

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**ESTUDIO DEL PROCESO SECUENCIAL SFME-US-ME PARA LA OBTENCIÓN
DE UN INSUMO LIBRE DE EXTRACTOS PARA BIOREFINERÍA**

PRESENTA

I.Q. KARINA DEL CARMEN PUGA PATIÑO

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN
PROCESOS SUSTENTABLES**

NOVIEMBRE, 2018

Estudio del proceso secuencial SFME-US-ME para la obtención de un insumo libre de extractos para biorefinería.

Aprobación de tesis:

Dra. Diana Bustos Martínez

Asesora de tesis

Dra. Eileen Susana Carrillo Pedraza

Secretaria

Dr. Jacob Josafat Salazar Rábago

Vocal

Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez

Subdirectora de Estudios de Posgrado

Agradecimientos

Al CONACYT por el apoyo económico para la realización de mis estudios y la promoción de actividades en ciencia y tecnología.

A la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León por permitirme hacer uso de las instalaciones.

A mi asesora de tesis, la Dra. Diana Bustos por el tiempo, el conocimiento y las enseñanzas para el desarrollo de esta investigación.

A mi comité tutorial, Dra. Eileen Carrillo, Dr. Jacob Rábago, Dr. Ricardo Gómez por sus aportaciones y sugerencias. Así como a la Dra. Nancy Dávila, por sus atenciones. A todos los profesores que intervinieron en mi formación académica.

Al Laboratorio de Ingeniería Industrial, en especial a la M.C. Betsabee Olvera por su paciencia y disposición, al Dr. Rodrigo Chan quien constantemente dudaba de mis experimentos, pero sus aportaciones siempre me ayudaron a mejorar.

A la Dra. Guadalupe Cárdenas de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, por haberme recibido y permitirme hacer uso de sus laboratorios.

A Diego, Jorge y Pau por los buenos ratos en el laboratorio, las largas noches fuera de él y viceversa.

A los estudiantes del servicio social, por su apoyo y entusiasmo.

A mis compañeros de maestría por coincidir en este camino de ciencia, desvelos y saber. A mis amigos Ale, Ros, Laura, Pablo, Óscar y Reyes por haber compartido noches de estudio, tardes de ocio y días de paseo. A mis vecinos Santiago y Tati por haberme permitido ser parte de sus aventuras y participar en las mías.

A Felipillo, que de no haber sido por su sano juicio yo habría perdido el mío.

A mi tía Mire y a mis primas Katty y Mel por haberme recibido en su hogar y compartirme de su mesa, tiempo y espacio.

A Ale, Fer, Paula y Angie, por atenderme en los días complicados y volver mi vida más optimista. Por ser mi ejemplo de mujeres inteligentes, fuertes y capaces.

A Jaime por escucharme y apoyarme, por seguir siendo un buen amigo.

A Cintita, por ser mi fuente de inspiración para ser una mejor persona. Por ser mi confidente y guía espiritual, por ser mi mejor amiga.

A mi papá Santiago Puga, de quien admiro y aprendo su versatilidad para ser abogado, chamán, agricultor y padre de familia.

Pero más que a nadie, gracias a mi mamá Lupita Patiño. Sin ella nada de esto hubiera sido posible. Gracias por impulsarme a superarme, por creer en mí, por acompañarme en cada momento, juntas y a la distancia. Por ser la mejor modelo a seguir que puedo tener. Por el amor infinito, gracias.

Resumen

Fecha de graduación: Noviembre 2018

Karina del Carmen Puga Patiño

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título de estudio: Estudio del proceso secuencial SFMW-US-MW para la obtención de un insumo libre de extractos para biorefinería

Número de páginas: 105

Candidato para el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables.

Área de estudio: Manejo sustentable de residuos lignocelulósicas

Propósito y método del estudio:

De los residuos producidos de la industria de jugos de naranja se pueden extraer diferentes sustancias químicas como son aceite esencial, antioxidantes, pectinas, etc. Los métodos tradicionales de extracción para estas sustancias conllevan un alto consumo energético, largos tiempos y el uso de solventes en su mayoría tóxicos. El enfoque principal de este estudio es relacionar el concepto de biorefinería con el aprovechamiento integral y sustentable de los residuos de la industria productora de jugos de naranja. Desarrollando técnicas de extracción amigables con el medio ambiente, para los componentes con alto valor comercial y proponiendo técnicas de conversión para la biomasa libre de extractos, en función de sus características.

Contribuciones y conclusiones

Se ha propuesto una nueva ruta de aprovechamiento integral de residuos lignocelulósicos al realizar extracciones de los compuestos de valor comercial y la obtención de productos a partir de la descomposición termoquímica de la materia restante

Dra. Diana Bustos Martínez
Asesora de tesis

Contenido

1. Introducción.....	1
2. Antecedentes	6
2.1. Materia prima.....	6
2.1.1. Biomasa lignocelulósica.....	7
2.1.2. Componentes minoritarios	9
2.1.3. Extraíbles	9
2.2. Obtención de extractos	11
2.2.1. Métodos de extracción de aceite esencial	13
2.2.2. Métodos de extracción de flavonoides.....	22
2.2.3. Métodos de extracción de pectinas	29
2.3. Enfoque de biorefinería.....	32
2.3.1. Extracciones secuenciales.....	33
2.3.2. Procesos de conversión.....	36
3. Hipótesis	43
4. Objetivo.....	43
5. Objetivos específicos	44
6. Metodología	45
6.1. Obtención de aceite esencial.....	46
6.1.1. Acondicionamiento	47
6.1.2. Extracción	47
6.1.3. Caracterización del extracto.....	49
6.2. Obtención de flavonoides.....	49
6.2.1. Acondicionamiento	49
6.2.2. Extracción	50
6.3. Obtención de pectinas	52
6.3.1. Acondicionamiento	52
6.3.2. Extracción	52
6.3.3. Caracterización del extracto.....	54
6.4. Extracciones secuenciales	55
6.4.1. Caracterización de biomasa.....	55
6.5. Proceso de conversión por pirólisis	57
6.5.1. Caracterización de productos.....	59
7. Resultados	60
7.1. Obtención de aceite esencial.....	60
7.1.1. Extracción por microondas libre de solventes	60
7.2. Obtención de flavonoides.....	63
7.2.1. Extracción por ultrasonido.....	64
7.3. Obtención de pectinas	67
7.3.1. Extracción por microondas.....	67
7.3.2. Caracterización de pectinas	71

7.4.	Extracciones secuenciales	75
7.4.1.	Caracterización de la biomasa	75
7.5.	Proceso de conversión por pirólisis	81
7.5.1.	Caracterización del gas	82
7.5.2.	Caracterización de los carbones	84
7.6.	Biorefinería	88
8.	Conclusiones.....	91
9.	Bibliografía	94

Lista de tablas

Tabla 1. Comparativa de las técnicas de extracción de aceite esencial.	18
Tabla 2. Comparativa de los resultados reportados para la extracción de aceite esencial.....	22
Tabla 3. Comparativa de las técnicas de extracción de flavonoides	26
Tabla 4. Comparativa de los resultados reportados para la extracción de flavonoides.....	28
Tabla 5. Comparativa de las técnicas de extracción de pectinas.....	29
Tabla 6. Comparativa de los resultados reportados para la extracción de pectinas	32
Tabla 7. Distribución de productos de la pirólisis de biomosas cítricas.	42
Tabla 8. Diseño factorial de múltiples niveles para la extracción de aceite esencial mediante SFME.....	48
Tabla 9. Diseño de experimentos central compuesto para la extracción de compuestos polifenólicos mediante ultrasonido.	51
Tabla 10. Diseño de experimentos factorial 2 ³ para la extracción de pectinas mediante microondas	53
Tabla 11. Rendimientos de obtención de δ -limoneno mediante SFME.	60
Tabla 12. Rendimientos de obtención de extractos mediante ultrasonido	64
Tabla 13. Rendimientos de obtención de extractos mediante microondas	68
Tabla 14. Grupos funcionales presentes en pectinas.....	73
Tabla 15. Condiciones de operación para las extracciones secuenciales.	75
Tabla 16. Áreas y volúmenes de las biomosas.....	81
Tabla 17. Rendimientos de los productos de pirólisis a partir de biomasa	82
Tabla 18. Compuestos identificados en el gas obtenido por pirólisis y sus usos potenciales.....	83
Tabla 19. Productos de la biorefinería a partir de 1 kg de cáscaras de naranja (base húmeda)	89

Lista de figuras

Figura 1. Producción mundial de naranja de 1960 a 2016 [FAO].....	2
Figura 2. Producción en México de naranja de 1960 a 2016 [FAO/SAGARPA]..	2
Figura 3. Superficie sembrada de naranja por Entidad Federativa en 2014 [SAGARPA].....	3
Figura 4. Estructura de un fruto cítrico. Tomado y modificado de Mamma <i>et al.</i> [4].	7
Figura 5. Representación de la biomasa lignocelulósica con las estructuras de celulosa, hemicelulosa y lignina. Tomado y modificado de Zhang <i>et al.</i> [30].	7
Figura 6. Núcleo flavan. Tomado de Routray <i>et al.</i> [20].....	10
Figura 7. Esquema del mecanismo básico de extracción por microondas. Tomado y modificado de Liew <i>et al.</i> [51].	15
Figura 8. Esquema de la configuración para la extracción asistida por microondas A) con solventes; B) SFME; C) por hidrodifusión y gravedad. Tomado y modificado de Rombaut <i>et al.</i> [53].....	17
Figura 9. Esquema del mecanismo básico de extracción por ultrasonido. Tomado y modificado de Liew <i>et al.</i> [51].	25
Figura 10. Esquema de la configuración para la extracción asistida por ultrasonido a) baño; b) sonda. Tomado y modificado de Rombaut <i>et al.</i> [53] ...	25
Figura 11. Propuesta del tratamiento para cáscaras de naranja. Tomado y modificado de Boukroufa <i>et al.</i> [16].	34
Figura 12. Diagrama de flujo usado para la valorización total de subproductos de jengibre. Tomado y modificado de Jacotet-Navarro <i>et al.</i> [84].	35
Figura 13. Rutas de conversión de biomasa a bioenergía. Tomado y modificado de Taghizadeh-Alisaraei <i>et al.</i> [5].	36
Figura 14. Esquema general del proceso de fermentación. Tomado y modificado de Rabaçal <i>et al.</i> [86].	37
Figura 15. Esquema general del proceso de digestión anaerobia. Tomado y modificado de Rabaçal <i>et al.</i> [86].	38
Figura 16. Diagrama de flujo para la elaboración de este proyecto	46
Figura 17. Esquema general del sistema SFME.	47
Figura 18. Esquema general del sistema de extracción asistido por ultrasonido.	50
Figura 19. Esquema general del sistema de extracción asistida por microondas.	53

Figura 20. Diagrama del equipo utilizado para determinar propiedades texturales.	57
Figura 21. Esquema del sistema de pirólisis.....	58
Figura 22. Rendimientos de obtención de δ -limoneno mediante SFME a diferentes condiciones (\bullet 20 min, \bullet 40 min).....	61
Figura 23. Gráfica de efectos principales para el rendimiento de δ -limoneno...	61
Figura 24. Mecanismo de la extracción por microondas libre de solventes. Tomado y modificado de Li <i>et al.</i> [97]......	62
Figura 25. Gráfica de contorno de rendimiento de extracción vs. solvente y tiempo	65
Figura 26. Gráfica efectos principales para los rendimientos de extracción.	65
Figura 27. Mecanismo de la extracción asistido por ultrasonido [104]......	66
Figura 28. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para el rendimiento de extracción de pectina.....	69
Figura 29. Gráficas de efectos principales para la extracción de pectina. a) Efecto de la potencia, b) efecto del tiempo y c) efecto del solvente.....	70
Figura 30. Espectro FTIR de pectinas a) extraídas de cáscaras de naranja, b) estándar.....	72
Figura 31. Termogramas TGA (línea naranja continua) DTG (línea verde punteada) de las diferentes biomásas: a) inicial, b) SFME, c) US y d) ME.	76
Figura 33. Micrografías SEM de las biomásas a) inicial, b) SFME, c) US y d) ME a 200x.	78
Figura 34. Micrografías SEM de las biomásas a) inicial, b) SFME, c) US y d) ME a 1600x.	79
Figura 35. Isotermas de adsorción de las biomásas a) inicial y b) sometida a las extracciones secuenciales	80
Figura 36. Termograma TGA (línea naranja) y DTG (línea punteada azul) de los carbones obtenidos a partir de la pirólisis de la biomasa a) inicial, b) SFME, c) US y d) ME	85
Figura 37. Isotherma de adsorción del biocarbón obtenido a partir de la pirólisis de la biomasa ME	87
Figura 38. Área superficial BET (\bullet biomasa inicial, \bullet biomasa ME y \bullet carbón ME)88	
Figura 39. Volumen máximo adsorbido (\bullet biomasa inicial, \bullet biomasa ME y \bullet carbón ME).....	88

Nomenclatura

SFME	Extracción por microondas libre de solventes (solvent free microwave extraction)
US	Extracción asistida por ultrasonido (ultrasound)
ME	Extracción asistida por microondas (microwave extraction)
MHG	Extracción asistida por microondas, hidrodifusión y gravedad (microwave hydrodiffusion and gravity)
°C	Grados Celsius
min	Minutos
W	Watts
g	Gramos
kWh	Kilowatt hora
pH	Potencial de hidrógeno
μl	Microlitro
ml	Mililitro
mm	Milímetro
cm	Centímetro
rpm	Revoluciones por minuto
mg GAE	Miligramos de ácido gálico equivalente
TGA	Análisis termogravimétrico (Thermogravimetric analysis)
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (Fourier Transform infrared)

1. Introducción

La explotación indiscriminada de recursos naturales y la continua generación y acumulación de residuos, son dos de los retos importantes que enfrenta la humanidad. Esta problemática se ve influenciada directamente por el estilo de vida de la sociedad actual, en la que se exige la obtención de diversos productos para la satisfacción de necesidades, trayendo consigo una importante generación de residuos.

El procesamiento de alimentos es una de las fuentes de estos residuos. Según investigaciones, de la producción mundial de alimentos destinados al consumo humano, un tercio se pierde o se desecha, lo que representa aproximadamente 1.3 billones de toneladas de residuos por año [1].

La elaboración de jugos tiene una aportación importante a estos residuos. En especial los preparados a partir de naranjas, un fruto de amplia explotación en el mundo y en el país. Las estadísticas sobre producción mundial de este cítrico, se evidencia un comportamiento creciente con los años. La Figura 1 muestra que se pasó de producir cerca de 15 millones de toneladas al año a mediados del siglo XX, a una producción actual de más de 70 millones de toneladas [2].

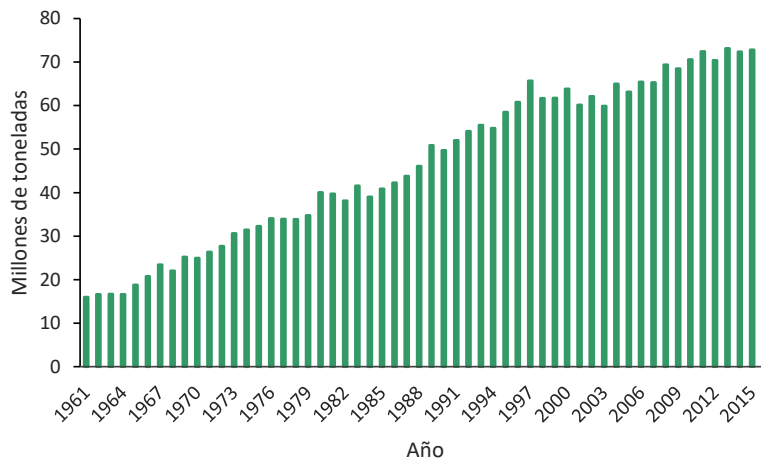


Figura 1. Producción mundial de naranja de 1960 a 2016 [FAO].

México es el cuarto productor de naranja de a nivel mundial. En el país se producen anualmente un promedio de cuatro millones de toneladas de naranja, cifras que lo han mantenido como el cuarto productor de naranja durante las últimas cuatro décadas, como se ilustra en la Figura 2.

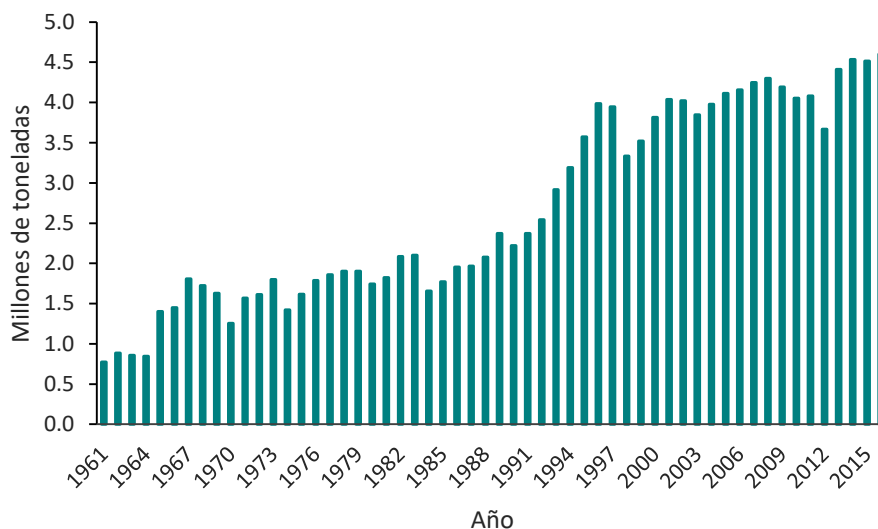


Figura 2. Producción en México de naranja de 1960 a 2016 [FAO/SAGARPA].

En el contexto nacional, la producción se encuentra distribuida en todo el país, siendo Veracruz, San Luis Potosí, Tamaulipas, Nuevo León y Puebla las principales Entidades Federativas productoras de este cítrico según estadísticas de SAGARPA (Figura 3).

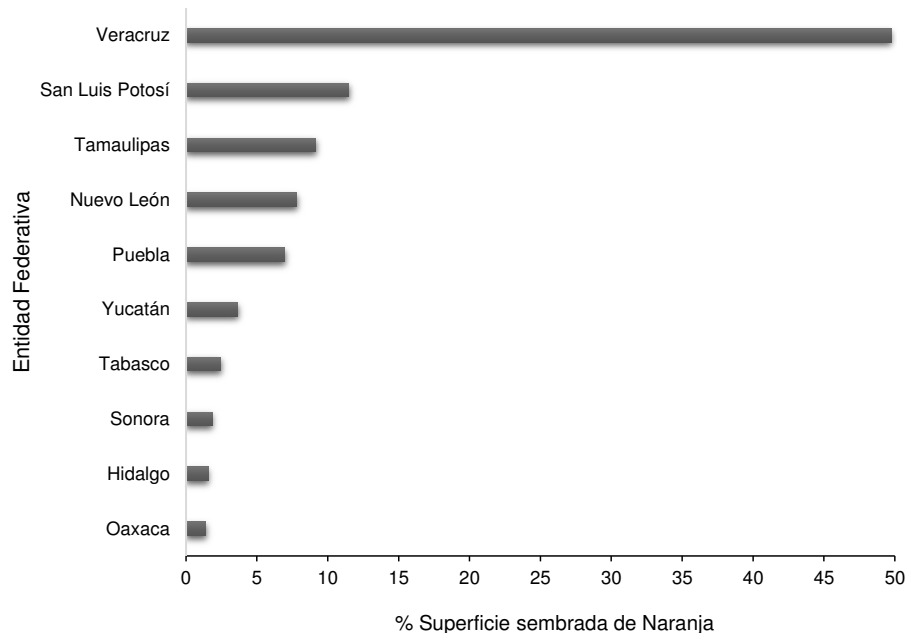


Figura 3. Superficie sembrada de naranja por Entidad Federativa en 2014 [SAGARPA].

Uno de los principales usos de la naranja es la elaboración de jugos. Se estima que, en el año 2010, se destinaron a este propósito más de cuatro millones de toneladas de la producción mundial de naranja. En el caso de México, se ha estimado que anualmente 20 mil toneladas salen como producto de exportación, mientras que más de 40 mil toneladas se destinan a la industria de jugos [2].

Teniendo en cuenta que cerca del 50% en peso de las naranjas corresponde a cáscara, semilla y bagazo [3,4], los cuales se consideran como residuo en la elaboración de jugos; esta industria genera en el país un promedio de 20 mil

toneladas de residuos al año, mientras que en el mundo se generan más de 30 millones de toneladas. La mayoría de estos desechos termina confinada en vertederos y solo una pequeña cantidad se destinan como alimento para ganado [5–7]. Esto resalta la importancia de las medidas encaminadas a la transformación de residuos en insumos y pone de manifiesto un área de oportunidad atractiva.

Los residuos cítricos son compuestos lignocelulósicos, ya que están conformados principalmente por celulosa (20 – 40 % peso seco), hemicelulosa (10 – 30 % peso seco) y lignina (10 – 15 % peso seco). Estos son biopolímeros de alta masa molar que se encuentran relacionados entre sí, constituyendo más del 70% de la biomasa lignocelulósica. Además de estos tres componentes, las cáscaras de naranja contienen proteínas, aceites esenciales, pectinas y antioxidantes naturales.

Aprovechando la variedad de propiedades que ofrecen los componentes de las cáscaras de naranja, los residuos de la producción de jugo han sido objeto de estudio. Entre las cuales se pueden encontrar: aplicaciones como adsorbentes [8–10], fuente de biocombustibles mediante procesos bioquímicos [11,12] o termoquímicos [13,14], extracción de productos valiosos (aceites esenciales [12,15–17], pectina [16,18–20], flavonoides [19–22], pigmentos [23–25]) o como fuente de carbono para la producción de surfactantes [26], entre otros.

De las mencionadas aplicaciones, vale la pena destacar a los procesos termoquímicos para la obtención de energía o biocombustibles. Puesto que presentan mayor flexibilidad en la obtención de productos valiosos, ya que se pueden obtener productos en estado líquido, sólido y gaseoso. Entre ellos se encuentran el bioaceite (fase líquida), que puede ser utilizado para aplicaciones de calor y electricidad. El biocarbón (fase sólida) que se utiliza en procesos de calentamiento, como carbón activado o como corrector de suelos. Y como parte de los productos gaseosos se encuentran principalmente CO, CO₂, H₂, y CH₄ que se emplean como gas de síntesis [27,28].

Por su parte, la extracción de compuestos como aceites esenciales, pectinas, flavonoides, pigmentos representa una opción llamativa en aras de lograr un aprovechamiento íntegro de la biomasa. Esto con base en la amplia gama de aplicaciones que tienen estos productos en las industrias de alimentos y farmacia.

Teniendo en cuenta lo anterior, el enfoque principal de este estudio es relacionar el concepto de biorefinería con el aprovechamiento integral y sustentable de los residuos de la industria productora de jugos de naranja. Desarrollando técnicas de extracción amigables con el medio ambiente, para los componentes con alto valor comercial y proponiendo una técnica de conversión para la biomasa libre de extractos.

2. Antecedentes

2.1. Materia prima

La materia prima empleada en esta investigación pertenece al género *Citrus*, el cual identifica a las especies de árboles perennes, cuyos frutos de la familia *Rutaceae* poseen un alto contenido en vitamina C y ácido cítrico, el cual les proporciona su sabor ácido característico. Es originario de Asia y está conformado por tres especies y numerosos híbridos cultivados (limón, naranja, lima, toronja y mandarina) [29].

Citrus sinensis es la naranja dulce, tiene forma ovalada, posee una cáscara rugosa de color anaranjado y semillas blancas. Como se observa en la Figura 4, el fruto se divide en dos partes, la cáscara y la pulpa. A su vez la cáscara está conformada por flavedo y albedo. El flavedo, también conocido como exocarpio, es la capa externa de la fruta, está compuesto principalmente de material lignocelulósico, aunque también contiene aceites esenciales, ceras parafinas, esteroides, triterpenoides, ácidos grasos y pigmentos (carotenoides, clorofilas, flavonoides). El albedo o mesocarpio, se encuentra pegado al flavedo por la parte interna de la fruta, rodeando a los segmentos de pulpa, es de un color más blancuzco y es rico en pectina [4].

La composición química de los frutos del género *Citrus* se puede describir de la siguiente manera:

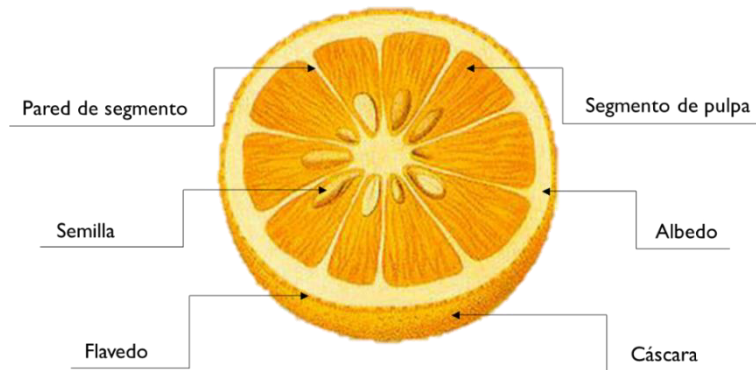


Figura 4. Estructura de un fruto cítrico. Tomado y modificado de Mamma *et al.* [4].

2.1.1. Biomasa lignocelulósica

La biomasa lignocelulósica está compuesta por celulosa, hemicelulosa y lignina, los cuales son polímeros de alta masa molar que se encuentran asociados entre sí, tal como se muestra en la Figura 5. Dichos compuestos constituyen hasta el 70% de la biomasa total y en las plantas forman parte de raíces, tallos, hojas, cáscaras, semillas, etc.

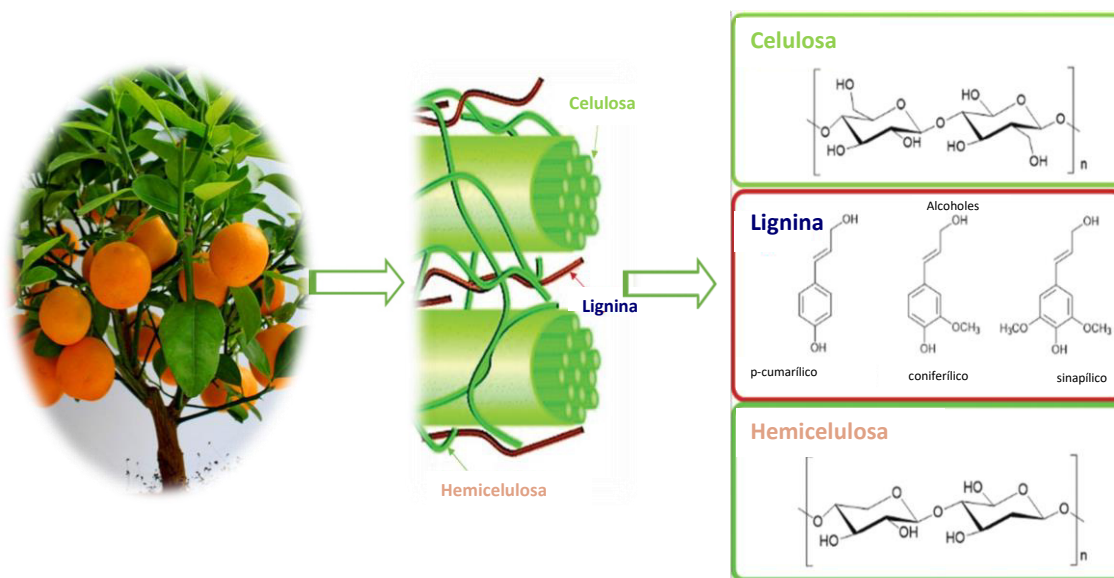


Figura 5. Representación de la biomasa lignocelulósica con las estructuras de celulosa, hemicelulosa y lignina. Tomado y modificado de Zhang *et al.* [30].

2.1.1.1. Celulosa

Es el principal componente en la biomasa lignocelulósica (20 – 40 % peso seco) y el compuesto orgánico mayormente distribuido en el reino vegetal. Es un biopolímero conformado por unidades repetidas de D-glucosa unidas a través de enlaces β -1,4-glucosídico, que forman largas cadenas lineales llamadas microfibrillas, como se muestra en la Figura 5. Las microfibrillas a su vez se encuentran unidas mediante fuerzas de Van der Waals o puentes de hidrógeno [31].

2.1.1.2. Hemicelulosa

Este componente representa entre el 10 y el 30 % de la biomasa lignocelulósica y como se observa en la Figura 5, sirve de conexión entre la lignina y las fibrillas de celulosa, lo que proporciona rigidez a la red. La hemicelulosa es una red polimérica compleja, ramificada y heterogénea conformada por diferentes sacáridos, como pentosas (arabinosa y xilosa) y hexosas (manosa, glucosa, galactosa) [32].

2.1.1.3. Lignina

Representa entre el 5 y el 15% de la biomasa lignocelulósica, es un heteropolímero de estructura amorfa, ramificada y tridimensional constituida por alcoholes aromáticos los que les dan rigidez, impermeabilidad y protección a la celulosa y hemicelulosa, como se puede ver en la Figura 5. No es soluble en

agua y es ópticamente inactivo; por lo que es resistente a la degradación química y biológica.

2.1.2. Componentes minoritarios

Junto a la biomasa lignocelulósica también se pueden encontrar otros componentes como son las pectinas, proteínas, extractos (mezclas de diferentes compuestos orgánicos) y cenizas.

En cuanto a las proteínas, éstas corresponden alrededor del 6% en peso seco de las cáscaras de naranja y son empleadas para la obtención de productos farmacéuticos y nutricionales. En conjunto con la lignina, la pectina y algunos otros polisacáridos constituyen las paredes celulares y forman el esqueleto del tejido vegetal [33–35]. Adicionalmente, los residuos cítricos son ricos en azúcares como glucosa, fructosa y sucrosa, los cuales constituyen entre el 20 y el 30% en peso seco. También están presentes cenizas, las cuales constituyen alrededor del 2 al 4% peso seco de las cáscaras de naranja. Donde es posible encontrar elementos inorgánicos como sodio, potasio, magnesio y calcio.[36]

2.1.3. Extraíbles

2.1.3.1. Aceite esencial

Está conformado por una mezcla de entre 20 y 60 compuestos de los cuales alrededor del 90% son volátiles. Estos se encuentran en pequeñas vesículas o

glándulas situadas a diferentes profundidades en el flavedo y son responsables del aroma típico característico de los frutos cítricos.

El δ -limoneno es el principal componente del aceite esencial en las cáscaras de naranja (>90%), es un monoterpeno cíclico ($C_{10}H_{16}$), incoloro y poco soluble en agua, con un olor característico dulce a naranja. Tiene potencial para ser usado como saborizante, fragancia, solvente, entre otros, por lo que es de gran interés para las industrias de alimentos, cosmética y farmacéutica [12,37,38].

2.1.3.2. Flavonoides

Los flavonoides constituyen el grupo más importante de compuestos fenólicos. Son metabolitos secundarios presentes en casi todas las partes de las plantas y su estructura general está constituida por un núcleo flavan, el cual consiste en dos anillos aromáticos unidos por una estructura de tres carbonos (Figura 6). Los flavonoides presentes en especies cítricas, pueden clasificarse en flavanones, flavones y flavonoles, siendo flavanones los más abundantes (90%) [20,39].

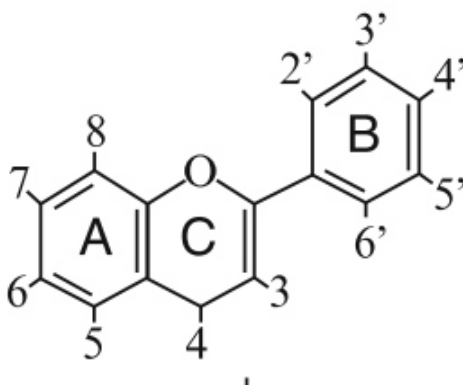


Figura 6. Núcleo flavan. Tomado de Routray *et al.* [20].

Estos compuestos presentan actividad antioxidante gracias a la capacidad que tienen para capturar radicales libres, por lo cual se utilizan como suplemento alimenticio para prevenir enfermedades [20].

2.1.3.3. Pectina

La pectina está conformada por polisacáridos complejos de alto peso molecular, se encuentra principalmente en los tejidos blandos de las frutas. En las paredes vegetales puede presentarse asociada a otros carbohidratos como la hemicelulosa., por lo que brinda firmeza a la vez que funciona como agente de hidratación [40].

Es ampliamente utilizada para la industria y tecnología de alimentos, así como en ingeniería biomédica, ya que presenta efectos farmacológicos, hipoglucémicos y reductores de colesterol. En el sector de alimentos se emplea como gelificante, agente estabilizante y espesante en: mermeladas y jaleas, dulces y jugos de fruta, productos de confitería y rellenos para panadería, también para la estabilización de bebidas y yogures de leche acidificada. Además, en el sector farmacéutico se emplea como agente de desintoxicación, y en la industria cosmética para dar estabilidad a geles y pastas [16,41].

2.2. Obtención de extractos

Existen diversas técnicas de extracción para la recuperación de los compuestos bioactivos. Los métodos tradicionales incluyen las extracciones sólido-líquido y

extracciones líquido-líquido. Sin embargo, las desventajas que se asocian a estos métodos son el alto consumo de solvente, alto consumo energético, riesgo de degradación de compuestos sensibles al calor y largos tiempos de operación [42]. Al respecto, Chemat *et al.* [43] proponen los siguientes “6 principios de las Extracciones Verdes”:

1. Innovación en la selección de variedades y usos de recursos vegetales renovables.
2. Uso de solventes alternativos, principalmente agua o agro-solventes.
3. Reducción del consumo energético y uso de tecnologías innovadoras.
4. Generación de co-productos en lugar de residuos para abarcar la industria de bio y agro-refinación
5. Reducción de operaciones unitarias y favorecer los procesos seguros, robustos y controlados.
6. Aspirar a un extracto no desnaturalizado y biodegradable sin contaminantes.

Con el objetivo de minimizar las desventajas y seguir estos principios, han surgido diversas propuestas a las técnicas convencionales. A continuación, se describen dichas técnicas para la obtención de cada uno de los extractos presentes en residuos cítricos:

2.2.1. Métodos de extracción de aceite esencial

2.2.1.1. Métodos convencionales

Extracción por Soxhlet

Para este método la biomasa se coloca en un contenedor conectado al matraz que contiene el solvente, el cual suele ser hexano. Éste se evapora y se condensa de forma que se trasvasa gradualmente al contenedor, cuando se llena, un sifón aspira la solución del contenedor y la descarga de vuelta al matraz de destilación, llevándose consigo el extracto. Esta operación se repite hasta que la extracción se completa. [44].

Destilación de vapor

Esta técnica consiste en cargar la biomasa en un alambique y ponerla en contacto con vapor de agua. El vapor pasa a través de la biomasa desde el fondo del alambique hasta la parte superior. Esto provoca que la biomasa se hinche y que las células de las membranas se rompan debido a la presión, liberando así el aceite esencial. El vapor cargado de aceite fluye a través de un cuello de cisne para ser finalmente condensado [45,46].

Hidrodestilación

Este método se basa en la evaporación de una mezcla de líquidos inmiscibles (aceite esencial-agua) con una temperatura de ebullición inferior a la de los componentes individuales. Logrando separar los compuestos volátiles de los no

volátiles a una menor temperatura de ebullición, para después separar el aceite mediante decantación [12].

Hidrodifusión

La hidrodifusión es una variante de la destilación por vapor. Consiste en poner el vapor en contacto con el material vegetal a bajas presiones o vacío, por lo que es impulsado por gravedad a través de la biomasa, desde la parte superior del alambique hasta el fondo. Siendo ésta la principal diferencia con la técnica de destilación por vapor [47].

Cold-pressing

En esta técnica, la biomasa se presiona mecánicamente mientras se agita vigorosamente para promover la liberación del aceite esencial presente en los tejidos externos de los residuos cítricos. Posteriormente, el aceite se incorpora a una emulsión acuosa y se separa mediante centrifugación [48,49].

2.2.1.2. Métodos alternativos

Extracción por fluido supercrítico

Este tipo de extracción involucra el empleo de un gas, comúnmente CO₂, en condiciones de operación arriba de sus puntos críticos de temperatura y presión, lo que aumenta su difusividad favoreciendo la transferencia de masa y la velocidad de extracción [4,12].

Extracción asistida por microondas

En este tipo de técnicas, la extracción se da como resultado de los cambios que sufre la estructura celular causados por las ondas electromagnéticas. Esta radiación penetra la biomasa y el calor es disipado del interior al exterior a diferencia de las extracciones convencionales donde el calor es transferido del medio de calentamiento al interior de la muestra. El calentamiento por microondas provoca que tanto la transferencia de calor como la transferencia de masa ocurran en la misma dirección, de adentro hacia afuera, mejorando los rendimientos de extracción y disminuyendo los tiempos de operación [50].

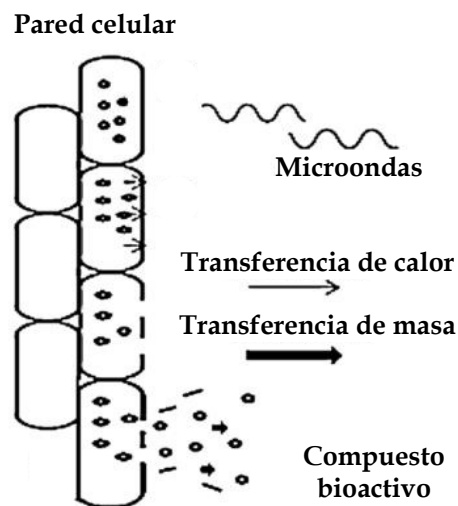


Figura 7. Esquema del mecanismo básico de extracción por microondas. Tomado y modificado de Liew *et al.* [51].

Existen varias técnicas de extracción que involucran microondas como parte del proceso de extracción. Dependiendo de la configuración del reactor usado

pueden ser de sistema cerrado o de sistema abierto como se observa en las Figura 8 (A) y Figura 8 (B y C) respectivamente.

Algunas de estas técnicas son hidrodifusión y gravedad, difusión por vapor y libre de solventes.

- ♦ Extracción por microondas libre de solventes (SFME por sus siglas en inglés)

Para esta metodología, se coloca la matriz de biomasa dentro de un reactor de microondas sin añadir solventes, como se ve en la Figura 8 (B). El calentamiento del agua *in situ* de la matriz dilata las células causando su ruptura, provocando que el extracto se difunda hacia el exterior. Después, el extracto se evapora junto con el agua presente en la matriz, y se colecta mediante un sistema de refrigeración fuera del reactor de microondas [4].

- ♦ Hidrodifusión y gravedad (MHG por sus siglas en inglés)

Esta es una técnica similar a la de libre de solventes, con la diferencia que el reactor se encuentra en una posición “de cabeza”, como se ve en la Figura 8 (C). Esto ocasiona que una vez liberado el extracto, este caiga por gravedad fuera del reactor de microondas y se recupere en un sistema de colección [52].

♦ Difusión de vapor

Este proceso se emplea principalmente para la extracción de aceites esenciales a partir de plantas aromáticas. Es una variante de la técnica de calentamiento por microondas a la que se le agrega vapor saturado, el cual favorece la liberación del aceite esencial desde el interior hacia el exterior de la matriz para ser recuperado por gravedad y colectado [4].

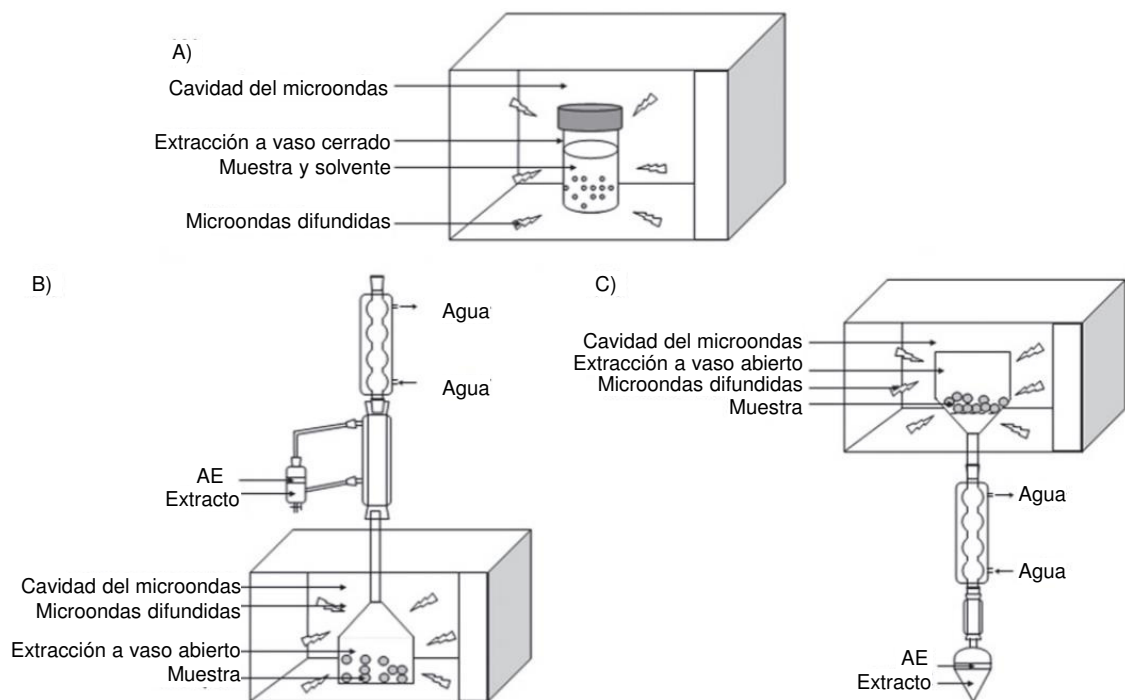


Figura 8. Esquema de la configuración para la extracción asistida por microondas A) con solventes; B) SFME; C) por hidrodifusión y gravedad. Tomado y modificado de Rombaut *et al.* [53].

Con el propósito de comparar las técnicas de extracción anteriormente descritas en términos de dos parámetros de operación importantes tales como el tiempo y el solvente usado, se elaboró la Tabla 1.

Tabla 1. Comparativa de las técnicas de extracción de aceite esencial.

	Técnica	Solvente	Tiempo	Fuente
Técnicas convencionales	Extracción por Soxhlet	Hexano	4 – 6 h	[54]
	Destilación de vapor	Agua	1 – 3 h	[16]
	Hidrodestilación	Agua	1 – 3 h	[17]
	Cold-pressing	Agua	1 – 3 h	[49]
Técnicas alternativas	Extracción por agua subcrítica	Agua	10 – 40 min	[55]
	Extracción por fluido supercrítico	CO ₂	30 – 60 min	[56]
	Asistida por microondas	Agua/agro-solventes	30 – 60 min	[17]
	Extracción por microondas libre de solventes	Sin solvente	10 – 40 min	[57]
	Hidrodifusión y gravedad	Sin solvente	10 – 40 min	[58]
	Extracción por microondas con difusión de vapor	Agua	10 – 40 min	[59]

Se puede ver en ella que las técnicas convencionales requieren tiempos de operación mayores a los de las técnicas alternativas, ya que en estas últimas los tiempos no superan los 60 minutos mientras que para las convencionales se pueden llegar a cuadruplicar estos valores.

En cuanto a los solventes, cabe destacar que a diferencia de las técnicas convencionales en las que es necesario su uso, en las técnicas alternativas podemos encontrar metodologías libres de ellos.

Con base en lo anterior y teniendo en cuenta los “Principios de las Extracciones Verdes”, los cuales promueven la aplicación de metodologías en las que no se empleen sustancias nocivas ni requieran largos tiempos de operación, se observa que las técnicas que concuerdan mejor son las que hacen uso de microondas libres de solventes.

Al respecto se han reportado diversos estudios los cuales destacan el uso de estas tecnologías para la extracción de aceite esencial, entre ellas se puede mencionar el trabajo de Lucchesi *et al.* [57], quienes emplearon una técnica asistida por microondas libre de solventes para la extracción del aceite esencial de albahaca, menta y tomillo. Al comparar los rendimientos de esta técnica contra los obtenidos mediante el método clásico de hidrodestilación, determinaron que se alcanzan los mismos rendimientos en 30 minutos con la técnica de SFME que en 4.5 horas por hidrodestilación.

De igual forma, Ferhat *et al.* [60] utilizaron cáscaras de naranja para la obtención del aceite esencial mediante la metodología SFME. Estos autores reportaron que utilizando la técnica de hidrodestilación se requieren 3 horas para alcanzar los mismos rendimientos obtenidos mediante SFME en 30 min.

Los mismos autores compararon tres métodos (SFME, hidrodestilación y cold-pressing) para la obtención de aceite esencial a partir de cáscaras de limón [49]. En esta investigación obtuvieron mayores rendimientos en la extracción de limoneno mediante cold-pressing (75.7%), en comparación a los logrados aplicando las técnicas de hidrodestilación (72.9 %) y SFME (69.7%). Sin embargo, en cuanto al consumo eléctrico las metodologías convencionales tienen un gasto energético mucho mayor (hidrodestilación 4.33 kWh, cold-pressing 1.00 kWh) en contraste con el consumido mediante SFME (0.25 kWh). Adicionalmente, determinaron la cantidad de CO₂ liberada en cada método de extracción, encontrando valores mayores para las técnicas de hidrodestilación (3464 g) y cold-pressing (800 g) que para SFME (200 g).

Por su parte, Bousbia *et al.* [61] realizaron la extracción de aceite esencial a partir de cáscaras de diversas variedades de limón, naranja y toronja. En este trabajo, se emplearon las técnicas de hidrodestilación y la de hidrodifusión y gravedad asistida por microondas (MHG), y se compararon los rendimientos de extracción obtenidos por cada una. Como resultados, determinaron que por medio de MHG los mayores rendimientos se alcanzaron en tiempos menores a 20 minutos, mientras que para conseguir rendimientos similares por hidrodestilación fueron necesarios 160 minutos. Además, calcularon el consumo energético y la cantidad de CO₂ liberada a la atmosfera para cada metodología, siendo los valores de la técnica de hidrodestilación, 15 veces mayores en comparación con los correspondientes a la MHG en ambas categorías.

De forma análoga, de Boukroufa *et al.* [16] utilizaron la técnica de hidrodifusión y gravedad asistida por microondas para la extracción del aceite esencial a partir de cáscaras de naranja. Y compararon los rendimientos de extracción contra los alcanzados por la técnica convencional de destilación por vapor. Logrando rendimientos similares para ambas técnicas, no obstante, la técnica de destilación de vapor requirió 12 veces el tiempo empleado por MHG.

Por otro lado Chen *et al.* [37], aplicaron las técnicas de hidrodestilación y de SFME a partir de cáscaras de toronja para la extracción de aceite esencial. Estudiaron el efecto de la potencia y el tiempo sobre el proceso SFME. Señalaron que no se presentó un aumento significativo en el rendimiento de extracción cuando se operaba a potencias mayores, mientras que el incremento en el tiempo de operación sí reflejó un aumento en los rendimientos. Al comparar los resultados obtenidos por hidrodestilación, obtuvieron rendimientos similares en tiempos mayores (180 min) en comparación a la técnica SFME (30 min).

En la Tabla 2 se condensa la información descrita anteriormente. En ella se puede observar que los rendimientos de extracción reportados por las diferentes investigaciones son equiparables, sin embargo, la cantidad de solvente usado y los mayores tiempos requeridos para llevar a cabo las técnicas convencionales de extracción, representan dos desventajas importantes en comparación a las técnicas alternativas libres de solventes.

Tabla 2. Comparativa de los resultados reportados para la extracción de aceite esencial.

Biomasa	Técnica	Condiciones	Rendimiento	Fuente
Albahaca Menta Tomillo	Hidrodestilación	12 ml/g de agua, 4.5 h	A: 0.03 % M: 0.10 % T: 0.16 %	[57]
	SFME	2 W/g, 30 min	A: 0.03 % M: 0.10 % T: 0.16 %	
Cáscara de limón	Hidrodestilación	10 ml/g de agua, 3 h	0.21 %	[49]
	SFME	1 W/g, 30 min	0.24 %	
	Cold-pressing	N/D	0.05 %	
Cáscara de naranja	Hidrodestilación	10 ml/g de agua, 3 h	0.42 %	[60]
	SFME	1 W/g, 30 min	0.39 %	
	Hidrodestilación	6 ml/g de agua, 3 h	1.10 %	[61]
	MHG	1 W/g, 15 min	1.00 %	
	Destilación de vapor	16 g/min de vapor, 5 h	0.42 %	[16]
	MHG	0.5-1.75 W/g, 25 min	0.42 %	
Cáscaras de toronja	Hidrodestilación	6 ml/g de agua, 3 h	0.17 %	[37]
	SFME	1.25 W/g, 90 min	0.21 %	

2.2.2. Métodos de extracción de flavonoides

Los métodos tradicionales para la obtención de estos compuestos son principalmente extracciones con solventes, en los que se busca que extracto se solubilice en el solvente para separarlo de la matriz de biomasa. Entre las técnicas mayormente empleadas se encuentran:

2.2.2.1. Métodos convencionales

Extracción por solvente caliente

Ésta es una extracción sólido-líquido en la que se obtiene el extracto deseado exponiendo la matriz de biomasa al solvente caliente para solubilizarlo. Esto provoca, que las moléculas polares de menor peso molecular se disuelvan en el solvente y se separen del material de alto peso molecular, como la celulosa y los materiales insolubles [62].

Extracción por Soxhlet

Esta metodología anteriormente descrita (Ver Sección “Extracción por Soxhlet”), también se aplica para la extracción de flavonoides con el empleo de solventes como etanol o acetona [20].

2.2.2.2. Métodos alternativos

Extracción por agua subcrítica.

Esta técnica se basa en el empleo de agua a temperaturas de entre 100 °C y 375 °C y presiones suficientemente altas para mantenerla en estado líquido. A estas condiciones el agua presenta una constante dieléctrica similar a la del etanol, y puede ser empleada para la extracción de compuestos como los flavonoides [4,43].

Extracción por fluido supercrítico

Como ya se mencionó, esta técnica se aplica para la obtención de diversos extractos, sin embargo; para la extracción de compuestos polifenólicos polares es necesario emplear un solvente polar en conjunto con el CO₂ [63].

Extracción asistida por enzimas

El principio básico de esta extracción consiste en que la enzima actúa sobre los sitios activos de la pared celular, hidrolizándola y provocando su fractura para liberar los componentes intracelulares, entre ellos los flavonoides [64].

Extracción basada en irradiaciones gamma, rayos X o rayo de electrones

Estos tipos de irradiación puede ser utilizada para liberar compuestos fenólicos de bajo peso molecular presentes en residuos agrícolas. Debido al contenido de humedad en la biomasa, al ser irradiada forma radicales hidroxilo que promueve la hidrólisis de algunos de compuestos presentes como la pectina y favorece la solubilización de los compuestos polifenólicos [65,66].

Extracción asistida por ultrasonido

Esta técnica de extracción se fundamenta en la aplicación de ondas sonoras con frecuencias entre 20-100 kHz, las cuales viajan a través de la matriz de biomasa exponiendo a las moléculas a ciclos de compresión-expansión. Estos ciclos crean burbujas, que, al alcanzar un diámetro crítico, colapsan. Cuando esto ocurre

sobre la pared celular, ésta se rompe provocando la liberación del contenido celular al medio y un aumento en la penetración del solvente (Figura 9) [20].

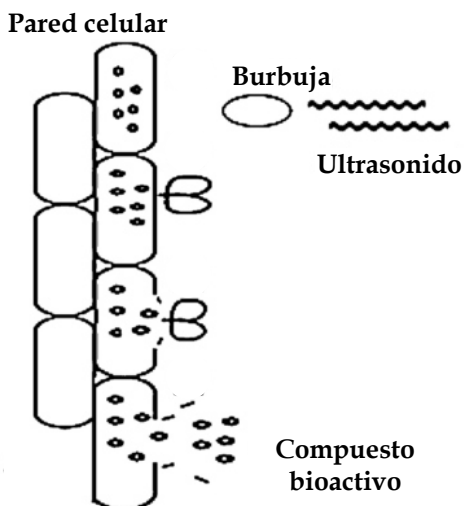


Figura 9. Esquema del mecanismo básico de extracción por ultrasonido. Tomado y modificado de Liew *et al.* [51]

Los equipos usados para este tipo de extracciones son los baños y las sondas de ultrasonido, ambos equipos se ilustran en la Figura 10 [64].

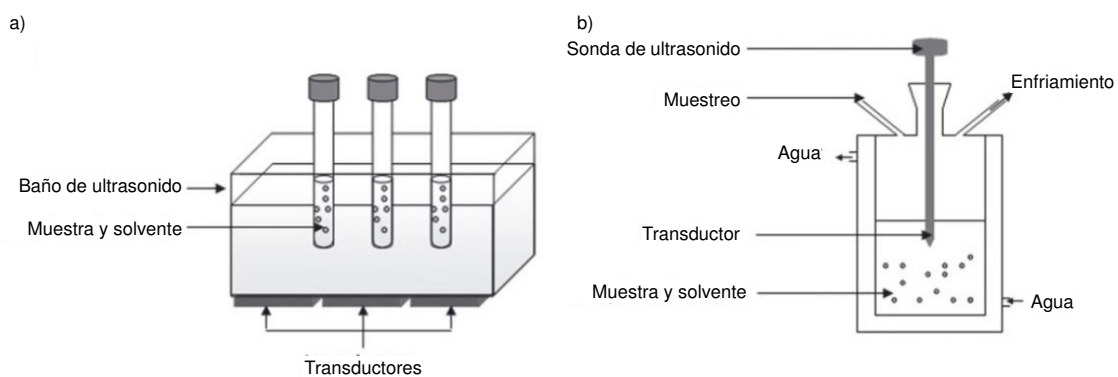


Figura 10. Esquema de la configuración para la extracción asistida por ultrasonido a) baño; b) sonda. Tomado y modificado de Rombaut *et al.* [53]

Una vez descritas las principales técnicas de extracción de flavonoides, se elaboró la Tabla 3 con el propósito de comparar las condiciones de operación reportadas para cada una de ellas.

Tabla 3. Comparativa de las técnicas de extracción de flavonoides

	Técnica	Solvente	Tiempo	Fuente
Técnicas convencionales	Extracción por solvente caliente	Agua/etanol	3 h	[67]
	Extracción por Soxhlet	Etanol/metanol	6 – 8 h	[68]
Técnicas alternativas	Extracción asistida por enzimas	Solución acuosa enzimática	3 h	[64]
	Extracción por irradiaciones gamma, rayos X, rayo de electrones	Etanol	4 h	[69]
	Extracción por agua subcrítica	Agua	10 – 40 min	[70]
	Extracción por fluido supercrítico	CO ₂ + etanol	30 – 60 min	[71]
	Extracción asistida por ultrasonido	Agua/etanol	30 – 60 min	[72]

Con base en la información mostrada en la Tabla 3 se puede establecer que las técnicas alternativas se pueden llevar a cabo en menores tiempos de operación, lo que representa una ventaja en comparación a las convencionales. Cabe destacar que la técnica de extracción asistida por microondas además de operar en tiempos cortos no precisa de temperaturas y/o presiones elevadas.

Como ejemplo se tienen los trabajos de Khan *et al.* [72] y Boukroufa *et al.* [16], quienes realizaron extracciones de polifenoles a partir de residuos de naranja y

de jengibre respectivamente, utilizando las técnicas de ultrasonido y extracción por solvente caliente. Al comparar los resultados obtenidos mediante estas técnicas, a las mismas condiciones de operación, encontraron que los rendimientos de extracción mediante ultrasonido fueron mayores en comparación a alcanzados por la técnica convencional.

Por su parte, Nayak *et al.* [73] realizaron la extracción de compuestos polifenólicos a partir de cáscaras de naranja, aplicando las técnicas de microondas, de ultrasonido y el método convencional de solvente caliente. Los autores reportaron que los mejores rendimientos se obtuvieron por medio de la extracción asistida por microondas (12.1 mg GAE/g), seguida de la técnica de ultrasonido (10.4 mg GAE/g) y por último el método convencional (10.2 mg GAE/g).

De igual forma, Ledesma-Escobar *et al.* [74] realizaron un estudio comparativo para la extracción de flavonoides a partir de limones. Para ello aplicaron las técnicas de ultrasonido, microondas y solvente caliente. Los resultados de esta investigación mostraron que la aplicación de microondas o ultrasonido mejoran la velocidad y los rendimientos de extracción.

Asimismo, Garcia-Castello *et al.* [6] estudiaron la extracción de flavonoides a partir de residuos de toronja, mediante la extracción convencional por solvente caliente y la extracción asistida por ultrasonido. Determinaron que el uso de ultrasonido permitió obtener mayores rendimientos de extracción a menores

temperaturas y tiempo de operación en comparación al método convencional. Además, resaltaron que efectuando la técnica de ultrasonido a temperaturas moderadas (25°C), se puede prescindir de solventes orgánicos sin afectar los rendimientos obtenidos. Lo que representa ventajas tanto económicas como ambientales.

A manera de resumen, se muestra en la Tabla 4 las condiciones de operación y los rendimientos obtenidos por investigaciones que estudiaron la técnica de ultrasonido en comparación con las técnicas convencionales.

Tabla 4. Comparativa de los resultados reportados para la extracción de flavonoides

Biomasa	Técnica	Condiciones	Rendimiento	Fuente
Cáscara de naranja	Solvente caliente	1 h, 40 °C, 80% etanol	210.0 mg GAE/100 g	[72]
	Ultrasonido	15 min, 40 °C, 80% etanol	233.5 mg GAE/100 g	
Residuos de jengibre	Solvente caliente	30 min, 60 °C, agua	41.2 mg GAE/100 g	[16]
	Ultrasonido	30 min, 60 °C, agua	58.6 mg GAE/100 g	
Cáscaras de naranja	Solvente caliente	2 h, 60 °C, 50% acetona	10.2 mg GAE/g	[73]
	Microondas	2 min, 500 W, 50 % acetona	12.1 mg GAE/g	
	Ultrasonido	8.3 min, 27 °C, 76% acetona	10.4 mg GAE/g	
Cáscara de toronja	Solvente caliente	6.8 h, 34 °C, 20 % etanol	55.8 mg GAE/g	[6]
	Ultrasonido	32 min, 70 °C, 50% etanol	80.0 mg GAE/g	

2.2.3. Métodos de extracción de pectinas

Los métodos convencionales para la obtención de pectinas son extracciones que hacen uso de solventes, principalmente ácidos fuertes tales como el nítrico, clorhídrico, oxálico o sulfúrico; por lo que en propuesta para reducir el impacto de estos métodos, se han estudiado técnicas como la asistida por ultrasonido, agua subcrítica y microondas [4], las cuales se describieron en secciones anteriores. En la Tabla 5 se muestran las condiciones a las que se llevan a cabo estas técnicas según lo reportado en literatura.

Tabla 5. Comparativa de las técnicas de extracción de pectinas

	Técnica	Solvente	Condiciones	Fuente
Técnicas convencionales	Solvente caliente	Agua + HCl/HNO ₃ /H ₂ SO ₄	50 – 100 °C 2 – 3 pH 1 – 3 h	[75]
	Soxhlet	Agua + HCl/HNO ₃ /H ₂ SO ₄	100 °C 6 – 8 h	[76]
Técnicas alternativas	Extracción enzimática	Solución acuosa enzimática	30 – 50 °C 3 – 5 pH 2 h	[77]
	Extracción por agua subcrítica	Agua	160 °C 20 MPa 7 ml/min	[78]
	Ultrasonido	Agua + HCl/HNO ₃ /H ₂ SO ₄	67°C 28 min 50 ml/g	[41]
	Microondas	Agua + HCl/HNO ₃ /H ₂ SO ₄	3 – 9 min 2 pH 89 – 157 W/g	[79]
	Acoplada US-ME	Agua + HCl/HNO ₃ /H ₂ SO ₄	70 – 90 °C 20 – 40 min	[80]

Con base en la información de la tabla se puede establecer que las técnicas alternativas pueden llevarse a cabo en tiempos más cortos, lo que implica una ventaja frente a las convencionales. En particular, la técnica por microondas ha sido objeto de investigación por parte de diversos autores, los cuales destacan la importancia de esta técnica. Como ejemplo se tiene el estudio de Bagherian *et al.* [81] en el cual realizan la extracción de pectinas a partir de cáscaras de toronja. Compararon la técnica convencional de solvente caliente contra las técnicas de ultrasonido y microondas, por separado y de forma acoplada. Los mayores rendimientos se obtuvieron mediante la técnica acoplada, seguido de ultrasonido, microondas y la técnica convencional, empleando tiempos de operación de 40 min, 25 min, 6 min y 90 min respectivamente.

Por su parte, Seixas *et al.* [79] extrajeron pectina a partir de cáscaras de maracuyá, empleando la técnica convencional de solvente caliente y microondas evaluando el uso de tres solventes distintos en el proceso de extracción. Reportaron como resultados rendimientos similares para ambas técnicas, sin embargo, la técnica convencional requirió entre 10 y 30 veces más tiempo para alcanzar estos resultados.

En el trabajo de Boukroufa *et al.* [16] extrajeron pectinas a partir de cáscaras de naranja por el método convencional de solvente caliente y por microondas. Para esta última se evaluaron diferentes potencias, sin embargo, para todas se hallaron rendimientos mayores que mediante el método convencional en el que se emplearon tiempos entre 20 y 40 veces mayores.

Asimismo, Košťálová *et al.* [82] emplearon dos técnicas para la extracción de pectinas a partir de residuos de calabaza, la convencional de solvente caliente y la técnica de microondas. Como resultados obtuvieron rendimientos muy similares, en tiempos de 60 min para la técnica convencional y de 10 min para la asistida por microondas, así como una mayor cantidad de solvente.

De igual forma, Chen *et al.* [37] aplicaron la técnica de extracción asistida por microondas y la técnica de solvente caliente para la extracción de pectinas a partir de cáscaras de toronja. Los autores reportaron rendimientos ligeramente mayores por la extracción convencional (3.11 %) a la extracción por microondas (2.93 %), no obstante estos valores fueron obtenidos a 90 min por el método convencional y a 5 min por la técnica de microondas.

Por otro lado, Xu *et al.* [80] realizaron la extracción de pectinas a partir de cáscaras de yaca mediante las técnicas de solvente caliente y aplicando de manera simultánea ultrasonido y microondas. Reportaron que los rendimientos de pectinas son mayores para la técnica simultánea de ultrasonido y microondas, a tiempos 4 veces más cortos que los requeridos para la técnica convencional.

Teniendo en cuenta la información descrita anteriormente, se elaboró la Tabla 6. En ella se puede visibilizar que los rendimientos obtenidos por microondas pueden ser superiores a los alcanzados por otras técnicas, lo que ha motivado a emplear la técnica de microondas en esta investigación.

Tabla 6. Comparativa de los resultados reportados para la extracción de pectinas

Biomasa	Técnica	Condiciones	Rendimiento	Fuente
Cáscaras de toronja	Solvente caliente	90 °C; 90 min; 1.5 pH; 30 ml/g agua-HCl	19.16 %	[81]
	Microondas	150 W/g; 6 min; 1.5 pH; 30 ml/g agua-HCl	27.81 %	
	Ultrasonido	70 °C; 25 min; 1.5 pH; 30 ml/g agua-HCl	17.92 %	
	Acopladas US-ME	75 W/g; 40 min; 1.5 pH; 30 ml/g agua-HCl	31.88 %	
	Solvente caliente	90 °C; 90 min; 2.0 pH; 18 ml/g agua-HCl	3.11 %	[37]
	Microondas	52 W/g; 5 min; 2.0 pH; 18 ml/g agua-HCl	2.93 %	
Cáscaras de maracuyá	Solvente caliente	90 °C; 40 min; 2.0 pH; ác. tartárico	19.40 %	[79]
	Microondas	157 W/g; 9 min; 2.0 pH; 50 ml/g agua-ác. tartárico	30.30 %	
Cáscaras de naranja	Solvente caliente	120 min; 2.0 pH; 30 ml/g agua-HNO ₃	18.32 %	[16]
	Microondas	100 W/g; 3 min; 2.0 pH; 30 ml/g agua-HNO ₃	24.20 %	
Residuos de calabaza	Solvente caliente	85 °C; 60 min; 2.5 pH; 50 ml/g agua-HCl	7.30 %	[82]
	Microondas	120 °C; 10 min; 2.5 pH; 40 ml/g agua-HCl	7.40 %	
Cáscaras de yaca	Solvente caliente	90 °C; 120 min; 2.0 pH; 30 ml/g agua-HCl	17.20 %	[80]
	Acopladas US-ME	80 °C; 30 min; 2.0 pH; 40 ml/g agua HCl	21.5 %	

2.3. Enfoque de biorefinería

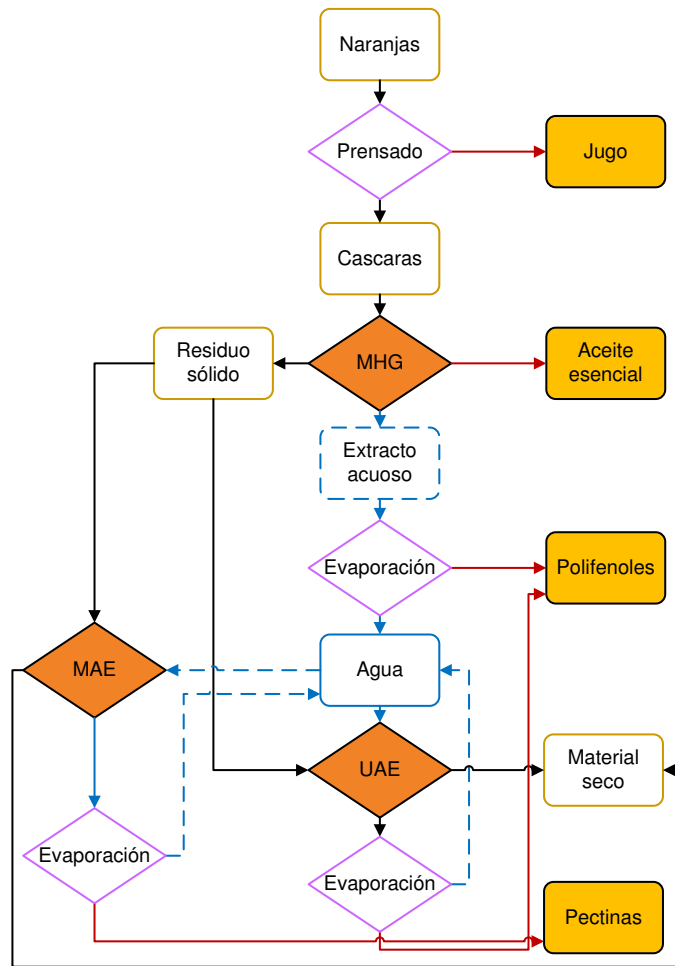
El concepto de biorefinería es similar a la refinería de petróleo. Es una “bio-industria” donde basándose en el uso de materias primas renovables como la biomasa lignocelulósica, se emplean diversas metodologías tanto de conversión

como de extracción, con el propósito de obtener combustibles, productos químicos, biomateriales, productos destinados al consumo humano o consumo animal [83].

2.3.1. Extracciones secuenciales

Diversos autores han propuesto el empleo secuencial de técnicas de extracción con el propósito de obtener múltiples compuestos de interés a partir de residuos agroindustriales. Entre ellos, se destaca el trabajo de Pfaltzgraff *et al.* [19], quienes propusieron una biorefinería a partir de residuos producidos por la industria de jugos cítricos. Empleando técnicas de extracción asistidas por microondas añadiendo hexano y agua como solventes, obtuvieron δ -limoneno y pectinas.

De forma análoga Boukroufa *et al.* [16] propusieron un tratamiento para los residuos de la producción de jugo de naranja para obtener aceite esencial, polifenoles y pectinas, aplicando de manera secuencial la técnica MHG, extracción por ultrasonido y extracción por microondas respectivamente. En esta investigación los autores emplearon el agua "*in-situ*" de la matriz de biomasa como solvente, a diferencia del trabajo anterior. El diagrama para estas extracciones se ilustra en la Figura 11.

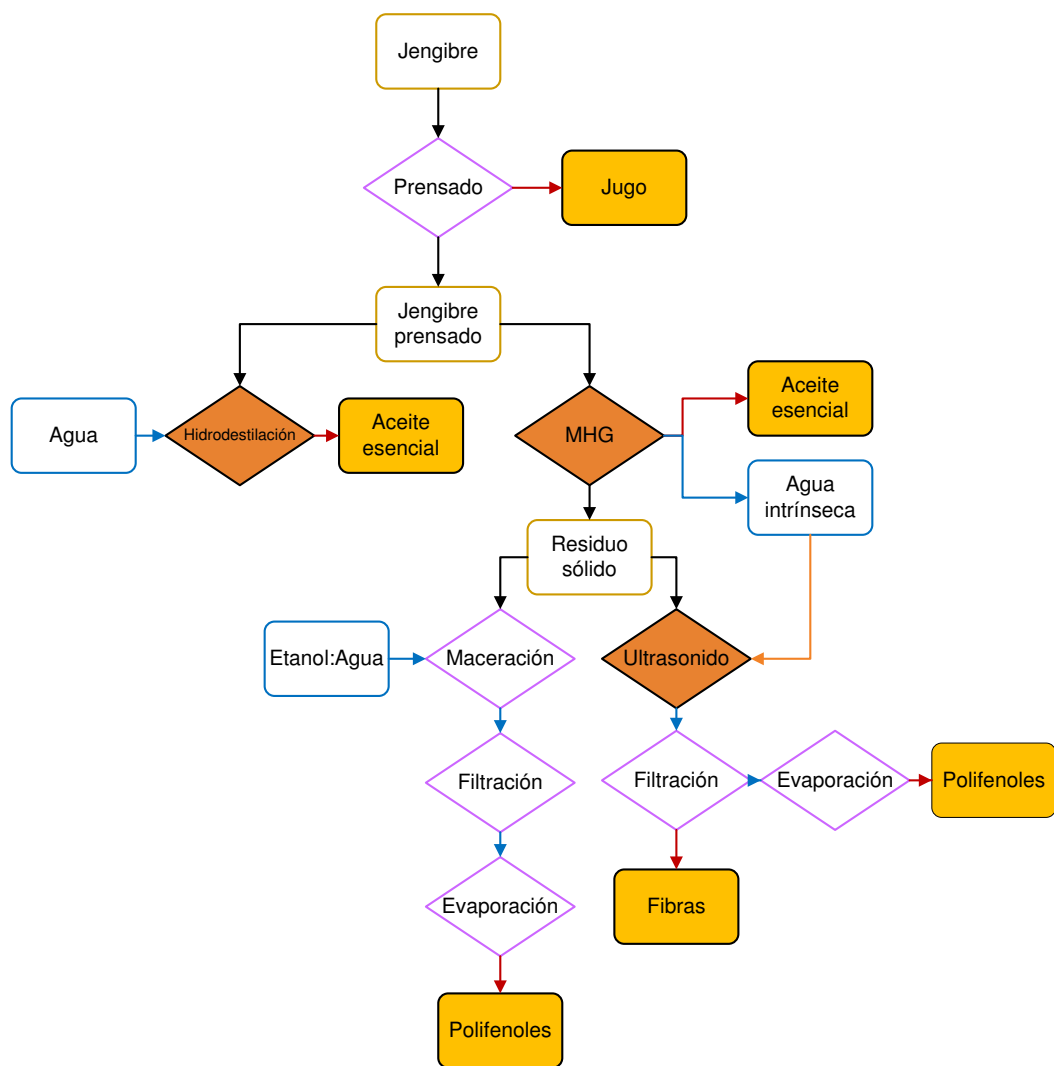


MHG: Extracción asistida por microondas, hidrodifusión y gravedad
 MAE: Extracción asistida por microondas
 UAE: Extracción asistida por ultrasonido

Figura 11. Propuesta del tratamiento para cáscaras de naranja. Tomado y modificado de Boukroufa *et al.* [16].

Por su parte, Jacotet-Navarro *et al.* [84] propusieron la valorización de residuos de jengibre para la obtención de aceite esencial y compuestos fenólicos. En su estudio compararon los métodos convencionales contra metodologías en las que sólo emplearan como solvente el agua “*in-situ*” de la matriz de biomasa. Como se observa en la Figura 12, la extracción de aceite esencial se evaluó por

hidrodestilación y por MHG, mientras que los compuestos fenólicos se extrajeron mediante maceración con etanol como solvente y por ultrasonido empleando el agua restante de la extracción de aceite esencial mediante MHG.



MHG: Extracción asistida por microondas, hidrodifusión y gravedad

Figura 12. Diagrama de flujo usado para la valorización total de subproductos de jengibre. Tomado y modificado de Jacotet-Navarro *et al.* [84].

En los estudios mencionados anteriormente, se utilizaron alternativas para la valorización y aprovechamiento de diferentes residuos de biomasa lignocelulósica. Sin embargo, no se considera el empleo de la materia restante, la cual puede aún ser aprovechada para la obtención de compuestos de interés. Con este propósito pueden aplicarse diversos procesos para la conversión de la biomasa lignocelulósica residual.

2.3.2. Procesos de conversión

Dependiendo de la naturaleza los procesos de conversión pueden clasificarse en termoquímicos y bioquímicos. A su vez, la aplicación y características de los productos varía, dependiendo del proceso efectuado como se puede ver en la Figura 13.

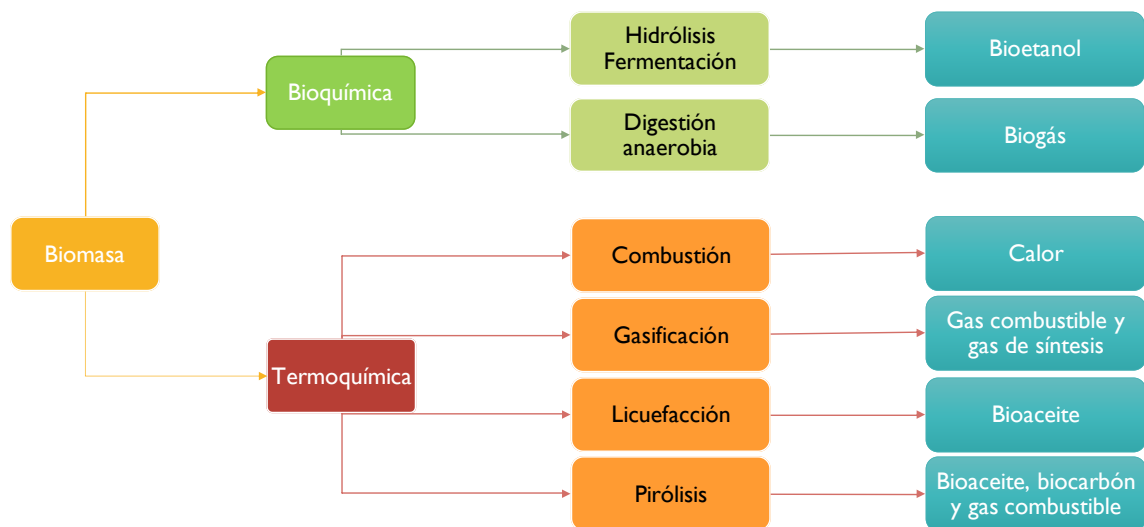


Figura 13. Rutas de conversión de biomasa a bioenergía. Tomado y modificado de Taghizadeh-Alisaraei *et al.* [5].

2.3.2.1. Procesos bioquímicos

En cuanto a los procesos bioquímicos, enzimas o bacterias rompen las moléculas de la biomasa en moléculas más pequeñas, para ser transformadas en azúcares fermentables cuyos productos pueden ser utilizados como biocombustibles. Entre los principales procesos se encuentran la fermentación y la digestión anaerobia

Fermentación

Es el empleo de microorganismos y enzimas para convertir un sustrato fermentable en productos recuperables como alcoholes o ácidos orgánicos. En este proceso que se esquematiza en la Figura 14, el bioetanol es el principal producto deseado. Para su obtención se debe llevar a cabo la hidrólisis de polisacáridos que es catalizada por enzimas, y la fermentación de monosacáridos que se lleva a cabo por levaduras o bacterias. Estas etapas pueden realizarse de manera simultánea o por separado [85,86].

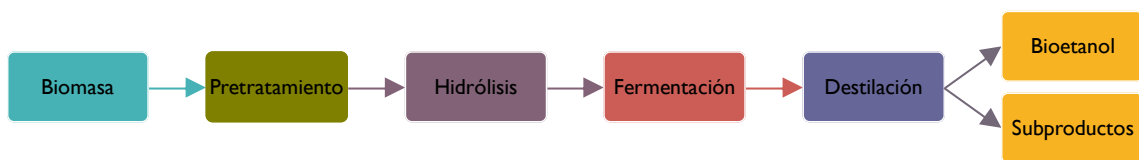


Figura 14. Esquema general del proceso de fermentación. Tomado y modificado de Rabaçal *et al.* [86].

Digestión anaerobia

Consiste en varias reacciones biológicas secuenciales y paralelas complejas que ocurren en ausencia de oxígeno, durante las cuales los productos de un grupo de microorganismos sirven como sustrato para otro. Obteniendo como resultado biogás (principalmente una mezcla de metano y dióxido de carbono) y materia orgánica rica en nitrógeno (Figura 15). El biogás es usado para la producción de electricidad, luz, calor y como combustible alternativo para los vehículos [87].

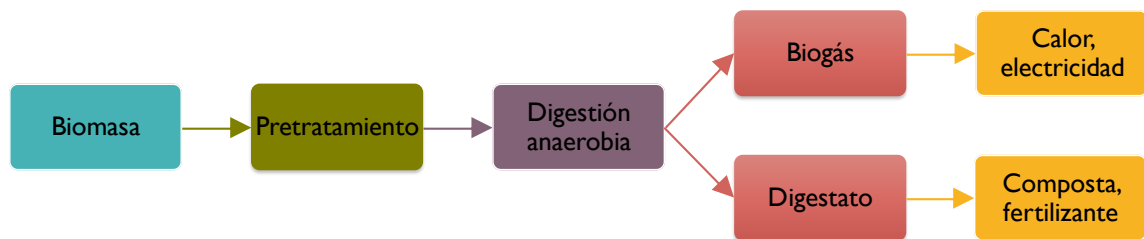


Figura 15. Esquema general del proceso de digestión anaerobia. Tomado y modificado de Rabaçal *et al.* [86].

La principal desventaja que poseen los procesos bioquímicos está relacionada con el tiempo de operación, ya que son necesarios varios días para llevarse a cabo la conversión de la biomasa. Por ese motivo, se tiene como opción los procesos termoquímicos en los cuales esta conversión se alcanza en términos de segundos [88,89].

2.3.2.2. Procesos termoquímicos

Las técnicas termoquímicas se caracterizan por operar a altas temperaturas y tener tasas de conversión rápidas. Entre las principales se pueden destacar la combustión, gasificación, licuefacción y pirólisis.

Combustión

Consiste en quemar la biomasa en presencia de aire en exceso para convertir en calor, electricidad o potencia mecánica; la energía química almacenada en la biomasa. Es una reacción exotérmica entre el oxígeno y el hidrocarburo de la biomasa. Sin embargo, este proceso emite diversos contaminantes [86,87,90].

Gasificación

Es la oxidación parcial de la biomasa en un ambiente deficiente de oxígeno, por lo que se emplea aproximadamente una tercera parte del necesario para una combustión completa. Produciendo cenizas, brea y principalmente gas de síntesis. La composición de este gas puede variar según la fuente oxígeno y la tasa de calentamiento, entre otros [27,86,87].

Licuefacción

Este proceso ocurre en presencia de un catalizador a bajas temperaturas para la obtención de un producto líquido. El cual también se obtiene mediante pirólisis y

gasificación, así como procesos hidrotérmicos donde la biomasa se pone en contacto con agua a altas temperaturas y altas presiones [86].

Pirólisis

Es la descomposición térmica de la biomasa en ausencia de oxígeno. Durante este proceso se pueden obtener diferentes productos: sólidos como biocarbón; bioaceites líquidos, que son compuestos de alto peso molecular por lo que condensan cuando se enfrían, y gases de bajos pesos moleculares. Dependiendo de las variables del proceso como la temperatura, el tiempo de residencia en el reactor, etc. se pueden producir cantidades y composiciones distintas para los diferentes productos [13,91].

En base a lo anterior hace que la pirólisis presente una mayor versatilidad en comparación a los otros procesos termoquímicos y hace de ésta una opción más atractiva para la conversión de biomasa residual.

Con este enfoque, Miranda *et al.* [13] llevaron a cabo pirólisis de cáscara de naranja, donde obtuvieron como productos gases no condensables, biocarbón y bioaceite. En este último encontraron compuestos como: δ -limoneno, alcoholes, fenoles, benceno, tolueno, xileno y ácidos carboxílicos.

Por su parte, Lopez-Velazquez *et al.* [14] analizaron la descomposición térmica y cinética de residuos de naranja, siendo los principales productos gaseosos H_2O , CO_2 y CO , así como una mezcla de productos orgánicos compuesta por: ácidos

carboxílicos, aldehídos o cetonas, alcanos, éteres, alcoholes, compuestos fenólicos y compuestos aromáticos alifáticos.

De igual forma, Volpe *et al.* [36] realizaron pirólisis de cáscaras de naranja y cáscaras de limón. Obteniendo como productos principales biocarbón y bioaceite. En este último se encontraron ácidos carboxílicos, éteres, cetonas compuestos fenólicos y poliaromáticos.

Asimismo, Kim *et al.* [92] compararon la actividad de dos catalizadores en los procesos de pirólisis de cuatro residuos cítricos (naranja, toronja, limón y mikan). Donde sus principales productos fueron benceno, tolueno, etilbenceno y xileno, así como eteno, propeno, buteno y butadieno.

En el trabajo de Volpe *et al.* [93] sometieron cáscaras de limón y de naranja a distintas condiciones de pirólisis con el objetivo de analizar las características de los biocarbones formados a lo largo de este proceso.

Por otro lado, Prestipino *et al.* [94] propusieron un diseño de experimentos para favorecer la formación del producto gaseoso a partir de la pirólisis de residuos cítricos.

Así también, Alvarez *et al.* [95] evaluaron el proceso de pirólisis de residuos de naranja. Una vez caracterizados sus productos, encontraron en el bioaceite compuestos como furanos, cetonas, alcoholes y ácidos carboxílicos, siendo estos productos, así como el carbón opciones viables para uso como combustible.

Los resultados de las investigaciones antes mencionadas se condensan en la Tabla 7.

Tabla 7. Distribución de productos de la pirólisis de biomásas cítricas.

Biomasa	Condiciones	Distribución de productos	Fuente
Cáscara de naranja	1, 5, 10, 20 y 40 °C/min T _{amb} – 1000 °C 60 ml/min de N ₂	Gas: ~ 25 % Aceite: ~ 53 % Carbón: ~ 21 %	[13]
	50 °C/min T _{amb} – 650 °C 30 min, gas inerte	Gas: ~ 36 % Aceite: ~ 38 % Carbón: ~ 25 %	[36]
Residuos de naranja	10 °C/min T _{amb} – 700 °C 100 ml/min de N ₂	Gas y aceite: ~ 77 % Carbón: ~ 22 %	[14]
	T _{amb} – 600 °C 30 L/min de N ₂	Gas: ~ 29 % Aceite: ~ 41 % Carbón: ~ 30 %	[95]
Residuos cítricos	10 °C/min T _{amb} – 800 °C 100 ml/min de He	Gas: ~ 29 % Aceite: ~ 40 % Carbón: ~ 31 %	[92]
	125 °C/min 40 °C – 600 °C 250 ml/min de N ₂	Gas: ~ 37 % Aceite: ~ 44 % Carbón: ~ 18 %	[94]
Cáscaras de cítricos	50 °C/min T _{amb} – 650 °C 1.5 l/min de N ₂	NE	[93]

NE: No especificado.

3. Hipótesis

El empleo de los métodos secuenciales de extracción por microondas libre de solventes (SFME), extracción asistida por ultrasonido (US) y extracción asistida por microondas (ME) mejorará la obtención de extractos de cáscara de naranja y generará una biomasa aprovechable como insumo para una biorefinería.

4. Objetivo

Estudiar el efecto de los métodos secuenciales de extracción por microondas libre de solventes (SFME), extracción asistida por ultrasonido (US) y extracción asistida por microondas (ME), para extraer el aceite esencial, los flavonoides y la pectina de cáscaras de naranja, y comprobar la factibilidad de emplear la materia libre de extractos como insumo para biorefinería.

5. Objetivos específicos

1. Acondicionar y caracterizar la muestra de cáscaras de naranja.
2. Aplicar un diseño de experimentos para la extracción de aceite esencial por SFME.
 - a. Caracterizar la biomasa y el extracto.
3. Aplicar un diseño de experimentos para la extracción de flavonoides por ultrasonido.
 - a. Caracterizar la biomasa y el extracto.
4. Aplicar un diseño de experimentos para la extracción de pectinas por ME.
 - a. Caracterizar la biomasa y el extracto.
5. Someter la biomasa libre de extractos a un proceso de conversión.

6. Metodología

Para dar cumplimiento de los objetivos propuestos, la metodología de esta investigación se realizó por etapas. En la etapa inicial se efectuaron las extracciones de forma independiente aplicando un diseño de experimentos por cada una. Esto con el propósito de identificar las condiciones que ofrecían mayores rendimientos. Con la información recopilada en esta etapa, se procedió a realizar las extracciones de forma secuencial, comenzando con la extracción de aceite esencial mediante la extracción por microondas libre de solventes (SFME), seguida de la extracción de flavonoides por ultrasonido y finalmente la extracción de pectinas por medio de microondas. Adicionalmente, se sometió la biomasa resultante de cada extracción a un proceso de conversión por pirólisis, con el propósito de evaluar su potencial de aprovechamiento.

Teniendo en cuenta lo anterior, en la Figura 16 se esquematizan los procesos y operaciones que se llevaron a cabo para la obtención de compuestos valiosos. Usando como materia prima, cáscaras de naranja obtenidas a partir de frutos cultivados en la región citrícola del estado de Nuevo León.

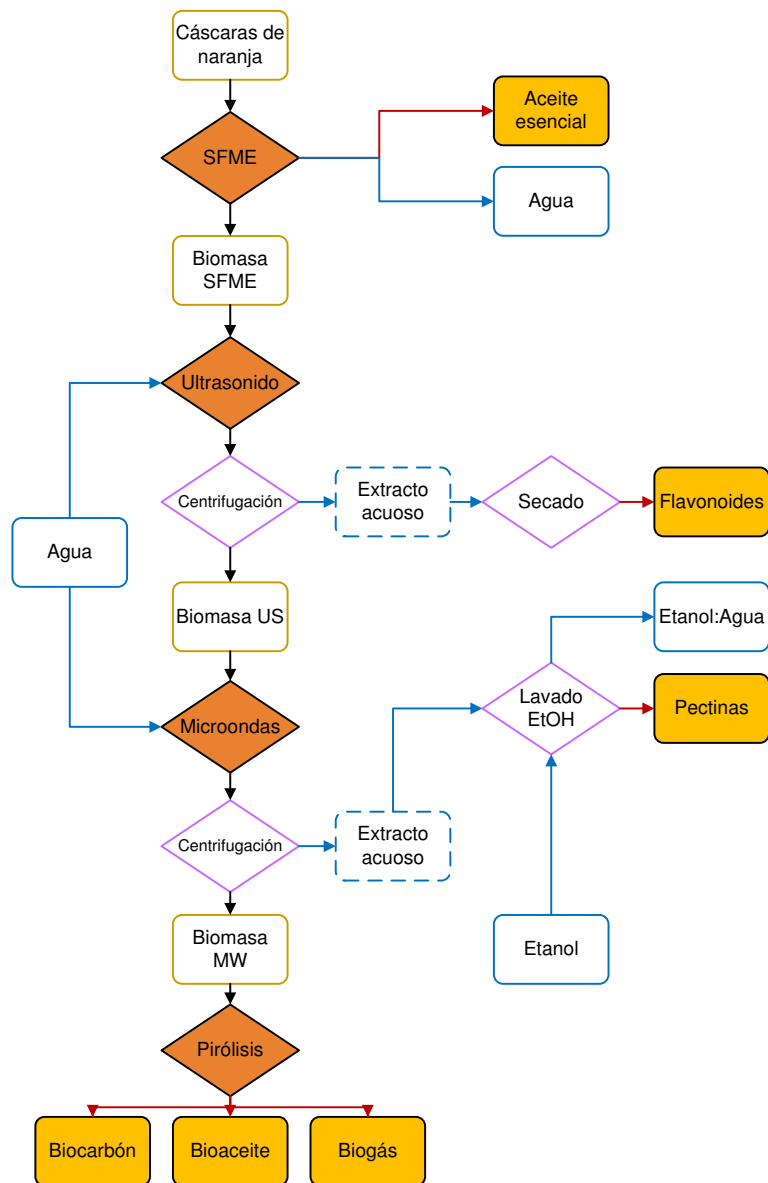


Figura 16. Diagrama de flujo para la elaboración de este proyecto

6.1. Obtención de aceite esencial

Esta etapa de la experimentación se realizó mediante la técnica de extracción asistida por microondas libre de solventes (SFME) con un acondicionamiento previo de la materia prima. El extracto fue caracterizado por cromatografía de gases.

6.1.1. Acondicionamiento

Las naranjas empleadas en esta etapa de extracción se lavaron con agua desionizada. Se retiró la cáscara del fruto y se pasó por un rallador para reducir el tamaño de la biomasa.

6.1.2. Extracción

Las extracciones se llevaron a cabo en un microondas CEM Discover ®, sin añadir ningún tipo de solvente. La biomasa se colocó junto con un agitador magnético en un matraz bola, alojado dentro del microondas. En la parte superior del montaje se acopló un sistema de recuperación, tal como se muestra en la Figura 17.

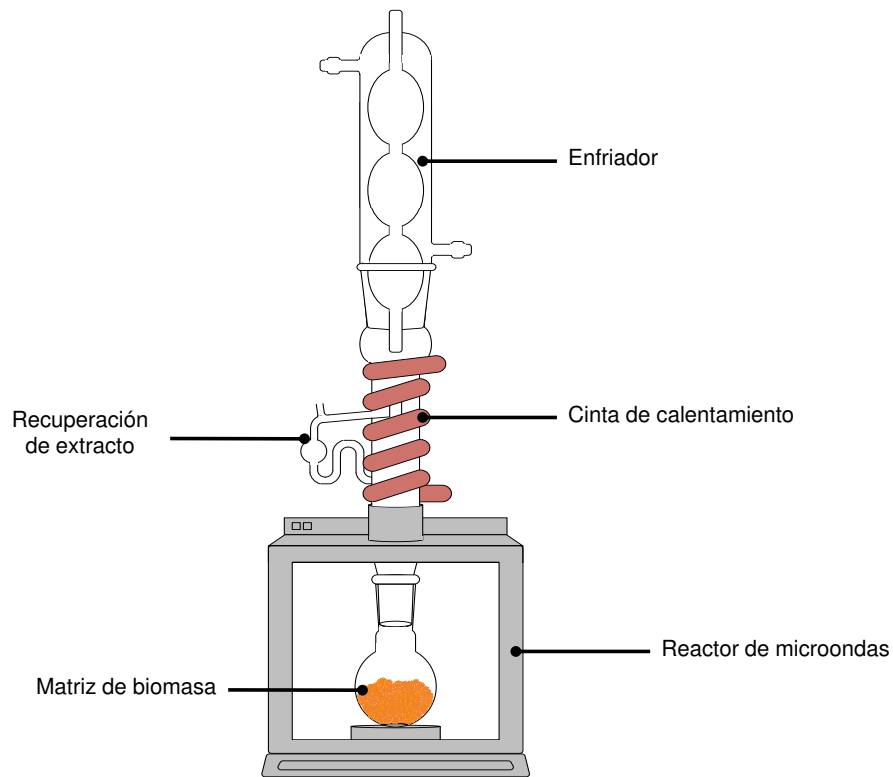


Figura 17. Esquema general del sistema SFME.

Se definió un diseño de experimentos para evaluar el efecto de las diferentes variables de operación: potencia irradiada y tiempo de residencia, sobre el proceso de extracción de aceite esencial, teniendo por respuesta el volumen de δ -limoneno. Se empleó un diseño factorial de múltiples niveles, el cual se muestra en la Tabla 8. Teniendo tres niveles para la potencia y dos para el tiempo. Los valores de cada nivel de variables se definieron en función a pruebas preliminares.

Tabla 8. Diseño factorial de múltiples niveles para la extracción de aceite esencial mediante SFME.

Experimento	Potencia (W/g)	Tiempo (min)
1	3	20
2	7	20
3	3	40
4	7	40
5	5	20
6	5	40

Los rendimientos de extracción se reportaron en volumen de δ -limoneno obtenido por unidad de masa inicial ($\mu\text{l/g}$), siguiendo la siguiente ecuación:

$$Y_{ae} = \frac{e_1 C}{m_1} \quad \text{Ecuación 1}$$

Dónde:

Y_{ae} : Rendimiento del extracto obtenido (ml/g)

e_1 : Volumen del extracto obtenido (ml)

C : Concentración de δ -limoneno ($\mu\text{l/ml}$)

m_1 : Masa de la biomasa inicial (g)

6.1.3. Caracterización del extracto

Con el propósito de identificar la presencia de δ -limoneno, principal componente del aceite esencial de cítricos, se efectuó una caracterización del extracto mediante cromatografía de gases. Haciendo uso de una columna EC-5 marca Alttech ® con una longitud de 30 m y un diámetro interno de 0.53 mm. Los límites de temperatura fueron de 40°C a 250°C, a una rampa de calentamiento de 7°C/min.

6.2. Obtención de flavonoides

Para la etapa de extracción de flavonoides se efectuó por medio de la técnica asistida por ultrasonido haciendo uso de agua como solvente. Por tal razón fue necesario secar la biomasa para procurar un contenido de humedad inicial semejante.

6.2.1. Acondicionamiento

En esta etapa, la biomasa se sometió a un procedimiento de secado, haciendo uso de una estufa de convección. La cual se operó a 105 °C durante 12 horas. El contenido de humedad se calculó según la expresión:

$$h = \frac{w_1 - w_2}{w_1} * 100$$

Ecuación 2

Dónde:

h : Contenido de humedad de la muestra (%)

w_1 : Masa de la muestra húmeda (g)

w_2 : Masa de la muestra seca (g)

Posteriormente, la muestra se trituró haciendo uso de un mortero con el propósito de reducir su tamaño.

6.2.2. Extracción

Para esta etapa, a la biomasa seca se le agregó agua desionizada como solvente según el diseño experimental propuesto y se colocó en un baño de ultrasonido marca Branson Ultrasonics® modelo 2510, como se muestra en la Figura 18.

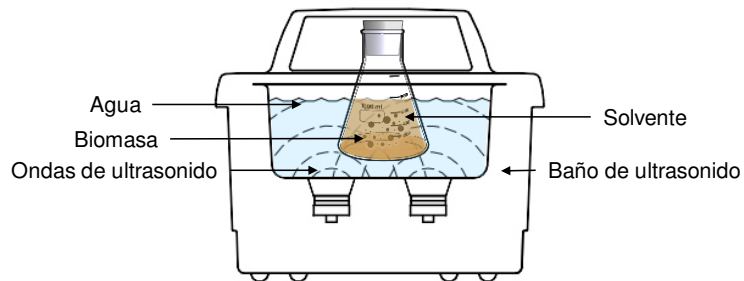


Figura 18. Esquema general del sistema de extracción asistido por ultrasonido.

Se siguió una metodología de superficie de respuesta mediante un diseño central compuesto, el cual se muestra en la Tabla 9. Las variables de operación fueron la cantidad de solvente añadido y el tiempo de residencia, la variable de

respuesta fue la cantidad de extracto obtenido. Los valores para cada variable se definieron en función a pruebas preliminares.

Tabla 9. Diseño de experimentos central compuesto para la extracción de compuestos polifenólicos mediante ultrasonido.

Experimento	Solvente (ml/g)	Tiempo (min)
1	10	15
2	50	15
3	10	60
4	50	60
5	10	37
6	50	37
7	30	15
8	30	60
9	30	37
10	30	37
11	30	37
12	30	37
13	30	37

Una vez completado el tiempo que se definió para cada experimento, las muestras se centrifugaron durante 15 minutos a 4,000 rpm. Posteriormente, la fracción líquida se lavó con etanol en exceso, para precipitar las pectinas extraídas en esta etapa. Esta solución se hizo pasar a través de papel filtro Whatman ® No. 41, para separar las pectinas y finalmente se secó a 95 °C en una estufa de convección durante 24 horas.

Los rendimientos de extracción de compuestos polifenólicos se reportaron en masa seca de extracto obtenido por unidad de masa inicial (mg/g), aplicando la siguiente expresión:

$$Y_f = \frac{e_2}{m_2}$$

Ecuación 3

Dónde:

Y_f : Rendimiento del extracto obtenido (mg/g)

e_2 : Masa del extracto obtenido (mg)

m_2 : Masa de la biomasa inicial (g)

6.3. Obtención de pectinas

La extracción de pectinas se efectuó usando la técnica asistida por microondas, usando agua como solvente. Al igual que la etapa anterior, se llevó a cabo un proceso de secado. Y se caracterizó el extracto mediante espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier.

6.3.1. Acondicionamiento

El procedimiento que se efectuó en esta etapa fue similar a la sección 6.2.1.

6.3.2. Extracción

Este proceso de extracción se llevó a cabo en un microondas CEM Discover ®. Como se muestra en la Figura 19. Posterior al acondicionamiento, a la biomasa empleada se le agregó la cantidad de agua desionizada según el diseño de experimentos propuesto.

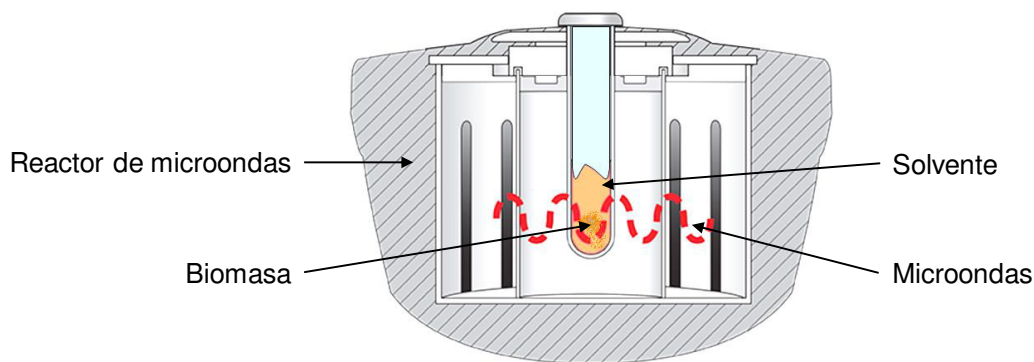


Figura 19. Esquema general del sistema de extracción asistida por microondas.

Se seleccionó fue un diseño factorial 2^3 , teniendo como variables de operación la potencia irradiada, el tiempo de residencia y la cantidad de solvente añadido, la variable de respuesta la cantidad de pectinas extraídas por unidad de biomasa inicial. Tal como se muestra en la Tabla 10. Los valores de cada nivel de variables se definieron en función a pruebas preliminares.

Tabla 10. Diseño de experimentos factorial 2^3 para la extracción de pectinas mediante microondas

Experimento	Potencia (W)	Tiempo (min)	Solvente (ml/g)
1	15	45	10
2	25	45	10
3	15	15	10
4	15	45	30
5	25	15	10
6	25	45	30
7	15	15	30
8	25	15	30

Después del proceso de extracción, las muestras fueron centrifugadas durante 15 minutos a 4,000 rpm. El sobrenadante fue filtrado a través de un papel filtro Whatman ® No. 41 y se lavó con etanol en exceso para precipitar las pectinas. Se dejó reposar en ausencia de luz durante 24 horas, se filtró y finalmente se secó en una estufa de convección a 95 °C durante 24 horas para después ser almacenado.

Los rendimientos de extracción de pectinas se reportaron en masa seca de extracto obtenido por unidad de masa inicial (mg/g), aplicando la siguiente expresión:

$$Y_p = \frac{e_3}{m_3} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde:

Y_p : Rendimiento del extracto obtenido (mg/g)

e_3 : Masa del extracto obtenido (mg)

m_3 : Masa de la biomasa inicial (g)

6.3.3. Caracterización del extracto

Con el propósito de corroborar la naturaleza del extracto, éste fue caracterizado mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier. Los espectros obtenidos se compararon con los adquiridos a partir de pectina grado reactivo marca Aldrich. El equipo empleado fue un espectrofotómetro marca Agilent Cary

630 FTIR ®, operado en modo transmitancia en un intervalo de espectro de 4000 a 100 cm⁻¹ y una resolución de 16 cm⁻¹.

6.4. Extracciones secuenciales

Las extracciones secuenciales se llevaron a cabo una vez determinadas las condiciones a las que se obtuvieron los mejores rendimientos de extracción. La biomasa obtenida después de cada etapa de extracción fue caracterizada por medio de las técnicas descritas en la siguiente sección.

6.4.1. Caracterización de biomasa

6.4.1.1. Análisis termogravimétrico

Con el fin de evaluar los cambios en el comportamiento térmico de la biomasa, a medida que se suceden las extracciones, ésta fue analizada en una termobalanza TGA marca TA Instruments ®, modelo Q 500. Desde temperatura ambiente hasta 600°C, en modo dinámico, con una rampa de calentamiento de 10°C/min, en atmósfera de nitrógeno.

6.4.1.2. Microscopía electrónica de barrido

Para este análisis se empleó un equipo Philips ® XL 30, bajo condiciones de vacío y un voltaje de aceleración de 10 kV. Las muestras preparadas se recubrieron con oro utilizando un dispositivo de recubrimiento por pulverización catódica. Esto con el propósito de visualizar los cambios que pueden estar

experimentando la morfología superficial de la biomasa después de cada extracción.

6.4.1.3. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

Para identificar la posible alteración en la estructura química de la biomasa que puede estarse generando debido a las extracciones, se efectuó la técnica de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier. El equipo empleado fue un espectrómetro Bruker ® Vector 22, operado en modo absorbancia en un intervalo de espectro de 4000 a 400 cm^{-1} .

6.4.1.4. Fisisorción de nitrógeno

Este análisis permitió determinar propiedades texturales de la biomasa como el área superficial mediante el método BET (Brunauer-Emmett-Teller). Esto se llevó a cabo haciendo uso de un montaje de operación como el que se muestra en la Figura 20. Las condiciones del análisis fueron, un tratamiento previo de desgasificación a 80 °C por 8 horas y se utilizó nitrógeno como gas adsorbato y nitrógeno líquido como medio a -196 °C.

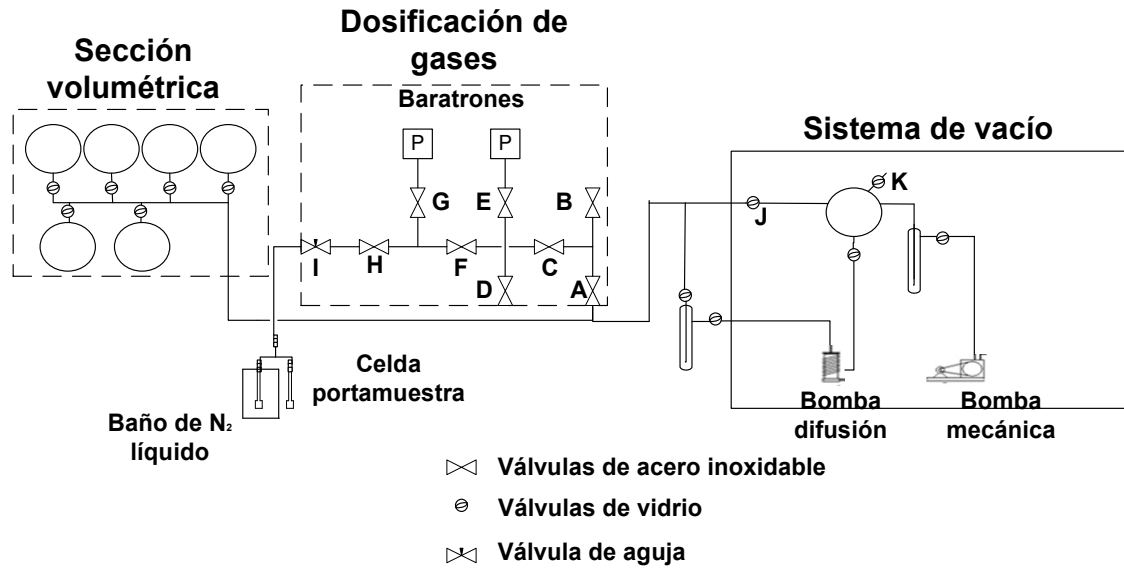


Figura 20. Diagrama del equipo utilizado para determinar propiedades texturales.

6.5. Proceso de conversión por pirólisis

A partir de las diferentes biomásas obtenidas después de cada etapa de extracción, se llevó a cabo un proceso de pirólisis. Las condiciones de operación utilizadas fueron una rampa de calentamiento de 10 °C/min, desde temperatura ambiente hasta 600°C, en atmósfera de nitrógeno con un flujo de 100 ml/min. El montaje utilizado se acopló a un espectrómetro de masas para la caracterización de los productos gaseosos, como se ilustra en la Figura 21.

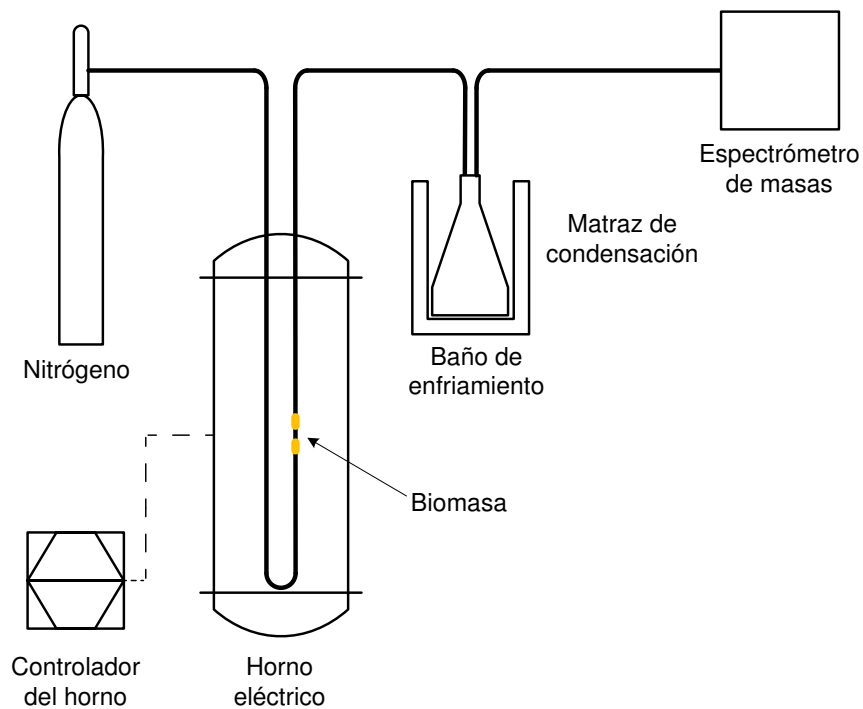


Figura 21. Esquema del sistema de pirólisis.

Los rendimientos obtenidos para cada producto fueron calculados mediante las siguientes expresiones:

$$Y_a = \frac{a}{m_1} * 100 \quad \text{Ecuación 5}$$

$$Y_c = \frac{c}{m_1} * 100 \quad \text{Ecuación 6}$$

$$Y_g = 100 - (Y_a + Y_c) \quad \text{Ecuación 7}$$

Dónde:

Y_a : Rendimiento del aceite (%)

a : Masa del aceite (mg)

m_1 : Masa inicial de la biomasa (mg)

Y_c : Rendimiento del carbón (%)

c : Masa del carbón (mg)

Y_g : Rendimiento del gas (%)

6.5.1. Caracterización de productos

De los productos obtenidos mediante pirólisis, se hizo la caracterización de los productos gaseosos mediante espectrometría de masas, y el carbón se caracterizó por termogravimetría y fisisorción de nitrógeno.

6.5.1.1. Espectrometría de masas

Esta técnica fue utilizada para la identificación de los principales compuestos generados mediante pirólisis, se empleó un equipo OmniStar/ThermoStar ® GSD 320 O2, filamento de iridio a 200 °C.

6.5.1.2. Fisisorción de nitrógeno

Con el objeto de observar los cambios texturales entre los carbones de las diferentes biomásas después de ser sometidas a pirólisis, se aplicó el análisis de fisisorción de nitrógeno, a las condiciones mencionadas en la sección 6.4.1.4.

6.5.1.3. Análisis termogravimétrico

Esta técnica fue empleada para esclarecer el comportamiento térmico de los biocarbones obtenidos después de la pirólisis. Para ello se siguió la metodología descrita en la sección 6.4.1.1.

7. Resultados

7.1. Obtención de aceite esencial.

En esta sección se detallan los rendimientos de δ -limoneno obtenido a partir de cáscaras de naranja mediante la técnica de extracción por microondas libre de solventes (SFME).

7.1.1. Extracción por microondas libre de solventes

El rendimiento de δ -limoneno calculado mediante la Ecuación 1 y las condiciones de operación definidas por el diseño de experimentos para las diferentes pruebas, se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Rendimientos de obtención de δ -limoneno mediante SFME.

Experimento	Potencia (W/g)	Tiempo (min)	Rendimiento (μ l/g)
1	3	20	2.98
2	7	20	4.37
3	3	40	4.93
4	7	40	5.60
5	5	20	3.70
6	5	40	5.06

Con el propósito de observar el efecto de las variables de estudio se elaboró la Figura 22. En ella se observa que, al incrementar la potencia irradiada aumenta el rendimiento de extracción de δ -limoneno. Un efecto similar ocurre cuando se incrementa el tiempo de operación a una potencia determinada.

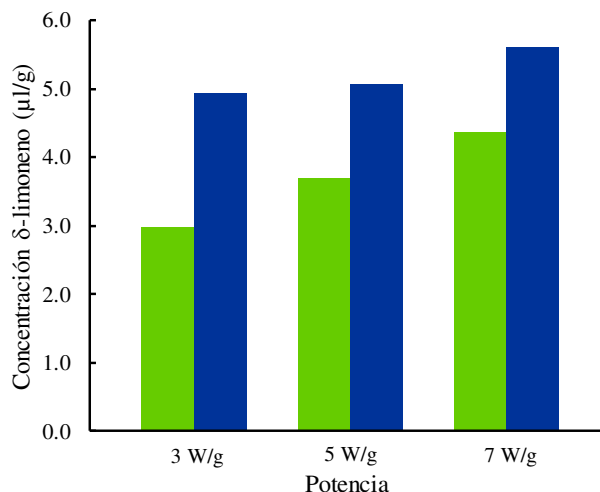


Figura 22. Rendimientos de obtención de δ -limoneno mediante SFME a diferentes condiciones (■20 min, ■40 min)

Lo anterior se reafirma en la gráfica de efectos principales presentada en la Figura 23. Esta gráfica muestra la media del rendimiento de extracción para cada nivel de factores. Se observa que ambas variables tienen una tendencia positiva sobre el proceso de extracción. Sin embargo, la pendiente correspondiente al tiempo es más pronunciada, lo que indica que el efecto de esta variable es mayor.

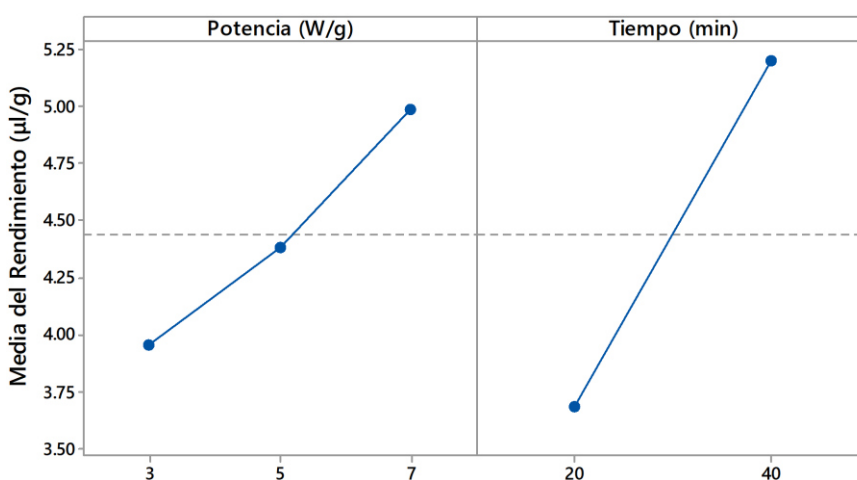


Figura 23. Gráfica de efectos principales para el rendimiento de δ -limoneno

Para comprender el efecto de las variables estudiadas, se debe tener en cuenta los fenómenos que ocurren en el proceso de extracción. Según lo reportado en literatura, en las extracciones asistidas por microondas libres de solventes, la energía irradiada se disipa a través de la matriz de biomasa, provocando un aumento en la temperatura, debido a la excitación de las moléculas de agua “*in-situ*”, hasta su punto de ebullición. Como consecuencia de este calentamiento, se libera el aceite esencial el cual es arrastrado por el vapor generado [96–98]. Lo anterior se esquematiza en la Figura 24.

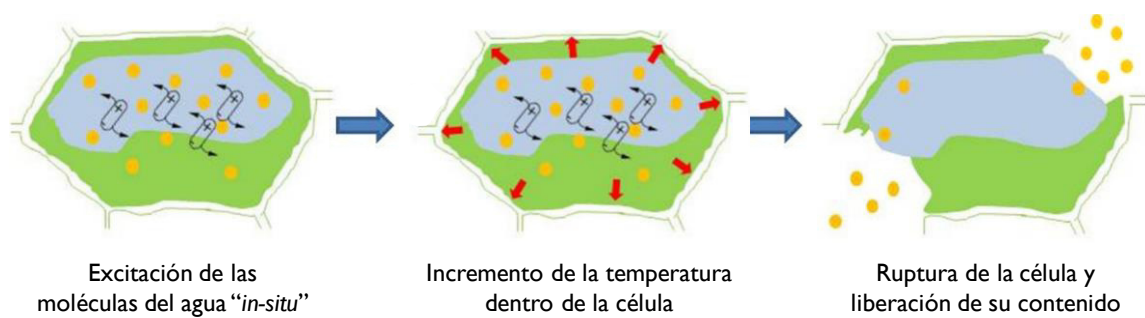


Figura 24. Mecanismo de la extracción por microondas libre de solventes. Tomado y modificado de Li *et al.* [97].

En cuanto a la variable tiempo, Chemat y Cravotto [50] establecen que tiempos de extracción más prolongados tienden a incrementar los rendimientos obtenidos. Esto debido a que es necesario someter la biomasa a tiempos que permitan completar el proceso de extracción. Ya que en tiempos más cortos es posible que la energía irradiada no logre disiparse a través de la matriz de biomasa en su totalidad, obteniéndose menores rendimientos.

En el caso de la potencia, se ha reportado que el incrementar esta variable genera un efecto positivo en los rendimientos de extracción. Esto debido a que cuando una mayor potencia de irradiación es aplicada al sistema de extracción, más energía es transferida a la matriz de biomasa, y hay un incremento en la tasa de calentamiento, esto favorece los fenómenos de transferencia de calor y de masa y por consiguiente los rendimientos de extracción [50,98]. Sin embargo, según establecen Alfaro *et al.* [99] y Paré *et al.* [100] una vez alcanzado el nivel de energía suficiente para provocar la liberación del aceite esencial, aumentar la potencia no conlleva beneficios, ya que la energía suministrada al sistema habrá excedido la velocidad en la que ésta puede ser disipada como energía térmica en el medio.

Lo mencionado anteriormente va en concordancia con los resultados de esta investigación. en los cuales el aumento el tiempo de residencia y la potencia irradiada presentan un efecto positivo en los rendimientos de extracción. Resultados similares se han reportado en las investigaciones de Chen *et al.* [37], Abdelhadi *et al.* [101] y Qi *et al.* [102].

7.2. Obtención de flavonoides

En esta sección se detallan los rendimientos de extracción obtenidos mediante ultrasonido para compuestos polifenólicos a partir de cáscaras de naranja, empleando agua como solvente.

7.2.1. Extracción por ultrasonido

Los rendimientos de extracción calculados mediante la Ecuación 2, así como las condiciones de operación definidas por el diseño de experimentos para las diferentes pruebas, se presentan en la Tabla 12.

Tabla 12. Rendimientos de obtención de extractos mediante ultrasonido

Experimento	Solvente (ml/g)	Tiempo (min)	Rendimiento (mg/g)
1	10	15	12.0
2	50	15	33.1
3	10	60	12.7
4	50	60	37.9
5	10	37	13.1
6	50	37	36.4
7	30	15	30.1
8	30	60	32.1
9	30	37	29.1
10	30	37	30.9
11	30	37	32.3
12	30	37	32.4
13	30	37	33.8

Con el fin de observar el efecto de las variables de operación sobre el rendimiento de extracción, se presentan las gráficas de superficie y efectos principales, Figura 25 y Figura 26, respectivamente. En ellas se observa que si bien el rendimiento aumenta según se incrementa la relación de solvente empleado, en el caso del tiempo no se observa este comportamiento. Se puede observar que, para una misma relación de solvente, el rendimiento de extracción es independiente del tiempo. Evidenciando un efecto poco significativo de esta variable de operación.

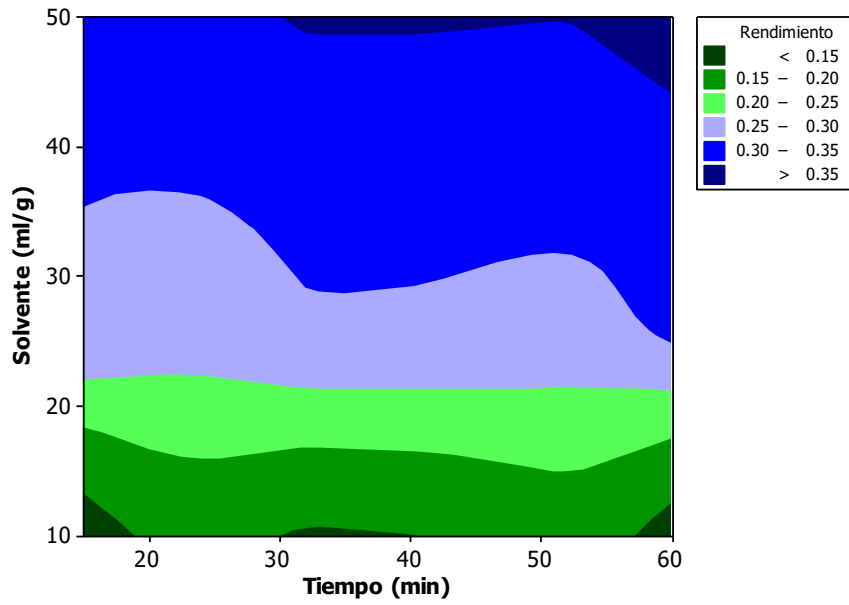


Figura 25. Gráfica de contorno de rendimiento de extracción vs. solvente y tiempo

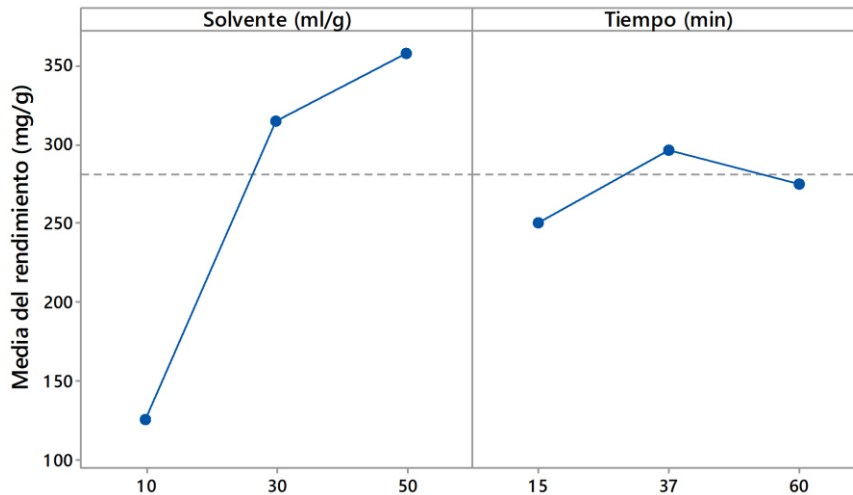


Figura 26. Gráfica efectos principales para los rendimientos de extracción.

Con relación a los anteriores resultados, cabe mencionar que los procesos de extracción asistidos por ultrasonido se desarrollan en dos etapas. La primera involucra la penetración del solvente en la matriz de biomasa seguida por la

disolución de los compuestos solubles en el solvente, este mecanismo se ilustra en la Figura 27. La segunda etapa comprende la difusión externa de estos compuestos a través de la estructura porosa de la biomasa; y su transferencia desde la solución en contacto hacia el seno de la solución [103].

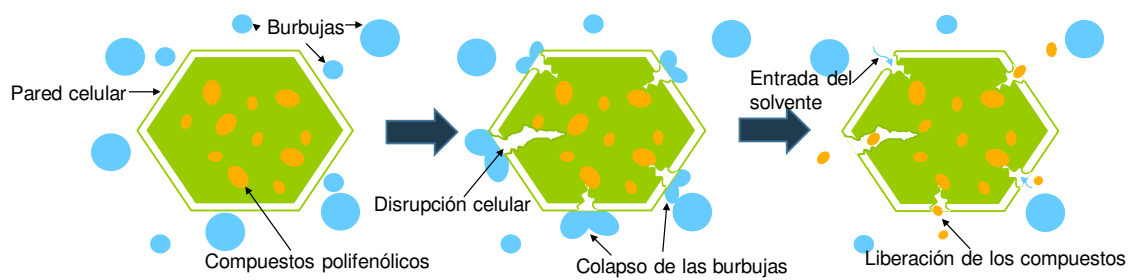


Figura 27. Mecanismo de la extracción asistido por ultrasonido [104].

En cuanto a las variables de estudio, Kaderides *et al.* [105] mencionan que los rendimientos de extracción en procesos asistidos por ultrasonido aumentan al incrementar la relación de solvente-biomasa, en concordancia con los principios de transferencia de masa. Ya que una relación más alta origina un gradiente de concentración mayor durante la difusión del compuesto de interés hacia la solución. Lo que conlleva una mayor concentración de los compuestos fenólicos en el extracto. Validando lo escrito anteriormente, los resultados de la presente investigación reflejan un efecto positivo de la cantidad de solvente sobre los rendimientos de extracción.

Por otra parte, se ha reportado que los rendimientos de extracción varían en función del tiempo. En los primeros minutos se produce un incremento

pronunciado de los rendimientos provocado por el gradiente de concentración. Seguido de una etapa de estabilización, donde al disminuirse el gradiente de concentración disminuye la transferencia de masa. El tiempo necesario para alcanzar esta estabilización depende de las condiciones de operación [106].

Con base en lo anterior, el efecto poco significativo del tiempo puede atribuirse a que los tiempos de estudio son posteriores a la estabilización, por lo que el aumento del tiempo no presenta un efecto sobre los rendimientos de extracción. Efectos similares sobre los rendimientos de extracción fueron reportados por Garcia-Castello *et al.* [6] y Kamran Khan *et al.* [72], quienes realizan la extracción de flavonoides usando la técnica de ultrasonido.

7.3. Obtención de pectinas

En esta sección se detallan los rendimientos de extracción de pectinas a partir de cáscaras de naranja mediante extracción asistida por microondas, empleando agua como solvente.

7.3.1. Extracción por microondas

El rendimiento de extracción de pectinas, así como las condiciones del diseño factorial para los diferentes experimentos se presenta en la Tabla 13.

Tabla 13. Rendimientos de obtención de extractos mediante microondas

Experimento	Potencia (W)	Tiempo (min)	Solvente (ml/g)	Rendimiento (mg/g)
1	25	45	30	179.0
2	25	45	10	236.1
3	25	15	10	167.5
4	25	15	30	341.4
5	15	45	10	160.8
6	15	45	30	325.5
7	15	15	30	223.3
8	15	15	10	296.0

Los resultados obtenidos en la presente tesis son similares a los reportados por Liu *et al.* [107], quienes obtienen pectinas a partir de cáscaras de toronja mediante la extracción asistida por microondas, empleando un ácido iónico como solvente; alcanzando rendimientos de 291.6 mg/g.

La importancia de las variables de operación, así como la significancia de sus efectos y las interacciones entre ellas, están ilustradas en el diagrama de Pareto de efectos estandarizados de la Figura 28.

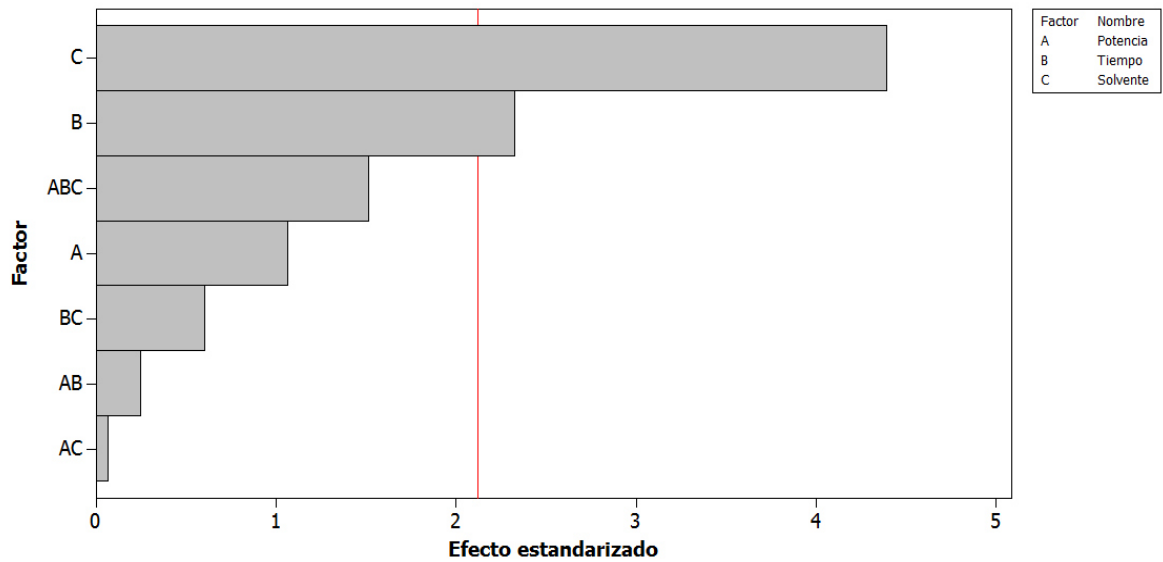


Figura 28. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para el rendimiento de extracción de pectina

Con base en la gráfica, se puede deducir que las variables que tienen efectos significativos son la cantidad de solvente y el tiempo de residencia. Siendo la cantidad de solvente la variable que presenta mayor influencia, mientras que el efecto del tiempo presenta un menor impacto.

Esto se corrobora en las gráficas de efectos principales de la Figura 29. En las cuales se puede observar que el solvente presenta la mayor pendiente, seguido por el tiempo y por último la potencia, lo que nos indica el orden de relevancia de las variables de estudio.

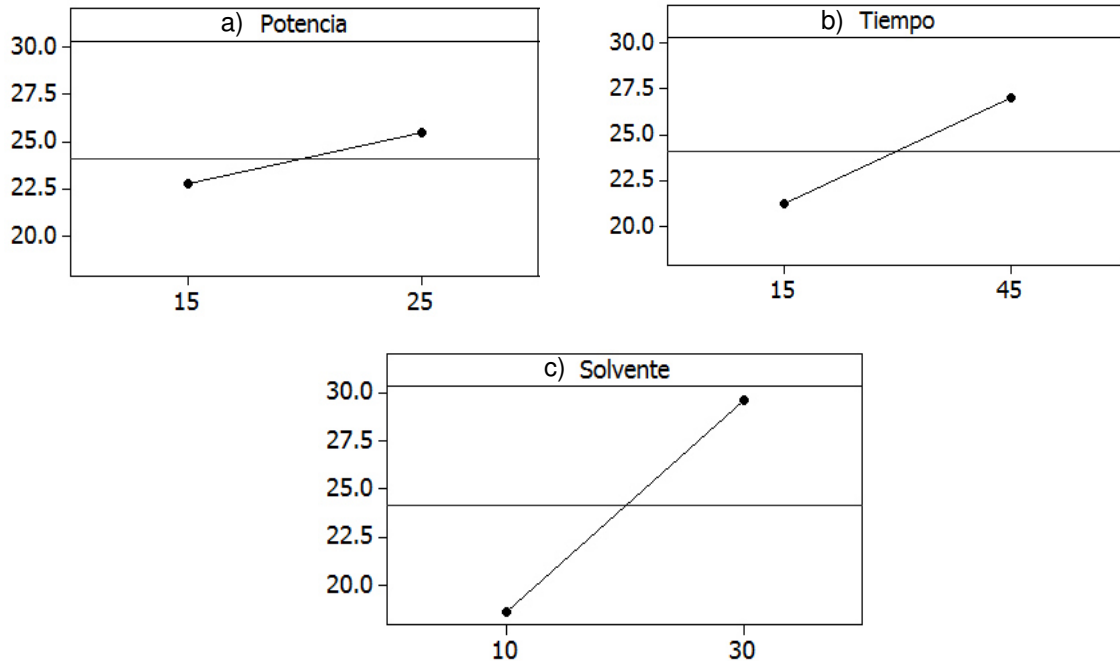


Figura 29. Gráficas de efectos principales para la extracción de pectina. a) Efecto de la potencia, b) efecto del tiempo y c) efecto del solvente

Para interpretar los resultados obtenidos se debe tener en cuenta los fenómenos involucrados en el proceso de extracción. Entre dichos fenómenos están la penetración del solvente en la matriz de la biomasa, la solubilización de los compuestos en el solvente, el transporte de los solutos fuera de la matriz y su liberación desde la superficie externa del sólido hasta el seno de la solución. Variables como la cantidad del solvente, el tiempo de extracción y la potencia irradiada tienen efecto sobre los fenómenos mencionados.

En el caso de la cantidad de solvente, Košťálová *et al.* [82] afirman que ésta variable tiene un efecto positivo sobre los resultados, aumentando la relación de solvente-biomasa obtienen un incremento en los rendimientos de extracción.

Este resultado tiene su fundamento en los principios de transferencia de masa, ya que una mayor cantidad de solvente asegura el gradiente de concentración necesario para beneficiar el transporte de los solutos fuera de la matriz y su posterior liberación al seno de la solución. Lo descrito anteriormente puede justificar los resultados de la presente investigación, en los que la cantidad de solvente fue la variable de mayor efecto sobre los rendimientos de extracción.

Por otra parte, la influencia del tiempo en procesos de extracción asistidos por microondas ha sido estudiada por Wang *et al.* [108]. Estos autores evidenciaron que los rendimientos de extracción aumentan cuando se incrementa el tiempo de irradiación. En concordancia con lo reportado, el tiempo de extracción fue una de las variables que presentó un efecto positivo sobre los rendimientos como se puede ver en la Figura 29. Esta influencia puede deberse a que la disolución de las pectinas en el solvente, uno de los fenómenos involucrados en el proceso de extracción, se ve favorecida con el aumento de la temperatura; por lo que se necesitan tiempos de irradiación que permitan alcanzar la suficiente acumulación térmica de la solución de extracción. Tomando en cuenta que las pectinas son compuestos poco solubles en agua y suelen estar entrelazadas con moléculas de celulosa y hemicelulosa [51].

7.3.2. Caracterización de pectinas

La caracterización de las pectinas se llevó mediante espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier. Se realizó el análisis al extracto obtenido y a una

muestra de pectina extraída de frutos cítricos suministrada por Sigma-Aldrich, la cual se consideró como referencia. Ambos espectros se muestran en la Figura 30.

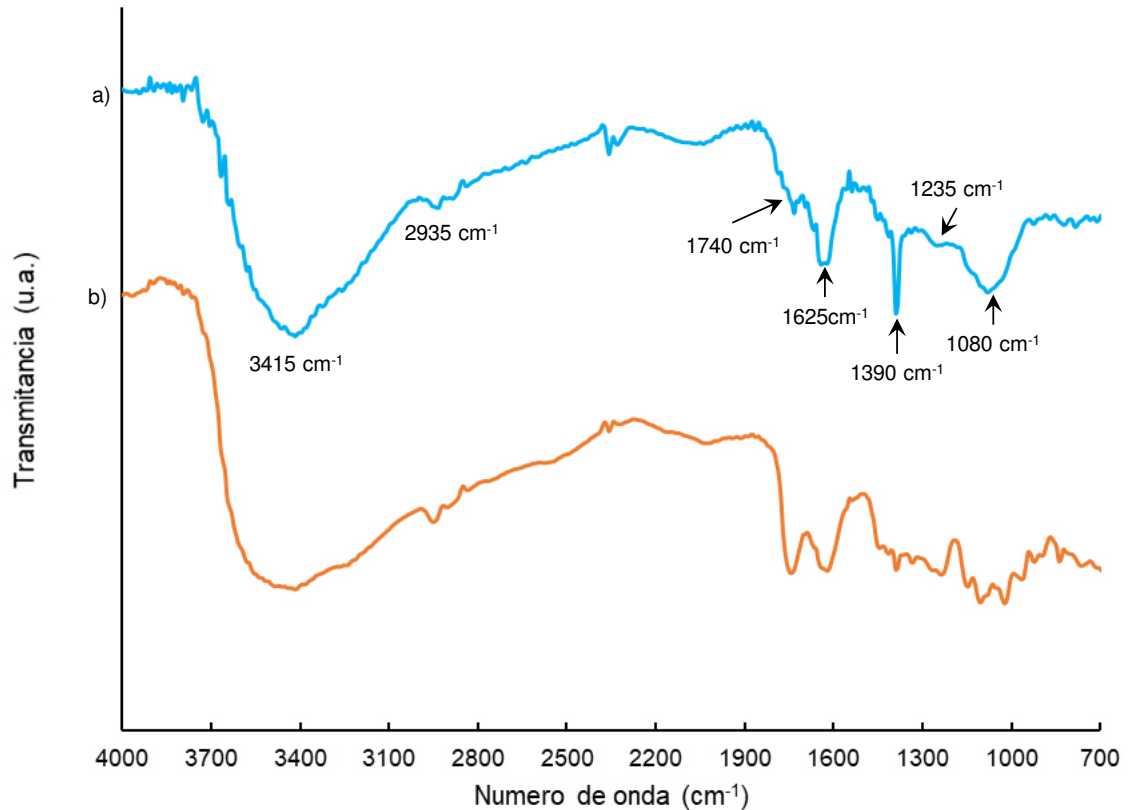


Figura 30. Espectro FTIR de pectinas a) extraídas de cáscaras de naranja, b) estándar.

En la figura se distingue la región comprendida entre 3600 cm⁻¹ y 2500 cm⁻¹, en la cual se pueden observar principalmente dos picos, el más notorio centrado en 3415 cm⁻¹, se debe al estiramiento de los enlaces O-H correspondientes a la estructura del ácido galacturónico presente en las pectinas. El siguiente pico en 2935 cm⁻¹ se debe a las vibraciones de estiramiento y flexión de los enlaces C-H

de cadenas alifáticas [109]. Por su parte, los picos que se encuentran alrededor de 1740 cm^{-1} y 1625 cm^{-1} números de onda, son debidos a las vibraciones de estiramiento del enlace C=O. En 1740 cm^{-1} son debidos a los enlaces C=O presentes en éster carbonilo (COO-R) mientras que alrededor de 1625 cm^{-1} , se deben a las vibraciones de estiramiento del ion carboxilato (COO-) [41].

Lo descrito anteriormente se condensa en la Tabla 14.

Tabla 14. Grupos funcionales presentes en pectinas.

Número de onda (cm^{-1})	Enlace	Presente en:
3415	O-H	Alcoholes, ácido galacturónico
2935	C-H	Estructuras alifáticas
1740 y 1625	C=O	Ácidos carboxílicos y/o ésteres de alquilo
1390	C-O-H y/o C-O-R	Alcoholes, ésteres
1235	C=O	
1080	C-C	Estructuras alifáticas y fenólicas
920	C-O	

Fuente: [10,109–111]

Los picos que se presentan a longitudes de onda menores a 1300 cm^{-1} corresponden a la “huella digital” que corresponden a sistemas complejos de interacciones de vibración. Los ubicados alrededor de 920 cm^{-1} se debe a las vibraciones de estiramiento del enlace C-O, en 1080 cm^{-1} debido a las vibraciones de estiramiento C-C, los de 1235 cm^{-1} se atribuyen a vibraciones de

estiramiento del enlace C=O y los de 1390 cm^{-1} a vibraciones simétricas y asimétricas del enlace C-O [109].

A pesar de que los espectros muestran la presencia de las mismas bandas para ambas muestras, algunos picos presentan intensidades diferentes. En las pectinas extraídas se observa una menor intensidad en el pico ubicado a 1740 cm^{-1} en comparación con el respectivo pico de la pectina grado reactivo. Esto puede reflejar que existe una menor cantidad de grupos metóxilo (R-O-CH_3) presentes en la estructura del ácido galacturónico [51]. Por lo que se puede inferir que las pectinas extraídas tienen un menor grado de metoxilación en comparación con el estándar.

Estas diferencias pueden ser consecuencia del tipo de extracción utilizado, ya que según se ha reportado en procesos de extracción asistidos por microondas, el aumento de variables como el tiempo y la potencia de irradiación influyen negativamente sobre el grado de metoxilación obtenido [81]. Además, esta propiedad depende incluso de la madurez del fruto, por lo que es común que el grado de metoxilación varíe para el mismo tipo de residuos [112].

Según el grado de metoxilación las pectinas tienen diferentes aplicaciones en la industria de alimentos. Las pectinas de alto grado de metoxilación tienden a gelificar más rápidamente por lo que se emplean para la producción de caramelos masticables, mientras que las pectinas de bajo grado de metoxilación se emplean para la producción de mermeladas.

7.4. Extracciones secuenciales

Se realizaron las extracciones secuenciales de aceite esencial, flavonoides y pectina mediante extracción por microondas libre de solventes (SFME), ultrasonido (US) y microondas (ME), respectivamente. Es decir, la biomasa resultante de la primera extracción se empleó para la segunda y así sucesivamente. Las condiciones a las que se llevaron a cabo dichas extracciones se muestran en la Tabla 15.

Tabla 15. Condiciones de operación para las extracciones secuenciales.

Técnica	Compuesto a obtener	Condiciones
Extracción por microondas libre de solventes (SFME)	Aceite esencial	Potencia: 7 W/g Tiempo: 20 min
Extracción por ultrasonido (US)	Flavonoides	Solvente: 50 ml/g Tiempo: 60 min
Extracción por microondas (ME)	Pectinas	Potencia: 25 W Solvente: 30 ml/g Tiempo: 15 min

7.4.1. Caracterización de la biomasa

La biomasa resultante en cada etapa de extracción se sometió a diversas técnicas de caracterización, cuyos resultados se describen en la siguiente sección.

7.4.1.1. Análisis termogravimétrico

Las cáscaras de naranja, al ser biomasa lignocelulósica, están conformadas por diferentes constituyentes, los cuales se descomponen en distintos intervalos de

temperatura. Esto provoca que los termogramas de las biomazas provenientes de las extracciones presenten varios eventos térmicos, como se muestra en la Figura 31.

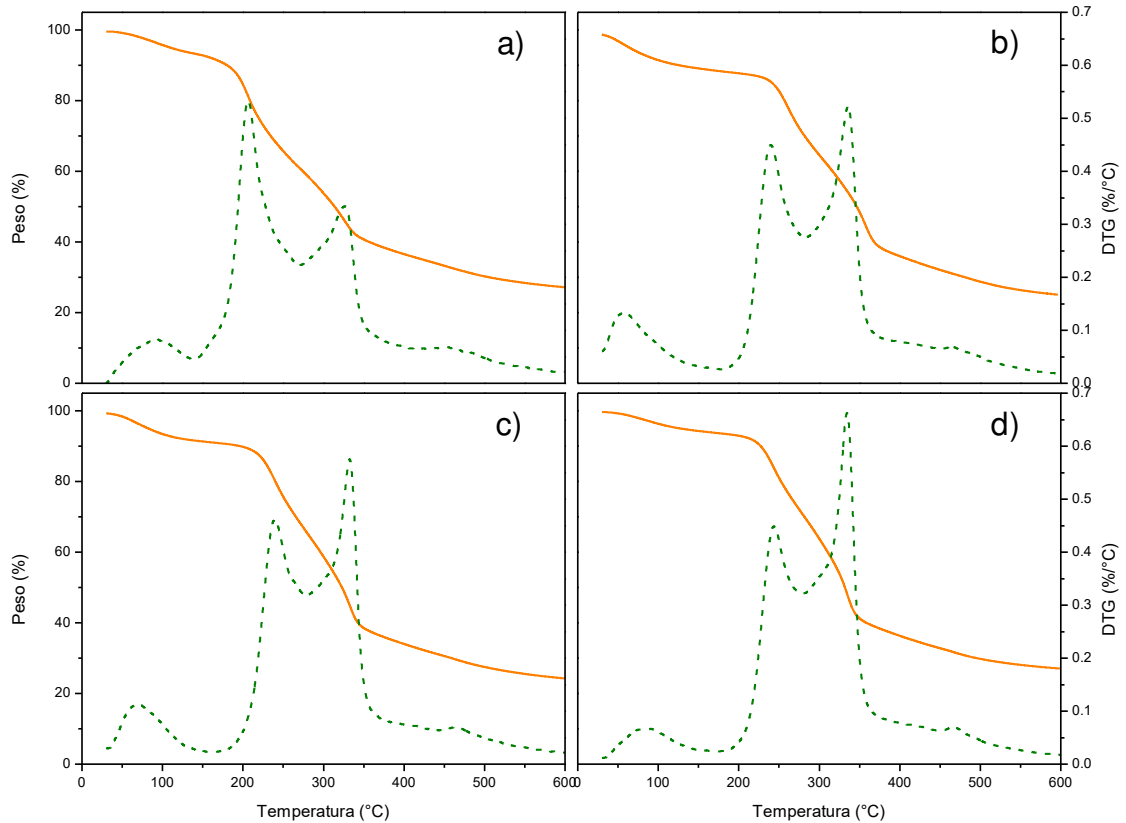


Figura 31. Termogramas TGA (línea naranja continua) DTG (línea verde punteada) de las diferentes biomazas: a) inicial, b) SFME, c) US y d) ME.

Se puede observar en la figura que las cuatro biomazas presentan básicamente cuatro eventos de descomposición. El primero, a temperaturas menores a 120 °C, está relacionado con la liberación de moléculas con enlaces débiles, agua y compuestos orgánicos volátiles. El siguiente evento comprendido entre 150 °C a 250 °C, se atribuye principalmente a la descomposición de la hemicelulosa, así

como también a la descomposición de las pectinas la cual continúa hasta temperaturas más elevadas. El evento entre 250 °C y 380 °C, corresponde principalmente a la descomposición de la celulosa. Mientras que el evento con un máximo hacia 470 °C, se asigna a la descomposición de la lignina, la cual comienza alrededor de 300 °C y continúa aproximadamente hasta los 600°C, ocurriendo de forma simultánea con la descomposición de los demás componentes [14,92,113–115].

A pesar de los diferentes tratamientos a los que fueron expuestas cada una de las muestras analizadas, sus termogramas presentan porcentajes de pérdida de peso similares. Esto podría deberse a que la cantidad de compuestos extraídos no fue la suficiente como para provocar cambios significativos en la composición de la biomasa y por consiguiente comportamientos térmicos distintos.

Sin embargo, se puede ver que para el evento cerca de los 330 °C la curva DTG va aumentando su intensidad a medida que la biomasa se va sometiendo a más procesos de extracción. Con relación a esto, Kim *et al.* [114], reportan que las intensidades de los picos DTG tienen un aumento cuando los componentes se encuentran puros o en presencia de una menor cantidad de componentes. Por lo que se puede suponer que este aumento obtenido se debe a la extracción de algunos de los componentes presentes en las cáscaras de naranja.

7.4.1.2. Microscopía electrónica de barrido

Las micrografías SEM de las diferentes biomazas se presentan en la Figura 32 y Figura 33, revelan una superficie irregular y heterogénea, con cavidades de formas y tamaños irregulares distribuidos de manera aleatoria.

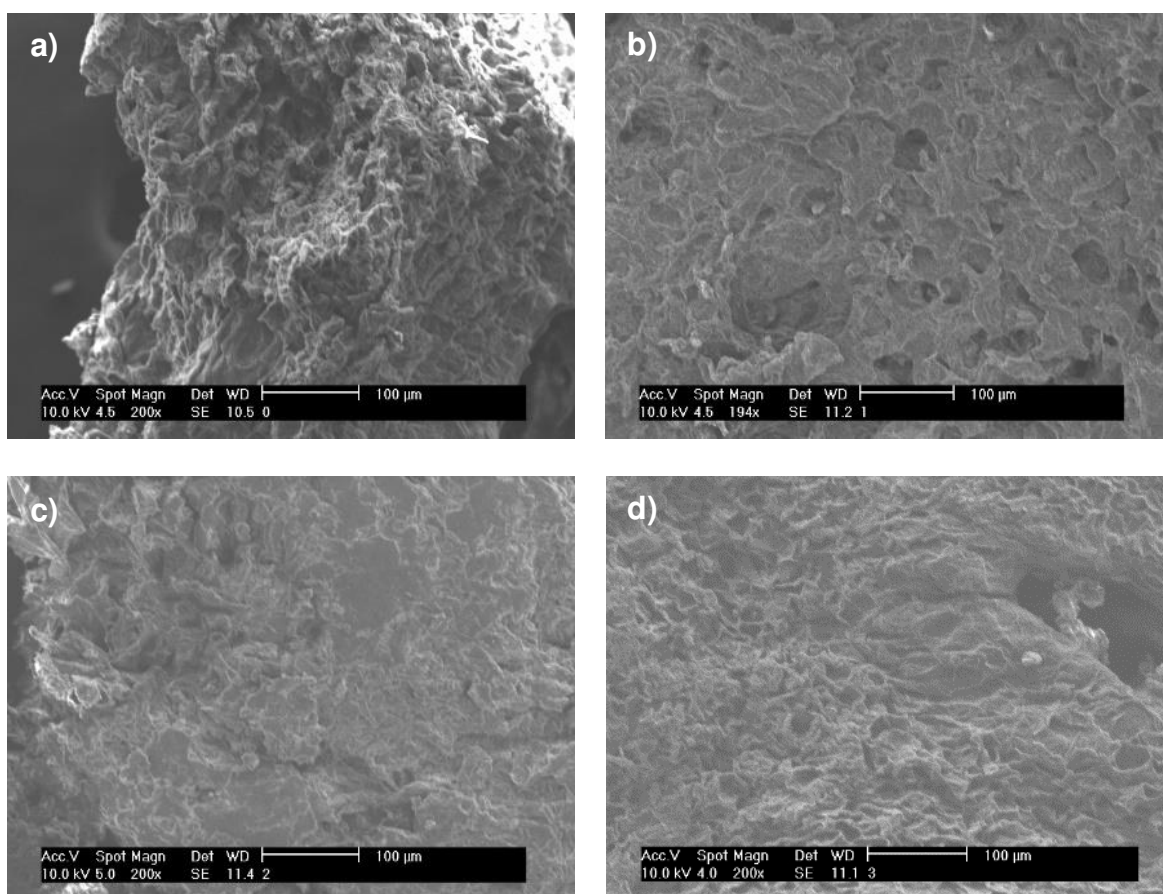


Figura 32. Micrografías SEM de las biomazas a) inicial, b) SFME, c) US y d) ME a 200x.

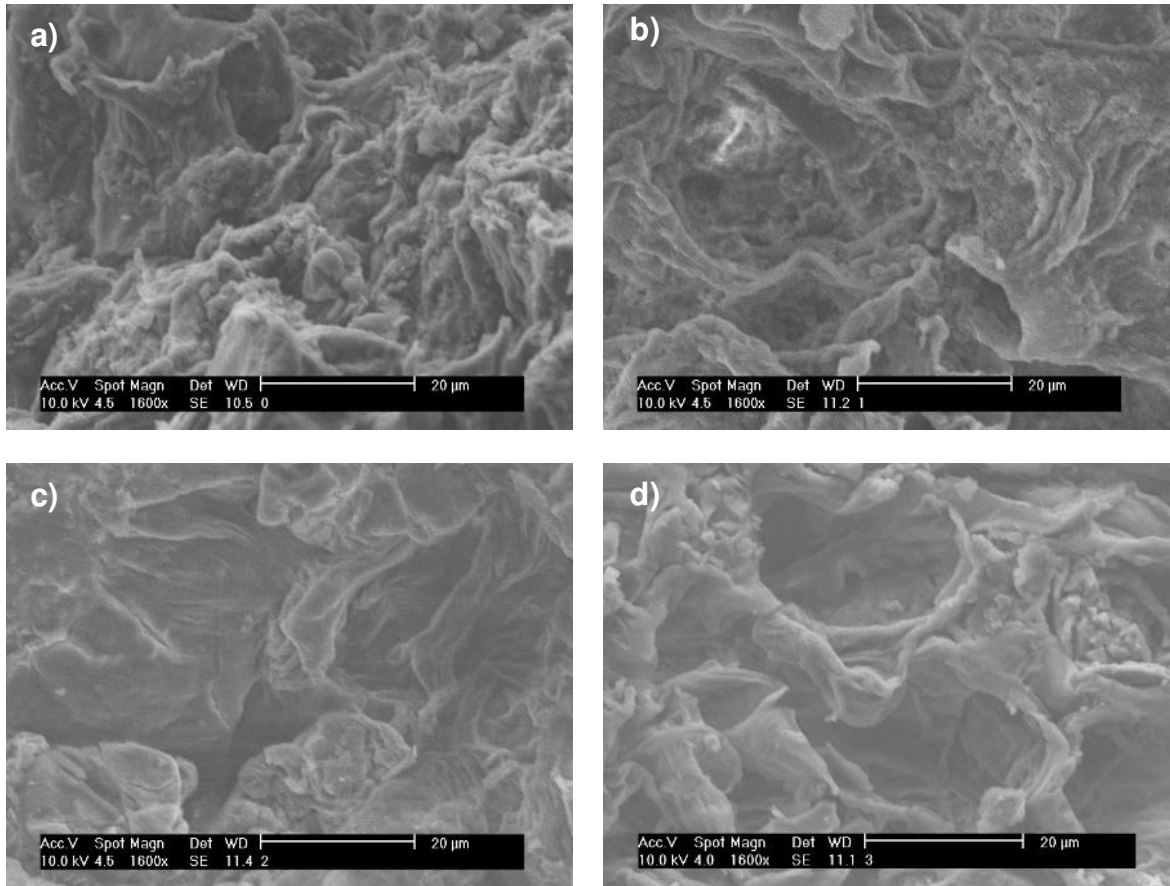


Figura 33. Micrografías SEM de las biomazas a) inicial, b) SFME, c) US y d) ME a 1600x.

Se puede observar que, para las biomazas sometidas a tratamientos por microondas, la superficie presenta un mayor desmoronamiento o ruptura. Esto puede atribuirse a que en el proceso de extracción las células son expuestas a un estrés térmico que ocasiona su ruptura cuando excede la capacidad de expansión, liberando su contenido y dando lugar a la formación de cavidades [37,49,110].

7.4.1.3. Fisorción de nitrógeno

En la Figura 34 se muestran los resultados del análisis de fisorción de nitrógeno para la biomasa inicial y la biomasa resultante de la extracción por microondas (ME).

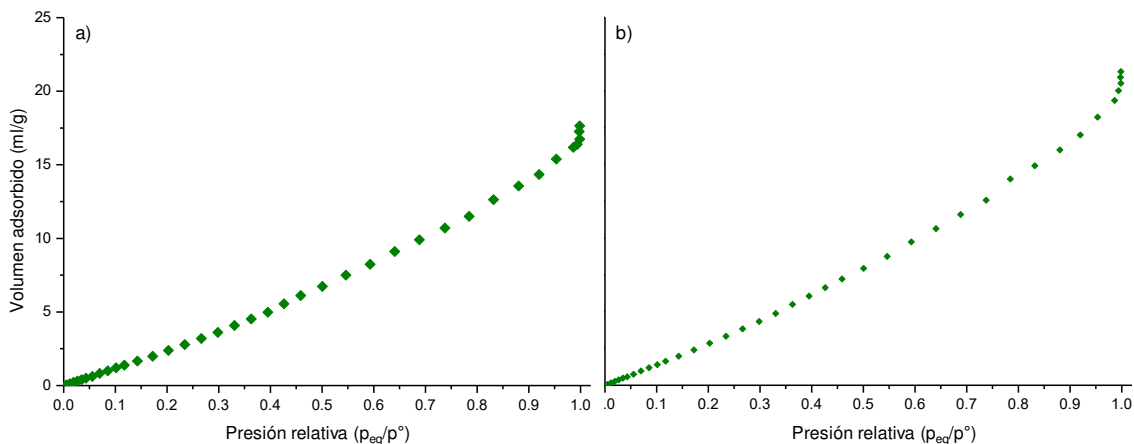


Figura 34. Isothermas de adsorción de las biomazas a) inicial y b) sometida a las extracciones secuenciales

Las isothermas obtenidas a partir de este análisis presentan características correspondientes con una isoterma tipo III según la clasificación de la IUPAC. Este tipo de isothermas se asigna a materiales macroporosos o no porosos, en donde existe una débil interacción entre el adsorbato y el adsorbente [116]. Este resultado se corrobora con lo mostrado en las micrografías SEM, en las cuales se observa una morfología superficial rugosa no porosa conformada por cavidades del orden de micrómetros. (Sección 7.4.1.2).

Adicionalmente, se puede distinguir en las isotermas que el volumen máximo adsorbido fue mayor para la muestra de biomasa resultante de la extracción ME en comparación a la biomasa inicial. De igual forma, según los datos que se presentan en la Tabla 16. el área superficial calculada mediante el método BET fue mayor para la biomasa resultante de la extracción ME. Los resultados anteriores concuerdan con lo sugerido en algunos estudios, los cuales establecen que la aplicación de tratamientos que involucran irradiaciones como microondas o ultrasónicas favorecen el aumento de la porosidad en materiales lignocelulósicos o en este caso de cavidades presentes en la superficie de la biomasa [35,110].

Tabla 16. Áreas y volúmenes de las biomosas

	Volumen máximo adsorbido	Área superficial BET
Inicial	17.63 ml/g	21.8 m ² /g
ME	20.92 ml/g	27.4 m ² /g

7.5. Proceso de conversión por pirólisis

La biomasa inicial y las resultantes de los tres procesos de extracción fueron sometidas a pirólisis bajo las mismas condiciones, rampa de calentamiento de 10 °C/min, desde temperatura ambiente hasta 600 °C en atmósfera de nitrógeno. Los rendimientos obtenidos para cada producto se presentan en la Tabla 17.

Tabla 17. Rendimientos de los productos de pirólisis a partir de las biomasa

	Gas	Aceite	Carbón
Inicial	25.8 %	3.1 %	71.1 %
SFME	22.6 %	3.7 %	73.7 %
US	24.1 %	3.8 %	72.0 %
ME	23.0 %	3.7 %	73.3 %

A partir de esta tabla se puede establecer que para las cuatro biomasa los rendimientos fueron similares y la fracción que se favoreció fue el carbón (fase sólida). Esto último suele ocurrir en procesos de pirólisis donde se tienen rampas de calentamiento entre 6 y 60 °C/min, condiciones que favorecen la formación del producto sólido [117]. Adicionalmente se pueden estar presentando limitaciones en la transferencia de calor que provocan una pirólisis incompleta. Como consecuencia de un deficiente acondicionamiento del tamaño de partícula de las muestras sometidas a pirólisis [118].

7.5.1. Caracterización del gas

El producto gaseoso generado a partir de la pirólisis de las diferentes biomasa fue caracterizado mediante espectrometría de masas.

Dicha caracterización se realizó de manera cualitativa debido al alcance de esta investigación. En la Tabla 18 se muestran algunos de los compuestos que fueron identificados.

Tabla 18. Compuestos identificados en el gas obtenido por pirólisis y sus usos potenciales.

Compuesto	Potenciales usos	Fórmula molecular	Punto de fusión	Punto de ebullición	Densidad	Poder calorífico
Ácido acético	Solvente, precursor de polímeros, alimentos	C ₂ H ₄ O ₂	17 °C	118 °C	1.05 g/cm ³	16.7 kJ/g
Acetona	Solvente, precursor de productos químicos	C ₃ H ₆ O	-95 °C	56 °C	0.784 g/cm ³	29.3 kJ/g
Benceno	Precursor de productos químicos	C ₆ H ₆	5 °C	80 °C	0.876 g/cm ³	40.2 kJ/g
1,3-butadieno	Precursor de productos químicos	C ₄ H ₆	-109 °C	-4 °C	0.615 g/cm ³	44.6 kJ/g
Dióxido de carbono	Aditivo en alimentos	CO ₂	-78 °C	-57 °C	1.842 g/cm ³	
Etano	Precursor en síntesis orgánica	C ₂ H ₆	-183 °C	-89 °C	0.001282 g/cm ³	50.2 kJ/g
Etilbenceno	Solvente, precursor de productos químicos	C ₈ H ₁₀	-95 °C	136 °C	0.8665 g/cm ³	40.9 kJ/g
Etileno	Precursor de productos químicos	C ₂ H ₄	-169 °C	-104 °C	0.001178 g/cm ³	47.2 kJ/g
Fenol	Adhesivo, precursor de productos químicos	C ₆ H ₆ O	40 °C	182 °C	1.07 g/cm ³	33.5 kJ/g
Furfural	Solvente, precursor de productos químicos	C ₅ H ₄ O ₂	-37 °C	162 °C	1.16 g/cm ³	24.4 kJ/g
Hidrógeno	Combustible, precursor de productos químicos	H ₂	-259 °C	-253 °C	0.0000838 g/cm ³	142 kJ/g

Tabla 18. Continuación

Compuesto	Potenciales usos	Fórmula molecular	Punto de fusión	Punto de ebullición	Densidad	Poder calorífico
Metano	Combustible, precursor de productos químicos	CH ₄	-183 °C	-162 °C	0.000656 g/cm ³	50.2 kJ/g
Metanol	Solvente, precursor de productos químicos	CH ₄ O	-97 °C	65 °C	0.792 g/cm ³	21.0 kJ/g
2-metilfurano	Precursor de productos químicos	C ₅ H ₆ O	-89 °C	63 °C	0.927 g/cm ³	31.2 kJ/g
Monóxido de carbono	Combustible, precursor de productos químicos	CO	-205 °C	-192 °C	0.00114 g/cm ³	10.1 kJ/g
Propeno	Precursor de productos químicos	C ₃ H ₆	-185 °C	-48 °C	0.00181 g/cm ³	45.8 kJ/g
Tolueno	Combustible, solvente, precursor de productos químicos	C ₇ H ₈	-95 °C	111 °C	0.867 g/cm ³	40.5 kJ/g
Xileno	Solvente	C ₈ H ₁₀	-25 °C	144 °C	0.865 g/cm ³	40.8 kJ/g

En la tabla anterior se observa que los compuestos presentes en el producto gaseoso pueden ser usados en distintas aplicaciones, lo que sugiere un potencial aprovechamiento de la biomasa resultante de las extracciones.

7.5.2. Caracterización de los carbones

El carbón obtenido a partir de la pirólisis de la biomasa inicial, así como los tres provenientes de las biomásas de las extracciones, se analizaron mediante termogravimetría. Adicionalmente, el carbón resultante de la extracción ME se

analizó mediante fisiorción de nitrógeno. Los resultados se discuten en las siguientes secciones.

7.5.2.1. Análisis termogravimétrico

En la Figura 35 se muestran los comportamientos térmicos que tuvieron los carbones obtenidos a partir de la pirólisis de las diferentes biomazas.

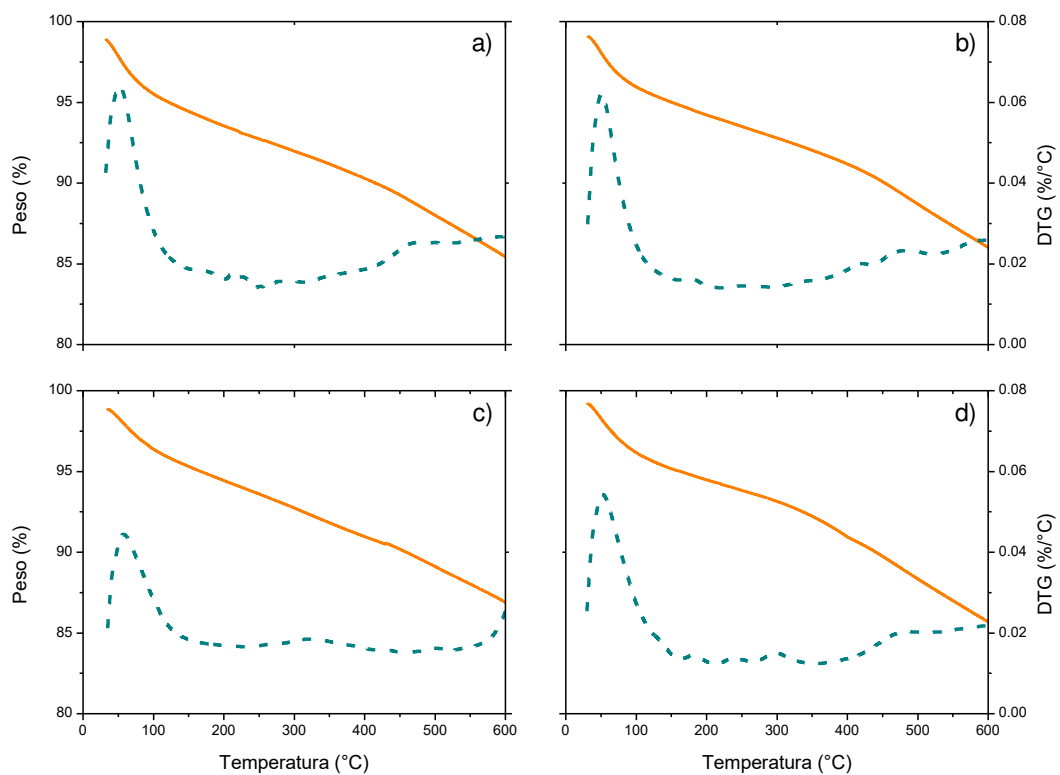


Figura 35. Termograma TGA (línea naranja) y DTG (línea punteada azul) de los carbones obtenidos a partir de la pirólisis de la biomasa a) inicial, b) SFME, c) US y d) ME

En la figura anterior se observa que la pérdida total de peso en las muestras fue del 12 al 16 %. La primera pérdida que ocurre a temperaturas menores de 120 °C, se debe a la evaporación de la humedad presente en las muestras,

representando una pérdida del 4 – 5 % del peso total. El siguiente evento ocurre a partir de los 300 °C y parece continuar a temperaturas mayores a 600 °C, correspondiendo a una pérdida de peso entre 6 – 9 %. Este último evento puede estar relacionado con la descomposición de compuestos orgánicos remanentes en el carbón pirolítico, como puede ser la lignina la cual tiene un intervalo de descomposición de 300 °C a 600 °C [14,115]. Esto coincide con los resultados de Volpe *et al.* [36] quienes reportan un contenido de materia volátil del 12 % en carbones de cáscaras de naranja pirolizadas a 650 °C. De lo anterior se puede inferir que no ocurrió una pirólisis completa de la biomasa, en concordancia con los rendimientos mostrados en la Tabla 17.

7.5.2.2. Fisisorción de nitrógeno

En la Figura 36 se muestra la isoterma de adsorción del carbón obtenido a partir de la pirólisis de la biomasa resultante después de los tres procesos de extracción. Se observa que ésta tiene un comportamiento acorde a la isoterma tipo III según la clasificación de la IUPAC, correspondiente a materiales no porosos o macroporosos. Resultados similares se obtuvieron para los análisis de fisisorción efectuados sobre la biomasa previa a la pirólisis (Sección 7.4.1.3), lo que implica que este proceso no tuvo influencia notable sobre la estructura de la biomasa.

Esto puede deberse a que, en los procesos de pirólisis el cambio en la estructura porosa de la biomasa se ve principalmente influenciada por la forma en que se

libera la materia volátil con relación a la rampa de calentamiento aplicada. En pirólisis rápidas la liberación del material volátil ocurre apresuradamente lo que provoca un aumento en las cavidades internas y por consiguiente una mayor distribución de poros [117,119]. Por otra parte, a rampas de calentamiento menores, como la utilizada en este trabajo, la superficie del carbón mantiene principalmente la estructura de la biomasa original [36].

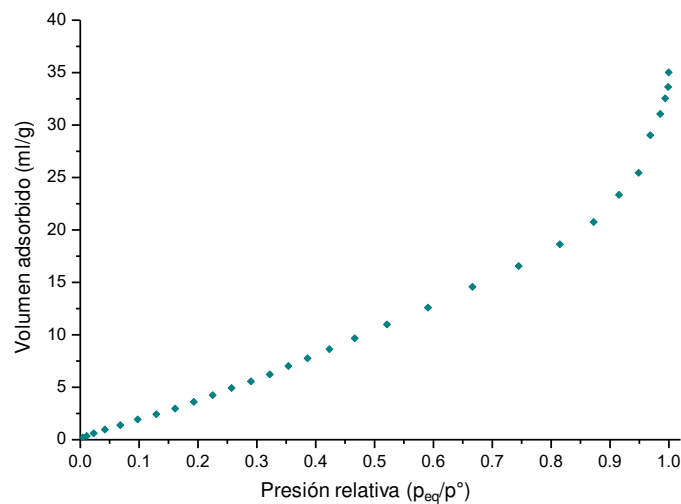


Figura 36. Isotherma de adsorción del biocarbón obtenido a partir de la pirólisis de la biomasa ME

Para el caso del carbón pirolítico, el volumen máximo adsorbido fue de 35.03 ml/g y el área superficial calculada por el método BET fue de 32.3 m²/g. Estos resultados concuerdan con lo reportado por Liu *et al.* [120], quienes mencionan que para pirólisis de biomazas a temperaturas entre 450 a 750 °C se obtienen carbones con áreas superficiales en un intervalo de 10 a 400 m²/g.

A pesar de que la liberación de la materia volátil durante el proceso de pirólisis, no generó cambios significativos en la morfología del material al punto de modificar su naturaleza macroporosa; sí tuvo el efecto suficiente para aumentar el volumen máximo adsorbido y el área superficial calculada por el método BET con respecto a los valores obtenidos para la biomasa inicial y la biomasa resultante de las extracciones, como se puede observar en la Figura 37 y en la Figura 38.

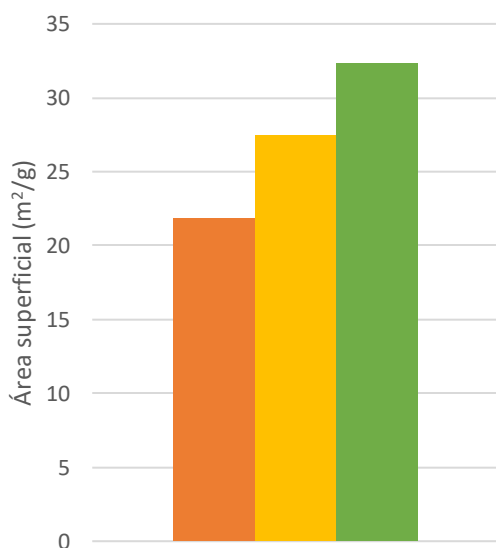


Figura 37. Área superficial BET (■ biomasa inicial, ■ biomasa ME y ■ carbón ME)

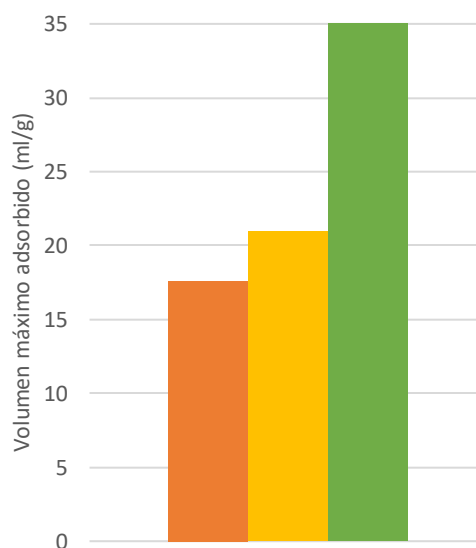


Figura 38. Volumen máximo adsorbido (■ biomasa inicial, ■ biomasa ME y ■ carbón ME)

7.6. Biorefinería

Con el propósito de abordar el enfoque de biorefinería, se elaboró la Tabla 19. En ella se muestran, con base en los resultados descritos anteriormente, las condiciones requeridas y la cantidad de productos que se obtendrían a partir de

1 kg de cáscaras de naranja base húmeda, aplicando la metodología propuesta en el presente trabajo.

Tabla 19. Productos de la biorefinería a partir de 1 kg de cáscaras de naranja (base húmeda)

Etapas	Producto	Masa (g)	Tiempo (min)	Agua (L)
SFME	δ -limoneno	4.7	40	--
	Agua	705.3		
US	Flavonoides	10.1	37	~9
ME	Pectinas	95.1	30	~9
Pirólisis	Gas	28.4	60	--
	Aceite	4.6		
	Carbón	90.5		

--Estas etapas no requirieron la adición de un solvente.

Cabe mencionar que, además de los productos principales, en la primera extracción se obtiene agua como subproducto y una solución de etanol y agua de las siguientes etapas, los cuales podrían ser reutilizados en los mismos procesos de extracción. Tal como lo reportan Boukroufa *et al.* [16] y Jacotet-Navarro *et al.* [84], quienes emplean el agua obtenida como subproducto de la extracción SFME para posteriores extracciones. De igual forma, Rosenberg *et al.* [3] y Casas-Orozco *et al.* [121] recuperan mediante destilación el etanol para reutilizarlo en la precipitación de pectinas. De esta manera podrían aprovecharse estas sustancias y considerar una biorefinería con un aprovechamiento íntegro de los subproductos.

Con estos resultados es posible afirmar que es factible una biorefinería a partir de residuos cítricos. Los cuales son una fuente de productos de valor comercial, que pueden ser obtenidos mediante técnicas que no involucran el empleo de solventes tóxicos, que se pueden efectuar en tiempos menores a los métodos tradicionales y con la posibilidad de dar un aprovechamiento a toda la biomasa. Todo esto con el propósito de dar cumplimiento a los principios de química e ingeniería verde.

8. Conclusiones

- Aplicando la técnica de extracción por microondas libre de solventes se lograron obtener rendimientos de δ -limoneno superiores a 5.0 $\mu\text{L/g}$. En este proceso, tanto el tiempo como la potencia de irradiación tuvieron efectos positivos sobre el rendimiento obtenido. Esta influencia se asoció a que un mayor tiempo permite la disipación de la energía irradiada través de la matriz de la biomasa en su totalidad, y una mayor potencia propicia una tasa de calentamiento mayor del agua "*in-situ*", beneficiando la transferencia de masa y el arrastre por vapor.
- Usando la técnica de extracción asistida por ultrasonido, empleando agua como solvente, para la obtención de compuestos polifenólicos, se alcanzaron rendimientos de extracción de 37 mg/g. A su vez, se logró constatar que la cantidad de solvente tiene una influencia positiva sobre los resultados obtenidos, ya que un aumento en esta variable genera un mayor gradiente de concentración lo que favorece la transferencia de masa.
- Utilizando la combinación de microondas y agua como solvente se alcanzaron rendimientos de extracción de pectinas de 341.4 mg/g. Las variables de mayor influencia fueron la cantidad de solvente y el tiempo de irradiación. Este comportamiento se atribuyó a que una mayor cantidad de solvente beneficia la transferencia de masa al aumentar el gradiente de

concentración, y un mayor tiempo de irradiación permite el incremento de temperatura necesario para favorecer la disolución de las pectinas en el solvente.

- La caracterización mediante FTIR de las pectinas obtenidas permitió evidenciar una menor intensidad de las bandas del grupo metóxilo con respecto al estándar. Este resultado se consideró como una consecuencia de las condiciones usadas en el proceso de extracción, ya que tanto la potencia como el tiempo de irradiación pueden tener un efecto negativo sobre el grado de metoxilación obtenido.
- Analizando las micrografías obtenidas mediante análisis SEM se identificaron cambios sobre la morfología superficial de la biomasa como consecuencia de la degradación estructural que experimenta el material al ser sometido a los diferentes tratamientos extractivos.
- A partir de los resultados de la técnica de fisisorción de nitrógeno se pudo identificar el área superficial BET de la biomasa, la cual incrementó conforme se llevó a cabo cada una de las extracciones secuenciales, como consecuencia del estrés generado por cada técnica.
- El proceso de conversión mediante pirólisis presentó rendimientos similares para las diferentes biomásas, siendo favorecida la formación de

carbón. Lo anterior se asoció a una posible pirólisis incompleta debida a limitaciones en la transferencia de calor.

- La naturaleza no porosa de la biomasa permanece sin modificación durante el proceso de pirólisis, sin embargo, el área superficial BET se incrementa un 17.9 % en comparación a la biomasa precursora, debido a la liberación de la materia volátil presente.
- El análisis global de los resultados demuestra que la metodología propuesta es una alternativa sustentable teniendo en cuenta que involucra un menor tiempo de operación sin utilizar solventes tóxicos, en comparación a las técnicas convencionales. Favoreciendo los principios de la ingeniería verde
- Sometiendo la biomasa tratada por la metodología propuesta a un proceso de conversión termoquímica, se logra un aprovechamiento íntegro de la misma, obteniéndose en total productos con múltiples aplicaciones en la industria.

9. Bibliografía

- [1] J. Gustavsson, C. Cederberg, U. Sonesson, R. van Otterdijk, A. Meybeck, Global food losses and food waste – Extent, causes and prevention., 2011.
- [2] FAOSTAT, Food and Agricultural Commodities Production, Statistics Division, (2018). <http://www.fao.org/faostat/en/#home> (accessed April 4, 2018).
- [3] M. Rosenberg, J.A. Dávila, C.A. Cardona, Techno-economic and Environmental Assessment of p -Cymene and Pectin Production from Orange Peel, Waste and Biomass Valorization. (2015) 253–261. doi:10.1007/s12649-014-9339-y.
- [4] D. Mamma, P. Christakopoulos, Biotransformation of Citrus By-Products into Value Added Products, Waste and Biomass Valorization. 5 (2014) 529–549. doi:10.1007/s12649-013-9250-y.
- [5] A. Taghizadeh-Alisaraei, S.H. Hosseini, B. Ghobadian, A. Motevali, Biofuel production from citrus wastes: A feasibility study in Iran, Renew. Sustain. Energy Rev. 69 (2017) 1100–1112. doi:10.1016/j.rser.2016.09.102.
- [6] E.M. Garcia-Castello, A.D. Rodriguez-Lopez, L. Mayor, R. Ballesteros, C. Conidi, A. Cassano, Optimization of conventional and ultrasound assisted extraction of flavonoids from grapefruit (*Citrus paradisi* L.) solid wastes, LWT - Food Sci. Technol. 64 (2015) 1114–1122. doi:10.1016/j.lwt.2015.07.024.
- [7] M.A. Martín, J.A. Siles, A.F. Chica, A. Martín, Biomethanization of orange peel waste, Bioresour. Technol. 101 (2010) 8993–8999. doi:10.1016/j.biortech.2010.06.133.
- [8] N.K. Mondal, R. Bhaumik, B. Das, P. Roy, J.K. Datta, S. Bhattacharyya, S. Bhattacharjee, Neural network model and isotherm study for removal of phenol from aqueous solution by orange peel ash, Appl. Water Sci. (2014) 1–12. doi:10.1007/s13201-014-0188-4.
- [9] M.E. Fernandez, B. Ledesma, S. Román, P.R. Bonelli, A.L. Cukierman, Development and characterization of activated hydrochars from orange peels as potential adsorbents for emerging organic contaminants, Bioresour. Technol. 183 (2015) 221–228. doi:10.1016/j.biortech.2015.02.035.
- [10] M. Izquierdo, P. Marzal, P.N.L. Lens, Effect of organic ligands on copper(II) removal from metal plating wastewater by orange peel-based biosorbents, Water. Air. Soil Pollut. 224 (2013). doi:10.1007/s11270-013-1507-3.
- [11] H.-W. Bai, S.H. Hong, C.-H. Park, D.M. Jang, T.H. Kim, B.Y. Chung, Degradation of Limonene by Gamma Radiation for Improving Bioethanol Production, Korean Soc. Appl. Biol. Chem. 57 (2014) 1–4. doi:10.1007/s13765-013-4202-6.

- [12] V. Negro, G. Mancini, B. Ruggeri, D. Fino, Citrus waste as feedstock for bio-based products recovery: Review on limonene case study and energy valorization, *Bioresour. Technol.* 214 (2016) 806–815. doi:10.1016/j.biortech.2016.05.006.
- [13] R. Miranda, D. Bustos-Martinez, C.S. Blanco, M.H.G. Villarreal, M.E.R. Cantú, Pyrolysis of sweet orange (*Citrus sinensis*) dry peel, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 86 (2009) 245–251. doi:10.1016/j.jaap.2009.06.001.
- [14] M.A. Lopez-Velazquez, V. Santes, J. Balmaseda, E. Torres-Garcia, Pyrolysis of orange waste: A thermo-kinetic study, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 99 (2013) 170–177. doi:10.1016/j.jaap.2012.09.016.
- [15] L. Espina, S. Condón, R. Pagán, D. García-Gonzalo, Synergistic Effect of Orange Essential Oil or (+)-limonene with Heat Treatments to Inactivate *Escherichia coli* O157:H7 in Orange Juice at Lower Intensities while Maintaining Hedonic Acceptability, *Food Bioprocess Technol.* (2014) 471–481. doi:10.1007/s11947-013-1076-x.
- [16] M. Boukroufa, C. Boutekedjiret, L. Petigny, N. Rakotomanomana, F. Chemat, Bio-refinery of orange peels waste: A new concept based on integrated green and solvent free extraction processes using ultrasound and microwave techniques to obtain essential oil, polyphenols and pectin, *Ultrason. Sonochem.* 24 (2015) 72–79. doi:10.1016/j.ultsonch.2014.11.015.
- [17] A. Franco-Vega, N. Ramírez-Corona, E. Palou, A. López-Malo, Estimation of mass transfer coefficients of the extraction process of essential oil from orange peel using microwave assisted extraction, *J. Food Eng.* 170 (2016) 136–143. doi:10.1016/j.jfoodeng.2015.09.025.
- [18] N. Yang, Y. Jin, Y. Tian, Z. Jin, X. Xu, An experimental system for extraction of pectin from orange peel waste based on the o-core transformer structure, *Biosyst. Eng.* 148 (2016) 48–54. doi:10.1016/j.biosystemseng.2016.05.005.
- [19] L.A. Pfaltzgraff, M. De bruyn, E.C. Cooper, V. Budarin, J.H. Clark, Food waste biomass: a resource for high-value chemicals, *Green Chem.* 15 (2013) 307. doi:10.1039/c2gc36978h.
- [20] W. Routray, V. Orsat, Microwave-Assisted Extraction of Flavonoids: A Review, *Food Bioprocess Technol.* 5 (2012) 409–424. doi:10.1007/s11947-011-0573-z.
- [21] D. Carmona, Obtención de flavonoides de interés medicinal y económico a partir de cáscaras de naranja, toronja y de las hojas de tepozán, Universidad Nacional Autónoma de México, 2014.
- [22] F. Bautista, Evaluación del contenido de flavonoides y su capacidad antioxidante en cáscara y jugo de las variedades de naranja (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) comercializadas en la zona oriente de la Ciudad de México, Universidad Nacional Autónoma de México, 2016.

- [23] S. Kumar, P. Sharma, P. Ratrey, B. Datta, Reusable nanobiocatalysts for the efficient extraction of pigments from orange peel, *J. Food Sci. Technol.* 53 (2016) 3013–3019. doi:10.1007/s13197-016-2272-2.
- [24] M.J. Rodrigo, A. Cilla, R. Barberá, L. Zacarías, Carotenoid bioaccessibility in pulp and fresh juice from carotenoid-rich sweet orange and mandarins, *Food Funct.* (2015) 1950–1959. doi:10.1039/c5fo00258c.
- [25] A. Singh, S. Ahmad, A. Ahmad, Green extraction methods and environmental applications of carotenoids-a review, *RSC Adv.* 5 (2015) 62358–62393. doi:10.1039/C5RA10243J.
- [26] A.P. Kumar, A. Janardhan, B. Viswanath, K. Monika, J.-Y. Jung, G. Narasimha, Evaluation of orange peel for biosurfactant production by *Bacillus licheniformis* and their ability to degrade naphthalene and crude oil, *3 Biotech.* 6 (2016) 43. doi:10.1007/s13205-015-0362-x.
- [27] C. Wu, P.T. Williams, Advanced Thermal Treatment of Wastes for Fuels, Chemicals and Materials Recovery, in: *Issues Environ. Sci. Technol. Waste as a Resour.*, 2013: pp. 1–43. doi:10.1039/9781849737883-00001.
- [28] D. Carpenter, T.L. Westover, S. Czernik, W. Jablonski, Biomass feedstocks for renewable fuel production: a review of the impacts of feedstock and pretreatment on the yield and product distribution of fast pyrolysis bio-oils and vapors, *Green Chem.* 16 (2014) 384–406. doi:10.1039/C3GC41631C.
- [29] J.A. Sandoval Rincón, *Paquete Tecnológico Cítricos. Producción de planta certificada en vivero*, Martínez de la Torre, Veracruz, 2011.
- [30] X. Zhang, H. Lei, S. Chen, J. Wu, Catalytic co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with polymers: a critical review, *Green Chem.* 18 (2016) 4145–4169. doi:10.1039/C6GC00911E.
- [31] A. Malik, Z. Erginkaya, S. Ahmad, H. Erten, *Food Processing: Strategies for Quality Assessment*, Springer New York, New York, NY, 2014. doi:10.1007/978-1-4939-1378-7.
- [32] C. Quan, N. Gao, Q. Song, Pyrolysis of biomass components in a TGA and a fixed-bed reactor: Thermochemical behaviors, kinetics, and product characterization, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 121 (2016) 84–92. doi:10.1016/j.jaap.2016.07.005.
- [33] P.J. Li, J.L. Xia, Y. Shan, Z.Y. Nie, D.L. Su, Q.R. Gao, C. Zhang, Y.L. Ma, Optimizing Production of Pectinase from Orange Peel by *Penicillium oxalicum* PJ02 Using Response Surface Methodology, *Waste and Biomass Valorization.* 6 (2014) 13–22. doi:10.1007/s12649-014-9317-4.
- [34] A.T. Awan, J. Tsukamoto, L. Tasic, Orange waste as a biomass for 2G-ethanol production using low cost enzymes and co-culture fermentation, *RSC Adv.* 3

- (2013) 25071. doi:10.1039/c3ra43722a.
- [35] M. Kratchanova, E. Pavlova, I. Panchev, The effect of microwave heating of fresh orange peels on the fruit tissue and quality of extracted pectin, *Carbohydr. Polym.* 56 (2004) 181–185. doi:10.1016/j.carbpol.2004.01.009.
- [36] M. Volpe, D. Panno, R. Volpe, A. Messineo, Upgrade of citrus waste as a biofuel via slow pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 115 (2015) 66–76. doi:10.1016/j.jaap.2015.06.015.
- [37] Q. Chen, Z. Hu, F.Y.D. Yao, H. Liang, Study of two-stage microwave extraction of essential oil and pectin from pomelo peels, *LWT - Food Sci. Technol.* 66 (2016) 538–545. doi:10.1016/j.lwt.2015.11.019.
- [38] K. Sharma, N. Mahato, M.H. Cho, Y.R. Lee, Converting citrus wastes into value-added products: Economic and environmently friendly approaches, *Nutrition.* 34 (2017) 29–46. doi:10.1016/j.nut.2016.09.006.
- [39] A. Akyildiz, A. Erdal, *Food Processing: Strategies for Quality Assessment*, Springer New York, New York, NY, 2014. doi:10.1007/978-1-4939-1378-7.
- [40] M. Lozada Carbajal, (2007). Extracción y caracterización reológica de polisacáridos tipo pectina de la cáscara de tuna (*Opuntia* spp.). Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Instituto de Ciencias Agropecuarias. Tesis de Licenciatura en Ingeniería Agroindustrial.
- [41] W. Wang, X. Ma, P. Jiang, L. Hu, Z. Zhi, J. Chen, T. Ding, X. Ye, D. Liu, Characterization of pectin from grapefruit peel: A comparison of ultrasound-assisted and conventional heating extractions, 61 (2016) 730–739. doi:10.1016/j.foodhyd.2016.06.019.
- [42] C. Dima, S. Dima, Essential oils in foods: extraction, stabilization, and toxicity, *Curr. Opin. Food Sci.* 5 (2015) 29–35. doi:10.1016/j.cofs.2015.07.003.
- [43] F. Chemat, M.A. Vian, G. Cravotto, *Green Extraction of Natural Products : Concept and Principles*, (2012) 8615–8627. doi:10.3390/ijms13078615.
- [44] M.D. Luque de Castro, F. Priego-Capote, Soxhlet extraction: Past and present panacea, *J. Chromatogr. A.* 1217 (2010) 2383–2389. doi:10.1016/j.chroma.2009.11.027.
- [45] W.Q. Hull, C.W. Lindsay, W.E. Baier, Chemical from oranges, *Ind. Eng. Chem.* 45 (1953) 876–890. doi:10.1021/ie50521a018.
- [46] Y. Li, A.-S. Fabiano-Tixier, F. Chemat, *Essential Oils as Reagents in Green Chemistry*, Springer International Publishing, Cham, 2014. doi:10.1007/978-3-319-08449-7.

- [47] L.M.L. Nollet, H.S. Rathore, *Green Pesticides Handbook: Essential Oils for Pest Control*, CRC Press, 2017. <https://books.google.com.mx/books?id=StInDwAAQBAJ>.
- [48] P. Dugo, L. Mondello, G. Lamonica, G. Dugo, Characterization of Cold-Pressed Key and Persian Lime Oils by Gas Chromatography, Gas Chromatography/Mass Spectroscopy, High-Performance Liquid Chromatography, and Physicochemical Indices, *J. Agric. Food Chem.* 45 (1997) 3608–3616. doi:10.1021/jf960932f.
- [49] M.A. Ferhat, B.Y. Meklati, F. Chemat, Comparison of different isolation methods of essential oil from Citrus fruits: cold pressing, hydrodistillation and microwave 'dry' distillation, *Flavour Fragr. J.* 22 (2007) 494–504. doi:10.1002/ffj.1829.
- [50] F. Chemat, G. Cravotto, *Microwave-assisted Extraction for Bioactive Compounds*, Springer US, Boston, MA, 2013. doi:10.1007/978-1-4614-4830-3.
- [51] S.Q. Liew, G. Cheng Ngoh, R. Yusoff, W.H. Teoh, Sequential ultrasound-microwave assisted acid extraction (UMAE) of pectin from pomelo peels, *Int. J. Biol. Macromol.* 93 (2016) 426–435. doi:10.1016/j.ijbiomac.2016.08.065.
- [52] M.A. Vian, T. Allaf, E. Vorobiev, F. Chemat, Solvent-Free Extraction: Myth or Reality?, in: 2014: pp. 25–38. doi:10.1007/978-3-662-43628-8_2.
- [53] N. Rombaut, A.S. Tixier, A. Bily, F. Chemat, Green extraction processes of natural products as tools for biorefinery, in: *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, 2014: pp. 530–544. doi:10.1002/bbb.1486.
- [54] C.G. Lopresto, F. Petrillo, A.A. Casazza, B. Aliakbarian, P. Perego, V. Calabrò, A non-conventional method to extract D-limonene from waste lemon peels and comparison with traditional Soxhlet extraction, *Sep. Purif. Technol.* 137 (2014) 13–20. doi:10.1016/j.seppur.2014.09.015.
- [55] M. Ravber, Ž. Knez, M. Škerget, Simultaneous extraction of oil- and water-soluble phase from sunflower seeds with subcritical water, *Food Chem.* 166 (2015) 316–323. doi:10.1016/j.foodchem.2014.06.025.
- [56] A.C. Atti-Santos, M. Rossato, L.A. Serafini, E. Cassel, P. Moyna, Extraction of essential oils from lime (*Citrus latifolia* Tanaka) by hydrodistillation and supercritical carbon dioxide, *Brazilian Arch. Biol. Technol.* 48 (2005) 155–160. doi:10.1590/S1516-89132005000100020.
- [57] M.E. Lucchesi, F. Chemat, J. Smadja, Solvent-free microwave extraction of essential oil from aromatic herbs: comparison with conventional hydro-distillation, *J. Chromatogr. A.* 1043 (2004) 323–327. doi:10.1016/j.chroma.2004.05.083.
- [58] M.A. Vian, X. Fernandez, F. Visinoni, F. Chemat, Microwave hydrodiffusion and gravity, a new technique for extraction of essential oils, *J. Chromatogr. A.* 1190 (2008) 14–17. doi:10.1016/j.chroma.2008.02.086.

- [59] N. Sahraoui, M.A. Vian, M. El Maataoui, C. Boutekedjiret, F. Chemat, Valorization of citrus by-products using Microwave Steam Distillation (MSD), *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 12 (2011) 163–170. doi:10.1016/j.ifset.2011.02.002.
- [60] M.A. Ferhat, B.Y. Meklati, J. Smadja, F. Chemat, An improved microwave Clevenger apparatus for distillation of essential oils from orange peel, *J. Chromatogr. A.* 1112 (2006) 121–126. doi:10.1016/j.chroma.2005.12.030.
- [61] N. Bousbia, M. Abert, M.A. Ferhat, B.Y. Meklati, F. Chemat, A new process for extraction of essential oil from Citrus peels : Microwave hydrodiffusion and gravity, 90 (2009) 409–413. doi:10.1016/j.jfoodeng.2008.06.034.
- [62] R. Xu, Y. Ye, W. Zhao, *Introduction to Natural Products Chemistry*, 1st ed., Taylor & Francis, Beijing, 2011.
- [63] G. Ferrentino, K. Morozova, O.K. Mosibo, M. Ramezani, M. Scampicchio, Biorecovery of antioxidants from apple pomace by supercritical fluid extraction, *J. Clean. Prod.* 186 (2018) 253–261. doi:10.1016/j.jclepro.2018.03.165.
- [64] B.B. Li, B. Smith, M.M. Hossain, Extraction of phenolics from citrus peels II. Enzyme-assisted extraction method, *Sep. Purif. Technol.* 48 (2006) 189–196. doi:10.1016/j.seppur.2005.07.019.
- [65] J.W. Kim, B.C. Lee, J.H. Lee, K.C. Nam, S.C. Lee, Effect of electron-beam irradiation on the antioxidant activity of extracts from Citrus unshiu pomaces, *Radiat. Phys. Chem.* 77 (2008) 87–91. doi:10.1016/j.radphyschem.2007.02.082.
- [66] R.R. Kalaiselvan, A. Sugumar, M. Radhakrishnan, Gamma Irradiation Usage in Fruit Juice Extraction, in: *Fruit Juices*, Elsevier, 2018: pp. 423–435. doi:10.1016/B978-0-12-802230-6.00021-7.
- [67] X.M. Chen, A.R. Tait, D.D. Kitts, Flavonoid composition of orange peel and its association with antioxidant and anti-inflammatory activities, *Food Chem.* 218 (2017) 15–21. doi:10.1016/j.foodchem.2016.09.016.
- [68] D. Shofinita, S. Feng, T.A.G. Langrish, Comparing yields from the extraction of different citrus peels and spray drying of the extracts, *Adv. Powder Technol.* 26 (2015) 1633–1638. doi:10.1016/j.appt.2015.09.007.
- [69] E.I. Yang, E.M. Lee, Y.S. Kim, B.Y. Chung, The role of gamma irradiation on the extraction of phenolic compounds in onion (*Allium cepa* L.), *Radiat. Phys. Chem.* 81 (2012) 1025–1028. doi:10.1016/j.radphyschem.2012.02.007.
- [70] M.J. Ko, H.L. Kwon, M.S. Chung, Pilot-scale subcritical water extraction of flavonoids from satsuma mandarin (*Citrus unshiu* Markovich) peel, *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 38 (2016) 175–181. doi:10.1016/j.ifset.2016.10.008.
- [71] D. Trabelsi, A. Aydi, A.W. Zibetti, G. Della Porta, M. Scognamiglio, V. Cricchio, E.

- Langa, M. Abderrabba, A.M. Mainar, Supercritical extraction from *Citrus aurantium amara* peels using CO₂ with ethanol as co-solvent, *J. Supercrit. Fluids.* 117 (2016) 33–39. doi:10.1016/j.supflu.2016.07.003.
- [72] M. Kamran Khan, M. Abert-Vian, A.S. Fabiano-Tixier, O. Dangles, F. Chemat, Ultrasound-assisted extraction of polyphenols (flavanone glycosides) from orange (*Citrus sinensis* L.) peel, *Food Chem.* 119 (2010) 851–858. doi:10.1016/J.FOODCHEM.2009.08.046.
- [73] B. Nayak, F. Dahmoune, K. Moussi, H. Remini, S. Dairi, O. Aoun, M. Khodir, Comparison of microwave, ultrasound and accelerated-assisted solvent extraction for recovery of polyphenols from *Citrus sinensis* peels, *Food Chem.* 187 (2015) 507–516. doi:10.1016/j.foodchem.2015.04.081.
- [74] C.A. Ledesma-Escobar, F. Priego-Capote, M.D. Luque De Castro, Comparative study of the effect of auxiliary energies on the extraction of Citrus fruit components, *Talanta.* 144 (2015) 522–528. doi:10.1016/j.talanta.2015.07.011.
- [75] C. Sze, K. Lin, A. Pfaltzgra, L. Herrero-davila, E.B. Mubofu, S. Abderrahim, J.H. Clark, A.A. Koutinas, N. Kopsahelis, K. Stamatelatou, F. Dickson, S. Thankappan, Food waste as a valuable resource for the production of chemicals, materials and fuels. Current situation and global perspective, *Energy Environ. Sci.* (2013) 426–464. doi:10.1039/c2ee23440h.
- [76] S. Yeoh, J. Shi, T.A.G. Langrish, Comparisons between different techniques for water-based extracted of pectin from orange peels, *Desalination.* 218 (2008) 229–237. doi:10.1016/j.desal.2007.02.018.
- [77] J. Vasco-Correa, A.D. Zapata Zapata, Enzymatic extraction of pectin from passion fruit peel (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa*) at laboratory and bench scale, *LWT.* 80 (2017) 280–285. doi:10.1016/j.lwt.2017.02.024.
- [78] H. Ueno, M. Tanaka, M. Hosino, M. Sasaki, M. Goto, Extraction of valuable compounds from the flavedo of *Citrus junos* using subcritical water, *Sep. Purif. Technol.* 62 (2008) 513–516. doi:10.1016/j.seppur.2008.03.004.
- [79] F.L. Seixas, D.L. Fukuda, F.R.B. Turbiani, P.S. Garcia, C.L. de O. Petkowicz, S. Jagadevan, M.L. Gimenes, Extraction of pectin from passion fruit peel (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa*) by microwave-induced heating, *Food Hydrocoll.* 38 (2014) 189–192. doi:10.1016/j.foodhyd.2013.12.001.
- [80] S.Y. Xu, J.P. Liu, X. Huang, L.P. Du, F.L. Shi, R. Dong, X.T. Huang, K. Zheng, Y. Liu, K.L. Cheong, Ultrasonic-microwave assisted extraction, characterization and biological activity of pectin from jackfruit peel, *LWT - Food Sci. Technol.* 90 (2018) 577–582. doi:10.1016/j.lwt.2018.01.007.
- [81] H. Bagherian, F. Zokaee Ashtiani, A. Fouladitajar, M. Mohtashamy, Comparisons between conventional, microwave- and ultrasound-assisted methods for extraction

- of pectin from grapefruit, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 50 (2011) 1237–1243. doi:10.1016/j.cep.2011.08.002.
- [82] Z. Košťálová, M. Aguedo, Z. Hromádková, Microwave-assisted extraction of pectin from unutilized pumpkin biomass, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 102 (2016) 9–15. doi:10.1016/j.cep.2015.12.009.
- [83] K. Biernat, P.L. Grzelak, Biorefinery Systems as an Element of Sustainable Development, in: P. Bocchiaro, A. Zamperini (Eds.), *Biofuels - Status Perspect.*, InTech, 2015: p. 22. doi:10.5772/60448.
- [84] M. Jacotet-Navarro, N. Rombaut, S. Deslis, A.-S. Fabiano-Tixier, F.-X. Pierre, A. Bily, F. Chemat, Towards a “dry” bio-refinery without solvents or added water using microwaves and ultrasound for total valorization of fruit and vegetable by-products, *Green Chem.* 18 (2016) 3106–3115. doi:10.1039/C5GC02542G.
- [85] C.-T. Buruiana, G. Garrote, C. Vizireanu, Bioethanol production from residual lignocellulosic materials: a review - part2, *Food Technol.* 37 (2013) 25–38.
- [86] M. Rabaçal, A.F. Ferreira, C.A.M. Silva, M. Costa, *Biorefineries*, Springer International Publishing, Cham, 2017. doi:10.1007/978-3-319-48288-0.
- [87] E. Dahlquist, *Technology for converting Biomass to useful energy*, CRC Press, 2013.
<https://books.google.co.in/books?id=g7zLBQAAQBAJ&printsec=frontcover#v=onepage&q&f=false>.
- [88] T. Kan, V. Strezov, T.J. Evans, Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 57 (2016) 126–1140. doi:10.1016/j.rser.2015.12.185.
- [89] M. Boluda-Aguilar, A. López-Gómez, Production of bioethanol by fermentation of lemon (*Citrus limon* L.) peel wastes pretreated with steam explosion, *Ind. Crops Prod.* 41 (2013) 188–197. doi:10.1016/j.indcrop.2012.04.031.
- [90] Y.-F. Huang, P.-T. Chiueh, S.-L. Lo, A review on microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass, *Sustain. Environ. Res.* 26 (2016) 103–109. doi:10.1016/j.serj.2016.04.012.
- [91] S. Morales, R. Miranda, D. Bustos, T. Cazares, H. Tran, Solar biomass pyrolysis for the production of bio-fuels and chemical commodities, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 109 (2014) 65–78. doi:10.1016/j.jaap.2014.07.012.
- [92] Y.-M. Kim, J. Jae, H.W. Lee, T.U. Han, H. Lee, S.H. Park, S. Kim, C. Watanabe, Y.-K. Park, Ex-situ catalytic pyrolysis of citrus fruit peels over mesoporous MFI and Al-MCM-41, *Energy Convers. Manag.* 125 (2016) 277–289. doi:10.1016/j.enconman.2016.02.065.

- [93] R. Volpe, J.M.B. Menendez, T.R. Reina, A. Messineo, M. Millan, Evolution of chars during slow pyrolysis of citrus waste, *Fuel Process. Technol.* 158 (2017) 255–263. doi:10.1016/j.fuproc.2017.01.015.
- [94] M. Prestipino, V. Chiodo, S. Maisano, G. Zafarana, F. Urbani, A. Galvagno, Hydrogen rich syngas production by air-steam gasification of citrus peel residues from citrus juice manufacturing: Experimental and simulation activities, *Int. J. Hydrogen Energy.* 42 (2017) 26816–26827. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.05.173.
- [95] J. Alvarez, B. Hooshdaran, M. Cortazar, M. Amutio, G. Lopez, F.B. Freire, M. Haghshenasfard, S.H. Hosseini, M. Olazar, Valorization of citrus wastes by fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor, *Fuel.* 224 (2018) 111–120. doi:10.1016/j.fuel.2018.03.028.
- [96] V.B. Xavier, R.M.F. Vargas, E. Cassel, A.M. Lucas, M.A. Santos, C.A. Mondin, E.R. Santarem, L.V. Astarita, T. Sartor, Mathematical modeling for extraction of essential oil from *Baccharis* spp. by steam distillation, *Ind. Crops Prod.* 33 (2011) 599–604. doi:10.1016/j.indcrop.2010.12.019.
- [97] Y. Li, A.S. Fabiano-Tixier, M.A. Vian, F. Chemat, Solvent-free microwave extraction of bioactive compounds provides a tool for green analytical chemistry, *TrAC Trends Anal. Chem.* 47 (2013) 1–11. doi:10.1016/j.trac.2013.02.007.
- [98] A. Navarrete, R.B. Mato, M.J. Cocero, A predictive approach in modeling and simulation of heat and mass transfer during microwave heating. Application to SFME of essential oil of Lavandin Super, *Chem. Eng. Sci.* 68 (2012) 192–201. doi:10.1016/j.ces.2011.09.026.
- [99] M.J. Alfaro, J.M.R. Bélanger, F.C. Padilla, J.R.J. Paré, Influence of solvent, matrix dielectric properties, and applied power on the liquid-phase microwave-assisted processes (MAPTM) extraction of ginger (*Zingiber officinale*), *Food Res. Int.* 36 (2003) 499–504. doi:10.1016/S0963-9969(02)00198-9.
- [100] J. Paré, J. Belanger, M. Punt (2000). Controlled energy density microwave-assisted processes. US Patent 6,061,926 May 16, 2000.
- [101] M. Abdelhadi, A. Meullemiestre, A. Gelicus, A. Hassani, S. Rezzoug, Intensification of *Hypericum perforatum* L. oil isolation by solvent-free microwave extraction, *Chem. Eng. Res. Des.* 93 (2015) 621–631. doi:10.1016/j.cherd.2014.04.012.
- [102] X.-L. Qi, T.-T. Li, Z.-F. Wei, N. Guo, M. Luo, W. Wang, Y.-G. Zu, Y.-J. Fu, X. Peng, Solvent-free microwave extraction of essential oil from pigeon pea leaves [*Cajanus cajan* (L.) Millsp.] and evaluation of its antimicrobial activity, *Ind. Crop. Prod.* 58 (2014) 322–328. doi:10.1016/j.indcrop.2014.04.038.
- [103] Z.S. Zhang, L.J. Wang, D. Li, S.S. Jiao, X.D. Chen, Z.H. Mao, Ultrasound-assisted extraction of oil from flaxseed, *Sep. Purif. Technol.* 62 (2008) 192–198.

doi:10.1016/j.seppur.2008.01.014.

- [104] N. Medina-Torres, T. Ayora-Talavera, H. Espinosa-Andrews, A. Sánchez-Contreras, N. Pacheco, Ultrasound Assisted Extraction for the Recovery of Phenolic Compounds from Vegetable Sources, *Agronomy*. 7 (2017) 47. doi:10.3390/agronomy7030047.
- [105] K. Kaderides, A.M. Goula, K.G. Adamopoulos, A process for turning pomegranate peels into a valuable food ingredient using ultrasound-assisted extraction and encapsulation, *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.* 31 (2015) 204–215. doi:10.1016/J.IFSET.2015.08.006.
- [106] A.M. Goula, Ultrasound-assisted extraction of pomegranate seed oil - Kinetic modeling, *J. Food Eng.* 117 (2013) 492–498. doi:10.1016/j.jfoodeng.2012.10.009.
- [107] Z. Liu, L. Qiao, H. Gu, F. Yang, L. Yang, Development of Brønsted acidic ionic liquid based microwave assisted method for simultaneous extraction of pectin and naringin from pomelo peels, *Sep. Purif. Technol.* 172 (2017) 326–337. doi:10.1016/j.seppur.2016.08.026.
- [108] Y. Wang, J. You, Y. Yu, C. Qu, H. Zhang, L. Ding, H. Zhang, X. Li, Analysis of ginsenosides in *Panax ginseng* in high pressure microwave-assisted extraction, *Food Chem.* 110 (2008) 161–167. doi:10.1016/j.foodchem.2008.01.028.
- [109] M. Abid, S. Cheikhrouhou, C.M.G.C. Renard, S. Bureau, G. Cuvelier, H. Attia, M.A. Ayadi, Characterization of pectins extracted from pomegranate peel and their gelling properties, *Food Chem.* 215 (2017) 318–325. doi:10.1016/j.foodchem.2016.07.181.
- [110] P. Li, J. Xia, Y. Shan, Effects of Surfactants and Microwave-assisted Pretreatment of Orange Peel on Extracellular Enzymes Production by *Aspergillus japonicus* PJ01, (2015) 758–771. doi:10.1007/s12010-015-1609-z.
- [111] E. Barrera, P. Cajero, Characterization of Lignocellulosic Fruit Waste as an Alternative Feedstock for Bioethanol Production, *BioResources* 9 (2014) 1873–1885.
- [112] J. Paredes, R. Hernández, A. Cañizares, Efecto del grado de madurez sobre las propiedades fisicoquímicas de pectinas extraídas de cascós de guayaba (*Psidium guajava* L.), *Idesia (Arica)*. 33 (2015) 35–41. doi:10.4067/S0718-34292015000300006.
- [113] J.D. Sánchez, G.E. Ramírez, M.J. Barajas, Comparative kinetic study of the pyrolysis of mandarin and pineapple peel, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 118 (2016) 192–201. doi:10.1016/j.jaap.2016.02.004.
- [114] Y.M. Kim, H.W. Lee, S. Kim, C. Watanabe, Y.K. Park, Non-Isothermal Pyrolysis of Citrus Unshiu Peel, *Bioenergy Res.* 8 (2015) 431–439. doi:10.1007/s12155-014-

9534-5.

- [115] Y.M. Kim, H.W. Lee, S.H. Lee, S.S. Kim, S.H. Park, J.K. Jeon, S. Kim, Y.K. Park, Pyrolysis properties and kinetics of mandarin peel, *Korean J. Chem. Eng.* 28 (2011) 2012–2016. doi:10.1007/s11814-011-0177-3.
- [116] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*, 2015. doi:10.1515/pac-2014-1117.
- [117] S. Du, J.A. Valla, G.M. Bolas, Characteristics and origin of char and coke from fast and slow, catalytic and thermal pyrolysis of biomass and relevant model compounds, *Green Chem.* 15 (2013) 3214–3229. doi:10.1039/c3gc41581c.
- [118] Y. Sun, L. Liu, Q. Wang, X. Yang, X. Tu, Pyrolysis products from industrial waste biomass based on a neural network model, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 120 (2016) 94–102. doi:10.1016/j.jaap.2016.04.013.
- [119] G. Zhou, J. Wu, Z. Miao, X. Hu, X. Li, X. Shi, Z. Cai, Y. Shang, Effects of process parameters on pore structure of semi-coke prepared by solid heat carrier with dry distillation, *Int. J. Min. Sci. Technol.* 23 (2013) 423–427. doi:10.1016/j.ijmst.2013.05.003.
- [120] W. Liu, H. Jiang, H. Yu, Development of Biochar-Based Functional Materials: Toward a Sustainable Platform Carbon Material, *Chem. Rev.* 115 (2015) 12251–12285. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00195.
- [121] D. Casas-Orozco, A.L. Villa, F. Bustamante, L. González, Process development and simulation of pectin extraction from orange peels, *Food Bioprod. Process.* 96 (2015) 86–98. doi:10.1016/j.fbp.2015.06.006.