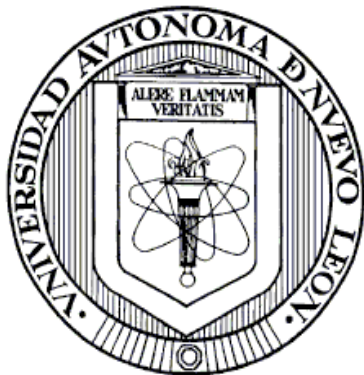


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



RECUPERACIÓN DE ÁCIDO FERÚLICO DE SUBPRODUCTOS Y
DESECHOS DE LA INDUSTRIA DE LA TORTILLA

Por

ANA GABRIELA VALLADARES JUÁREZ

Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS con orientación en
Procesos Sustentables

Diciembre, 2006

RECUPERACIÓN DE ÁCIDO FERÚLICO DE SUBPRODUCTOS Y
DESECHOS DE LA INDUSTRIA DE LA TORTILLA

Aprobación de la tesis:

Dra. Mónica Noel Sánchez González
Directora de Tesis

-Nombre-
Evaluador de la Tesis

-Nombre-
Evaluador de la Tesis

Dr. Juan Manuel Barbarín Castillo
Subdirector de Estudios de Posgrado

RESUMEN

Ana Gabriela Valladares Juárez

Fecha de Graduación: Noviembre, 2006

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: RECUPERACIÓN DE ÁCIDO FERÚLICO DE
SUBPRODUCTOS Y DESECHOS DE LA
INDUSTRIA DE LA TORTILLA.

Número de páginas: 80

Candidata para el grado de Maestra en
Ciencias con orientación en Procesos
sustentables.

Área de Estudio: Procesos Sustentables.

Propósito y Método del Estudio: El ácido ferúlico (AF) es un potente antioxidante natural presente en cereales principalmente en el maíz. En la actualidad las metodologías propuestas para la recuperación del AF se basan en la utilización de solventes orgánicos que además de ser costosos, son contaminantes del medio ambiente. En esta investigación se estudió la adsorción en columnas empacadas del AF contenido en efluentes líquidos provenientes del procesamiento de los subproductos o desechos de la industria de la tortilla. En este estudio se utilizaron tres tipos de adsorbentes: una resina de adsorción la Amberlita XAD-16, una resina de intercambio iónico la Amberlita IRA-96 y quitosán. Para la regeneración de los adsorbentes y recuperación del AF se utilizaron desorbentes menos contaminantes como soluciones de NaCl y NaOH.

Contribuciones y Conclusiones:

* El quitosán es un buen adsorbente de soluciones sintéticas de AF, y se puede desorber con soluciones de NaCl. La selección de este adsorbente resultaría en un proceso más económico que la utilización de resinas. Sin embargo su presentación en polvo dificulta su utilización, por lo cual se recomiendan estudios de inmovilización.

* La Amberlita IRA-96 presenta un excelente desempeño en soluciones sintéticas de AF, con una capacidad máxima de adsorción de 150 mg de AF/g de resina. Las cinéticas de adsorción son rápidas, alcanzándose el equilibrio en 3 horas y la desorción se logra con soluciones de NaCl. La isoterma obtenida para el modelo de Freundlich, utilizando soluciones sintéticas de AF, presenta un excelente ajuste con una desviación promedio de aproximadamente 6% respecto a los datos experimentales. Pero su desempeño se vio disminuida al utilizar las muestras industriales debido a la gran fuerza iónica.

* La Amberlita XAD-16 presentó un muy buen desempeño con soluciones de hidrolizado de pericarpio en sistemas por lote ($q=80$ mg AF/g) y continuos. En los estudios efectuados en columna empacada se logró 100% de recuperación del AF adsorbido, pero se recomienda efectuar estudios para optimizarla, debido a que en las condiciones estudiadas se obtuvo solamente un porcentaje de cama utilizado del 30%.

FIRMA DEL ASESOR: _____

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi gratitud y admiración a la Dra. Mónica Noel Sánchez González, mi asesora de tesis, por su excelente dirección en este trabajo. Al Dr. Felipe de Jesús Cerino Córdova, coasesor de la tesis por sus conocimientos, guía, amistad y valiosos consejos. A la Dra. Martha Alicia Suárez Herrera, David Melgoza De la Fuente y a Carlos Castillo Zacarías por permitirme trabajar en el laboratorio de Biotecnología y por la toda la ayuda que me brindaron. A la Dra. Azucena Minerva García León por su valiosa colaboración en las discusiones sobre el análisis estadístico. A la Dra. Paola Elizabeth Díaz Flores por sus valiosas sugerencias sobre este proyecto.

Al personal que trabaja en los laboratorios de la FCQ por su ayuda y disponibilidad y en particular a las personas del laboratorio de síntesis orgánica y de biología molecular porque siempre tuvieron la disposición de ayudarme.

DEDICATORIA

A Dios, por que con la fuerza de su amor, hace que todo sea posible. A mi esposo Iván Francisco, por su maravillosa compañía, amor y apoyo. A mis increíbles papás Arnoldo y Cristina por su ejemplo y amor. A mi hermana Margarita. A Ofelia, Luz María, Juan Manuel, Edgar y toda mi familia.

A mis compañeros y mis amigos de la maestría y del laboratorio por su invaluable amistad y agradable compañía que tanto echaré de menos: Erik, Carlos, Isaías, Jenny, Rosario, Allan, Javier, Héctor, Hugo, Lupita, Roberto, Paty, Carolina, Quetzal, Karla, Brenda.

A Héctor Amézquita y Hugo Lara por su gran ayuda en el trabajo de laboratorio, quedaré siempre agradecida.

A todos mis maestros, que a lo largo de mi vida, tanto me han ayudado y contribuido a mi formación.

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Generalidades del Ácido Ferúlico.....	1
1.2 Usos y Funciones del Ácido Ferúlico.....	3
1.3 Consumo del Maíz en México y en el Mundo.....	3
1.3.1. Nixtamalización.....	4
1.4 Justificación.....	5
2. ANTECEDENTES.....	7
2.1 Adsorción.....	7
2.2 Adsorbentes.....	9
2.3 Adsorción de Compuestos Fenólicos en Quitosán.....	10
2.4 Recuperación de AF por Adsorción en Resinas.....	12
2.5 Relaciones de Equilibrio.....	15
2.6 Curva de Ruptura.....	16
2.7 Desorción.....	19
3. HIPÓTESIS Y OBJETIVO DEL PROYECTO.....	20
3.1 Hipótesis.....	20
3.2 Objetivo General.....	20
3.3 Objetivos Específicos.....	21
4. MATERIALES Y MÉTODOS.....	22
4.1 Reactivos.....	22
4.2 Acondicionamiento del Quitosán.....	23
4.3 Acondicionamiento de las Resinas.....	23
4.4 Determinación del Punto de Carga Cero de los Adsorbentes...	25
4.5 Preparación de Estándares y Soluciones de AF.....	26

4.6	Determinación Colorimétrica del AF en Soluciones Sintéticas .	26
4.7	Diseño de Experimentos: Adsorción de Soluciones de AF en Quitosán y Amberlita IRA-96	27
4.8	Cinética de Adsorción de AF en Amberlita IRA-96	29
4.9	Diseño de Experimentos: Desorción de AF de la Amberlita IRA-96	29
4.10	Cinética de Desorción del AF de la Amberlita IRA-96	30
4.11	Ciclos de Adsorción-Desorción de AF de la Amberlita IRA-96 .	30
4.12	Isoterma de Adsorción de Amberlita IRA-96 con Soluciones de AF	31
4.13	Acondicionamiento del Nejayote.....	32
4.14	Hidrólisis de la Harina de Pericarpio.....	32
4.15	Determinación del Contenido de AF de una Muestra Industrial por HPLC.....	33
	4.15.1.Preparación de las Muestras para HPLC.....	34
4.16	Cinética de Adsorción y Desorción del AF Presente en Muestras Industriales de Nejayote y de Hidrolizado de Pericarpio	35
4.17	Ciclos de Adsorción-Desorción de Hidrolizado de Pericarpio Alternado con Soluciones Sintéticas de AF sobre Amberlita XAD-16.....	36
4.18	Determinación de las Curvas de Ruptura y de Elución con Muestra Industrial de Hidrolizado de Pericarpio en Amberlita XAD-16.	37
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	38
5.1	Diagrama de Especiación del AF.....	38
5.2	Determinación del Punto de Carga Cero de los Adsorbentes... ..	39
5.3	Diseño de Experimentos: Adsorción de Soluciones de AF en Quitosán y Amberlita IRA-96	40
5.4	Cinética de Adsorción de AF en Amberlita IRA-96	47
5.5	Diseño de Experimentos: Desorción de AF de la Amberlita IRA-96	48
5.6	Cinética de Desorción del AF de la Amberlita IRA-96	50
5.7	Ciclos de Adsorción-Desorción del AF de la Amberlita IRA-96.	51
5.8	Isoterma de Adsorción de Amberlita IRA-96 con Soluciones Sintéticas de AF	52
5.9	Cinética de Adsorción y Desorción con Muestra Industrial de Nejayote y de Hidrolizado de Pericarpio sobre Amberlita XAD-16 e IRA-96.....	54
5.10	Ciclos de Adsorción-Desorción de Hidrolizado de Pericarpio alternado con Soluciones Sintéticas de AF sobre Amberlita XAD-16.....	58
5.11	Determinación de las Curvas de Ruptura y de Elución con Muestra industrial de Hidrolizado de Pericarpio en Amberlita XAD-16.....	60
6.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	64

BIBLIOGRAFÍA	66
APÉNDICES.....	71
APÉNDICE A.- GENERACIÓN DEL DIAGRAMA DE ESPECIACIÓN DEL AF	72
APÉNDICE B.- AJUSTE POR EL MÉTODO DE MÍNIMOS CUADRADOS PARA LOS MODELOS FREUNDLICH, LANGMUIR Y FREUNDLICH-LANGMUIR UTILIZANDO MATHCAD	74

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
1. Propiedades del Quitosán.....	23
2. Propiedades de la Amberlita XAD-16	24
3. Propiedades de la Amberlita IRA-96.....	25
4. Diseño de Experimentos para Adsorción de AF en Quitosán y Amberlita IRA-96.....	28
5. Diseño de Experimentos para la Desorción de AF de la Amberlita IRA-96.....	30
6. Gradiente de Solventes Utilizado para el Análisis de AF	34
7. Diseño de Experimentos Modificado Planteado para la Adsorción de AF en Quitosán y Amberlita IRA-96	43
8. Análisis de Varianza del Diseño de Experimentos Modificado para la Adsorción de AF.....	45
9. Análisis de Varianza del Diseño de Experimentos para la Desorción de AF.....	49
10. Parámetros de los Modelos de Adsorción del AF	53

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Ácido Ferúlico.....	2
2. Equilibrio Químico del Ácido Ferúlico.....	2
3. Etapas del Proceso de Adsorción.	9
4. Estructura de la Quitina (A) y Quitosán (B).	12
5. Estructura de la Amberlita XAD-16.....	14
6. Estructura de la Amberlita IRA-96.....	14
7. Diagrama de especiación del AF.....	38
8. Punto de Carga Cero.	40
9. Resultado del Diseño de Experimentos para la Adsorción de AF en Amberlita IRA-96.	41
10. Resultado del Diseño de Experimentos Modificado para la Adsorción de AF.....	44
11. Gráfica de Cubo de la Respuesta Obtenida con la Combinación de los Factores A, B y C.	46
12. Cinética de la Adsorción de AF en Amberlita IRA-96.....	47
13. Resultado del Diseño de Experimentos para la Desorción de AF de la Amberlita IRA-96.	48
14. Gráfica de Cubo de la Respuesta de Desorción Obtenida con los Factores A, B y C.	50

15. Cinética de Desorción de AF con NaCl 1 M en 25 g/L de Amberlita IRA-96.	51
16. Ciclos de Adsorción-Desorción de AF con NaCl 1 M en 25 g/L de Amberlita IRA-96 con el Tratamiento Seleccionado.	52
17. Isoterma de Adsorción, Datos Experimentales y Modelos Matemáticos.	54
18. Porcentaje de Adsorción y Desorción de AF de las Amberlitas IRA-96 y XAD-16 Utilizando Nejayote Industrial.....	56
19. Porcentaje de Adsorción y Desorción de AF de las Amberlitas IRA-96 y XAD-16 Utilizando Pericarpio Industrial.....	57
20. Cromatografía en Capa Fina del Nejayote Industrial Almacenado a Temperatura Ambiente.....	58
21. Porcentaje de Adsorción de la Amberlita XAD-16 con Soluciones Industriales y Sintéticas de AF.	59
22. Porcentaje de Desorción de la Amberlita XAD-16 con Soluciones Industriales y Sintéticas de AF.	60
23. Columna para la Recuperación de AF.	62
24. Curva de Ruptura Utilizando Amberlita XAD-16 con Muestra Industrial de Hidrolizado de Harina de Pericarpio.....	62
25. Curva de Elución del AF de la Amberlita XAD-16 con NaOH 5M.....	63

NOMENCLATURA

AF	Ácido ferúlico
b	Coeficiente de afinidad del modelo de Langmuir
c	Concentración de adsorbato en el fluido (ppm); c_0 en la alimentación
C_f	Concentración de soluto en equilibrio en la solución
F_A	Velocidad másica de alimentación por sección transversal de lecho ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$)
k	Constante del modelo de Freundlich
L	Longitud del lecho (cm)
LUB	Longitud de lecho no utilizado (%)
m_L	Masa de adsorbente por unidad de área de la sección transversal del lecho (g/cm^2)
n	Constante adimensional del modelo de Freundlich
q	Capacidad de adsorción
q_m	Capacidad máxima del adsorbente del modelo de Freundlich-Langmuir
q_{\max}	Capacidad máxima del adsorbente del modelo de Langmuir
t	Tiempo (h); t_b en el punto de ruptura; t_{sat} en la saturación
u_0	Velocidad superficial del fluido (cm/s)
W	Carga de adsorbato (g/g de sólido); W_b en el punto de ruptura; W_{sat} en el equilibrio con el fluido
g	aceleración de la gravedad
ϕ :	Fracción molar

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades del Ácido Ferúlico

Los cereales contienen compuestos fenólicos y sus glucósidos en forma soluble e insoluble asociados a la pared celular; entre estos compuestos se encuentra el ácido ferúlico (AF), ácido 3-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-propenoico (Figura 1). El AF es un derivado del ácido cinámico extremadamente abundante en el reino vegetal; la concentración de AF varía de 0.5 g/kg en harina integral de trigo a 1 g/kg en el grano del maíz. No es común encontrarlo en forma libre en las plantas, generalmente se presenta esterificado con polisacáridos de la pared celular (arabinoxilanos, pectinas, celulosa, hemicelulosa, xiloglucanos) y con proteínas para proporcionar rigidez estructural y fuerza a los granos.¹

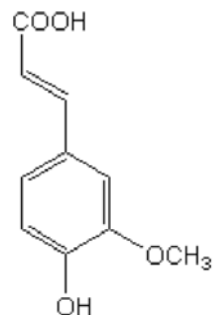


Figura 1. Ácido Ferúlico.¹

El AF ha sido extensamente estudiado, actualmente las investigaciones se orientan hacia el diseño de tratamientos para su extracción de fuentes naturales, así como a la biotransformación del mismo para la obtención de productos de alto valor agregado como la vainillina, el guayacol, el vinilguayacol y los ácidos vanílico, protocatecuico y cafeico.¹

El ácido ferúlico es un ácido orgánico débil, que contiene dos grupos ionizables, el carboxilo y el fenólico. Se encuentra en solución acuosa en tres diferentes especies: ácido ferúlico, ion ferulato o ion ferulato-fenolato; dependiendo del pH de la solución. En la Figura 2 se muestra la distribución de estas especies. Como se puede observar el pK_a para la disociación del protón del carboxilo es 4.56 mientras que el pK_a para la disociación del fenoxilo es 9.39.²

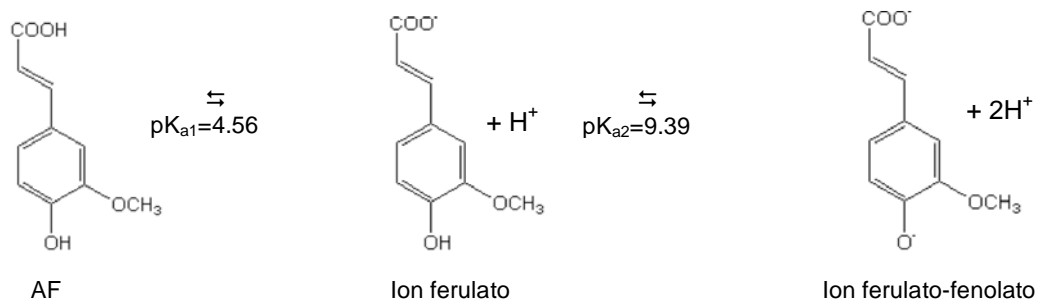


Figura 2. Equilibrio Químico del Ácido Ferúlico.

1.2 Usos y Funciones del Ácido Ferúlico

El AF es un potente antioxidante natural; característica por la cual es utilizado industrialmente en diversas partes del mundo. En Japón por ejemplo, se ha aprobado su uso en alimentos, bebidas y cosméticos. En Estados Unidos y en la gran mayoría de países europeos, numerosos extractos naturales y esencias medicinales de hierbas, café, vainilla, especias y otras sustancias de origen botánico, son seleccionados por su alto contenido en AF para ser añadidos a los alimentos como antioxidantes (aprobados por la FDA).³ El AF inhibe los efectos oxidativos ocasionados por las radiaciones UV, por lo que es utilizado también en lociones para la piel.³ Desde el punto de vista farmacéutico, se ha demostrado que este compuesto posee actividad antiinflamatoria, antimicrobiana, disminuye los niveles de colesterol, tiene efecto anticancerígeno y previene la trombosis y la aterosclerosis.⁴

1.3 Consumo del Maíz en México y en el Mundo

El maíz es el cereal con mayor contenido de AF; sin embargo, a nivel mundial el 70% de la producción de este grano se destina a la ganadería. A diferencia del resto de los principales países productores y consumidores de

maíz, en México y Centroamérica el uso del cereal es predominantemente para consumo humano. A nivel nacional ocupa el primer lugar entre los cultivos básicos seguido del frijol y el sorgo.⁵ Los altos niveles en el consumo de maíz son debidos a que la tortilla es parte fundamental de la dieta de los mexicanos. Cifras de la PROFECO indican que las ventas de la tortilla equivalen al 1% del Producto Interno Bruto (PIB). La misma institución reporta que la producción de masa y tortilla es de 12 millones de toneladas por año. Como producto básico, su consumo es de alrededor de 150 kilos por persona por año.⁶

1.3.1. Nixtamalización

Las tortillas son producidas a partir de masa o de harina de maíz nixtamalizado. El proceso de nixtamalización empieza cuando el maíz previamente seleccionado y limpio, se cocina entre 70 y 95°C por 30 a 40 min. en un reactor cerrado que puede ser continuo o intermitente con aproximadamente 2.5 partes de agua y 1% de cal de acuerdo con el peso del grano. Al maíz cocido por este proceso se le denomina nixtamal y se lava con agua para remover el exceso de cal y los residuos de pericarpio (capa exterior que recubre el grano). A las aguas con cal obtenidas del cocimiento y lavado del maíz se les llama nejayote. El nixtamal limpio se muele, se seca, se tamiza y se empaca.⁷

1.4 Justificación

Del proceso de nixtamalización descrito anteriormente se obtienen tres diferentes corrientes: el nixtamal, el nejayote y el pericarpio. Tanto el pericarpio como el nejayote son fuente importante de AF. El contenido de este compuesto reportado para el pericarpio de maíz crudo es 11.13 g/kg.⁸ Estudios realizados por nuestro grupo de investigación indican que el contenido de AF en harina de pericarpio, subproducto de la industria de la tortilla, es de 5-8 g AF/kg. Por otro lado, encontramos que el nejayote industrial contiene de 1.5 a 14 g AF/kg de sólidos, dependiendo del proceso utilizado para la nixtamalización.

Las harinas de pericarpio son actualmente utilizadas para la alimentación de ganado. Tomando en cuenta que en general los desechos agroindustriales destinados a la ganadería tienen precios que oscilan alrededor de \$1/ton, el margen de ganancia es muy reducido. Por lo que, sería interesante encontrar un uso alternativo que represente ganancias reales.

El nejayote es un residuo de elevado pH (11-14) y alta carga orgánica, que tiene que recibir tratamiento para poderse desechar. Por esta causa es económicamente interesante recuperar el AF de este residuo, pues, a pesar de que se están tratando de encontrar usos alternos, como es el de aglutinante,⁹ actualmente se sigue desechando, generando gastos para las industrias.

No existe evidencia en la literatura de sistemas utilizados para recuperar el AF del pericarpio de maíz generado durante la nixtamalización. El pericarpio de maíz ha demostrado ser la opción más promisoría para la obtención de AF,

debido a que contiene tres veces más de AF (3% p/p) en comparación al salvado de trigo y a la pulpa de la remolacha.¹⁰

Como se acaba de exponer, existe un creciente interés en obtener compuestos de valor agregado de los efluentes de la industria de la tortilla y fabricar productos especializados que generen ingresos y permitan la creación de nuevas empresas y fuentes de trabajo.

Monterrey, es una ciudad industrial donde se encuentran empresas procesadoras de maíz como Harimasa y MASECA. Por lo cual existe interés en diseñar procesos para la utilización de los subproductos y desechos de dichas industrias. En este marco se ubica la recuperación de AF de efluentes industriales. Actualmente las metodologías propuestas para este fin se basan, de una u otra manera, en la utilización de solventes orgánicos que, además de ser costosos, son contaminantes del medio ambiente.^{11,12}

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Adsorción

La adsorción y el intercambio iónico comparten muchas características, por lo que se pueden estudiar en conjunto como fenómeno de sorción. Estos procesos involucran la transferencia y el equilibrio de uno o más solutos entre una fase fluida y partículas sólidas y su acumulación en una interfase sólido-líquido. La partición de un soluto entre la fase fluida y sólida y la selectividad de un sorbente hacia múltiples solutos, hace posible su separación.¹³

La adsorción es una de las operaciones más utilizadas en la recuperación de solutos en soluciones diluidas. Debido a que la acumulación de soluto por unidad de área es pequeña, es necesario que los adsorbentes sean sólidos altamente porosos con una gran área por unidad de volumen. Mediante la adsorción, las moléculas de un soluto se concentran en una superficie sólida por la acción de fuerzas intermoleculares entre el soluto y el sólido. Se prefiere que exista una fisorción (fuerzas de Van der Waals) a una quimisorción

(enlace químico), porque dependiendo de la naturaleza de estas fuerzas el fenómeno es fácilmente reversible. La quimisorción generalmente destruye la capacidad regenerativa del adsorbente.

En el caso del intercambio iónico, la diferencia de cargas entre el adsorbente y el soluto, genera atracciones electrostáticas fuertes y selectivas, mas no un enlace químico.¹³ El intercambio iónico se realiza generalmente en sólidos poliméricos tipo gel que poseen permanentemente unidos grupos funcionales de carga opuesta a la carga de la molécula objetivo. En estas resinas los iones de carga positiva (cationes) o iones de carga negativa (aniones) reemplazan a iones de otra especie, pero de la misma carga, que se encontraban ya en el sólido.¹³ Las resinas de intercambio catiónico poseen usualmente el grupo funcional ácido sulfónico y en ocasiones otros grupos como, ácidos carboxílicos, fosfónicos y fosfínicos. Las resinas aniónicas contienen un grupo amino cuaternario si son fuertemente básicas, u otros grupos amino como el terciario, en el caso de la resinas ligeramente básicas.¹³

La concentración de un soluto de una solución por medio de la operación de sorción requiere cuatro pasos esquematizados en la Figura 3. Primero el adsorbente y la solución se ponen en contacto. Al efectuarse la adsorción, el soluto se une preferentemente a la superficie del adsorbente respecto a otros solutos. Una vez concluida la adsorción, es necesario lavar el sorbente con una solución que no provoque la desorción del soluto de interés, pero que libere impurezas no unidas o unidas débilmente. Finalmente se efectúa la

recuperación del soluto utilizando un fluido que favorezca la desorción, operación conocida como elución.¹⁴

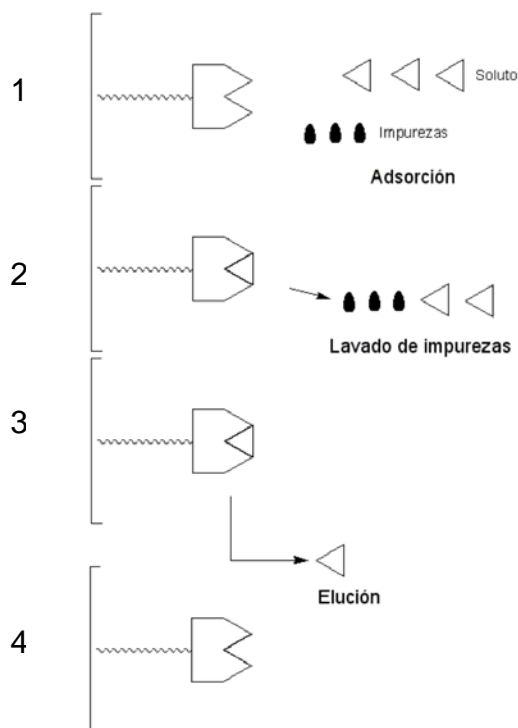


Figura 3. Etapas del Proceso de Adsorción.¹⁴

2.2 Adsorbentes

El tipo de adsorbente a utilizar depende de cada aplicación particular. Se deben considerar propiedades físicas y químicas del adsorbente o intercambiador iónico, tales como: resistencia mecánica, área por unidad de volumen, porosidad, tamaño de partícula, forma iónica, equivalentes por volumen, etc. Es muy importante la selección del adsorbente adecuado al proceso.

Los adsorbentes son materiales naturales o sintéticos de estructura amorfa o microcristalina. Los más usados, enumerados en orden de volumen de ventas, son el carbón activado, las mallas moleculares, la sílica gel y la alúmina activada.¹³

Por lo que respecta a los intercambiadores iónicos, los primeros intercambiadores fueron las zeolitas naturales que, junto con las zeolitas sintéticas, continúan utilizándose. Actualmente la mayoría de los intercambiadores iónicos utilizados a gran escala son resinas sintéticas, ya sean polímeros como el poliestireno, el estireno-divinilbenceno y los ésteres acrílicos o monómeros como las aminas y los ácidos olefínicos.¹³

2.3 Adsorción de Compuestos Fenólicos en Quitosán

Después de la celulosa, la quitina es el segundo polímero más abundante en el planeta con 1×10^{13} kg permanentemente en la biosfera,¹⁵ por lo que su utilización y la de su derivado, el quitosán, es muy prometedora en México ya que somos un país con vastos recursos marítimos.

Los hongos filamentosos, cuya pared celular está compuesta por quitina, son capaces de adsorber compuestos fenólicos.¹⁶ Se han utilizado perlas de quitosán para la adsorción de ácidos orgánicos del proceso vitivinícola con excelentes resultados.¹⁷

El quitosán es un polímero lineal obtenido por la desacetilación de la quitina. La α -quitina es uno de los componentes del cáliz de hidrozoo, de los

nemátodos, de la radulae de los moluscos y de la cutícula de los artrópodos; mientras que la β -quitina se encuentra en el caparazón de braquiópodos y moluscos, en la pluma del calamar, en las membranas y en los capullos de los insectos.¹⁵ En las paredes de los hongos, la quitina varía en cristalinidad, grado de enlaces covalentes con otros componentes de la pared celular y grado de acetilación.¹⁵ La quitina es un polisacárido formado por unidades de acetilglucosamina (N-acetil-D-glucosa-2-amina, NAG). En la Figura 4 se puede apreciar la estructura de los monómeros de la quitina y su unión por enlaces β -1,4.^{18,19}

El quitosán está integrado por una unidad desacetilada (D-glucosamina) y una unidad acetilada en el C₂ (N-acetil-D-glucosamina) unidas entre sí con enlaces β -1,4. Presenta numerosas propiedades valiosas, como biocompatibilidad, biodegradabilidad y baja toxicidad. Una de las características más importantes de este compuesto, es la posibilidad de ser sustituido o de acomplejarse con grupos afines al grupo amino de la unidad desacetilada. Es utilizado como un bioadhesivo, ya que se une eficazmente a las superficies con carga negativa gracias a la carga positiva que presenta el grupo amino a pH fisiológico. Esta característica favorece el transporte de moléculas polares a través del epitelio. Por lo anterior, el quitosán es un producto con numerosas aplicaciones en el campo de la medicina, bioquímica, cosmética y nutrición.¹⁵

Entre los usos actuales del quitosán se pueden destacar los siguientes: sistemas de liberación controlada de fármacos, promotor de cicatrización, espesante, clarificante, floculante, estabilizador de alimentos y medicamentos.

También es utilizado en la elaboración de películas fotográficas y cosméticas, matrices de columnas cromatográficas, purificación de agua, como membrana selectiva para gases, como fijador de pigmentos textiles, para la adsorción de iones metálicos en solución y como material hipolipídico en dietas, etc. Una de sus más prometedoras aplicaciones podría ser como plástico biodegradable.¹⁸ La estructura del quitosán se muestra en la Figura 4.

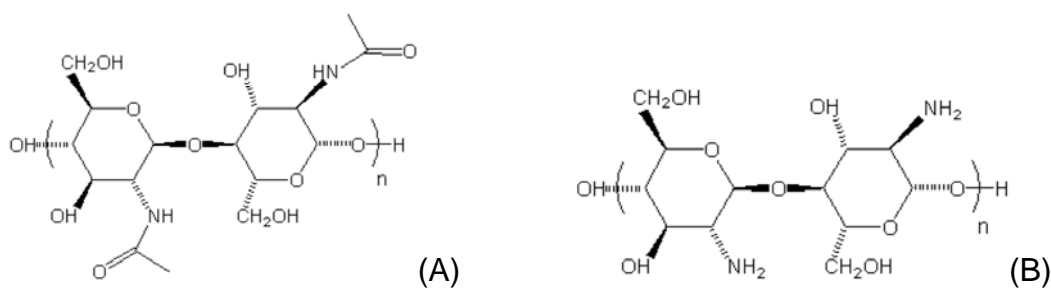


Figura 4. Estructura de la Quitina (A) y Quitosán (B).¹⁹

2.4 Recuperación de AF por Adsorción en Resinas

Existen reportes en la literatura referentes al uso de resinas de intercambio iónico para la extracción de compuestos fenólicos y para la recuperación de ácidos orgánicos.^{20,21} Sin embargo se reportan pocos estudios acerca de procesos de adsorción de AF.

Utilizando procesos de adsorción, se han recuperado compuestos de tipo fenólico como hesperidina, cianidina, floridzina, antocianina, etc, provenientes

de desechos o subproductos de la industria citrícola y de la extracción del jugo de manzana.^{20,22-27}

Por lo que respecta al AF, se encontraron reportes acerca de su recuperación por adsorción a partir de desechos de la industria azucarera y de la extracción del jugo de manzana, alcanzando porcentajes de recuperación del 60-97% para la industria azucarera.^{27,28,29} Esto indica que la adsorción es una herramienta importante en la recuperación de compuestos de alto valor agregado.

En cuanto a las resinas de adsorción, se ha reportado su utilización para algunos de los procesos analizados previamente en la literatura. La Amberlita XAD-16 adsorbe con buenos rendimientos el AF y los compuestos fenólicos de la pulpa de la remolacha y de la melaza de las cáscaras de la naranja y toronja respectivamente.^{20,28,29} Esta resina se probó con soluciones sintéticas de AF obteniendo buenos resultados para la adsorción (~80%) y la desorción (~90%).^{30,31}

La Amberlita XAD-16 es un adsorbente en forma de perlas blancas insolubles. Es un polímero no-iónico, hidrofóbico, con una estructura macro reticular (una fase continua de polímero y una fase continua de poro). La distribución de poros de la Amberlita XAD16, la convierte en un buen adsorbente de sustancias orgánicas de peso molecular bajo a medio. Su estructura se muestra en la Figura 5.³²

La Amberlita XAD-16 es utilizada para adsorber moléculas hidrofóbicas de solventes polares y compuestos orgánicos volátiles que provienen de

corrientes de vapor. Algunas otras aplicaciones son la purificación y recuperación de: antibióticos, esteroides solubles en agua, enzimas, aminoácidos y proteínas, siendo el aislamiento de cefalosporina el mejor ejemplo. Otra aplicación es la remoción de compuestos no polares de solventes polares como por ejemplo la remoción de fenol de soluciones acuosas.³³

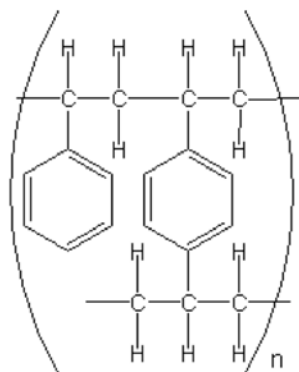


Figura 5. Estructura de la Amberlita XAD-16.³²

Por lo que respecta a las resinas de intercambio aniónico débil, se ha reportado la utilización de Amberlita IRA-95, para la recuperación de compuestos fenólicos de subproductos de la industria citrícola.²⁰ Una resina similar, la Amberlita IRA-96 es utilizada para deionización, recuperación de cromatos, deacidificación de formaldehído y para la remoción y recuperación de nitrato de amonio.³⁴ Esta resina contiene una amina terciaria como grupo funcional (Figura 6).

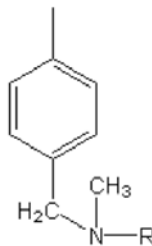


Figura 6. Estructura de la Amberlita IRA-96.

2.5 Relaciones de Equilibrio³⁵

El análisis de los procesos de adsorción requiere de datos de equilibrio que se expresan normalmente como isothermas de adsorción. Las isothermas son parte esencial para modelar la adsorción y por lo tanto para el diseño, cálculo de eficiencias y costos de la misma.

Las isothermas tipo Freundlich normalmente se presentan en sistemas de adsorción por intercambio iónico mientras que la adsorción por afinidad generalmente presenta isothermas tipo Langmuir. La isoterma de Freundlich se describe por medio de una ecuación exponencial empírica de la siguiente forma:

$$q = k * C_f^{1/n} \quad (1)$$

Donde q es la cantidad de soluto adsorbida por cantidad de adsorbente, C_f es la concentración de equilibrio en la solución, n es una constante adimensional y k es una constante cuyas unidades dependen de C_f . Cuando las isothermas de adsorción son cóncavas hacia el eje de las abscisas es decir cuando $n < 1$, la isoterma se llama favorable ya que se puede obtener una buena adsorción aún a concentraciones bajas de soluto. Las isothermas cóncavas hacia el eje de las ordenadas o sea para $n > 1$, se llaman desfavorables.

Las isothermas tipo Langmuir se expresan de la forma siguiente:

$$q = q_{\max} \frac{b * C_f}{1 + b * C_f} \quad (2)$$

Donde b es un coeficiente de afinidad entre el sorbato y el adsorbente y q_{\max} es la capacidad máxima del adsorbente. Este último parámetro puede interpretarse como el número total de sitios activos para la adsorción y es considerado como una monocapa de adsorción, en tanto que q significa el número de sitios activos ocupados por el sorbato en la concentración de equilibrio.

La isoterma tipo Langmuir- Freundlich se obtiene por la ecuación:

$$q = \frac{b * q_m * C_f^{1/n}}{1 + b * C_f^{1/n}} \quad (3)$$

2.6 Curva de Ruptura

Los datos obtenidos de reacciones en lote son utilizados para el diseño de procesos en columna. En la descripción de la adsorción en columna se obtienen perfiles de la concentración de soluto a la salida de la columna contra el tiempo. Estas gráficas se llaman curvas de ruptura. Para tiempos menores al tiempo de ruptura (t_b), la zona de transferencia de masa aún no llega a la salida de la columna y la concentración de soluto en la solución tratada es muy baja o nula. En el tiempo t_b , se alcanza la concentración límite permisible y la zona de transferencia de masa alcanza la salida de la columna. El punto de ruptura se considera generalmente como una concentración relativa c/c_o de 0.05 a 0.10.

Este valor determina la terminación del ciclo de adsorción. Si se continuase la adsorción, la concentración de soluto en la solución de salida aumentaría rápidamente hasta una concentración relativa de 0.5 y de ahí hasta igualar la concentración de soluto en la alimentación.³⁶

Para sistemas con isoterma favorable, el perfil de concentración en la zona de transferencia de materia adquiere una forma característica y una anchura que no varía al desplazarse a través del lecho. Si se aumenta la longitud de la zona de transferencia de materia, este valor representa una fracción menor, de manera que se utiliza una mayor fracción del lecho.

La adsorción en lecho fijo está influenciada por el equilibrio de sorción (reacción), la transferencia de masa en la partícula y el patrón de flujo a través del lecho. La combinación de los tres determina el desempeño de la columna, el cual se mide como t_b , en este tiempo la cama se considera saturada y es necesario regenerarla. Entre más larga y plana sea la zona de transferencia de masa (la curva de ruptura), menor será la eficiencia del proceso, pues solo una pequeña cantidad de sorbente se estará utilizando.³⁵

El cálculo de la longitud de lecho no utilizado a partir de la curva de ruptura se realiza por integración con el método LUB (Length of Unused Bed, por sus siglas en inglés). La capacidad del sólido se obtiene por integración de una curva de ruptura completa, o bien a partir de ensayos de equilibrio. La relación entre la masa adsorbida en el punto de ruptura y la adsorbida hasta el punto de saturación, representa la fracción de la capacidad de lecho utilizado

(5), y uno menos esta relación constituye la fracción no utilizada (4). Las fórmulas se muestran a continuación.³⁶

$$LUB = 1 - \frac{W_b}{W_{sat}} \quad (4)$$

Con:

$$\frac{W_b}{W_{sat}} = \frac{\frac{F_A}{m_L} * \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C}{C_o}\right) dt}{\frac{F_A}{m_L} * \int_0^{t_{sat}} \left(1 - \frac{C}{C_o}\right) dt} \quad (5)$$

$$F_A = u_o * c_o * \rho_L \quad (6)$$

$$m_L = L * \rho_L \quad (7)$$

Donde:

c: Concentración de adsorbato en el fluido (ppm); c_o en la alimentación.

F_A : Velocidad másica de alimentación por sección transversal de lecho ($g/cm^2 \cdot h$).

L: Longitud del lecho (cm).

LUB: Longitud de lecho no utilizado (%).

m_L : Masa de adsorbente por unidad de área de la sección transversal del lecho (g/cm^2).

t: Tiempo (h); t_b en el punto de ruptura; t_{sat} en la saturación.

u_o : Velocidad superficial del fluido (cm/s).

W: Carga de adsorbato (g/g de sólido); W_b en el punto de ruptura; W_{sat} en el equilibrio con el fluido.

2.7 Desorción

Dos aspectos importantes de la desorción son la regeneración del sorbente para su reutilización y la recuperación del material adsorbido. La desorción se puede estudiar bajo condiciones de equilibrio (por lote) o dinámicas (en columna).

Para determinar la efectividad de la elución en columna existen dos parámetros, el factor de concentración (CR) y la razón S/L. CR puede calcularse mediante la ecuación 8 donde c_d es la concentración del AF en el desorbente y c_o es la concentración de AF inicial en la alimentación; es deseable que CR sea lo mayor posible.³⁵

$$CR = \frac{c_d}{c_o} \quad (8)$$

La razón S/L puede obtenerse utilizando la ecuación 9 donde S representa el total de material adsorbente cargado de AF (mL) y L representa el total de desorbente utilizado (mL). Lo deseable es que este valor sea grande y esto se puede lograr si se recircula el desorbente.³⁵

$$\text{Razón} = \frac{S}{L} \quad (9)$$

CAPÍTULO 3

HIPÓTESIS Y OBJETIVO DEL PROYECTO

3.1 Hipótesis

Es factible diseñar una columna de adsorción para la recuperación de ácido ferúlico de efluentes líquidos derivados de la industria de la tortilla.

3.2 Objetivo General

Diseñar una columna de adsorción para la recuperación de ácido ferúlico de efluentes líquidos derivados del procesamiento de subproductos y desechos de la industria de la tortilla.

3.3 Objetivos Específicos

1. Estudiar la capacidad de adsorción-desorción de ácido ferúlico utilizando adsorbentes y resinas de intercambio iónico.
2. Seleccionar el adsorbente o intercambiador iónico con mayor eficiencia en el proceso de adsorción-desorción de ácido ferúlico.
3. Obtener las isotermas de adsorción.
4. Estudiar la vida útil del soporte utilizado para la recuperación de ácido ferúlico.
5. Diseñar y construir una columna para la recuperación de ácido ferúlico.

CAPÍTULO 4

MATERIALES Y MÉTODOS

4.1 Reactivos

Acetato de etilo (CTR Scientific), acetonitrilo grado HPLC (Fisher Scientific), ácido acético glacial (Fisher scientific), ácido clorhídrico (Fermont), ácido ferúlico (Aldrich), ácido fórmico (Chemika Reagents), ácido fosfórico (DEQ), agua grado HPLC (Tedia Company Inc.), agua destilada, alcohol etílico (DEQ), alcohol metílico grado HPLC (Fisher Scientific), Amberlita IRA-96 (Rohm & Haas) (donada por PROSAG SA de CV y Danisco Mexicana), Amberlita XAD-16 (Rohm & Haas), α -amilasa (donada por el Dr. Sergio Fernández), carbonato de sodio (CTR scientific), cloruro de sodio (Fermont), hidróxido de sodio (Fermont), nejayote y pericarpio (donados por CIASA sucursal Ruiz Cortinez, Monterrey), quitosán (Biokrissma), reactivo fenol Folin-Ciocalteu 2 N (Sigma), sulfato de sodio anhidro (CTR Scientific).

4.2 Acondicionamiento del Quitosán

Antes de utilizar el quitosán, éste fue lavado 6 veces en periodos de media hora a temperatura ambiente con agitación (125 rpm), hasta que no hubo cambio de pH en el agua de lavado. Posteriormente se sometió a un proceso de secado a 45°C durante 3 días. Para facilitar la liberación de agua, se formó una capa de quitosán de 1 cm de espesor la cual se transformó en un polvo fino. El quitosán fue envasado y almacenado a temperatura ambiente hasta su uso, sus características se presentan en la Tabla 1.³⁷

TABLA 1

PROPIEDADES DEL QUITOSÁN

Forma física	Polvo blanco-amarillo.
% de Humedad	< 8%
Grado de desacetilación	> 85%
Tamaño de partículas	80 mesh ~ 177 µm

4.3 Acondicionamiento de las Resinas

Para eliminar los conservadores de las Amberlitas XAD-16 e IRA-96, estas fueron lavadas a temperatura ambiente con agua destilada a 125 rpm realizando de 6 a 8 recambios de agua hasta obtener un pH cercano al del agua. Las resinas lavadas fueron conservadas en etanol al 70% a 4°C hasta su

uso. Previamente a utilizarlas en cada prueba, fue necesario eliminar el etanol a través de lavados con agua destilada. Las propiedades de las Amberlitas XAD-16 e IRA-96 se muestran en las Tablas 2 y 3 respectivamente.^{32,34}

TABLA 2

PROPIEDADES DE LA AMBERLITA XAD-16

Matriz	Polímero macro reticular alifático de enlace cruzado.
Forma física	Perla blanca translúcida.
Capacidad de retención de humedad	62 a 70%
Densidad	720 g/l
Área superficial	≥800 m ² /g
Tamaño promedio	0.56 - 0.71mm
Porosidad	≥0.55 ml/ml
Rango de pH	0–14
Límite máximo de temperatura (°C)	150

Es importante señalar que las resinas fueron utilizadas en base húmeda, ya que la eliminación completa del agua las dañaba. La relación peso seco/peso húmedo manejada para la XAD-16 es de 0.30 y para la IRA-96 es de 0.20.

TABLA 3

PROPIEDADES DE LA AMBERLITA IRA-96

Matriz	Copolímero de estireno divinilenceno
Forma física	Perla blanca-amarilla opaca
Capacidad de retención de humedad	57 a 63 % (FB, forma de base libre)
Densidad	670 g/l
Tamaño promedio	0.63 - 0.83 mm
Rango de pH	0-7
Límite máximo de temperatura (°C)	100
Forma iónica	FB
Capacidad total de intercambio	≥ 1.25 eq/L (FB)

4.4 Determinación del Punto de Carga Cero de los Adsorbentes

En este procedimiento, también llamado titulación de masa, cantidades determinadas de adsorbente en un rango de 0.3 a 3.0 g fueron puestas en matraces con la misma cantidad de solución 0.1 N de NaCl, hasta que el pH de la solución permaneció sin cambio. Se determinó el promedio de los últimos tres datos constantes, el cual es el punto de carga cero.³⁸

4.5 Preparación de Estándares y Soluciones de AF

Los estándares de AF así como las soluciones utilizadas en los procesos de adsorción, fueron preparadas disolviendo el AF en agua destilada caliente con agitación. Las soluciones fueron preparadas el día que se utilizaron para evitar la fotodegradación del AF.

4.6 Determinación Colorimétrica del AF en Soluciones

Sintéticas

La concentración de AF en soluciones sintéticas se determinó por un método modificado de Folin-Ciocalteu,³⁹ que consiste en colocar 20 µl de muestra en una celda de plástico con 1500 µl de agua destilada. La reacción fue iniciada al agregar el reactivo de Folin, se agitó y se incubó por 5 minutos. Después de ese tiempo se agregaron 300 µl de una solución de Na₂CO₃ al 25% (p/v). Transcurridos 15 minutos de reacción, se midió la absorbancia a 765 nm en un espectrofotómetro Genesys 5. Los datos de concentración se obtuvieron con una curva de calibración de AF preparada en un intervalo de 0.1 a 2.5 g/l y el análisis se realizó por triplicado.

4.7 Diseño de Experimentos: Adsorción de Soluciones de AF en Quitosán y Amberlita IRA-96

Se planteó un diseño de experimentos para la adsorción de AF en quitosán y Amberlita IRA-96 (Tabla 4). Estos experimentos se realizaron con soluciones de AF de 1 g/L, con dos niveles de concentración de adsorbente, temperatura y agitación. Debido a la importancia del pH en los procesos de adsorción de ácidos orgánicos, se utilizaron 3 niveles de acidez, uno de ellos consistió en utilizar la solución de AF a su pH natural en agua destilada (3.5) y los otros dos en ajustar con soluciones amortiguadoras de ácido fosfórico y acético a pH 2 y 4 respectivamente.

Los tiempos de toma de muestra variaron dependiendo del adsorbente. Para ambas concentraciones de quitosán se tomó muestra a las 0, 0.16, 0.42 y 1 h. Las muestras tuvieron que centrifugarse para eliminar el quitosán y que no interfiriera en el análisis. Para la concentración de 5 g/L de Amberlita IRA-96 se tomó muestra a las 0, 1 y 3 h y para 25 g/L a las 0, 0.5 y 2 h. La concentración de AF se determinó por el método de Folin-Ciocalteu antes descrito.

TABLA 4

DISEÑO DE EXPERIMENTOS PARA ADSORCIÓN DE AF EN QUITOSÁN Y AMBERLITA IRA-96

Experimento	Concentración de adsorbente (g/L)	Temperatura (°C)	pH	Agitación (rpm)
1	5	40	3.5 (sin amortiguador)	125
2	25	40	3.5 (sin amortiguador)	125
3	5	40	2	125
4	25	40	2	125
5	5	40	4	125
6	25	40	4	125
7	5	40	3.5 (sin amortiguador)	280
8	25	40	3.5 (sin amortiguador)	280
9	5	40	2	280
10	25	40	2	280
11	5	40	4	280
12	25	40	4	280
13	5	60	3.5 (sin amortiguador)	125
14	25	60	3.5 (sin amortiguador)	125
15	5	60	2	125
16	25	60	2	125
17	5	60	4	125
18	25	60	4	125
19	5	60	3.5 (sin amortiguador)	280
20	25	60	3.5 (sin amortiguador)	280
21	5	60	2	280
22	25	60	2	280
23	5	60	4	280
24	25	60	4	280

4.8 Cinética de Adsorción de AF en Amberlita IRA-96

La cinética de adsorción de AF en 5g/L de Amberlita IRA-96 se realizó tomando muestra a tiempo 0, 0.13, 0.27, 0.5, 1 y 2.5 h, mientras que la cinética de 25 g/L con Amberlita IRA-96, a 0, 0.13, 0.27, 0.5, 1, 3 y 5 h. Las cinéticas se realizaron a 40°C y 125 rpm. La concentración de AF se determinó por el método de Folin-Ciocalteu.

4.9 Diseño de Experimentos: Desorción de AF de la Amberlita IRA-96

Se planteó un diseño de experimentos para el proceso de desorción del AF de la Amberlita IRA-96 mostrado en la Tabla 5. Para lo cual, 25 g/L de Amberlita IRA-96 sometidas previamente a un proceso de adsorción, se sometieron a un proceso de desorción utilizando 2 niveles de concentración de NaCl, temperatura y agitación.

TABLA 5

DISEÑO DE EXPERIMENTOS PARA LA DESORCIÓN DE AF DE LA
AMBERLITA IRA-96

Experimento	Concentración de la solución de NaCl	T (°C)	Agitación (rpm)
1	0.1 M	30	125
2	1 M	30	125
3	0.1 M	40	125
4	1 M	40	125
5	0.1 M	30	280
6	1 M	30	280
7	0.1 M	40	280
8	1 M	40	280

4.10 Cinética de Desorción del AF de la Amberlita IRA-96

La cinética de desorción del AF se obtuvo al poner en contacto 5 y 25 g/L de Amberlita IRA-96 previamente adsorbida, con soluciones de NaCl 1 M, a 40°C y 125 rpm. Se tomó muestra a los 0.17, 0.5 y 0.75 h para el caso de 25 g/L.

4.11 Ciclos de Adsorción-Desorción de AF de la Amberlita IRA-96

Para determinar la vida útil de la Amberlita IRA-96, se realizaron 8 ciclos de adsorción-desorción con procesos intermedios de regeneración.

Se utilizaron las mismas condiciones experimentales para la adsorción y desorción, 25 g/L de resina, 40°C y 125 rpm. En los experimentos de adsorción fueron utilizados 25 mL de una solución de 1 g/L AF incubando por 1.5 h bajo las condiciones antes mencionadas. Los estudios de desorción se realizaron en una etapa utilizando 50 mL de NaCl 1 M por media hora, seguido de una regeneración con 25 ml de NaOH 0.1 N por media hora y posteriormente tres lavados con 25 mL de agua durante 15 minutos cada uno.

4.12 Isotherma de Adsorción de Amberlita IRA-96 con Soluciones de AF

El objetivo de los estudios de equilibrio es determinar una relación entre la cantidad de AF adsorbido en el adsorbente y su concentración de equilibrio en la solución (isoterma de adsorción). Para ello se colocaron diferentes concentraciones de Amberlita IRA-96, en un intervalo de 3 a 25 g/L base húmeda en matraces de 125 mL conteniendo 25 ml de solución de AF de 1 g/L. Los experimentos se realizaron a 40°C y 125 rpm durante 19 h. Se determinó la concentración de AF por el método de Folin Ciocalteu, a las 0.5, 2, 4 y 19 h.

La capacidad de adsorción de AF en la resina (q , mg/g), se determinó a partir de la concentración inicial (C_i , mg/L) y final (C_f , mg/L) del AF en la solución, el volumen de líquido (V , L) y la masa de resina (S , g) de acuerdo a la ecuación 10.

$$q = \frac{V^* (C_i - C_f)}{S} \quad (10)$$

Para poder determinar los valores q_{\max} y b , la ecuación de Langmuir (ecuación 2) fue linealizada graficando (C_f/q) vs (C_f) en Excel. También se realizaron regresiones no lineales por el método de mínimos cuadrados en MathCad 2001i Premium, ajustando a tres tipos de isothermas: Langmuir, Freundlich y Langmuir-Freundlich, el código utilizado para las regresiones se puede consultar en el Apéndice B.

4.13 Acondicionamiento del Nejayote

Para la adsorción del AF contenido en el nejayote industrial, fue necesario ajustar el pH a 4 con HCl 6 N. Posteriormente los sólidos fueron eliminados por centrifugación a 5,000xg durante 10 min y el sobrenadante obtenido fue utilizado para el proceso de adsorción.

4.14 Hidrólisis de la Harina de Pericarpio

La harina de pericarpio fue sometida a una hidrólisis químico-enzimática para obtener el AF en solución.⁴⁰ Para esto se hicieron reaccionar 2.5 g de harina de pericarpio con 2 UI de α -amilasa en un volumen de reacción final de 7.5 ml a 65°C por 30 min. Transcurrido este tiempo, se agregaron 42.5 mL de NaOH 2.4 M y la mezcla se incubó durante 1 hora a 25°C y 300 rpm.

Posteriormente la solución obtenida fue filtrada a vacío y el pH se ajustó a 4 con HCl 6 N. Para el caso de pruebas en columna, después de la filtración la muestra fue centrifugada a 2,200xg por 10 min para evitar la obstrucción de la cama.

4.15 Determinación del Contenido de AF de una Muestra Industrial por HPLC

La determinación de la concentración de AF de muestras industriales se realizó mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) en dos equipos diferentes:

- Cromatógrafo Varian 9012, con sistema de bombeo terciario equipado con un detector de arreglo de diodos modelo 9065 y un auto muestreador de modelo 9300. Se utilizó una columna Hypersil ODS C18 (Supelco), con 5 µm de tamaño de partícula y 25 x 4.5 mm de longitud por diámetro interno.
- Cromatógrafo Waters 2695, con sistema de bombeo cuaternario equipado con un detector de arreglo de diodos modelo 2996. Se utilizó una columna HyperClone 5U ODS C18 (Phenomenex), con 5 µm de tamaño de partícula y 25 x 4.5 mm de longitud por diámetro interno.

En la determinación de AF por HPLC se utilizó como fase móvil un gradiente binario con fases A y B a 0.80 mL/min. La fase móvil A, estuvo

compuesta de agua:acetonitrilo:ácido fórmico en proporción 95:5:1 (v/v/v); la B, por acetonitrilo:agua:ácido fórmico en proporción 90:10:1 (v/v/v). Las proporciones de las fases durante el gradiente utilizado para la cuantificación del AF se presentan en la Tabla 6.^{7,41} Las absorbancias de las sustancias eluidas fueron registradas a una longitud de onda de 282 nm para el cromatógrafo Varian y de 305 nm para el Waters. Para la conversión de áreas bajo la curva en términos de concentración, se utilizaron curvas estándar en un intervalo de concentración de 0.01 a 0.6 mg/mL para el equipo Varian y de 0.01 a 0.4 mg/mL para el Waters.

TABLA 6

GRADIENTE DE SOLVENTES UTILIZADO PARA EL ANÁLISIS DE AF

Tiempo (min)	% A	% B
Inicial	100	0
15.00	90	10
20.00	80	20
30.00	70	30

El AF fue identificado comparando los tiempos de retención y el espectro de UV de los datos de las muestras con estándares comerciales.

4.15.1. Preparación de las Muestras para HPLC

Las muestras obtenidas de la adsorción y desorción de efluentes reales fueron preparadas para ser analizadas por HPLC de acuerdo al método

desarrollado por Gámez (2006) que se describe a continuación.⁴⁰ La muestra libre de adsorbente se acidificó con HCL 6 N hasta llegar a un pH entre 1 y 2. A continuación, el AF fue extraído con 3 volúmenes de acetato de etilo. La fase orgánica recuperada, fue secada sobre sulfato de sodio anhidro. Finalmente el acetato de etilo fue filtrado y evaporado al vacío para obtener un extracto que fue resuspendido en metanol grado HPLC y filtrado a través de una membrana de nylon de 0.45 μm , para después ser analizado por HPLC.⁴⁰

4.16 Cinética de Adsorción y Desorción del AF Presente en Muestras Industriales de Nejayote y de Hidrolizado de Pericarpio

Con el objetivo de comparar el desempeño de la Amberlita XAD-16 y la Amberlita IRA-96, se realizó una cinética de adsorción del AF contenido en muestras industriales de nejayote e hidrolizado de pericarpio. Las cinéticas se llevaron a cabo a 40°C, 125 rpm y se monitorearon por 3 horas a fin de asegurar que el equilibrio hubiera sido alcanzado.

Las resinas sometidas previamente al proceso de adsorción de AF contenido en el nejayote y en el hidrolizado de pericarpio, se sometieron a un proceso de desorción con NaCl 1 M y NaOH 5 M para la Amberlita IRA-96 y para la Amberlita XAD-16 respectivamente.

4.17 Ciclos de Adsorción-Desorción de Hidrolizado de Pericarpio Alternado con Soluciones Sintéticas de AF sobre Amberlita XAD-16

Con el fin de evaluar la factibilidad de utilizar repetidamente la Amberlita XAD-16 en la recuperación del AF presente en el hidrolizado de pericarpio, la resina fue sometida a ciclos de adsorción y desorción. El primer ciclo consistió en adsorber el AF presente en soluciones de hidrolizado de pericarpio. La desorción se realizó utilizando NaOH 5 M. Posteriormente se lavó con 3 volúmenes de agua destilada. El segundo y tercer ciclo se realizaron adsorbiendo AF de una solución de 2 g/L, teniendo como control Amberlita XAD-16 sin uso previo. En el cuarto ciclo se empleó una solución de hidrolizado de pericarpio. El proceso de desorción y acondicionamiento se realizó bajo las mismas condiciones que el primer ciclo.

Las adsorciones con solución real y sintética se monitorearon durante 3 y 1.5 horas respectivamente. Los procesos de adsorción y desorción se realizaron a 40°C y 125 rpm. La concentración de AF en soluciones sintéticas se determinó con el método de Folin Ciocalteu mientras que en los hidrolizados de pericarpio por HPLC.

4.18 Determinación de las Curvas de Ruptura y de Elución con Muestra Industrial de Hidrolizado de Pericarpio en Amberlita XAD-16.

Los experimentos de adsorción en columna del AF contenido en el hidrolizado de pericarpio, se llevaron a cabo utilizando una columna de vidrio (Supelco), de 7 cm de altura y 1.25 cm de diámetro interno, equipada con una resistencia que permitió conservar y regular la temperatura de la cama. La resina se empacó hasta una altura de 4.9 cm, para lograr un volumen de lecho final de resina de 6 mL. El recipiente de alimentación se sumergió en un baño con control de temperatura a 40°C y la solución de pericarpio se alimentó a la columna por la parte superior empleando una bomba Watson-Marlow 323E, con un flujo de 1.4 mL/min.

Después de empacar la columna, la cama de resina se lavó con 350 mL de agua destilada. Para determinar la curva de ruptura se hizo pasar a través de la resina el hidrolizado de pericarpio. Durante este proceso se tomaron 20 mL de muestra de la solución de salida a diferentes intervalos de tiempo y se determinó la concentración de AF por HPLC. Esto continuó hasta que la concentración de AF en la salida alcanzara aproximadamente la misma que en la alimentación. Después de agotarse la solución de hidrolizado de pericarpio, se lavó la columna con 250 ml de agua destilada. Posteriormente se eluyó el AF con alrededor de 50 mL de NaOH 5 M. Al terminar la desorción del AF, la cama fue lavada con 400 mL de agua destilada.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Diagrama de Especiación del AF

Para determinar las especies existentes en las soluciones acuosas de AF bajo las condiciones experimentales utilizadas, se generó un diagrama de especiación (Figura 7). Este diagrama fue obtenido a través de la resolución del sistema de ecuaciones de equilibrio con el programa Engineering Equation Solver Academic Commercial V7.463-30. (Apéndice A).

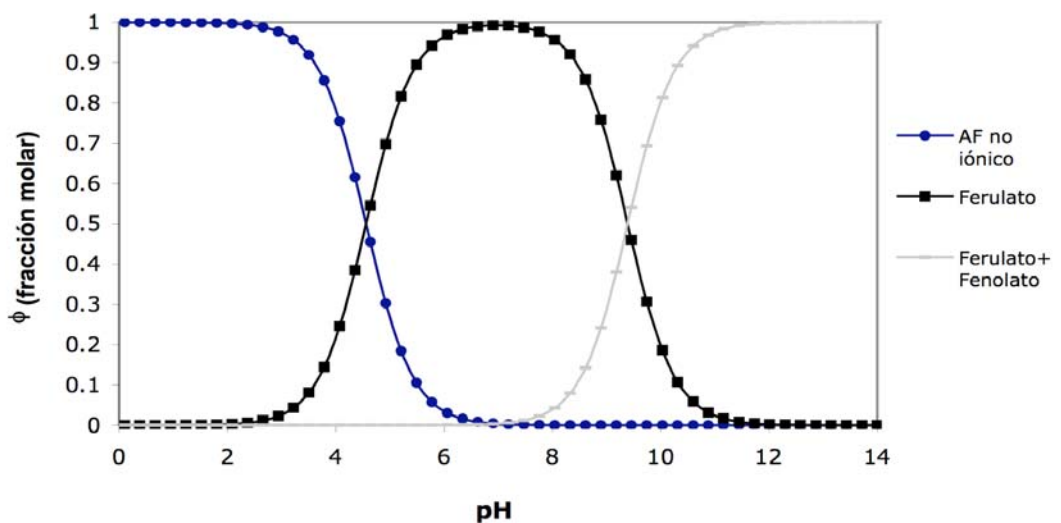


Figura 7. Diagrama de especiación del AF.

Como se puede apreciar, en una solución acuosa a pH 2, el 100% del AF se encuentra en su forma no disociada, en tanto que a pH 3.5, un 9% se encuentra ya como ferulato y el resto está no disociado. A pH de 4 un 75% del AF está en su forma no disociada y un 25% como ferulato.

5.2 Determinación del Punto de Carga Cero de los Adsorbentes

Para determinar si las resinas tienen carga bajo las condiciones experimentales a utilizar, fue necesario determinar el punto en donde la carga neta de la resina es cero. Como se puede observar en la Figura 8, las diferentes cantidades de adsorbente después de ser puestas en soluciones de NaCl, alcanzaron un pH constante, el cual corresponde al punto de carga cero. Para el quitosán este punto correspondió a un pH de 8.52 mientras que para la Amberlita IRA-96 fue de 8.60, lo cual significa que por debajo de esos valores de pH, los grupos amino de los adsorbentes están protonados y con carga positiva. Para la Amberlita XAD-16 el punto de carga cero permaneció constante desde el inicio con un valor de alrededor de 6.65, lo cual confirma que esta resina no contiene grupos ionizables.

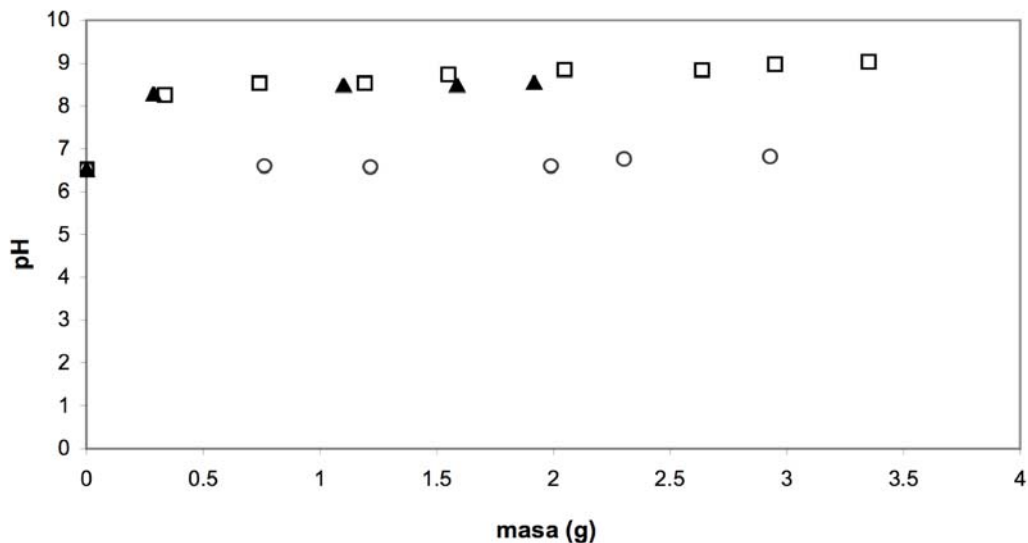


Figura 8. Punto de Carga Cero.

□ Amberlita IRA-96, ○ Amberlita XAD-16, ▲ Quitosán.

5.3 Diseño de Experimentos. Adsorción de Soluciones de AF en Quitosán y Amberlita IRA-96

Para determinar las condiciones óptimas para la adsorción de soluciones de AF se planteó un diseño de experimentos para el quitosán y la Amberlita IRA-96. La Figura 9 muestra los resultados del diseño de experimentos planteado en la Tabla 4 (sección 4.7) para la adsorción en Amberlita IRA-96. Los resultados mostrados fueron obtenidos utilizando concentraciones de adsorbente de 5 g/L y 25 g/L con un tiempo de experimentación de 3 h y 0.5 h, respectivamente. Este tiempo fue fijado con el fin de asegurar que el equilibrio haya sido alcanzado.

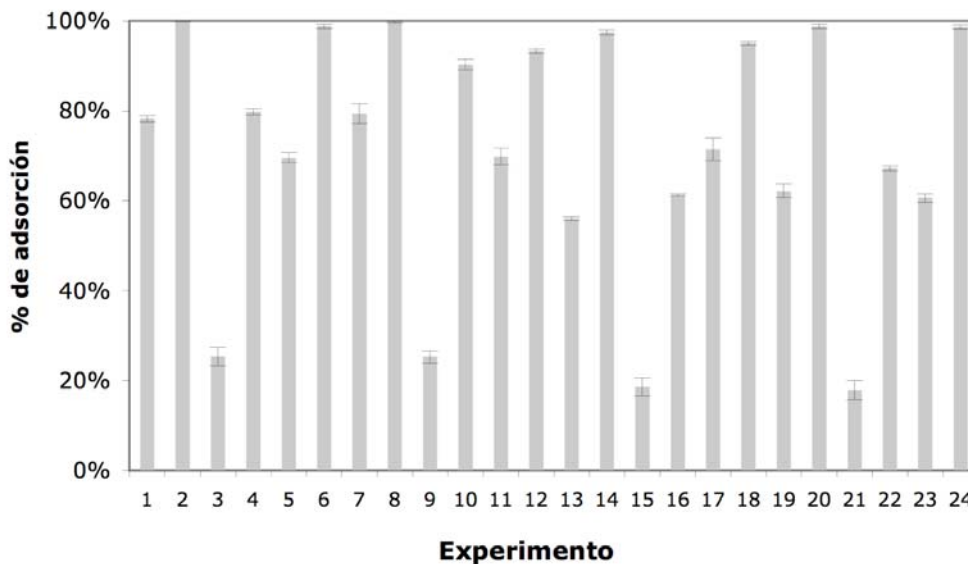


Figura 9. Resultado del Diseño de Experimentos para la Adsorción de AF en Amberlita IRA-96.

Como se puede apreciar, las columnas correspondientes a los experimentos 3, 9, 15 y 21 presentan porcentajes de adsorción muy bajos (~20% de la concentración inicial). Estos experimentos fueron realizados con el nivel bajo de adsorbente (5 g/L) a pH 2, lo cual significa que el pH inicial es un factor importante en la adsorción.

Debido a esto se realizó una prueba pareada t-student para determinar si las diferencias observadas en los porcentajes de adsorción a diferente pH eran significativas. Primero se analizaron los datos obtenidos con Amberlita IRA-96 a pH 3.5 (del ácido ferúlico en agua) y a pH 4 (ajuste con amortiguador).

Se realizó un análisis estadístico con un intervalo de confianza del 95%, donde:

Hipótesis nula: la media=0.0

Hipótesis alternativa: la media≠0.0

Promedio de las medias=0.0166875

T calculada=0.602126

valor P=0.566075

Debido a que el valor P para esta prueba fue mayor a 0.05, no se puede rechazar la hipótesis nula para un $\alpha=0.05$. Lo que significa que la Amberlita IRA-96 adsorbe en igual cantidad ambas soluciones.

Posteriormente se analizaron los datos obtenidos con Amberlita IRA-96 a pH 2 y 4. Se realizó un análisis estadístico con un intervalo de confianza del 95%, planteando las siguientes hipótesis y obteniendo los siguientes resultados:

Hipótesis nula: la media=0.0

Hipótesis alternativa: la media \neq 0.0

Promedio de las medias=0.343413

T calculada=5.88677

Valor P=0.000607543

Debido a que el valor P para esta prueba fue menor de 0.05, se rechaza la hipótesis nula para un $\alpha=0.05$. Existen diferencias significativas en el % de adsorción para las 2 soluciones, siendo mejor el pH 4 como se aprecia en la Figura 9.

Para la Amberlita IRA-96 el pH de 2 es un factor que afecta la adsorción independientemente de la temperatura. También el ajuste a un pH de 4 tiene un ligero efecto negativo aunque no es estadísticamente significativo. Estos efectos negativos pudieran ser ocasionados por la presencia de sales orgánicas utilizadas como amortiguadores. Es posible que exista una competencia entre el

AF y las sales provenientes del amortiguador por los sitios de adsorción en la resina.

De acuerdo al diagrama de especiación de la Figura 7, en el pH utilizado para la adsorción (3.5), el 91% del AF está en su forma no iónica y el 9% está como ion ferulato. Debido a lo anterior, a pesar de que la Amberlita IRA-96 es una resina de intercambio iónico, las condiciones bajo las cuales se realizan los experimentos (pH 3.5) no favorecen la ionización del AF, por lo que posiblemente interacciones π - π entre las nubes electrónicas de los anillos aromáticos del AF y la Amberlita IRA-96 participen también en el proceso de adsorción. Sin embargo, faltan evidencias experimentales para soportar esta hipótesis.

Para el quitosán, no fue posible completar el diseño de experimentos, ya que este se disuelve a pH 2. Por lo cual el diseño final propuesto utilizó soluciones sin ajuste de pH y se eliminó esta variable del diseño de experimentos. Debido a esto y con el fin de comparar el comportamiento de los dos adsorbentes, también se modificó el diseño de experimentos para la Amberlita IRA-96, obteniendo finalmente un sistema 2^4 (Tabla 7).

TABLA 7

DISEÑO DE EXPERIMENTOS MODIFICADO PLANTEADO PARA LA ADSORCIÓN DE AF EN QUITOSÁN Y AMBERLITA IRA-96

Factor	Nivel bajo (-)	Nivel alto (+)
A: tipo de adsorbente	Quitosán	Amberlita IRA-96
B: Concentración de adsorbente (g/L)	5	25
C: Temperatura de adsorción (°C)	40	60
D: Agitación (rpm)	125	280

Los resultados del diseño de experimentos modificado para la Amberlita IRA-96 y el quitosán se muestran en la Figura 10. Los datos presentados para el quitosán son los obtenidos a los 25 min, tiempo en el que se alcanzó el equilibrio. Como se puede apreciar, en general, la Amberlita IRA-96 presenta mejores porcentajes de adsorción que el quitosán.

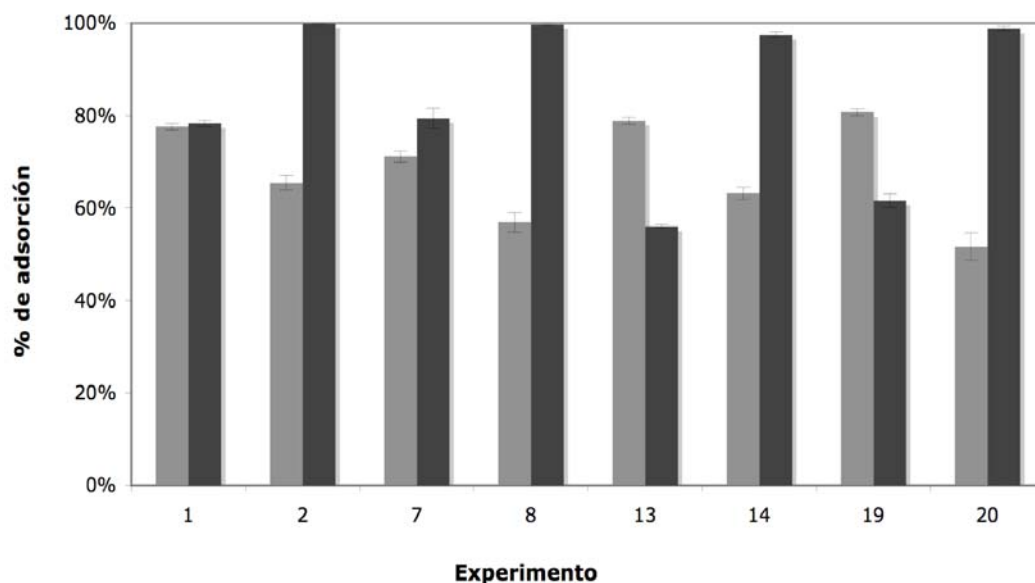


Figura 10. Resultado del Diseño de Experimentos Modificado para la Adsorción de AF. Los experimentos están descritos en la Tabla 4 de materiales y métodos. ■ Quitosán, ■ Amberlita IRA-96.

El análisis de varianza del diseño de experimentos modificado se presenta en la Tabla 8. El valor-F de 59.71 para este análisis indica que es significativo. Valores P menores de 0.05 indican que los términos del modelo son también significativos. Se realizó una reducción del modelo para eliminar los términos no significativos, utilizando una gráfica de probabilidad normal siguiendo el método de Daniel. Se eliminaron aquellos términos que con un $\alpha=0.05$ fueran menores a un valor F de tablas igual a 3.36. En este caso, A, B,

C, AB, ABC son términos significativos. Por lo cual, el modelo encontrado en términos de factores codificados es:

$$\% \text{ de adsorción} = 0.76 + 0.079 A + 0.031 B - 0.042 C + 0.12 AB + 0.033 ABC$$

TABLA 8

**ANÁLISIS DE VARIANZA DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS MODIFICADO
PARA LA ADSORCIÓN DE AF**

Factor	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Valor F	Valor P
Modelo	0.39	5	0.078	59.71	< 0.0001
A	0.099	1	0.099	75.73	< 0.0001
B	0.015	1	0.015	11.74	0.0065
C	0.029	1	0.029	22.08	0.0008
AB	0.23	1	0.23	175.94	< 0.0001
ABC	0.017	1	0.017	13.05	0.0047
Residual	0.013	10	1.306E-3		
Correlación total	0.40	15			

En la Figura 11 se muestra la interacción entre el tipo de adsorbente, concentración del mismo y la temperatura. Como se puede apreciar, el quitosán (A-) funciona mejor a una concentración de 5 g/L (B-) y la influencia de utilizar la temperatura de 40°C (C-) se aprecia como ligeramente positiva, aun así, los niveles de adsorción son en general menores que los obtenidos con la Amberlita IRA-96. Esta resina presenta un buen desempeño utilizando 25 g/L para ambos niveles de temperatura. Sin embargo, se observó que la temperatura tiene un efecto negativo en la adsorción. El mayor porcentaje de adsorción (100%) fue obtenido al utilizar 40°C, lo cual significa un menor consumo de energía. Del análisis de los resultados, se obtuvo que la mejor

combinación de factores es utilizar Amberlita IRA-96 a una concentración de 25 g/L, 40°C y 125 rpm.

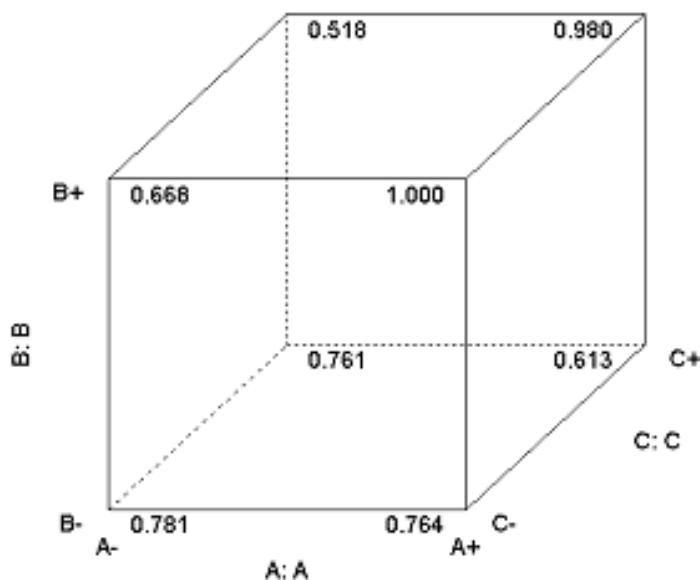


Figura 11. Gráfica de Cubo de la Respuesta Obtenida con la Combinación de los Factores A, B y C. La descripción de los factores A, B y C se ubica en la Tabla 7.

Por otra parte, es importante señalar que a pesar de que en el análisis del diseño de experimentos se obtuvo como mejor adsorbente a la Amberlita IRA-96, el quitosán no es un mal adsorbente, presenta un buen desempeño a 5 g/L de adsorbente (~80%) y un desempeño aceptable a 25 g/L de adsorbente (~60%), lo que resultaría en un proceso más económico. Sin embargo, como ya se explicó, los niveles de respuesta son menores a los obtenidos con la Amberlita IRA-96 y es de difícil manejo experimental, por lo tanto los siguientes estudios se realizaron únicamente con Amberlita IRA-96.

5.4 Cinética de Adsorción de AF en Amberlita IRA-96

En la siguiente etapa de nuestro estudio, se realizaron las cinéticas de adsorción del AF en Amberlita IRA-96 bajo las condiciones óptimas de pH y temperatura obtenidas en el diseño de experimentos. En la Figura 12, se observa que al utilizar 5 g/L de adsorbente, el equilibrio se alcanza alrededor de las 3 h adsorbiéndose 75% del AF inicial, mientras que para 25 g/L, en media hora se alcanzó el equilibrio con 100% de adsorción. Se observa además en ambos experimentos la presencia de dos etapas de adsorción, la primera de ellas se manifiesta con un rápido decremento de la concentración de AF debido a la adsorción en los sitios activos más accesibles y la segunda etapa esta controlada por la difusión intraparticular.

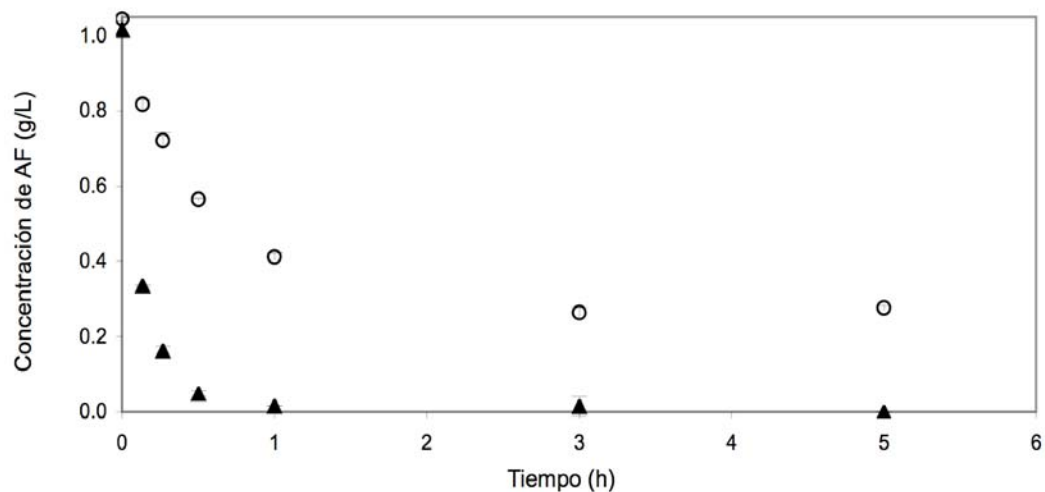


Figura 12 Cinética de la Adsorción de AF en Amberlita IRA-96.

○ 5 g/L, ▲ 25 g/L.

5.5 Diseño de Experimentos: Desorción de AF de la Amberlita IRA-96

Resinas de Amberlita IRA-96 sometidas previamente a un proceso de adsorción de AF bajo condiciones óptimas (ver sección 5.2), fueron desorbidas con soluciones de NaCl (0.1 o 1 M). En la Figura 13 se muestran los resultados obtenidos del diseño de experimentos propuesto en la Tabla 5.

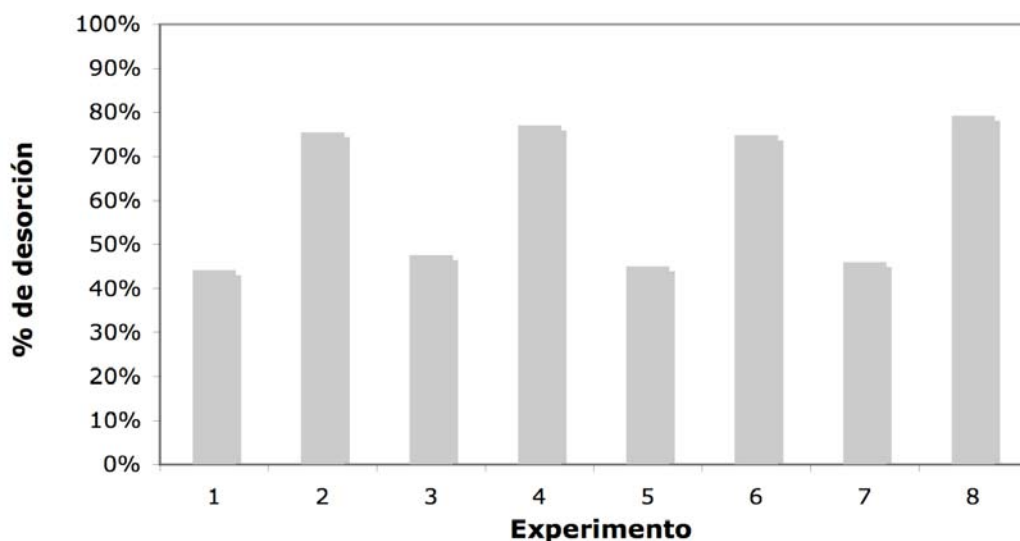


Figura 13. Resultado del Diseño de Experimentos para la Desorción de AF de la Amberlita IRA-96.

Como se puede apreciar, la concentración del NaCl es un factor importante en el proceso de desorción. Para determinar si las diferencias obtenidas eran estadísticamente significativas, se realizó un análisis de varianza, el cual se presenta en la Tabla 9. El valor-F de 2619.41 obtenido indica que el modelo es significativo. Valores P menores de 0.05 indican que los términos del modelo son significativos también. En este caso A, B, ABC son los

términos significativos del modelo. Por lo cual, el modelo encontrado en términos de factores codificados es:

$$\% \text{ de desorción} = 0.61 + 0.15 A + 0.013 B + 6.564 \times 10^{-3} ABC.$$

Donde A: Concentración de desorbente (M), B: Temperatura de desorción (°C), C: Agitación (rpm).

TABLA 9

ANÁLISIS DE VARIANZA DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS PARA LA DESORCIÓN DE AF

Factor	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Valor F	Valor P
Modelo	0.19	3	0.065	2619.41	< 0.0001
A	0.19	1	0.19	7788.75	< 0.0001
B	3.447E-4	1	3.447E-4	13.99	0.0201
ABC	0.017	1	0.017	13.05	0.0047
Residual	9.852E-5	4	2.463E-5		
Corelación total	0.19	7			

El análisis de varianza de la Tabla 9 y la Figura 14, muestran que el factor más importante para favorecer la desorción es la concentración del NaCl y que la combinación de los factores concentración, temperatura y agitación no influye de manera significativa. Por lo cual, se optó por desorber la Amberlita IRA-96 con NaCl 1 M, a 40°C y 125 rpm. Se prefirió utilizar 40°C en lugar de 30°C, pues es operativamente más sencillo manejar la misma temperatura durante el proceso de adsorción-desorción.

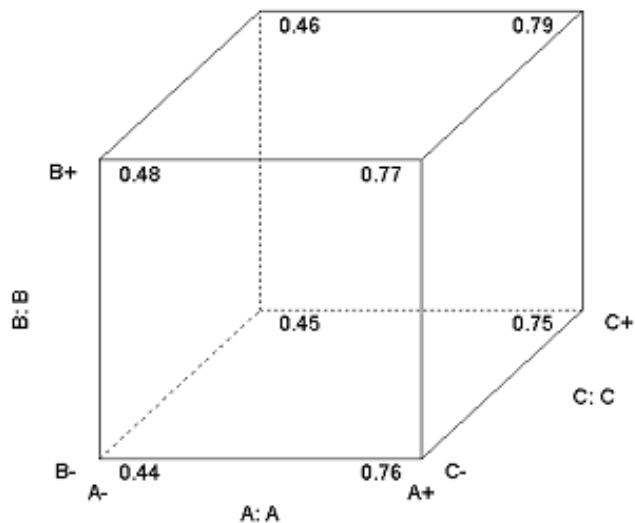


Figura 14. Gráfica de Cubo de la Respuesta de Desorción Obtenida con los Factores A, B y C.

5.6 Cinética de Desorción del AF de la Amberlita IRA-96

Se realizaron las cinéticas de desorción de la Amberlita IRA-96 utilizando concentraciones de 5 g/L y 25 g/L. Es importante mencionar que cuando se utilizaron 5 g/L de la resina, la cinética de desorción del AF fue muy rápida por lo cual esta curva no se presenta en la Figura 15.

Por lo que respecta a la recuperación del AF adsorbido en 25 g/L de resina, el 62% se desorbió en las primeras 0.17 h y el equilibrio se logró alcanzar a las 0.75 h con un 75% de rendimiento (Figura 15).

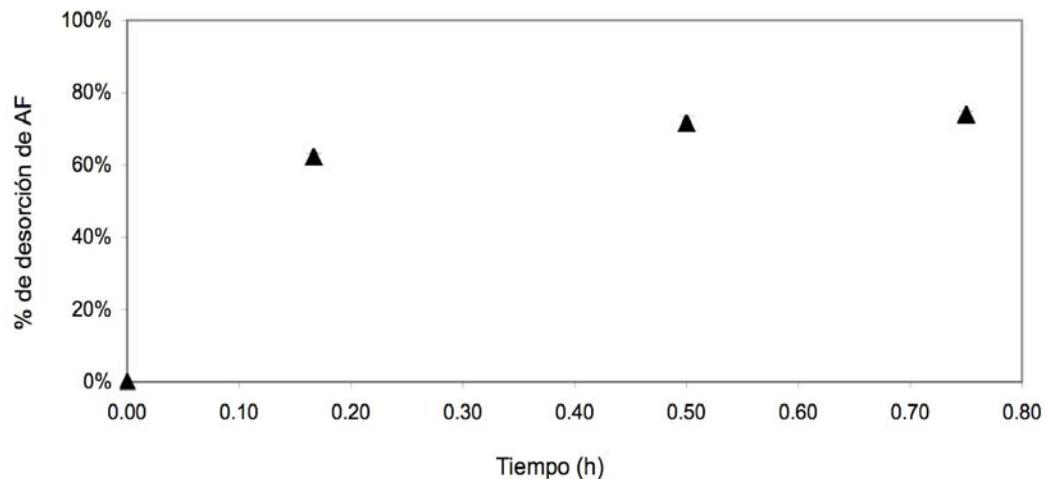


Figura 15. Cinética de Desorción de AF con NaCl 1 M en 25 g/L de Amberlita IRA-96.

5.7 Ciclos de Adsorción-Desorción del AF de la Amberlita IRA-96

Con el fin de evaluar la factibilidad de reutilizar la Amberlita IRA-96, se planteó realizar ciclos intercalando etapas de regeneración de la resina.

En la Figura 16 se muestran los resultados obtenidos. Como se podrá observar, se realizaron 8 ciclos y de manera general, la resina no sufrió deterioro, ya que la adsorción en cada ciclo es aproximadamente constante. A partir del segundo ciclo, la desorción es en ocasiones mayor a 100%, probablemente debido a que se desorbe material del ciclo anterior.

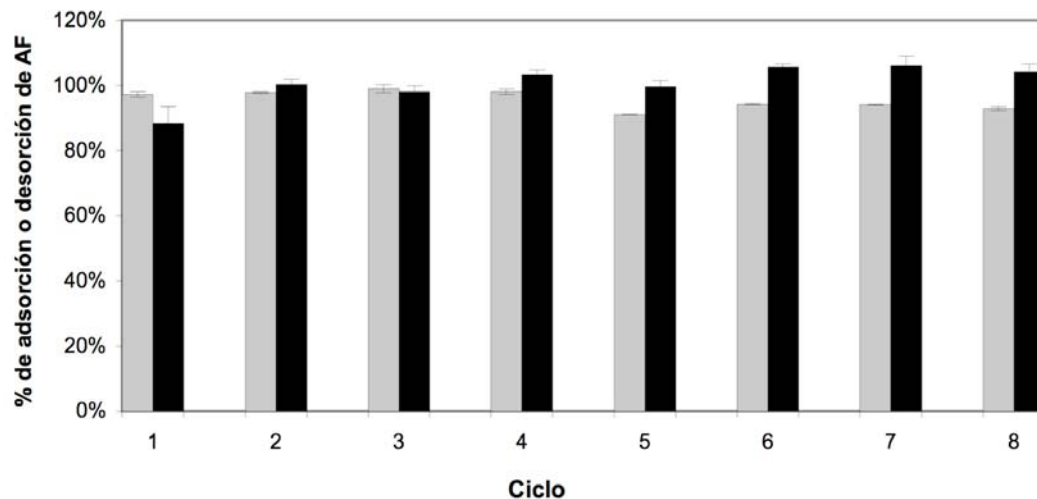


Figura 16. Ciclos de Adsorción-Desorción de AF con NaCl 1 M en 25 g/L de Amberlita IRA-96 con el Tratamiento Seleccionado.

■ Adsorción, ■ Desorción.

5.8 Isoterma de Adsorción de Amberlita IRA-96 con Soluciones Sintéticas de AF

Los datos de capacidad de adsorción obtenidos experimentalmente se ajustaron a los modelos de Langmuir, Freundlich y Freundlich-Langmuir. En la Tabla 10 se muestran los valores obtenidos para el ajuste de los parámetros q_{\max} , b , k , n y q_m , además de la desviación absoluta promedio respecto a los datos experimentales.

TABLA 10

PARÁMETROS DE LOS MODELOS DE ADSORCIÓN DEL AF

	Langmuir.Excel	Langmuir.MathCad	Freundlich.MathCad	Freundlich-Langmuir.MathCad
q_{\max} (mg AF/g Amb)	147.15	124.74		
b (L/mg AF)	0.089	0.338		0.127
k (L/g resina)			45.05	
N			5.10	4.60
q_m (mg AF/g Amb)				439.77
% desviación absoluta promedio	29.5%	14.7%	5.9%	5.6%

En la Figura 17 se muestra la comparación de los valores experimentales obtenidos contra los ajustes. Se puede apreciar que los datos experimentales corresponden a una isoterma de sorción favorable. Además en la Figura 17, se aprecia que el ajuste obtenido para la isoterma de Langmuir utilizando excel (linealizando la ecuación), no es adecuado para las concentraciones de equilibrio (C_f) cercanas a cero; sin embargo, se ajusta con mayor precisión para valores de C_f altos. Por esta razón se realizaron otros ajustes con el programa MathCad por medio del método de mínimos cuadrados utilizando la función genfit. De esta manera se obtuvo que el modelo de Langmuir presentaba una desviación de 14.7% respecto a los datos experimentales, mientras que el modelo combinado de Freundlich-Langmuir presentaba una desviación de 5.6% y el de Freundlich de 5.9%. En el Apéndice B se encuentra el código de MathCad utilizado para las regresiones.

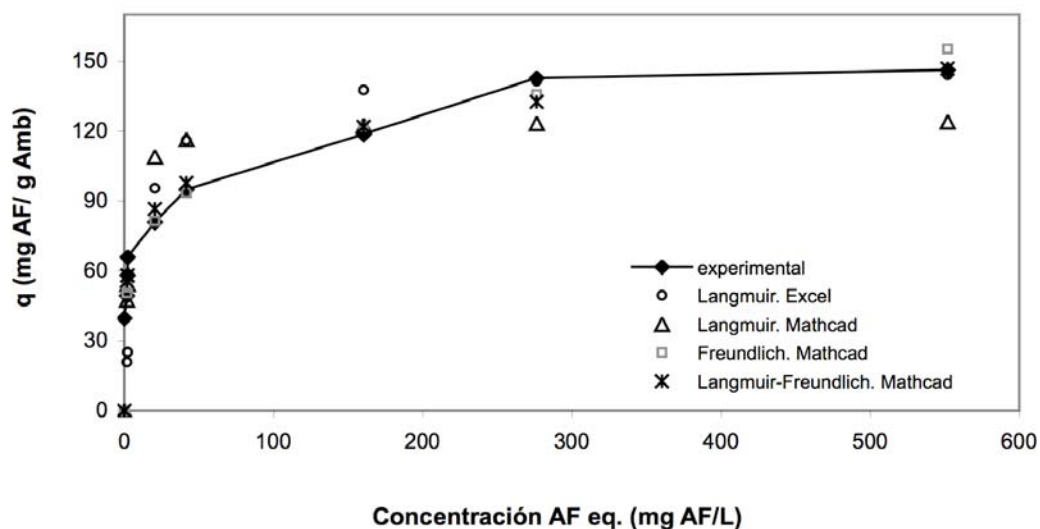


Figura 17. Isotherma de Adsorción, Datos Experimentales y Modelos Matemáticos.

5.9 Cinética de Adsorción y Desorción con Muestra

Industrial de Nejayote y de Hidrolizado de Pericarpio sobre Amberlita XAD-16 e IRA-96

Una vez demostrada la capacidad de adsorción y desorción de la Amberlita IRA-96 con soluciones sintéticas de AF, la resina se enfrentó a soluciones derivadas de desechos (nejayote) y subproductos (pericarpio) de la industria de la tortilla.

En trabajos previos,^{30,31} nuestro grupo caracterizó el proceso de adsorción-desorción de la Amberlita XAD-16 encontrando buenos porcentajes de adsorción y desorción de AF. Por lo anterior se decidió comparar las capacidades de adsorción de estas dos resinas en la recuperación de AF de muestras reales.

En esta etapa experimental, se utilizaron dos concentraciones de resinas (15 y 25 g/L), las cuales se enfrentaron a 25 mL de nejayote conteniendo 3.2 g/L de AF y a 25 mL de hidrolizado de harina de pericarpio con una concentración de AF de 1.7 g/L. Las cinéticas de adsorción se llevaron a cabo a 40°C y 125 rpm durante un periodo de 3 horas, tomando en consideración los datos previos obtenidos en la solución sintética de AF. Posteriormente, éstas resinas fueron sometidas por 45 min a un proceso de desorción con NaCl 1 M y NaOH 5 M para la Amberlita IRA-96 y para la Amberlita XAD-16, respectivamente.

En la Figura 18 se muestran los resultados obtenidos del estudio de adsorción-desorción del AF contenido en muestras industriales de nejayote. Como se puede apreciar los mejores resultados para las dos resinas se obtuvieron con 25 g/L, debido principalmente a la mayor cantidad de sitios activos para efectuar la adsorción. Sin embargo, mientras que la capacidad de adsorción de la Amberlita XAD-16 se mantuvo, la Amberlita IRA-96 mostró un decremento importante en la capacidad de adsorción comparado con el obtenido utilizando soluciones sintéticas de AF. Por lo que respecta a la desorción, no se aprecian cambios, la Amberlita IRA-96 desorbió el 100% de lo que adsorbió, mientras que la Amberlita XAD-16 desorbió alrededor del 70% del AF adsorbido.

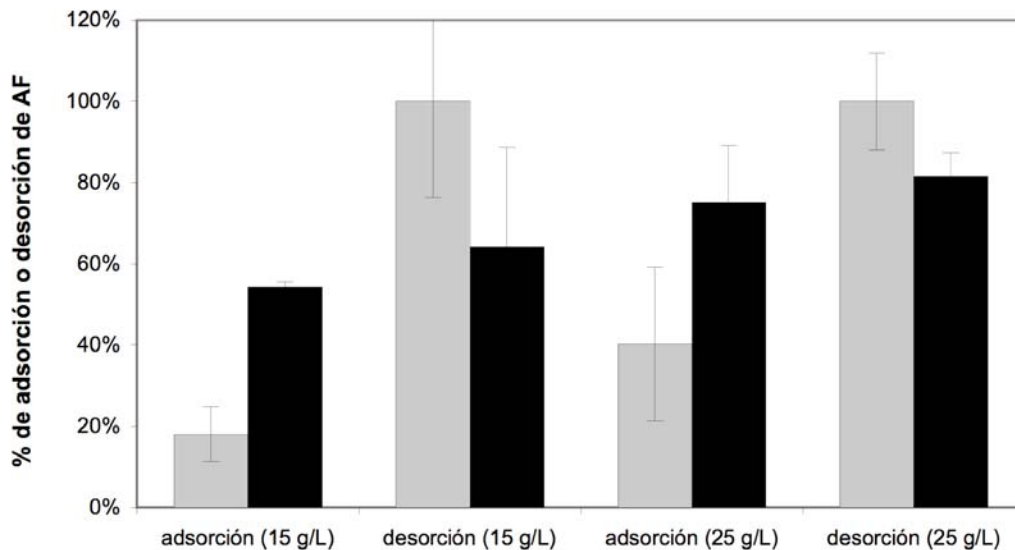


Figura 18. Porcentaje de Adsorción y Desorción de AF de las Amberlitas IRA-96 y XAD-16 Utilizando Nejayote Industrial.

■ Amberlita IRA-96, ■ Amberlita XAD-16.

Por lo que respecta a la adsorción del AF contenido en el hidrolizado de pericarpio (Figura 19), también se observó un bajo porcentaje de adsorción al utilizar la Amberlita IRA-96, mientras que la XAD-16 mantuvo su capacidad de adsorción. En cuanto a la desorción, ambas resinas disminuyeron la capacidad de liberar AF.

El AF es desorbido de la Amberlita IRA-96 utilizando soluciones con alta fuerza iónica, por lo tanto si el AF está contenido en soluciones derivadas de procesos alcalinos neutralizados (nejayote y pericarpio), éstas tienen una gran fuerza iónica la cual disminuye la adsorción del AF en la muestra real con respecto a la solución de AF. Esta hipótesis fue comprobada por nuestro grupo de investigación, al poner en contacto Amberlita IRA-96 con una solución sintética de AF que contenía una concentración de NaCl similar a la de las muestras reales y se encontró que disminuyó drásticamente su porcentaje de

adsorción. A pesar de que teóricamente en el proceso de adsorción del AF sobre la Amberlita IRA-96 hay una baja incidencia de interacciones iónicas, se ve severamente afectado por fuerzas iónicas grandes. Esto parece indicar que la adsorción involucra varias interacciones hasta el momento desconocidas.

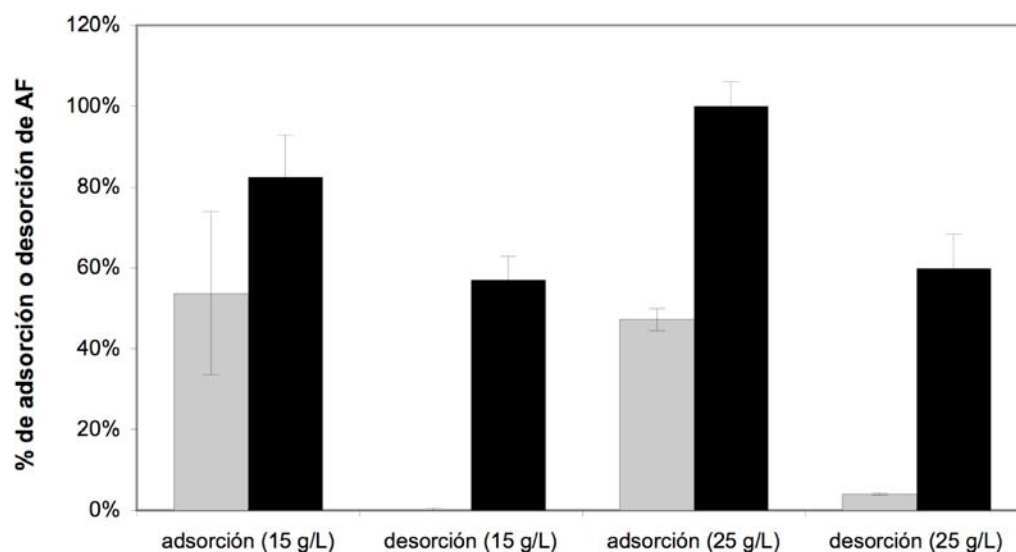


Figura 19. Porcentaje de Adsorción y Desorción de AF de las Amberlitas IRA-96 y XAD-16 Utilizando Pericarpio Industrial.

■ Amberlita IRA-96, ■ Amberlita XAD-16.

No obstante que el nejayote contiene AF, éste no es una buena fuente de este compuesto. Nuestro grupo encontró que el contenido de AF depende del proceso industrial empleado. Adicionalmente al realizar una cromatografía en capa fina del nejayote con diferentes tiempos de almacenaje, se encontró que el AF se degrada por fotodegradación y acción microbiana, apareciendo otro compuesto con el mismo R_f pero con diferente coloración al ser revelado con una solución de H_2SO_4 -vainillina (Figura 20). Por lo anterior, se decidió trabajar únicamente con hidrolizados de pericarpio.

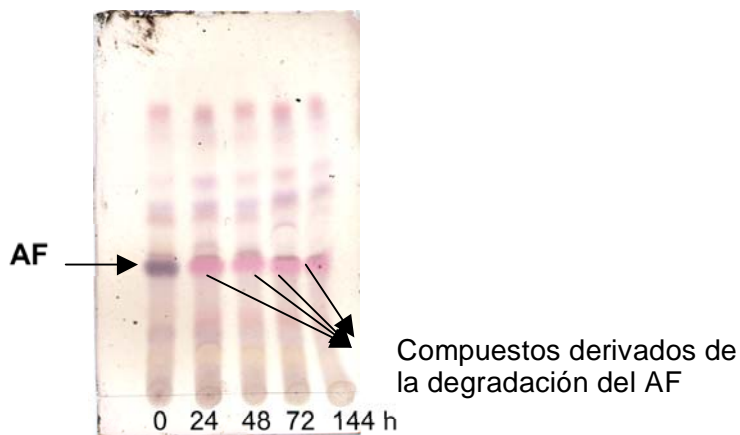


Figura 20. Cromatografía en Capa Fina del Nejayote Industrial Almacenado a Temperatura Ambiente.

5.10 Ciclos de Adsorción-Desorción de Hidrolizado de Pericarpio alternado con Soluciones Sintéticas de AF sobre Amberlita XAD-16

Un criterio muy importante para seleccionar una resina, es que además de presentar un buen comportamiento de adsorción-desorción en un primer ciclo, pueda utilizarse varias veces.

La Amberlita XAD-16 se sometió a un proceso de adsorción utilizando una solución de hidrolizado de pericarpio de 2.2 g AF/L y una solución de NaOH 5 M para la desorción del AF. Para verificar que las soluciones reales no dañaran las resinas y que fueran funcionales en ciclos posteriores, se realizaron un segundo y tercer ciclo con soluciones sintéticas de concentración de 2 g/L AF, en donde adicionalmente se incluyó una resina fresca XAD-16 para compararla con la ya utilizada en el primer ciclo. En el cuarto ciclo la resina se

enfrentó a una solución de hidrolizado de pericarpio. Los procesos de adsorción y desorción se presentan por separado en las Figuras 21 y 22 respectivamente. Como se puede apreciar, en un inicio se adsorbió el 80% del AF contenido en el hidrolizado de pericarpio. La Figura 21 muestra que el desempeño en la adsorción de las dos muestras de XAD-16 es el mismo para todos los ciclos. Se observa que en general, la Amberlita XAD-16 adsorbe mejor soluciones reales de AF que sintéticas.

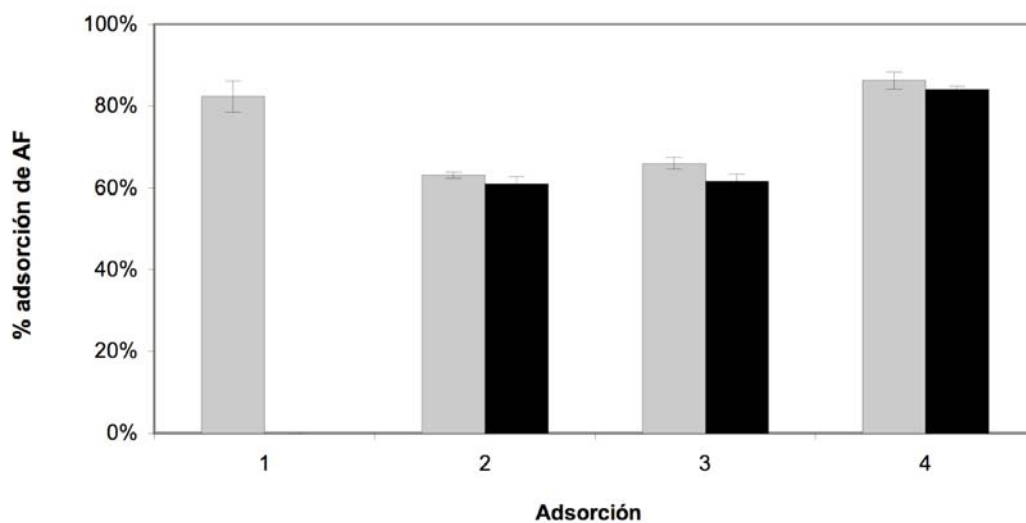


Figura 21. Porcentaje de Adsorción de la Amberlita XAD-16 con Soluciones Industriales y Sintéticas de AF.

■ Amberlita XAD-16 utilizada en el 1er ciclo con pericarpio, ■ Amberlita XAD-16 fresca.

La Figura 22 muestra que el desempeño en la desorción de las dos muestras de XAD-16 es el mismo en todos los ciclos y que el porcentaje de desorción disminuye cuando se utilizan muestras reales. Los porcentajes de adsorción y desorción fueron equivalentes a los obtenidos con la Amberlita XAD-16 utilizada como control.

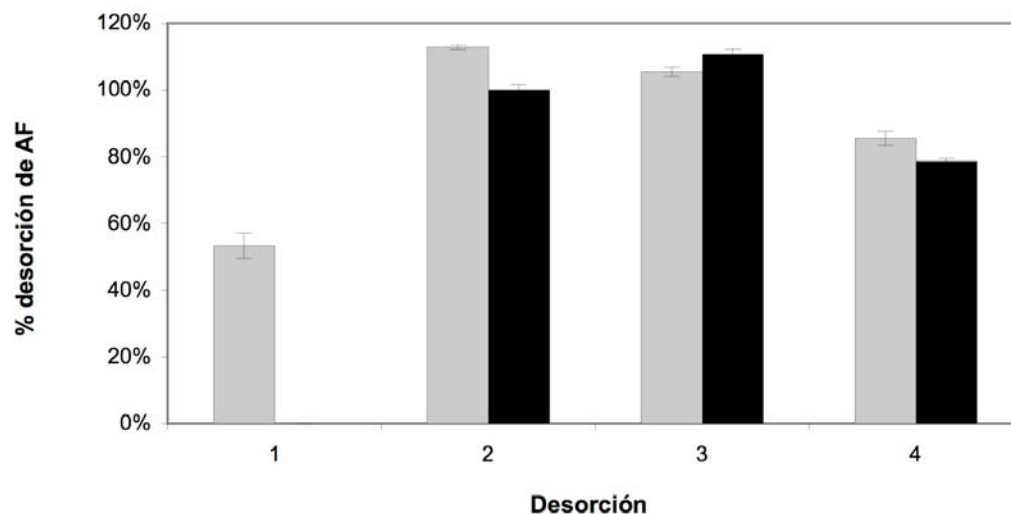


Figura 22. Porcentaje de Desorción de la Amberlita XAD-16 con Soluciones Industriales y Sintéticas de AF.

■ Amberlita XAD-16 utilizada en el 1er ciclo con pericarpio, ■ Amberlita XAD-16 fresca.

5.11 Determinación de las Curvas de Ruptura y de Elución con Muestra Industrial de Hidrolizado de Pericarpio en Amberlita XAD-16.

Se montó una columna de 1.25 cm de diámetro x 4.9 cm de altura, con un volumen de lecho de 6 mL por la que se alimentaron 1.6 L de hidrolizado de pericarpio con una concentración de 2.2 g/L de AF a un flujo de 1.4 mL/min (Figura 23). Como se puede observar en la Figura 24, al pasar 150 volúmenes de cama de la muestra, se alcanza la saturación ($C/C_{\text{inicial}}=1$) esto equivale a un tiempo de saturación (t_{sat}) de 10.5 h de operación de la columna. Se observa

además que en 1.55 h se alcanza el punto de ruptura (t_b), que equivale a 22 volúmenes de cama considerando un valor de $C/C_{inicial}$ de 0.10, que según la teoría es el límite máximo de operabilidad del lecho y es el punto en donde se tiene que cesar la alimentación.

Resolviendo el método de LUB, mediante las ecuaciones (4) a (7), obtenemos los siguientes resultados:

$$W_b = 61 \text{ mg AF / g Amberlita XAD-16}$$

$$W_{sat} = 195 \text{ mg AF / g Amberlita XAD-16}$$

$$W_b/W_{sat} = 31\%$$

$$\text{LUB} = 69\%$$

El W_b/W_{sat} obtenido indica que sólo el 31% de la cama fue utilizado. Este dato se corrobora en la Figura 24, pues la zona de transferencia de masa presenta un perfil alargado, casi a 45° . Para obtener una máxima adsorción, es deseable que el perfil de adsorción sea vertical. El LUB de 69%, equivale a una longitud de 3.44 cm de lecho no utilizado. El comportamiento obtenido se debe a que las condiciones experimentales del estudio no están en el punto óptimo. Si el lecho fuera más largo, el valor de LUB disminuiría; sin embargo, la relación altura/diámetro de 4/1 fue empleada para que la columna fuera escalable.⁴² Esta relación también ayuda a evitar problemas de flujo por caídas de presión obtenidas en una cama muy larga. Por otra parte, la Amberlita XAD-16 tiene una gran capacidad de adsorción, una columna de mayores dimensiones implicaría la utilización de grandes volúmenes de hidrolizado de pericarpio, difíciles de obtener y manejar en el laboratorio.



Figura 23. Columna para la Recuperación de AF.

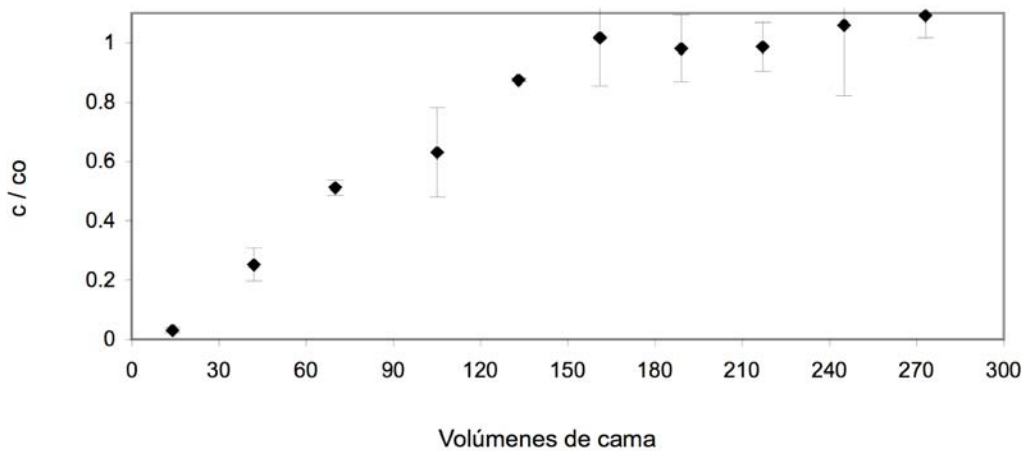


Figura 24. Curva de Ruptura Utilizando Amberlita XAD-16 con Muestra Industrial de Hidrolizado de Harina de Pericarpio.

El perfil de elución con NaOH 5 M de la columna cargada con AF se muestra en la Figura 25, en donde se observa que es un proceso muy rápido en donde la mayor parte del AF se desorbe en 8 volúmenes de cama. Esto indica

que el AF fue concentrado. Utilizando la ecuación 8 se obtuvo un factor de concentración (CR) de 4.78. Mediante la ecuación 9 se obtuvo una razón S/L igual a 0.12, que podría haber sido mayor si la desorción se hubiera realizado con recirculación.

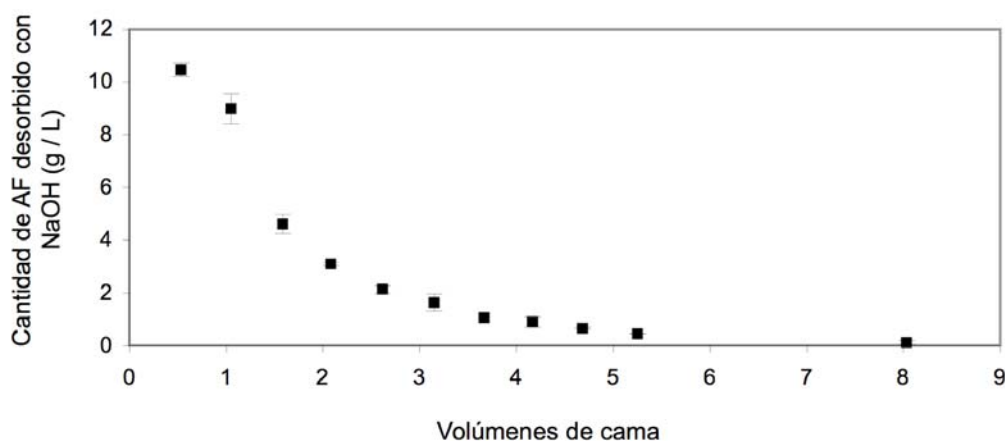


Figura 25. Curva de Elución del AF de la Amberlita XAD-16 con NaOH 5M.

Después de la desorción, se lavó con agua la columna y se analizó el agua de lavado para observar si había AF; sin embargo, no se encontró AF sino compuestos coloreados que pudieran ser flavonoides.

Los cálculos realizados para el porcentaje de recuperación hasta el punto de ruptura, indican que se adsorbieron 352 mg de AF en la columna, esto equivale a 18% del AF total alimentado (1,900 mg). Cuantificando las fracciones de desorción se obtuvo que se desorbieron 358 mg de AF, por lo que la eficiencia de la recuperación de lo adsorbido fue de aproximadamente 100%.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El quitosán es un buen adsorbente de soluciones sintéticas de AF, al utilizarlo a una concentración de 5 g/L ($q=150$ mg AF/g quitosán) presenta mejor desempeño que al utilizar 25 g/L ($q=130$ mg AF/g quitosán). La selección de este adsorbente resultaría en un proceso más económico que la utilización de resinas. Para facilitar su manejo, se sugiere que el quitosán se inmovilice en algún tipo de soporte, ya que su presentación en polvo dificulta su utilización, debido a que una columna empacada con este adsorbente, representaría grandes caídas de presión, lo que redundaría en un importante consumo de energía. En trabajos anteriores se utilizó la quitina para adsorber AF, obteniendo bajos porcentajes de adsorción.³⁰ El quitosán al no contener una amida, sino una amina, presenta adsorciones de hasta 80%. Lo que puede significar que el grupo amino es el responsable de la adsorción del AF; la amina se encuentra protonada en solución y podría estar funcionando como un atrayente del AF (compuesto electronegativo).

La Amberlita IRA-96 presenta un excelente desempeño en soluciones sintéticas de AF, con una capacidad máxima de adsorción de 150 mg de AF/g de resina. Las cinéticas de adsorción son rápidas, alcanzándose el equilibrio en 3 horas. La isoterma obtenida para el modelo de Freundlich, para soluciones de AF,

presenta un excelente ajuste aproximadamente obteniéndose una desviación promedio del 6% respecto a los datos experimentales.

Las soluciones industriales de nejayote e hidrolizado de pericarpio son derivadas de procesos alcalinos neutralizados, presentan una gran fuerza iónica, lo cual ocasiona una disminución en la capacidad de adsorción del AF en Amberlita IRA-96. Por lo tanto, para utilizar esta resina con soluciones industriales de nejayote y pericarpio, es recomendable efectuar a estos efluentes un tratamiento previo para eliminar el NaCl y otras impurezas que pudieran inhibir la adsorción del AF. Otra opción en lo referente al pericarpio sería la utilización de un método enzimático para la hidrólisis del AF, evitando así la introducción de compuestos que afectan la adsorción en Amberlita IRA-96.

La Amberlita XAD-16 presentó un muy buen desempeño con soluciones de hidrolizado de pericarpio en sistemas por lote y continuos. El porcentaje de adsorción del AF proveniente del pericarpio en pruebas en columna, de 18%, se debe a que la columna no está en sus condiciones óptimas, pero en el estudio de desorción se recuperó 100% de lo adsorbido, lo cual indica que es factible recuperar el AF de una muestra de hidrolizado de pericarpio en un sistema continuo utilizando Amberlita XAD-16. Para el sistema en columna, la curva de ruptura obtenida se podría optimizar variando el tamaño de partícula, la longitud del lecho, la concentración inicial del adsorbato, la temperatura de operación, la velocidad de flujo, eliminando iones competitivos de la solución e incluso cambiando el adsorbente, pero una opción que permitiría ahorrar tiempo y recursos de laboratorio es la simulación matemática acompañada de experimentos de laboratorio para poder predecir el desempeño de este sistema en particular.

BIBLIOGRAFÍA

- 1 Rosazza JPN, Huang Z, Dostal L, Volm T, Rousseau B. **Review: Biocatalytic transformations of ferulic acid: an abundant aromatic natural product.** Journal of Industrial Microbiology (1995) 15: 457-471.
- 2 Ragnar M, Lindgren CT, Nilvebrant NO. **pK_a-values of Guaiacyl and Syringyl Phenols Related to Lignin.** Journal of Wood Chemistry and Technology (2000) 20: 277-305.
- 3 Ou S, Kwok KC. **Review Ferulic acid: pharmaceutical functions, preparation and applications in foods.** Journal of the Science of Food and Agriculture (2004) 84: 1261-1269.
- 4 Graf E. **Antioxidant potential of ferulic acid.** Free Radical Biology & Medicine (1992) 13: 435-448.
- 5 <http://www.sagarpa.gob.mx/dlg/chiapas/agricultura/Ciclicos/Maiz.htm#importanciadelcultivo> (Visitada en Nov. 7, 06).
- 6 <http://www.fata.unam.mx/nixtamal/libro.pdf> (Visitada en Nov. 7, 06).
- 7 Guadián-Delgado A. **Análisis del contenido de ácido ferúlico presente en el maíz blanco, morado y en los subproductos de su procesamiento.** Tesis QFB. UANL (2006).
- 8 Martínez-Bustos F, Martínez-Flores HE, Sanmartín-Martínez E, Sánchez-Sinencio F, Chang YK, Barrera-Arellano D, Rios E. **Effect of the components of maize on the quality of masa and tortillas during the**

- traditional nixtamalisation process.** Journal of the Science of Food and Agriculture (2001) 81: 1455-1462.
- 9 González R, Reguera E, Mendoza L, Figueroa JM, Sánchez-Sinencio F. **Physicochemical Changes in the Hull of Corn Grains during Their Alkaline Cooking.** Journal of Agricultural and Food Chemistry (2004) 52: 3831-3837.
- 10 Saulnier L, Marot C, Elgorriaga M, Bonning E, Thibault JF. **Thermal and enzymatic treatments for the release of free ferulic acid from maize bran.** Carbohydrate Polymers (2001) 45: 269-275.
- 11 Antrim RL, Harris DW. United States Patent 4,038,481. (1977).
- 12 Adom KK, Sorrells ME, Liu RH. **Phytochemicals and Antioxidant Activity of Milled Fractions of Different Wheat Varieties.** Journal of Agricultural and Food Chemistry (2005) 53: 2297-2306.
- 13 Perry RH, Green DW. **Perry's Chemical Engineer's Handbook.** McGraw-Hill. New York (1997).
- 14 Shuler ML, Kargi F. **Bioprocess Engineering. Basic Concepts.** Prentice Hall PTR. New Jersey (2002).
- 15 Ravi-Kumar MNV, Muzzarelli RAA, Muzzarelli C, Sashiwa H, Domb AJ. **Chitosan Chemistry and Pharmaceutical Perspectives.** Chemical Reviews (2004) 104: 6017-6084.
- 16 Sanchez-Gonzalez M, Rosazza JPN. **Microbial Transformations of Chalcones: Hydroxylation, O-Demethylation, and Cyclization to Flavanones.** Journal of Natural Products (2004) 67: 553-558.

- 17 Yoshida H, Takatsuji W. **Parallel Transport of an Organic Acid by Solid-Phase and Macropore Diffusion in a Weakly Basic Ion Exchanger.** Industrial and Engineering Chemistry Research. (2000) 39: 1074-1079.
- 18 El-Refaiekenawy, Imamabdel-Hay F, Ahmedabouel, M, Yehiamahmoud. **Biologically Active Polymers: Modification and Anti-microbial Activity of Chitosan Derivatives.** Journal of Bioactive and Compatible Polymers (2005) 20: 95-111.
- 19 <http://www.sigmaaldrich.com/img/assets/3900/Chitosan.pdf> (Visitada en Nov. 7, 06).
- 20 Grohmann K, Manthey JA, Cameron RG, Buslig BS. **Purification of Citrus Peel Juice and Molasses.** Journal of Agricultural and Food Chemistry (1999) 47: 4859-4867.
- 21 Traving M, Bart HJ. **Recovery of Organic acids using Ion-exchanger-impregnated Resins.** Chemical Engineering and Technology (2002) 25: 997-1003.
- 22 Di Mauro A, Fallico B, Passerini A, Maccarone E. **Waste Water from Citrus Processing as a Source of Hesperidin by Concentration on Styrene-Divinylbenzene Resin.** Journal of Agricultural and Food Chemistry (2000) 48: 2291-2295.
- 23 Di Mauro A, Arena E, Fallico B, Passerini A, Maccarone E. **Recovery of Anthocyanins from Pulp Wash of Pigmented Oranges by Concentration on Resins.** Journal of Agricultural and Food Chemistry (2002) 50: 5968-5974.

- 24 Scordino M, di Mauro A, Passerini A, Maccarone E. **Adsorption of Flavonoids on Resins: Hesperidin.** Journal of Agricultural and Food Chemistry (2003) 51: 6999-7004.
- 25 Scordino M, di Mauro A, Passerini A, Maccarone E. **Adsorption of Flavonoids on Resins: Cyanidin 3-Glucoside.** Journal of Agricultural and Food Chemistry (2004) 52: 1965-1972.
- 26 Scordino M, di Mauro A, Passerini A, Maccarone E. **Selective Recovery of Anthocyanins and Hydroxycinnamates from a Byproduct of Citrus Processing.** Journal of Agricultural and Food Chemistry (2005) 53: 651-658.
- 27 Schieber A, Hilt P, Streker P. **A new process for the combined recovery of pectin and phenolic compounds from apple pomace.** Innovative Food Science and Emerging Technologies (2003) 4: 99-107.
- 28 Couteau D, Mathaly P. **Purification of ferulic acid by adsorption after enzymic release from a sugar-beet pulp extract.** Industrial Crops and Products (1997) 6: 237-252.
- 29 Couteau D, Mathaly P. **Fixed-bed purification of ferulic acid from sugar-beet pulp using activated carbon: optimization studies.** Bioresource Technology (1998) 60: 17-25.
- 30 Sandoval-González, RS. **Recuperación de Ácido Ferúlico de los efluentes de la industria de la tortilla por medio de proceso de adsorción.** Tesis IQ. UANL (2006).
- 31 Valenzuela-Cordero, Y. **Comunicación personal.**
- 32 http://www.advancedbiosciences.com/AmberliteXAD_download.htm
(Visitada en Nov. 7, 06).

- 33 Abhuri K. **Adsorption of phenol and p-chlorophenol from their single and bisolute aqueous solutions on Amberlite XAD-16 resin.** Journal of Hazardous Materials. (2003) B105: 143-156.
- 34 <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail?ProdNo=A8709&Brand=SIGMA> (Visitada en Nov. 7, 06).
- 35 Bohumil V. **Sorption and biosorption.** BV Sorbex. Montreal (2003).
- 36 McCabe WL, Smith JC, Harriot P. **Operaciones básicas de ingeniería química.** McGraw-Hill. Madrid (1991).
- 37 Biokrissma, certificado de análisis del quitosán.
- 38 Barton SS, Evans MJB, Halliop E, MacDonald JAF. **Acidic and Basic sites on the surface of porous carbon.** Carbon (1997) 35: 1361-1366.
- 39 Kim KH, Tsao R, Yang R, Cui SW. **Phenolic acid profiles and antioxidant activities of wheat bran extracts and the effect of hydrolysis conditions.** Food Chemistry (2006) 95: 466-473.
- 40 Gámez-de León NE. **Extracción químico-enzimática de ácido ferúlico presente en diferentes variedades de maíz mexicano.** Tesis QFB. UANL (2006).
- 41 Carrillo-Domínguez-Lubiano Z. **Análisis del contenido de ácido ferúlico extraído del maíz blanco, negro y de los subproductos de nixtamalización.** Tesis QFB. UANL (2006).
- 42 http://www.dow.com/PublishedLiterature/dh_01a7/09002f13801a7d98.pdf?filepath=liquidseps/pdfs/noreg/016-00003.pdf&fromPage=GetDoc (Visitada en Nov. 7, 06).

APÉNDICES

APÉNDICE A

GENERACIÓN DEL DIAGRAMA DE ESPECIACIÓN DEL AF

APÉNDICE A

GENERACIÓN DEL DIAGRAMA DE ESPECIACIÓN DEL AF

Sistema de ecuaciones resuelto en EES (Engineering Equation Solver Academic Commercial V7.463-30) para generar el diagrama de especiación del Acido Ferúlico

$$\text{pH} = -\log(H)$$

$$\text{AF}_T = 0.0001$$

$$\text{AF}_T = \text{AF} + \text{AFH} + \text{AFO}$$

$$K_1 = \frac{H \cdot \text{AFH}}{\text{AF}}$$

$$K_2 = \frac{H \cdot \text{AFO}}{\text{AFH}}$$

$$K_1 = 10^{-4.56}$$

$$K_2 = 10^{-9.39}$$

$$\phi_{\text{AFH}} = \frac{\text{AFH}}{\text{AF}_T}$$

$$\phi_{\text{AFO}} = \frac{\text{AFO}}{\text{AF}_T}$$

$$\phi_{\text{AF}} = \frac{\text{AF}}{\text{AF}_T}$$

$$\phi_{\text{sum}} = \phi_{\text{AFH}} + \phi_{\text{AFO}} + \phi_{\text{AF}}$$

Donde:

AF_T : Total de AF

AF: AF en su forma no ionizada

AFH: Ferulato

AFO: Ferulato-fenolato

ϕ : Fracción molar de cada especie

K: Constantes de equilibrio

APÉNDICE B

**AJUSTE POR EL MÉTODO DE MÍNIMOS CUADRADOS PARA LOS
MODELOS FREUNDLICH, LANGMUIR Y FREUNDLICH-LANGMUIR
UTILIZANDO MATHCAD**

APÉNDICE B

AJUSTE POR EL MÉTODO DE MÍNIMOS CUADRADOS PARA LOS MODELOS FREUNDLICH, LANGMUIR Y FREUNDLICH-LANGMUIR UTILIZANDO MATHCAD

MATHCAD 2001i Premium

Least-Squares Fitting data to Freundlich, Langmuir and Freundlich-Langmuir Equations

This function can be used to determine the least-squares fit of a general function form to a set of 2D data using **genfit**.

Enter data to be fit:

$$X := \begin{pmatrix} 551.981722460 \\ 276.447799742 \\ 160.385417701 \\ 41.581404589 \\ 20.562233039 \\ 2.284692560 \\ 2.284692560 \\ 1.827754048 \\ 0.0000000001 \end{pmatrix} \quad Q := \begin{pmatrix} 146.220323830 \\ 142.838978842 \\ 118.608182321 \\ 94.906128936 \\ 80.840038409 \\ 65.890533426 \\ 58.138705964 \\ 49.440746995 \\ 39.625707758 \end{pmatrix}$$

Freundlich

Define function type to be fitted:

Write the function, in terms of a vector of unknown parameters:

$$u_0 \cdot x^{\left(\frac{1}{u_1}\right)}$$

Define fitting parameters:

$$u := \begin{pmatrix} 45.05 \\ 5.1 \end{pmatrix} \text{Vector of guess values for unknown parameters}$$

$$F(x, u) := \begin{bmatrix} u_0 \cdot x \left(\frac{1}{u_1} \right) \\ x \left(\frac{1}{u_1} \right) \\ u_0 \cdot x \left(\frac{1}{u_1} \right) \cdot \ln \left[u_0 \cdot x \cdot \left[-(u_1)^{-2} \right] \right] \end{bmatrix}$$

This is a vector-valued function whose first component is the function to be fitted and whose remaining components are the derivatives with respect to each parameter of that function.

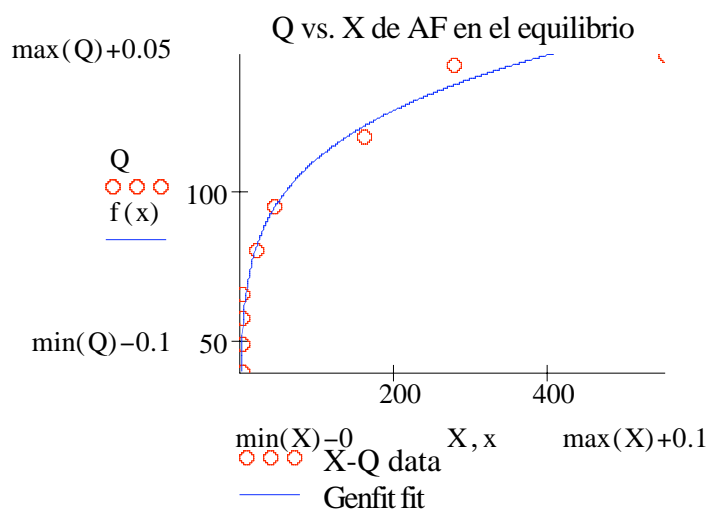
Determine best fit parameters:

$$Pls := \text{genfit}(X, Q, u, F)$$

$$Pls = \begin{pmatrix} 45.05 \\ 5.1 \end{pmatrix}$$

Fitting function:

$$f(x) := F(x, Pls)$$



Langmuir

Define function type to be fitted:

Write the function, in terms of a vector of unknown parameters:

$$\frac{u_0 \cdot x \cdot u_1}{1 + (u_1 \cdot x)}$$

Define fitting parameters:

$$u := \begin{pmatrix} 124.742 \\ 0.338 \end{pmatrix} \text{Vector of guess values for unknown parameters}$$

$$F(x, u) := \begin{bmatrix} \frac{u_0 \cdot x \cdot u_1}{1 + (u_1 \cdot x)} \\ \frac{x \cdot u_1}{1 + (u_1 \cdot x)} \\ \frac{u_0 \cdot x}{[1 + (u_1 \cdot x)]^2} \end{bmatrix}$$

This is a vector-valued function whose first component is the function to be fitted and whose remaining components are the derivatives with respect to each parameter of that function.

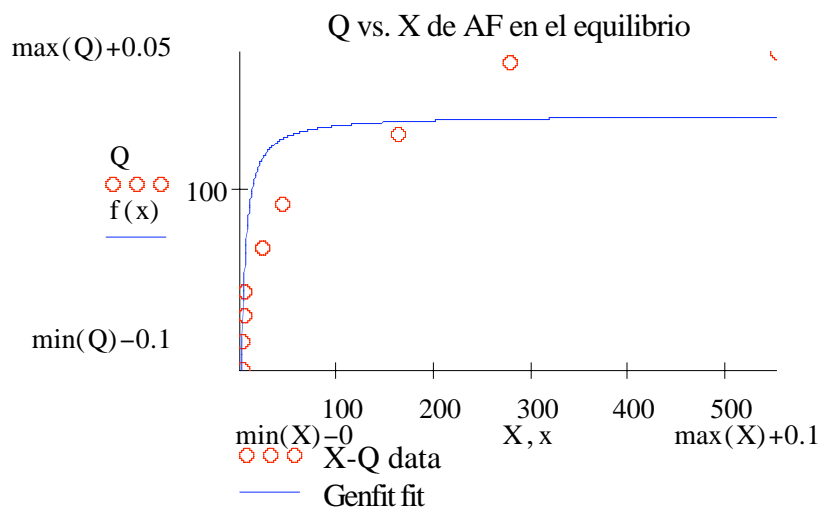
Determine best fit parameters:

$$Pls := \text{genfit}(X, Q, u, F)$$

$$Pls = \begin{pmatrix} 124.742 \\ 0.338 \end{pmatrix}$$

Fitting function:

$$f(x) := F(x, Pls)$$



Freundlich-Langmuir

Define function type to be fitted:

Write the function, in terms of a vector of unknown parameters:

$$u_0 \cdot u_2 \cdot \frac{x \left(\frac{1}{u_1} \right)}{\left[1 + u_0 \cdot x \left(\frac{1}{u_1} \right) \right]}$$

Define fitting parameters:

$$u := \begin{pmatrix} 0.127 \\ 4.6 \\ 439.77 \end{pmatrix} \text{Vector of guess values for unknown parameters}$$

$$F(x, u) := \begin{pmatrix} u_0 \cdot u_2 \cdot \frac{\frac{1}{u_1}}{x} \cdot \frac{1}{\left[1 + u_0 \cdot x \cdot \left(\frac{1}{u_1}\right)\right]} \\ u_2 \cdot \frac{\frac{1}{u_1}}{x} \cdot \frac{1}{\left(1 + u_0 \cdot x \cdot \frac{1}{u_1}\right)^2} \\ \frac{\left(1 + u_0 \cdot x \cdot \frac{1}{u_1}\right) \cdot u_0 \cdot u_2 \cdot x \cdot \frac{1}{u_1} \cdot \ln \left[u_0 \cdot u_2 \cdot x \cdot \frac{-1}{(u_1)^2} \right] - \left(1 + u_0 \cdot x \cdot \frac{1}{u_1}\right) \cdot u_0 \cdot x \cdot \frac{1}{u_1} \cdot \ln \left[u_0 \cdot x \cdot \frac{-1}{(u_1)^2} \right]}{\left(1 + u_0 \cdot x \cdot \frac{1}{u_1}\right)^2} \\ \frac{u_0 \cdot x \cdot \frac{1}{u_1}}{1 + \left(u_0 \cdot x \cdot \frac{1}{u_1}\right)} \end{pmatrix}$$

This is a vector-valued function whose first component is the function to be fitted and whose remaining components are the derivatives with respect to each parameter of that function.

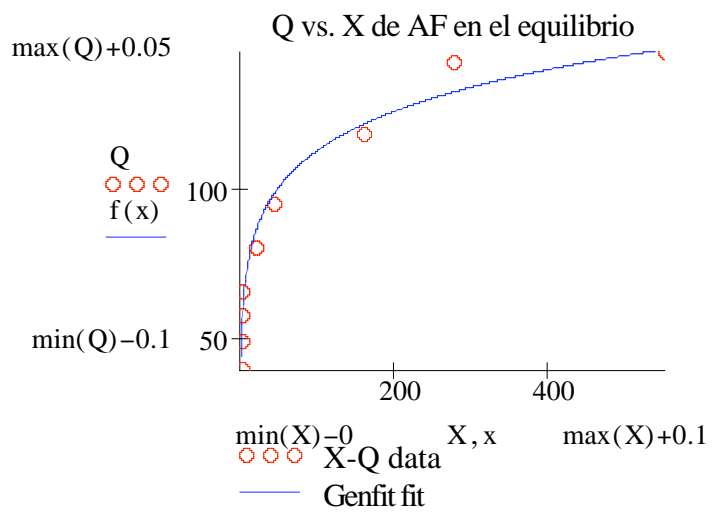
Determine best fit parameters:

`Pls := genfit(X, Q, u, F)`

$$\text{Pls} = \begin{pmatrix} 0.127 \\ 4.6 \\ 439.77 \end{pmatrix} \blacksquare$$

Fitting function:

`f(x) := F(x, Pls)`



RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Ana Gabriela Valladares Juárez

Candidata para el Grado de

Maestra en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables

Tesis: RECUPERACIÓN DE ÁCIDO FERÚLICO DE SUBPRODUCTOS Y DESECHOS DE LA INDUSTRIA DE LA TORTILLA.

Campo de estudios: Procesos Sustentables.

Biografía: Nacida en Colima, Colima el 10 de diciembre de 1978, hija de Arnoldo Valladares y Sandoval y María Cristina Juárez Albarrán.

Educación: Egresada de Ingeniería Química y de Sistemas en diciembre de 2000, del ITESM Campus Monterrey con mención honorífica.

Experiencia profesional: Ingeniería de Proyectos. Ingeniería en investigación y desarrollo de nuevos productos.