización.

En el caso del ácido galacturónico no hay registro de modelos cinéticos para la transformación a furfural, tampoco para los casos del ácido poligalacturónico o pectinas en las condiciones seleccionadas para este trabajo. El desarrollo de la ecuación cinética para el ácido galacturónico se lleva a cabo de manera homóloga con los azúcares neutros D-xilosa y L-arabinosa hacia furfural. Los experimentos fueron llevados a cabo en un set de reactores de lote de concentración conocida,

usando diferentes lapsos de tiempo. En el caso de la D-xilosa y L-arabinosa se determinaron de manera independiente los valores de las constantes cinéticas k , considerando un modelo de primer orden, que según la literatura y nuestros resultados tienen un buen ajuste. El método de análisis empleado fue el integral.

La ecuación para los monómeros analizados en esta sección se ajusta con la Ecuación 11 que se muestra a continuación:

$$-r_A = \frac{dc_A}{dt} = kC_A \quad (11)$$

Donde A : D – xilosa, L – arabinosa o Ácido D – Galacturónico

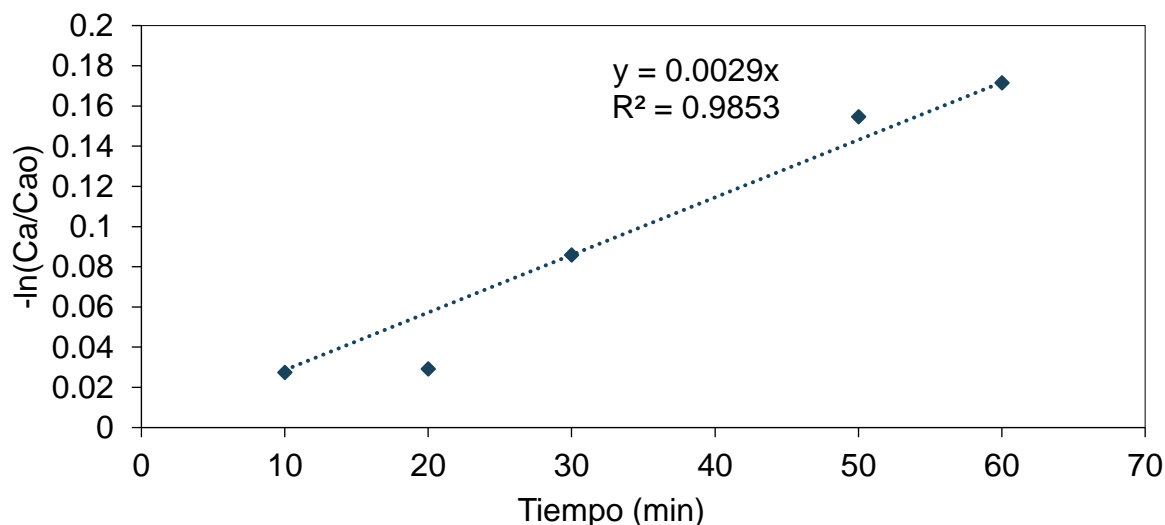


Figura 33. Valores de $\ln(C_{L\text{-arabinosa}}/ C_{L\text{-arabinosa}0})$ vs. Tiempo. Condiciones de reacción: $T=170^\circ\text{C}$, $C_{L\text{-arabinosa}0} = 139 \text{ mM}$ y $C_{SA} = 0.05\text{M}$. (Quintana Olivera, 2019, comunicación personal).

La **Ecuación 11** es la forma general de la cinética de primer orden, se empleó para los tres monómeros, es decir para D-xilosa y L-arabinosa y posteriormente para el ácido D-Galacturónico. En los tres casos es de primer orden con respecto al reactivo. Las **Figuras 33** y **34** muestran los ajustes lineales para determinar el valor de $k_{L\text{-arabinosa}}$ y $k_{D\text{-xilosa}}$ en cada caso, en las condiciones indicadas en la figura. Aunque se puede observar dispersión en los datos, el coeficiente de correlación para ambas pentosas es aceptable. Aunado a esto, estos valores fueron comparados con valores

de la literatura y se encuentran en conformidad con lo reportado por otros estudios (Garrett & Dvorchik, 1969; Marcotullio, 2009). Los valores de las constantes cinéticas para la deshidratación D-xilosa y L-arabinosa a furfural obtenidas experimentalmente fueron $k_{D-xilosa}=0.0045 \text{ min}^{-1}$ y $k_{L-arabinosa}=0.0029 \text{ min}^{-1}$ y son cercanos a los obtenidos del modelo cinético para la formación de furfural reportado por Gianluca et al. (Marcotullio, 2009), $k_{D-xilosa}=0.0059 \text{ min}^{-1}$ y al estimado para L-arabinosa considerando las relaciones de reactividad reportadas por Garret et al. (Garrett & Dvorchik, 1969) (Relación reactiva D-xilosa : L-arabinosa, 2.2:1; dando un valor de $k_{L-arabinosa}=0.0027 \text{ min}^{-1}$).

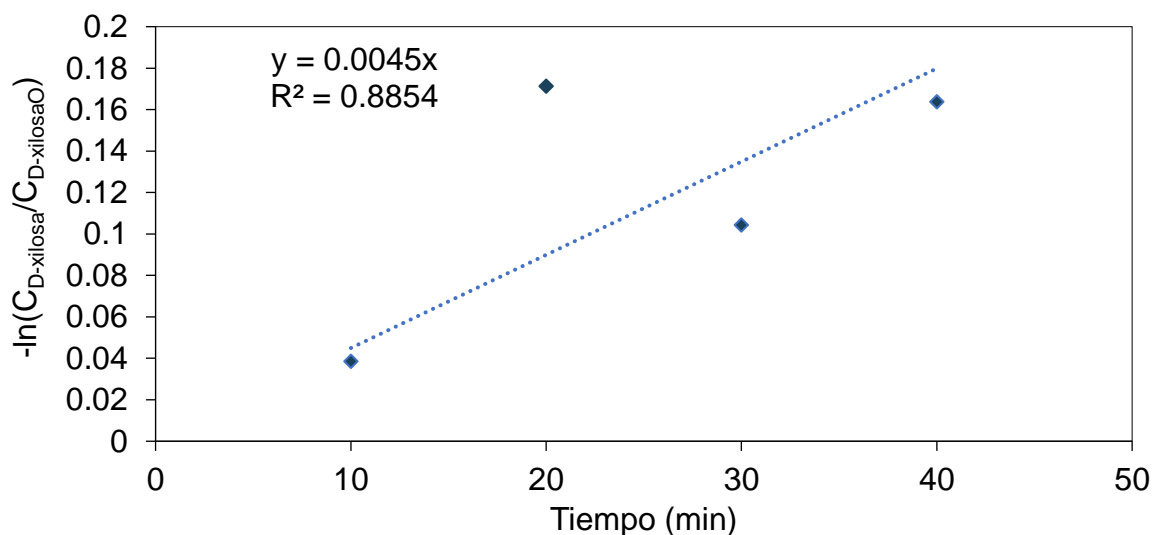


Figura 34. Valores de $\ln(C_{D-xilosa}/ C_{D-xilosao})$ vs. Tiempo. Condiciones de reacción: $T=170^{\circ}\text{C}$, $CL-Xilosao = 139 \text{ mM}$ y $CSA = 0.05\text{M}$. (Quintana Olivera, 2019, comunicación personal).

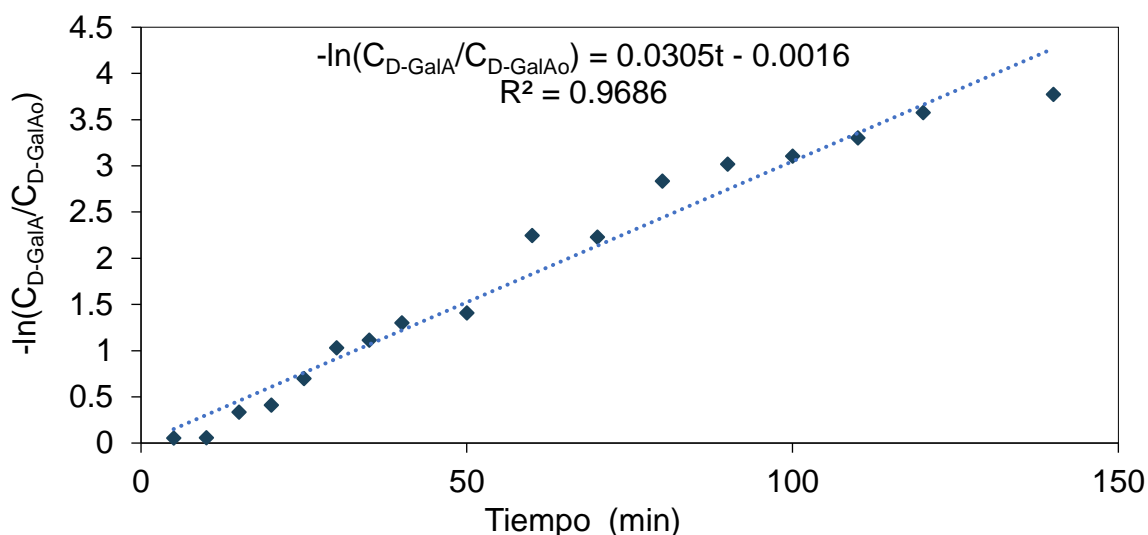


Figura 35. Valores de $\ln(C_{D-GalA}/C_{D-GalAo})$ vs. tiempo a $T=160^{\circ}\text{C}$, $C_{D-GalAo} = 110 \text{ mM}$ y $CSA = 0.01\text{M}$.

Tabla 16. Valores de constantes cinéticas de sacáridos hidrolizados.

Reactivo	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$
xilosa	0.0045 ± 0.001
arabinosa	0.0029 ± 0.001
D-GalA	0.0305 ± 0.001

De la misma manera, se propone y valida una ecuación cinética de primer orden para el ácido D-Galacturónico en condiciones ácidas suaves (**Figura 35**). El ácido D-Galacturónico sigue una vía de reacción compleja, que conduce a la formación de D-xilosa, L-arabinosa, furfural, ácido acético, otros azúcares y huminas como los detectados en la sección anterior. Sin embargo, para la finalidad de este estudio y por la información disponible hasta el momento, se efectuaron algunas simplificaciones y se obtuvo un modelo con resultados satisfactorios para estas condiciones de reacción. La **Figura 36** muestra el camino de reacción propuesto para este modelo cinético, de acuerdo con los resultados obtenidos, el sistema de ecuaciones planteadas se satisface para el primer orden respecto al reactivo y las reacciones

involucradas en este sistema. Es decir, el primer paso de reacción efectivamente es la descarboxilación como se muestra en la **Figura 36** en concordancia con lo declarado previamente en este trabajo y que también han reportado otros autores.

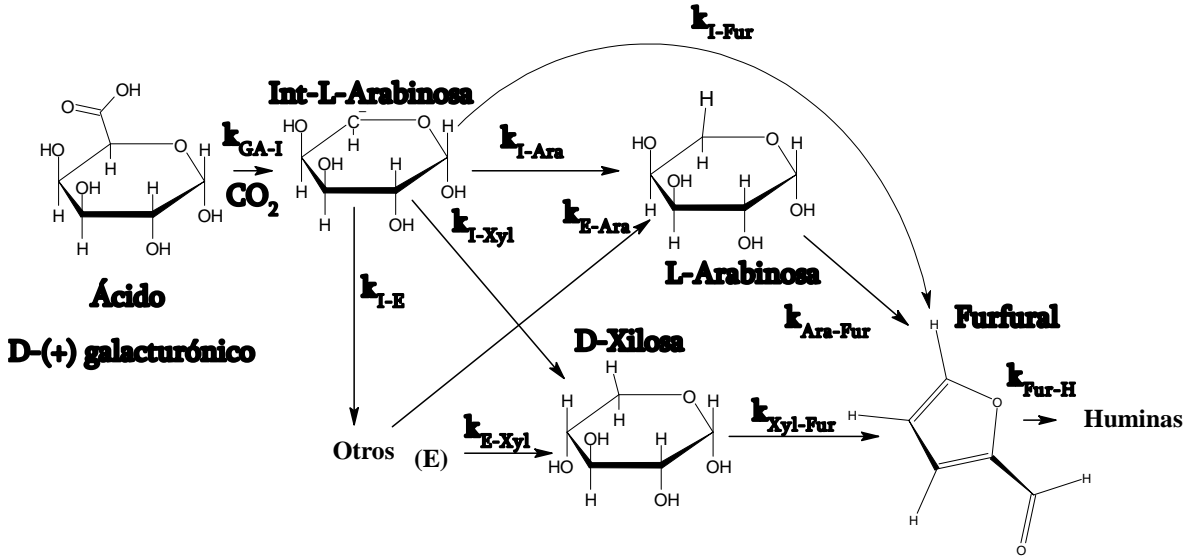


Figura 36. Camino de reacción propuesto para modelo cinético del ácido D-galacturónico.

La **Figura 36** muestra el camino de reacción propuesto para el modelo cinético considerando los productos de reacción que fueron seguidos durante el experimento. El primer orden de reacción ajusta de acuerdo al mecanismo con el primer paso mostrado que es la descarboxilación (Fatouros et al., 2021), lo que da como resultado

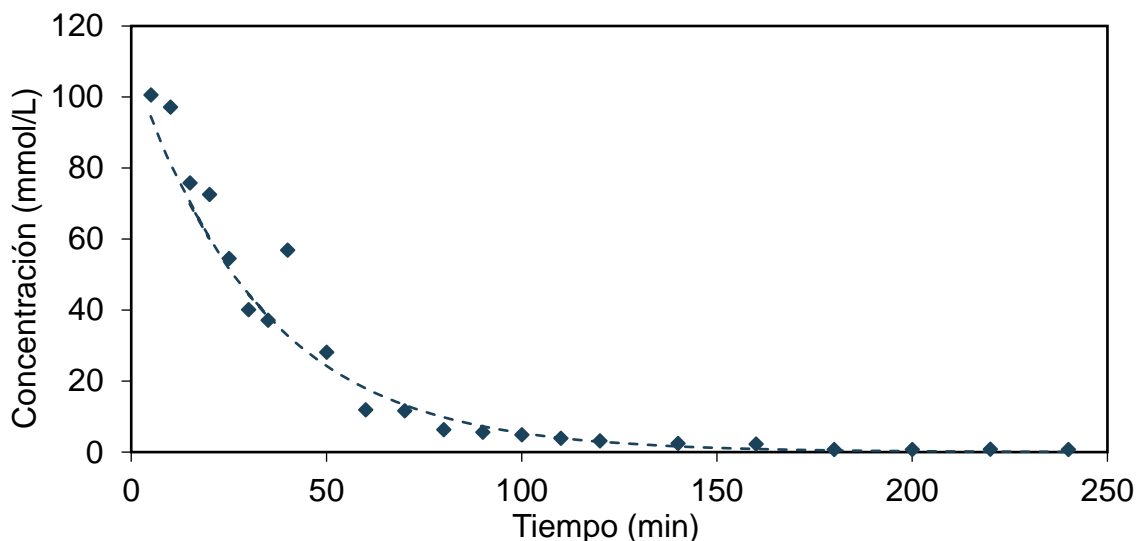


Figura 37. Concentración de ácido galacturónico experimental (símbolos) y modelado (líneas). Condiciones de reacción: T 433 K, Catalizador SA 0.01 M.

un intermediario de arabinosa deshidratado como se mencionó previamente y ha sido reportado por otros (Wegener et al., 2015). Una ecuación cinética de primer orden para el consumo del ácido D-Galacturónico resulta en una constante de reacción de 0.0305 min^{-1} (160°C , SA = 0.01 M). La descarboxilación y el primer orden de reacción obtenido aquí son congruentes desde un punto de vista mecanicista para el análisis de este camino de reacción. En la **Figura 37** se puede observar el ajuste de la concentración del ácido galacturónico experimental y modelado, donde se corrobora nuevamente que el ajuste corresponde a un primer orden de reacción y que en un tiempo relativamente corto (100 min) hay una conversión de casi el 100%, por lo que en este tiempo debería haber una concentración casi equivalente a la alimentada de ácido galacturónico de los productos de reacción.

El camino de reacción planteado aquí es la base para el sistema de ecuaciones diferenciales propuesto. En este sistema de reacción solamente se consideran el ácido galacturónico, la D-xilosa, L-arabinosa, furfural y un compuesto desconocido para lograr cerrar el balance de materia. Este compuesto balance puede representar las huminas, el ácido fórmico y otros azúcares semi-deshidratados o de descomposición de furfural que no fueron cuantificados en este trabajo. Es relevante mencionar que en otros trabajos se ha planteado un camino de reacción en

condiciones similares a las que se trabajaron en este estudio, sin embargo, algunos de esos compuestos (compuestos fenólicos y furanonas) no fueron identificados aquí por lo que no se toman en cuenta, pero que podrían considerarse si se hace un análisis más detallado (Wegener et al., 2015).

El sistema de ecuaciones diferenciales considerado para el modelo del ácido galacturónico son las siguientes:

$$\frac{dC_{GA}}{dt} = -k_{GA-IA}C_{GA} \quad (12)$$

$$\frac{dC_I}{dt} = k_{GA-I}C_{GA} - k_{I-Ara}C_I - k_{I-Xyl}C_I - k_{I-Fur}C_I \quad (13)$$

$$\frac{dC_{Ara}}{dt} = k_{I-Ara}C_I + k_{E-Ara}C_E - k_{Ara-Fur}C_{Ara} \quad (14)$$

$$\frac{dC_{Xyl}}{dt} = k_{I-Xyl}C_I + k_{E-Xyl}C_E - k_{Xyl-Fur}C_{Xyl} \quad (15)$$

$$\frac{dC_{Fur}}{dt} = k_{I-Fur}C_I + k_{Ara-Fur}C_{Ara} + k_{Xyl-Fur}C_{Xyl} - k_{Fur-H}C_{Fur} \quad (16)$$

$$C_{GA_0} = C_{GA} + C_{Xyl} + C_{Ara} + C_{Fur} + C_E \quad (17)$$

El sistema de ecuaciones fue resuelto en el solucionador de ecuaciones diferenciales EES por el método Runge Kutta, los resultados para el sistema analizado se muestran en la **Figura 38** y se observa un buen ajuste de las reacciones en serie y en paralelo que se están llevando a cabo.

Sin embargo, de acuerdo con estos resultados, la formación de furfural puede ocurrir a través de la deshidratación de L-Ara, D-Xyl, directamente del intermediario deshidratado de xilosa o a partir de un compuesto no conocido. Este comportamiento puede satisfacer el camino de reacción propuesto por Bornik (Wegener et al., 2015), donde muestra dos caminos de reacción el primero a partir de la L-arabinosa y el segundo a través del intermediario deshidratado de la L-arabinosa, este punto debe mencionarse que entre la formación del último y el furfural (los intermediarios semi deshidratados) pueden existir reacciones de tautomerización que cambian la

selectividad a furfural, estas reacciones pueden estar ocurriendo de manera paralela y ese ser el motivo por el cual aparentemente el furfural puede provenir de otros compuestos no identificados, pero se necesitan más experimentos para corroborar estas especulaciones.

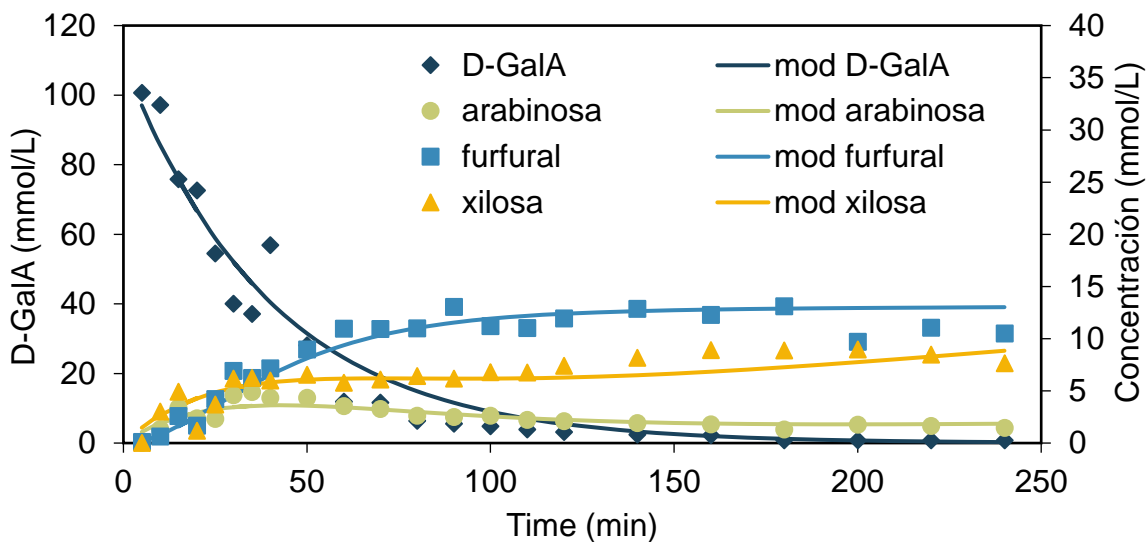


Figura 38. Concentración de productos de reacción. Las líneas representan los resultados del modelo cinético propuesto. Condiciones de reacción: T 433 K, Catalizador SA 0.01 M.

6. Conclusiones

La naranja Valencia procedente de la región media del estado de San Luis Potosí (Rioverde) fue pretratada y caracterizada. El porcentaje de jugo que se obtuvo fue de 45% p/p, el residuo de la cáscara de naranja obtenido después de la extracción del jugo observó un porcentaje de humedad del 75 %, por lo tanto, un 25% de materia a bases secas. Del pulverizado y tamizado se obtuvieron partículas de entre los tamaños 0.297-0.50 μm . Las pectinas comerciales de alto (P-95 y P-60) y bajo (P-45) grado de esterificación fueron caracterizadas para la valoración de su grado de esterificación y se encuentran en los grados que corresponden de alto o bajo grado de metil esterificación. En el caso de las pectinas extraídas de la cáscara de naranja, en los dos procesos empleados, ambas poseen un alto grado de esterificación (55 y 60 correspondientemente) y un alto contenido de ácido galacturónico. En el caso del Proceso 2 y 3, en el Proceso 2 se obtuvo un 55 % en peso de biomasa sin pectina, 9% de pectina con un 65% de homogalacturonano, y 36% de azúcares solubilizados durante la primera hidrólisis. En el caso del Proceso 3, se obtuvo un 25 % en peso de pectina con un 70% de homogalacturonano, 25% de biomasa sin pectina y 50% de azúcares solubilizados en la hidrólisis de extracción de pectina.

La transformación de ácido D-galacturónico en condiciones de acidez ligera y bajas temperaturas (433 K) fue llevada a cabo, obteniendo como productos de reacción furfural, L-arabinosa, D-xilosa, ácido fórmico y huminas como principales productos de reacción. Las reacciones involucradas en la producción de estos productos son la descarboxilación del ácido galacturónico y deshidrataciones. Se observó que, a mayor concentración de ácido sulfúrico, la producción de furfural aumenta. Con una concentración de 0.01 M de SA se obtuvieron 14 mmol/ de furfural y con 0.05 M de SA se obtuvieron 16 mmol/L.

La despolimerización de los biopolímeros analizados se lleva a cabo mediante hidrólisis en las condiciones de reacción evaluadas, independientemente de la composición o ramificaciones de los monómeros que conforman el polímero se logra una despolimerización total en todos los biopolímeros evaluados.

La estructura de las pectinas, es decir, la cantidad de ácido galacturónico, el grado de esterificación, y tipo y cantidad de azúcares tiene un efecto en la selectividad y rendimiento a furfural. El primer efecto de la composición observado fue el pH de la pectina en solución, a mayor cantidad de ácido galacturónico libre de metilesterificación, menor será el pH inicial de la mezcla reactiva, en consecuencia, a mayor cantidad de ácido galacturónico metilesterificado mayor pH. La formación de furfural a partir de pentosas y D-GalA se favorece a menor pH, es decir, las pectinas con mayor contenido de D-GalA favorecen la formación de furfural. El ácido galacturónico metilesterificado no favorece la formación de furfural, ya que se observó que el grupo metiléster confiere mayor estabilidad reactiva a la molécula del ácido galacturónico en las condiciones de reacción trabajadas.

La formación de huminas se observó en todas las pectinas analizadas. La pectina con menor formación de huminas fue P-95, donde también hubo menor formación de furfural, caso inverso al ácido galacturónico y poligalacturónico, donde se observó una mayor formación de furfural y mayor formación de huminas; por lo que se asocia la concentración de furfural con la formación de huminas mediante reacciones de resinificación. Sin embargo, se requieren más experimentos para poder hablar con más certeza de esta relación.

Se planteó el proceso de biorrefinería a partir de cáscara residual de naranja, los productos considerados fueron el aceite esencial de naranja, pectina y furfural. La ventaja de plantear flexibilidad de extracción de pectina o producción del furfural en las mismas instalaciones es la satisfacción de la demanda de furfural y pectina de acuerdo con las necesidades del mercado. El proceso que ofrece mayores ingresos por los precios de sus productos es el número 3, que plantea la extracción del aceite esencial de la cáscara de naranja y extracción de pectina en condiciones ácidas fuertes. Se realizó la evaluación de producción de CO₂ de los procesos planteados y el proceso que produce una menor generación de este gas fue por tonelada de

biomasa procesada fue el Proceso 3, con 2.7 kg CO₂ /ton de cáscara de naranja seca. Para el Proceso 2 fue de 6.6 kg CO₂ /ton de cáscara de naranja seca, el de mayor producción de CO₂ fue donde solo se produce furfural con 11.6 kg CO₂ /ton de cáscara de naranja seca.

La cinética de la transformación del ácido D-galacturónico a furfural ha sido investigada para concentraciones diluidas de ácido sulfúrico que varían de 0.01 a 0.05 M y temperatura de 433 K. Este estudio contribuye significativamente a la comprensión actual del mecanismo de reacción, particularmente con respecto a los productos de reacción secundarios. Además de la comprensión cualitativa del mecanismo de reacción, por la presente determinamos un conjunto sólido de parámetros cinéticos a través del análisis integral de los datos cinéticos y una combinación de métodos analíticos y numéricos. El modelo cinético propuesto es capaz de predecir la conversión del ácido galacturónico y los rendimientos de furfural para las condiciones de trabajo planteadas en este estudio. Por lo tanto, este modelo es una primera aproximación de un modelo cinético para la transformación de ácido D-galacturónico a furfural y una herramienta para el escalamiento de la transformación de biomazas lignocelulósicas ricas en pectina.

7. Bibliografía

- Alonso, D. M., Wettstein, S. G., Mellmer, M. A., Gurbuz, E. I., & Dumesic, J. A. (2013). Integrated conversion of hemicellulose and cellulose from lignocellulosic biomass. *Energy and Environmental Science*, 6(1), 76–80. <https://doi.org/10.1039/c2ee23617f>
- Asano, T., Takagi, H., Nakagawa, Y., Tamura, M., & Tomishige, K. (2019). Selective hydrogenolysis of 2-furancarboxylic acid to 5-hydroxyvaleric acid derivatives over supported platinum catalysts. *Green Chemistry*, 21(22), 6133–6145. <https://doi.org/10.1039/c9gc03315g>
- Attanayake, K., Wickramage, I., Samarasinghe, U., Ranmini, Y., Ehalapitiya, S., Jayathilaka, R., & Yapa, S. (2024). Renewable energy as a solution to climate change: Insights from a comprehensive study across nations. *PLoS ONE*, 19(6 June), 1–21. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0299807>
- Ayala, J. R., Montero, G., Campbell, H. E., García, C., Coronado, M. A., León, J. A., Sagaste, C. A., & Pérez, L. J. (2017). Extraction and Characterization of Orange Peel Essential Oil from Mexico and United States of America. *Journal of Essential Oil-Bearing Plants*, 20(4), 897–914. <https://doi.org/10.1080/0972060X.2017.1364173>
- Ayala, J. R., Montero, G., Coronado, M. A., García, C., Curiel-Alvarez, M. A., León, J. A., Sagaste, C. A., & Montes, D. G. (2021). Characterization of orange peel waste and valorization to obtain reducing sugars. *Molecules*, 26(5). <https://doi.org/10.3390/molecules26051348>
- Bartoli, M. (2022). Recent Perspectives in Pyrolysis Research. In M. Giorcelli (Ed.), *Recent Perspectives in Pyrolysis Research*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.95170>
- Berk, Z. (2016). Morphology and Chemical Composition. In *Citrus Fruit Processing* (pp. 9–54). <https://doi.org/10.1201/9781003067733-2>
- Biermann, C. J. (2021). Hydrolysis and other Cleavage of Glycosidic Linkages.

- Analysis of Carbohydrates by GLC and MS*, 46(1975), 27–41.
<https://doi.org/10.1201/9781003068556-3>
- Bochek, A. M., Zabivalova, N. M., & Petropavlovskii, G. A. (2001). Determination of the esterification degree of polygalacturonic acid. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 74(5), 796–799.
<https://doi.org/10.1023/A:1012701219447>
- Bornik, M. A., & Kroh, L. W. (2013). D-galacturonic acid as a highly reactive compound in nonenzymatic browning. 1. Formation of browning active degradation products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(14), 3494–3500. <https://doi.org/10.1021/jf303855s>
- Bornik, M., & Kroh, L. W. (2015). *D- Galacturonic Acid: A Highly Reactive Compound in Nonenzymatic Browning. 2. Formation of Amino-Specific Degradation Products*. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b01121>
- Chew, A. K., Jiang, S., Zhang, W., Zavala, V. M., & Lehn, R. V. C. Van. (2019). *Fast Predictions of Liquid-Phase Acid-Catalyzed Reaction Rates Using Molecular Dynamics Simulations and Convolutional Neural Networks. 2*. <https://doi.org/10.26434/chemrxiv.11299121.v1>
- Conrad, M. (1974). *The decarboxylation of galacturonic acid with special reference to the hypothetical formation of l- arabinose*. 53(1925), 2282–2287.
- Danon, B., Marcotullio, G., & De Jong, W. (2014). Mechanistic and kinetic aspects of pentose dehydration towards furfural in aqueous media employing homogeneous catalysis. *Green Chemistry*, 16(1), 39–54.
<https://doi.org/10.1039/c3gc41351a>
- Dashtban, M., Gilbert, A., & Fatehi, P. (2012). Production of furfural: Overview and challenges. *Journal of Science & Technology for Forest Products and Processes*, 2(4), 44–53.

- de Carvalho, D. M., & Colodette, J. L. (2017). Comparative study of acid hydrolysis of lignin and polysaccharides in biomasses. *BioResources*, 12(4), 6907–6923. <https://doi.org/10.15376/biores.12.4.6907-6923>
- De Jong, W., & Marcotullio, G. (2010). Overview of biorefineries based on co-production of furfural, existing concepts and novel developments. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 8(May). <https://doi.org/10.2202/1542-6580.2174>
- 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>
- Dickson, A. D. . O. H. & L. K. P. (1930). A method for the determination of uronic acids. *Journal of the American Chemical Society*, 537(1928), 775–779. <https://doi.org/10.1021/ja01365a048>
- EIA. (n.d.). *EIA projections indicate global energy consumption increases through 2050, outpacing efficiency gains and driving continued emissions growth*. S.F. <https://www.eia.gov/pressroom/releases/press542.php>
- Fatouros, A., Einhorn-Stoll, U., Kastner, H., Drusch, S., & Kroh, L. W. (2021). Influence of the Carboxylic Function on the Degradation of d -Galacturonic Acid and Its Polymers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 69(32), 9376–9382. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.1c02388>
- Fellah, M. F. (2017). Direct decarbonylation of furfural to furan: A density functional theory study on Pt-graphene. *Applied Surface Science*, 405, 395–404. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.051>
- Filho, L. B. S., Coelho, R. C., Muniz, E. C., & Barbosa, H. de S. (2022). Optimization of pectin extraction using response surface methodology: A bibliometric analysis. *Carbohydrate Polymer Technologies and*

Applications, 4(April), 100229.
<https://doi.org/10.1016/j.carpta.2022.100229>

Filiciotto, L., Balu, A. M., Romero, A. A., Angelici, C., van der Waal, J. C., & Luque, R. (2019). Reconstruction of humins formation mechanism from decomposition products: A GC-MS study based on catalytic continuous flow depolymerizations. *Molecular Catalysis*, 479(July), 110564.
<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110564>

Fleming, K. L., & Pfaendtner, J. (2013). Characterizing the catalyzed hydrolysis of β -1,4 glycosidic bonds using density functional theory. *Journal of Physical Chemistry A*, 117(51), 14200–14208.
<https://doi.org/10.1021/jp4081178>

Flutto, L. (2003). Pectin: Properties and determination. In *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*. <https://doi.org/10.1016/B0-12-227055-X/00901-9>

François-Xavier Collard a, J. B. (2014). A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 594–608.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.06.013>

Gallo, J. M. R., Alonso, D. M., Mellmer, M. A., Yeap, J. H., Wong, H. C., & Dumesic, J. A. (2013). Production of furfural from lignocellulosic biomass using beta zeolite and biomass-derived solvent. *Topics in Catalysis*, 56(18–20), 1775–1781. <https://doi.org/10.1007/s11244-013-0113-3>

Garrett, E. R., & Dvorchik, B. H. (1969). Kinetics and mechanisms of the acid degradation of the aldopentoses to furfural. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 58(7), 813–820. <https://doi.org/10.1002/jps.2600580703>

Girisuta, B., Dussan, K., Haverty, D., Leahy, J. J., & Hayes, M. H. B. (2013). A kinetic study of acid catalysed hydrolysis of sugar cane bagasse to levulinic

- acid. *Chemical Engineering Journal*, 217, 61–70.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.094>
- Girisuta, B., Janssen, L. P. B. M., & Heeres, H. J. (2007). *Kinetic study on the acid catalyzed hydrolysis of cellulose to levulinic acid*. 46, 1696–1708.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ie061186z>
- Hayes, D. J., Ross, J., Hayes, H. B., & Fitzpatrick, S. (2005). The Biofine Process: Production of Levulinic Acid, Furfural and Formic Acid from Lignocellulosic Feedstocks. In *Biorefineries-Industrial Processes and Products: Status Quo and Future Directions*.
- He, O., Zhang, Y., Wang, P., Liu, L., Wang, Q., Yang, N., Li, W., Champagne, P., & Yu, H. (2021). Experimental and kinetic study on the production of furfural and HMF from glucose. *Catalysts*, 11(1), 1–13.
<https://doi.org/10.3390/catal11010011>
- Hidayat, N., Hidayat, A. N., & Gozan, M. (2019). Preliminary design of corncob based furfural plant. *AIP Conference Proceedings*, 2062(January).
<https://doi.org/10.1063/1.5086595>
- Hou, Q., Ju, M., Li, W., Liu, L., Chen, Y., Yang, Q., & Zhao, H. (2017). Pretreatment of lignocellulosic biomass with ionic liquids and ionic liquid-based solvent systems. *Molecules*, 22(3), 1–24.
<https://doi.org/10.3390/molecules22030490>
- Jiang, Z., Hu, D., Zhao, Z., Yi, Z., Chen, Z., & Yan, K. (2021). Mini-review on the synthesis of furfural and levulinic acid from lignocellulosic biomass. *Processes*, 9(7). <https://doi.org/10.3390/pr9071234>
- Kabbour, M., & Luque, R. (2019). Furfural as a platform chemical: From production to applications. In *Biomass, Biofuels, Biochemicals: Recent Advances in Development of Platform Chemicals*. Elsevier B.V.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64307-0.00010-X>

- Kawasumi, R., Narita, S., Miyamoto, K., Tominaga, K. I., Takita, R., & Uchiyama, M. (2017). One-step Conversion of Levulinic Acid to Succinic Acid Using I₂/t-BuOK System: The Iodoform Reaction Revisited. *Scientific Reports*, 7(1), 4–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-17116-4>
- Krall, S. M., & McFeeters, R. F. (1998). Pectin Hydrolysis: Effect of Temperature, Degree of Methylation, pH, and Calcium on Hydrolysis Rates. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(4), 1311–1315. <https://doi.org/10.1021/jf970473y>
- Lee, C. B. T. L., & Wu, T. Y. (2021). A review on solvent systems for furfural production from lignocellulosic biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 137(xxxx), 110172. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110172>
- Lenihan, P., Orozco, A., O'Neill, E., Ahmad, M. N. M., Rooney, D. W., & Walker, G. M. (2010). Dilute acid hydrolysis of lignocellulosic biomass. *Chemical Engineering Journal*, 156(2), 395–403. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.061>
- Li, H., Fang, Z., Smith, R. L., & Yang, S. (2016). Efficient valorization of biomass to biofuels with bifunctional solid catalytic materials. *Progress in Energy and Combustion Science*, 55, 98–194. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.04.004>
- Li, X., Jia, P., & Wang, T. (2016). Furfural: A Promising Platform Compound for Sustainable Production of C₄ and C₅ Chemicals. *ACS Catalysis*, 6(11), 7621–7640. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01838>
- Liu, S., Zhu, Y., Liao, Y., Wang, H., Liu, Q., Ma, L., & Wang, C. (2022a). Advances in understanding the humins: Formation, prevention and application. *Applications in Energy and Combustion Science*, 10(February), 100062. <https://doi.org/10.1016/j.jaecs.2022.100062>

- Liu, S., Zhu, Y., Liao, Y., Wang, H., Liu, Q., Ma, L., & Wang, C. (2022b). Advances in understanding the humins: Formation, prevention and application. *Applications in Energy and Combustion Science*, 10(December 2021), 100062. <https://doi.org/10.1016/j.jaecs.2022.100062>
- López-Mercado, J., Nambo, A., Toribio-Nava, M. E., Melgoza-Sevilla, O., Cázarez-Barragán, L., Cajero-Zul, L., Guerrero-Ramírez, L. G., Handy, B. E., & Cardenas-Galindo, M. G. (2018). High and low esterification degree pectins decomposition by hydrolysis and modified Maillard reactions for furfural production. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 20(7), 1413–1422. <https://doi.org/10.1007/s10098-018-1570-y>
- Madson, M. A., & Feather, M. S. (1979). The acid-catalyzed decarboxylation of d-xyluronic, d-galacturonic, and d-glycero-d-gulo-hepturonic acid. *Carbohydrate Research*, 70(2), 307–312. [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(00\)87110-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(00)87110-4)
- Marcotullio, G. (2009). Kinetic assessment for selective production of furfural from C5 sugars contained in biomass. *Technology*, 1–17. https://dc.engconfintl.org/cgi/viewcontent.cgi?article=1021&context=bioenergy_ii
- Marín Proa, Y. E. (2010). Extracción de pectina de cáscara de naranja (*Citrus sinensis*) y estudio de la factibilidad de aplicación en el encapsulado de bacteria lácticas. Trabajo de grado, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Facultad de Ciencias Químicas. Centro de Información de Ciencia, Tecnología y Diseño.
- Medina-Herrera, N., Cristian, G., Mart, G., Lizeth, C., Rojas, R., & Orozco-zamora, B. S. (2024). From citrus waste to valuable resources: A biorefinery approach. *Biomass*, 4, 784–808. <https://doi.org/10.3390/biomass4030044>
- Mellmer, M. A., Sanpitakseree, C., Demir, B., Ma, K., Elliott, W. A., Bai, P.,

- Johnson, R. L., Walker, T. W., Shanks, B. H., Rioux, R. M., Neurock, M., & Dumesic, J. A. (2019). Effects of chloride ions in acid-catalyzed biomass dehydration reactions in polar aprotic solvents. *Nature Communications*, *10*(1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09090-4>
- Mujtaba, M., Fernandes Fraceto, L., Fazeli, M., Mukherjee, S., Savassa, S. M., Araujo de Medeiros, G., do Espírito Santo Pereira, A., Mancini, S. D., Lipponen, J., & Vilaplana, F. (2023). Lignocellulosic biomass from agricultural waste to the circular economy: a review with focus on biofuels, biocomposites and bioplastics. *Journal of Cleaner Production*, *402*(March), 136815. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136815>
- NASA. (2024). *There is unequivocal evidence that Earth is warming at an unprecedented rate. Human activity is the principal cause.* Evidence. <https://science.nasa.gov/climate-change/evidence/>
- Oriez, V., Peydecastaing, J., & Pontalier, P. Y. (2019). Lignocellulosic biomass fractionation by mineral acids and resulting extract purification processes: Conditions, yields, and purities. *Molecules*, *24*(23). <https://doi.org/10.3390/molecules24234273>
- Ortiz-Sanchez, M., Solarte-Toro, J. C., González-Aguirre, J. A., Peltonen, K. E., Richard, P., & Cardona Alzate, C. A. (2020). Pre-feasibility analysis of the production of mucic acid from orange peel waste under the biorefinery concept. *Biochemical Engineering Journal*, *161*. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2020.107680>
- Osman, A. I., Mehta, N., Elgarahy, A. M., Al-Hinai, A., Al-Muhtaseb, A. H., & Rooney, D. W. (2021). Conversion of biomass to biofuels and life cycle assessment: a review. In *Environmental Chemistry Letters* (Vol. 19, Issue 6). Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01273-0>
- Patel, B., Guo, M., Izadpanah, A., Shah, N., & Hellgardt, K. (2016). A review on

hydrothermal pre-treatment technologies and environmental profiles of algal biomass processing. *Bioresource Technology*, 199, 288–299. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.09.064>

Pazur, J. H., Miskiel, F. J., & Liu, B. (1987). Identification of furanose and pyranose ring forms of carbohydrates by methylation, gas-liquid chromatography and mass spectrometry. *Journal of Chromatography*, 6, 139–141. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)94050-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)94050-6)

Peterson, A. A., Vogel, F., Lachance, R. P., Fröling, M., Antal, M. J., & Tester, J. W. (2008). Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies. *Energy and Environmental Science*, 1(1), 32–65. <https://doi.org/10.1039/b810100k>

Popoff, T., & Theander, O. (1972). Formation of aromatic compounds from carbohydrates. Part 1. Reaction of d-glucuronic acid, d-galacturonic acid, d-xylose, and l-arabinose in slightly acidic, aqueous solution. *Carbohydrate Research*, 22(1), 135–149. [https://doi.org/10.1016/S0008-6215\(00\)85733-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6215(00)85733-X)

Rasrendra, C. B., Eck, E. R. H. Van, Zandvoort, I. Van, Wang, Y., Rasrendra, C. B., & Eck, E. R. H. Van. (2013). Formation , Molecular Structure , and Morphology of Humins in Biomass Conversion : Influence of Feedstock and Processing Conditions. *ChemSusChem*, 1–15. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300332>

Rizzioli, F., Benedetti, V., Patuzzi, F., Baratieri, M., Bolzonella, D., & Battista, F. (2023). Valorization of orange peels in a biorefinery loop: recovery of limonene and production of volatile fatty acids and activated carbon. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 9793–9803. <https://doi.org/10.1007/s13399-023-03738-4>

Shi, N., Liu, Q., Cen, H., Ju, R., He, X., & Ma, L. (2020). Formation of humins during degradation of carbohydrates and furfural derivatives in various

- solvents. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 10(2), 277–287. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00414-4>
- Singh, B., Korstad, J., Guldhe, A., & Kothari, R. (2022). Editorial: Emerging Feedstocks & Clean Technologies for Lignocellulosic Biofuel. *Frontiers in Energy Research*, 10(July), 1–2. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2022.917081>
- Sohail, S., Rosendahl, L., & Rudolf, A. (2011). Hydrothermal liquefaction of biomass : A review of subcritical water technologies. *Energy*, 36(5), 2328–2342. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.03.013>
- Sriariyanun, M., Kitiborwornkul, N., Tantayotai, P., Rattanaporn, K., & Show, P. L. (2022). One-Pot Ionic Liquid-Mediated Bioprocess for Pretreatment and Enzymatic Hydrolysis of Rice Straw with Ionic Liquid-Tolerance Bacterial Cellulase. *Bioengineering*, 9(1). <https://doi.org/10.3390/bioengineering9010017>
- Sun, Y., & Cheng, J. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: A review. *Bioresource Technology*, 83(1), 1–11. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00212-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00212-7)
- Świątek, K., Gaag, S., Klier, A., Kruse, A., Sauer, J., & Steinbach, D. (2020). Acid hydrolysis of lignocellulosic biomass: Sugars and furfurals formation. *Catalysts*, 10(4), 1–18. <https://doi.org/10.3390/catal10040437>
- Urbisch, A., Einhorn-stoll, U., Kastner, H., Drusch, S., & Kroh, L. W. (2018). Formation of Phenolic Compounds from D - Galacturonic Acid [Research-article]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 66, 11407–11413. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.8b04158>
- Vaez, S., Karimi, K., & Mirmohamadsadeghi, S. (2021). An optimal biorefinery development for pectin and biofuels production from orange wastes without enzyme consumption. *Process Safety and Environmental Protection*, 152,

513–526. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.06.013>

Vassilev, S. V, Baxter, D., Andersen, L. K., & Vassileva, C. G. (2010). *An overview of the chemical composition of biomass*. 89, 913–933. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022>

Velasco Calderón, J. C., Arora, J. S., & Mushrif, S. H. (2022). Mechanistic Investigation into the Formation of Humins in Acid-Catalyzed Biomass Reactions. *ACS Omega*, 7(49), 44786–44795. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c04783>

Vigneshwar, S. S., Swetha, A., Gopinath, K. P., Goutham, R., Pal, R., Arun, J., SundarRajan, P., Bhatnagar, A., Lan Chi, N. T., & Pugazhendhi, A. (2022). Bioprocessing of biowaste derived from food supply chain side-streams for extraction of value added bioproducts through biorefinery approach. In *Food and Chemical Toxicology* (Vol. 165). <https://doi.org/10.1016/j.fct.2022.113184>

Walker, T. W., Chew, A. K., Li, H., Demir, B., Zhang, Z. C., Huber, G. W., Van Lehn, R. C., & Dumesic, J. A. (2018). Universal kinetic solvent effects in acid-catalyzed reactions of biomass-derived oxygenates. *Energy and Environmental Science*, 11(3), 617–628. <https://doi.org/10.1039/c7ee03432f>

Wang, Y., Zhao, D., Rodríguez-Padrón, D., & Len, C. (2019). Recent advances in catalytic hydrogenation of furfural. *Catalysts*, 9(10). <https://doi.org/10.3390/catal9100796>

Wegener, S., Bornik, M. A., & Kroh, L. W. (2015). D-Galacturonic Acid: A Highly Reactive Compound in Nonenzymatic Browning. 2. Formation of Amino-Specific Degradation Products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 63(28), 6457–6465. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b01121>

Werpy, T., & Petersen, G. (2004). Top Value Added Chemicals from Biomass:

Volume I -- Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas. Office of Scientific and Technical Information (OSTI). *Office of Scientific and Technical Information*, 11(October), 69. <https://www.nrel.gov/docs/fy04osti/35523.pdf>

Wikiera, A., Mika, M., Starzyn, A., Starzyńska-Janiszewska, A., & Stodolak, B. (2015). Development of complete hydrolysis of pectins from apple pomace. *Food Chemistry*, 172, 675–680. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.09.132>

Yan, K., Wu, G., La, T., & Jarvis, C. (2014). *Production, properties and catalytic hydrogenation of furfural to fuel additives and value-added chemicals*. 38, 663–676. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.003>

Yang, W., Li, P., Bo, D., & Chang, H. (2012). The optimization of formic acid hydrolysis of xylose in furfural production. *Carbohydrate Research*, 357, 53–61. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2012.05.020>

Yapo, B. M. (2011). Pectic substances : From simple pectic polysaccharides to complex pectins — A new hypothetical model. *Carbohydrate Polymers*, 86(2), 373–385. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.05.065>

Youngmi Kim, Rick Hendrickson, Nathan S. Mosier, L. M. R. (2009). Liquid hot water pretreatment of cellulosic biomass. In J. R. Mielenz (Ed.), *Biofuels* (Vol. 581, pp. 213–231). Humana Press. https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-1-60761-214-8_7

Yu, I. K. M., Chen, H., Abeln, F., Auta, H., Fan, J., Budarin, V. L., Clark, J. H., Parsons, S., Chuck, C. J., Zhang, S., Luo, G., & Tsang, D. C. W. (2021). Chemicals from lignocellulosic biomass: A critical comparison between biochemical, microwave and thermochemical conversion methods. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 51(14), 1479–1532. <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1753632>

Zeitsch, K. J. (2000a). 10. Furfural processes. *Sugar Series*, 13, 36–74.
[https://doi.org/10.1016/S0167-7675\(00\)80010-X](https://doi.org/10.1016/S0167-7675(00)80010-X)

Zeitsch, K. J. (2000b). 2. The reactions leading to furfural. *Sugar Series*, 13(C),
3–7. [https://doi.org/10.1016/S0167-7675\(00\)80002-0](https://doi.org/10.1016/S0167-7675(00)80002-0)

Resumen de reporte de similitud

Hidrólisis de biomosas lignocelulósicas ricas en pectina: optimización de condiciones de despolimerización, presentada por el autor Eva Estela Rivera Cedillo. La tesis es requisito para obtener el grado de Doctorado el Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química. El análisis reveló un porcentaje de similitud de 16% excluyendo referencias y metodología.

Apéndice I. Análisis GC-MC

Tabla 17. Productos de reacción detectados con GC-MS y áreas relativas.

Compuesto	Porcentaje de área
ácido galacturónico	46.690%
Ácido succínico	14.394%
Ácido α,β -D-glucofuranurónico	5.548%
D-glucosa	4.557%
Ácido galactárico	3.746%
Ácido isobutil 3-metilbut-2-il éster fumárico	3.377%
Glicerol	3.335%
Ácido 1,4-benzenodicarboxílico	2.967%
Ácido pent-4-en-2-il propil éster fumárico	2.255%
β -D-galactofuranosa	1.559%
Ácido acético	1.284%
Ácido 3-desoxi-arabino-hexárico,	1.260%
α -D-galactopiranososa	1.251%
Ácido propanoico 2	0.976%
D-(+)-talofuranosa	0.779%
Ácido D-glucurónico	0.745%
Ácido 4-hidroxicetárico	0.697%
Ácido α -cetoglutárico	0.660%
6-desoxi-L-manopiranososa	0.609%
Ácido tartárico	0.539%

Talosa	0.510%
Ácido β -D-Glucopiranoico	0.485%
ácido arabinario	0.304%
Ácido 3-propanoico	0.244%
D-(+)-galactopiranoico	0.243%
Ácido 2-desoxi- arabinohexárico,	0.194%
Ácido ribo-5-hexulónico	0.181%
ácido etanodioico	0.143%
β -D-galactofuranósido	0.138%
D-glucitol	0.133%
α -L-manopiranoico	0.111%
6-desoxi-manosa	0.086%

Apéndice II. Experimentos con GVL

Uso de cosolventes para transformación de carbohidratos

En años recientes se han llevado a cabo numerosas investigaciones para mejorar la conversión y selectividad de biomasa a productos plataforma o de valor agregado. Entre los diferentes métodos que existen, se encuentra el uso de solventes como medios de reacción. Para poder comprender las rutas de transformación que gobiernan en cada caso es necesario estudiar a profundidad la interacción soluto-solvente. Con especial atención en aquellos efectos solventes que impulsan varias reacciones importantes en la producción de moléculas derivadas de biomasa.

Los disolventes orgánicos se pueden clasificar en cuatro tipos: disolventes no polares, disolventes apróticos polares, disolventes próticos polares y líquidos iónicos (ILs, por sus siglas en inglés). Las definiciones y propiedades de estos cuatro tipos de disolventes se resumen en la **Tabla 18**.

Tabla 18. Definiciones y propiedades de varios tipos de disolventes.

Tipo de solvente	Definición	Propiedades	Ejemplo
No polar	Las moléculas no tienen un dipolo eléctrico o un momento múltiplo.	El solvente no tiene ni acepta un protón ácido o crear enlaces de hidrógeno, no miscible con otro solvente polar, químico y sales excepto solventes no polares, químicos y materiales poliméricos.	Hexano, dimetiléter

Prótico polar	Las moléculas tienen un dipolo eléctrico o un momento multipolar, tienen un átomo de hidrógeno unido a un oxígeno (un grupo hidroxilo) o un nitrógeno (un grupo amina).	Los solventes tienen un par de electrones solitario y pueden aceptar enlaces de hidrógeno. Los solventes tienen un protón ácido y pueden donar hidrógeno para enlace de hidrógeno.	Agua, etanol, ácido fórmico
Aprótico	Las moléculas tienen un dipolo eléctrico o momento multipolar, no tienen un átomo de hidrógeno unido a un oxígeno y nitrógeno que generalmente son doblemente unido al átomo de carbono.	Los solventes tienen un par de electrones solitario y pueden aceptar enlaces de hidrógeno. Los solventes no tienen centros ácidos de hidrógeno.	DMF, DMSO, GVL
Líquido iónico	Una sal en la que los iones están mal coordinados, lo que resulta en estos disolventes líquidos por debajo de 100° C, o incluso a temperatura ambiente al menos un ion tiene una carga deslocalizada y un componente es orgánico, que evita la	Alta viscosidad, baja presión de vapor, baja combustibilidad, excelente estabilidad térmica. Los solventes pueden solvatar una gama de polar y no polar compuestos.	1-etil-3- metilimidazoli o

	formación de una red cristalina estable.		
--	--	--	--

En este punto es necesario definir los efectos solventes, que se refieren principalmente a los cambios inducidos por el disolvente en la reactividad química, incluida la velocidad de reacción, las vías de reacción, las distribuciones de productos y los rendimientos. Los cambios en las interacciones entre el disolvente y el soluto que se producen debido a cambios en la unión de hidrógeno y diferentes momentos de dipolo pueden alterar significativamente la solubilidad y el estado termodinámico de los reactivos, estados de transición, energía de activación y productos en una sola reacción. Estas interacciones se han tratado de explicar por medio de parámetros como la viscosidad y las constantes dieléctricas; y en años más recientes se han generado otros parámetros empíricos como la polarización del solvente, la acidez y basicidad de Lewis y la dipolaridad. Por lo tanto, la velocidad de reacción y la selectividad del producto se pueden controlar hasta cierto punto simplemente cambiando el medio disolvente.

Con el objetivo de optimizar los procesos de producción de furfural, se han realizado diversos estudios que implican el uso de catalizadores homogéneos y heterogéneos ácidos en sistemas de reacción monofásico y bifásico.

Entre los estudios realizados empleando solventes y en este mismo orden de ideas se reporta que al usar como solvente γ -valerolactona (GVL), este permite solubilizar por completo la biomasa lignocelulósica, favoreciendo la conversión a furfural y obteniendo mayores rendimientos a los reportados cuando solo se usa agua como solvente, aumenta la estabilidad del furfural, permite disolver las huminas que

son productos en forma sólida no deseados de la reacción y al tener un punto de ebullición mayor al furfural es posible separar la mezcla usando una columna de destilación.

Gallo y col. (2013) demostraron que el ácido sulfúrico es un catalizador eficiente en la conversión de azúcares. Utilizando una concentración de H_2SO_4 (0.05 M), a una temperatura de 170 °C y como solvente una mezcla de GVL- H_2O (90:10), se obtuvieron rendimientos de furfural del 87% a partir de xilosa, del 44% a partir de arabinosa y del 54% a partir de ribosa (Gallo et al., 2013).

También se ha comprobado que, a partir de una hidrólisis ácida de hemicelulosa y celulosa en un reactor en lote, utilizando como catalizador H_2SO_4 (0.025 M), una temperatura de 170 °C y como solvente una mezcla de GVL- H_2O (90:10), se obtuvo un rendimiento alrededor del 96% a furfural (Alonso et al., 2013).

Walker y col. (2018) realizaron estudios sobre el efecto de la constante universal de solvente en reacciones de catálisis ácida con biomasa lignocelulósica y compuestos modelo representativos de la misma; emplearon solventes apróticos como γ -valerolactona, 1-4 dioxano y tetrahidrofurano mezclados con agua, donde consideraron los efectos de solvatación y velocidades de deshidratación e hidrólisis de etil terbutil eter, terbutanol, levoglucosan, 1,2-propanediol, fructosa, celobiosa y xilitol. De las moléculas prueba que emplearon se puede destacar que hay una diferencia de grupos hidroxilos entre ellas, variable que mediante el estudio llevado a cabo se demostró que el número de grupos hidroxilo contenidos en la molécula, tienen un efecto en el grado de deshidratación. En el análisis llevado a cabo se demostró que con una menor cantidad de agua, los reactivos con mayor número de grupos hidroxilo tienen un mayor efecto de solvatación en ambas reacciones de hidrólisis y deshidratación. Analizan también diferentes relaciones de H_2O /Solvente y los puntos donde la Entalpía de solvatación es mayor, lo que favoreció las reacciones de deshidratación (Walker et al., 2018).

Un estudio más relacionado con la relación solvente/agua es el de Chew y col. (2019) en él se estudia el efecto de deshidratación de 1,2-propanediol en presencia de cosolventes apróticos polares valerolactona, 1,4-dioxano, tetrahidrofurano, N-metil-2-pirrolidona, sulfóxido de tetrametileno y dimetil sulfóxido a 433 K. En el cual se reporta que el principal producto de la deshidratación es propanal en la mayoría de los ambientes solventes mixto. Por el contrario, la deshidratación de 1,2 propanediol en mezclas acuosas de dimetil sulfóxido ofrece acetona como el producto principal con una formación propanal mínima. El análisis del entorno de solvatación alrededor de 1,2-propanediol muestra que el dimetil sulfóxido compite de manera única contra el agua a los grupos hidroxilo reactivos solvatados, lo que provoca un cambio en el mecanismo de reacción en este sistema solvente que conduce a la formación de acetona en lugar de propanal(Chew et al., 2019).

Un estudio más reporta el aumento de la reactividad y el rendimiento con la adición de iones de cloruro en GVL, se observa también para otras reacciones de deshidratación de azúcar catalizadas por ácido, y este comportamiento por lo tanto parece ser de significado general. Por ejemplo, la deshidratación catalizada por ácido de la xilosa a furfural muestra un aumento similar de la reactividad en GVL con HCl en comparación con H₂SO₄, que muestra un aumento de cuatro veces en la velocidad de reacción. Además, el rendimiento furfural de la xilosa aumentó del 60% usando H₂SO₄ como catalizador a 75% usando HCl como catalizador en GVL (Mellmer et al., 2019).

Basándonos a esta revisión, se puede plantear analizar el efecto de uso de cosolventes en otros componentes de biomasa lignocelulósica que aún no hayan sido explorados como en la transformación de la pectina.

Antecedentes de trabajo con cosolventes en síntesis de furfural a partir de pectinas y uso de solventes orgánicos

En trabajos más recientes, en nuestro grupo de investigación se han realizado algunos experimentos de manera exploratoria en la conversión de biomasa y

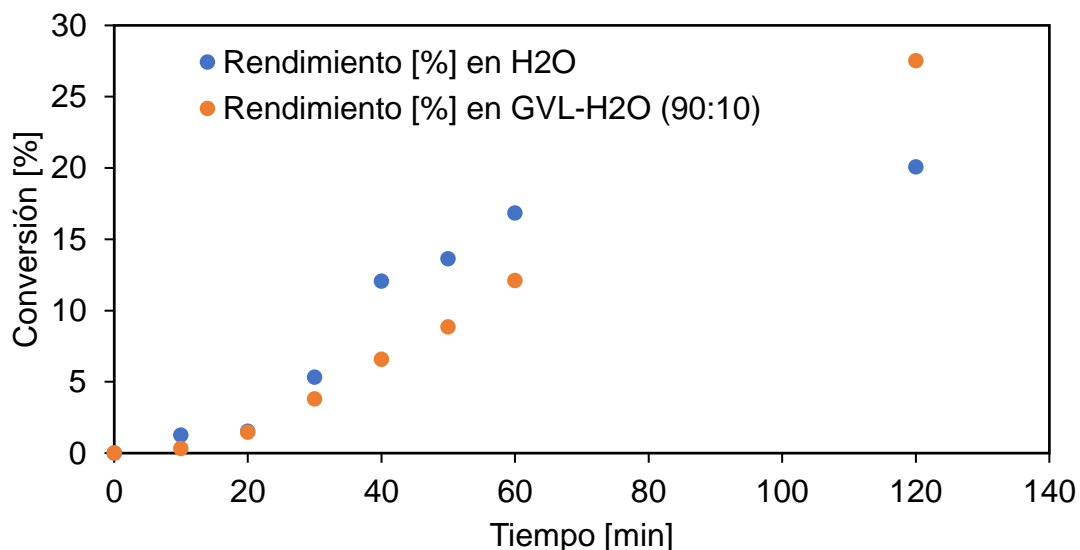


Figura 39. Producción de furfural a partir de ácido galacturónico. Temperatura de reacción: 433 K, catalizador H₂SO₄ [0.01 M] y cosolvente en una relación 90:10 GVL: H₂O.

moléculas modelos de la pectina en medio ácido empleando GVL. En los experimentos realizados por Quintana y col. (2016), se reportó la conversión de ácido galacturónico, polímero de ácido galacturónico (D-pGalA) y pectina hacia furfural en condiciones ácidas, empleando como catalizador H₂SO₄ y haciendo uso del cosolvente GVL a una temperatura de 160°C a diferentes tiempos de reacción. En dicho trabajo se observó un incremento de conversión a furfural a partir del ácido galacturónico empleando el GVL en comparación con lo obtenido sin este, como se puede observar en la **Figura 39**.

En el caso de poly-D-GalA se analizó la formación de furfural a partir de diferentes relaciones GVL:H₂O, mostrando una mejor formación de furfural en el caso de los porcentajes 70:30, sin embargo, aunque de las relaciones cosolvente/agua fue la de mejor rendimiento aún es menor que el obtenido a partir del monómero de ácido galacturónico. Estos resultados tienen relación con los efectos de solvatación de los grupos OH al momento de llevar a cabo las deshidrataciones de los monómeros, así como las reacciones de despolimerización y rompimiento de enlace glicosídico. Además de los cambios en el estado de transición o las interacciones de los protones disponibles en la reacción, este biopolímero de ácido galacturónico, sin embargo, es necesario realizar otras pruebas para reportar estas relaciones con mayor certeza. En

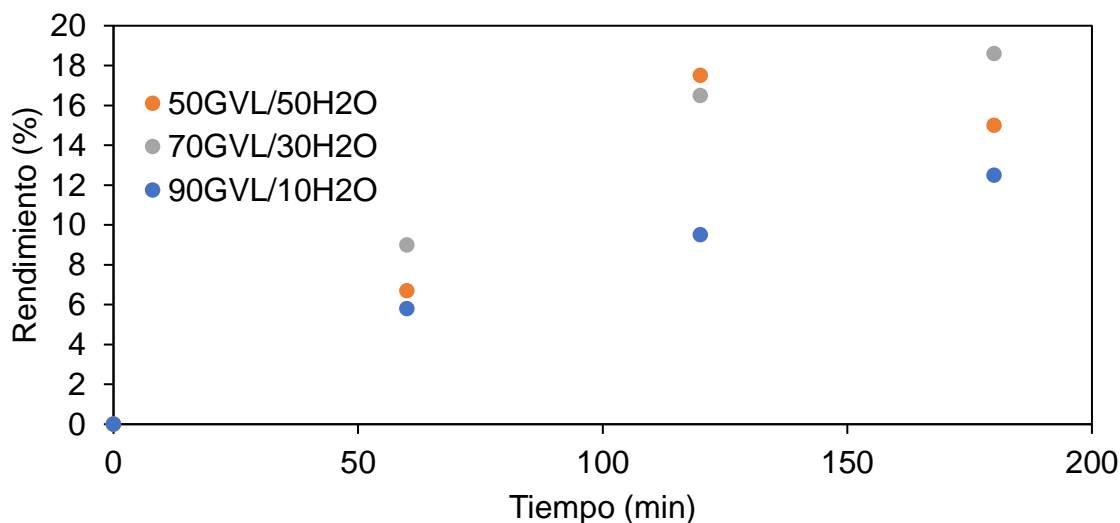


Figura 40. Producción de furfural a partir de ácido poligalacturónico a diferentes relaciones solvente/H₂O. Temperatura de reacción: 433 K, empleando como catalizador H₂SO₄ [0.01 M]. Quintana Olivera (2019).

dicho trabajo también se analizó la formación de azúcares y furfural (**Figura 41**) a partir de pectina de manzana con 36% de metoxilo. En este caso se observó una muy baja formación de furfural 2,7%, se dio seguimiento a los monómeros que conforman la pectina, correspondientes a la despolimerización como ácido D-galacturónico y xilosa. En este experimento es de notarse que, aunque es bien conocido que normalmente en las condiciones ácidas en las cuales se llevó a cabo la reacción hay

una considerable formación de furfural a partir tanto de xilosa como de ácido galacturónico, en este caso particular de pectina 36% metoxilo no se observó este comportamiento, por lo que es necesario realizar otras pruebas para lograr aclarar el comportamiento de la pectina en estas condiciones de reacción.

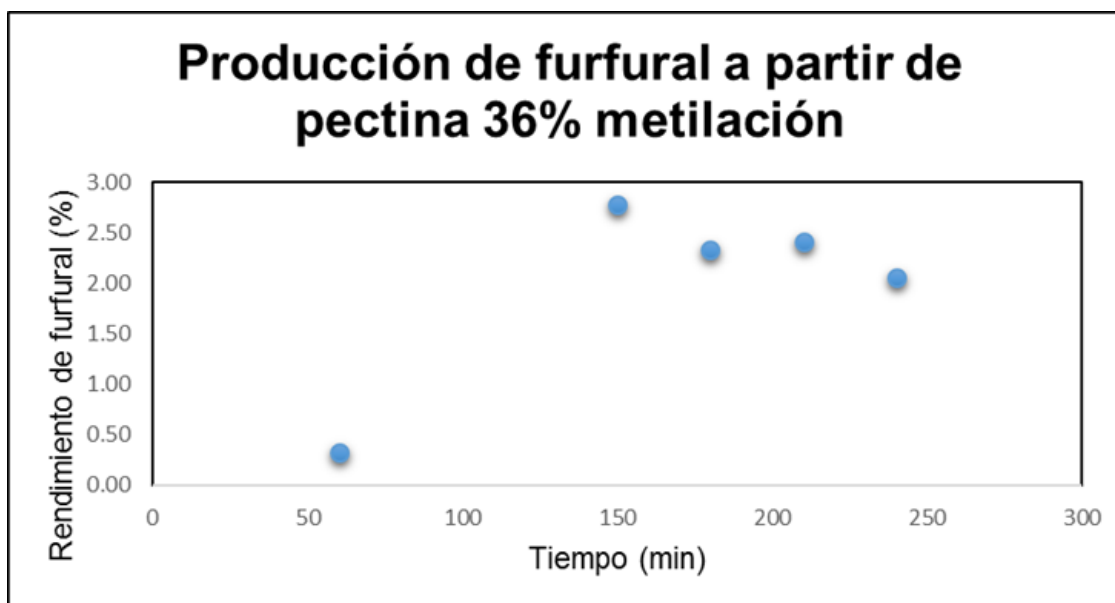


Figura 41. Producción de furfural a partir de pectina 36% metilación. Quintana Olivera (2019, comunicación personal).

Apéndice III. Efecto del pH en reacción de D-GalA

La transformación de ácido D-galacturónico en condiciones de acidez ligera y bajas temperaturas (433 K) fue llevada a cabo, obteniendo como productos de reacción furfural, L-arabinosa, D-xilosa, ácido fórmico y huminas como principales productos de reacción. Las reacciones involucradas en la producción de estos productos son la descarboxilación del ácido galacturónico y deshidrataciones. Se observó que, a mayor concentración de ácido sulfúrico, la producción de furfural aumenta. Con una concentración de 0.01 M de SA se obtuvieron 13 mmol/ de furfural y con 0.05 M de SA se obtuvieron 17 mmol/L a un tiempo de 90 minutos de reacción, como se puede observar en la figura 42.

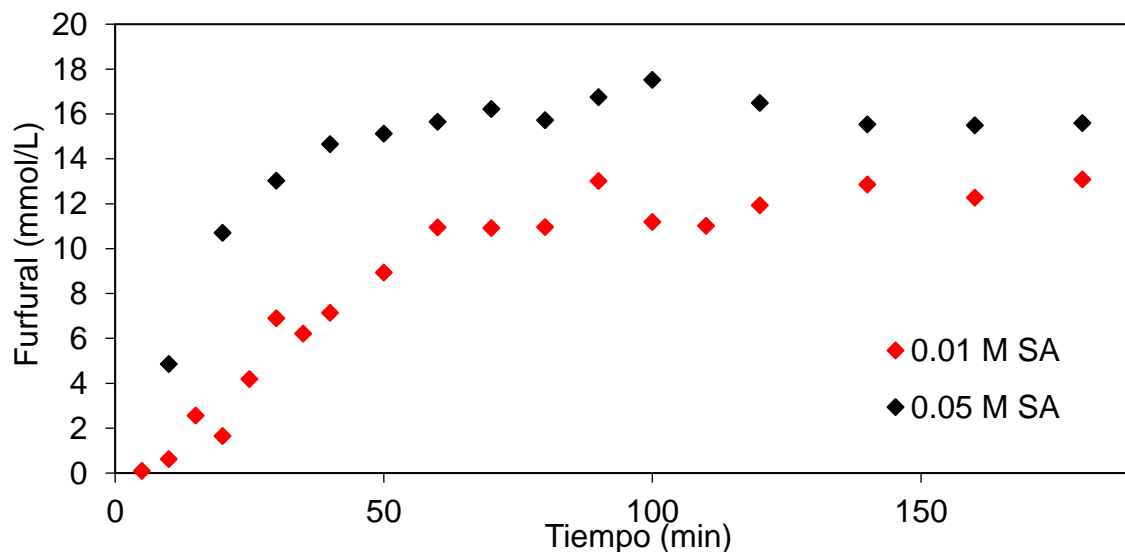


Figura 42. Producción de furfural a partir de D-GalA con diferente concentración de catalizador. T: 433 K.

Trabajo futuro

- Culminar la escritura del artículo del modelo cinético en condiciones homogéneas, así como explorar con catalizadores heterogéneos ácidos.
- Proponer un catalizador heterogéneo/sistema reactivo con solventes que favorezca la reacción de descarboxilación y deshidratación del ácido galacturónico para mejorar el rendimiento a furfural.
- Optimizar las condiciones de reacción para la producción de furfural a partir de pectinas.
- Optimizar el uso de azúcares remanentes después de la extracción de pectina.
- Realizar la evaluación tecno-económica de una biorrefinería con el proceso aquí planteado.

Carta de aceptación del artículo

From: em.biob.0.8b15ed.b1d88f03@editorialmanager.com <em.biob.0.8b15ed.b1d88f03@editorialmanager.com> on behalf of Bioresources and Bioprocessing Editorial Office <em@editorialmanager.com>
Sent: Wednesday, May 1, 2024 6:07 AM
To: MARIA GUADALUPE CARDENAS GALINDO <cardenas@uaslp.mx>
Subject: Decision on your Submission to Bioresources and Bioprocessing - BIOB-D-24-00023R1 - [EMID:cd7f76787991b2b7]

CC: yswu@mail.ncku.edu.tw

BIOB-D-24-00023R1

Acid-catalyzed transformation of orange waste into furfural: the effect of pectin degree of esterification
Eva Estela Rivera-Cedillo; Marco Martín González-Chávez; Brent Edward Handy; María-Fernanda Quintana-Olivera; Janneth López-Mercado; María Guadalupe Cárdenas Galindo
Bioresources and Bioprocessing

Dear Prof. Cárdenas Galindo,

I am pleased to inform you that your manuscript "Acid-catalyzed transformation of orange waste into furfural: the effect of pectin degree of esterification" (BIOB-D-24-00023R1) has been accepted for publication in Bioresources and Bioprocessing.

Before publication, our production team will check the format of your manuscript to ensure that it conforms to the standards of the journal. They will be in touch shortly to request any necessary changes, or to confirm that none are needed.

Articles in this journal may be held for a short period of time prior to publication. If you have any concerns please contact the journal.

Any final comments from our reviewers or editors can be found, below. Please quote your manuscript number, BIOB-D-24-00023R1, when inquiring about this submission.

We look forward to publishing your manuscript and I hope you will consider Bioresources and Bioprocessing again in the future.

Best wishes,

Jian-He Xu
Bioresources and Bioprocessing
<https://bioresourcesbioprocessing.springeropen.com/>

Comments:

Reviewer #1: This revised manuscript can be accepted as it is.