



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA**

**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

---

**Trabajo de Tesis Doctoral:**

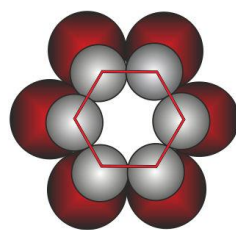
**NUEVOS MATERIALES UTILIZADOS PARA LA OBTENCIÓN DE  
ECOCATALIZADORES A PARTIR DE BIO-RESIDUOS**

---

**Tesista: Lic. Andrés Felipe Cordero Castaño**

**Directora: Dra. Patricia G. Vázquez**

**Año: 2020**



C I N D E C A

EL PRESENTE TRABAJO PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
EN CIENCIAS EXACTAS HA SIDO DESARROLLADO EN:

**Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas  
“Dr Jorge J. Ronco” (CINDECA)**

CIC - CCT La Plata – CONICET  
Departamento de Química - Facultad de Ciencias Exactas - U.N.L.P

Directora

*Dra. Patricia G. Vázquez*

 COMISIÓN DE  
INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación



*A mi madre María Cristina Castaño Gómez  
que, a pesar de la distancia,  
estuvo siempre en mi mente y corazón.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Este trabajo es el resultado de un extenso, intenso y profundo período formativo en el que me sumergí durante un largo tiempo de mi vida. La elaboración de esta investigación podría pensarse como una tarea muy solitaria. Pero luego de haber atravesado todo el trayecto constaté que este camino nunca se resuelve en soledad.

En primer lugar, agradecer a mi directora, la Dra. Patricia Vázquez, por su invaluable aporte al presente trabajo y por lo más importante: haber confiado en mí y darme fortalezas, en los momentos más nublados para poder conquistar esta meta.

A la petrolera YPF S.A. por permitir que el proyecto se pudiera llevar a cabo (Laboratorio de Derivados, Azul 32 y Lubricantes), a todos mis compañeros por su amistad y animosidad en particular a Gabriel Luti, Germán Molinero, Darío Rodríguez, Maximiliano Godoy, Gerardo Druventi, Néstor Nuñez, Luciano Lamaita y Juan Lugli, que pese a los obstáculos siempre me dieron una voz de aliento.

Al personal técnico, administrativo, cuerpo científico y autoridades del Centro de Investigaciones CINDECA de la UNLP, en particular a mis compañeras Katherine Igal, Romina Arreche y Belén Colombo por su aporte en la parte experimental, su conocimiento científico y por su capacidad de perfeccionar el trabajo y sobre todo por hacer cómoda mi estadía en el instituto, de igual manera al aporte de Martín Ramon por su tiempo dedicado y su amistad.

A Paula Daniela Numpaqué Molina (y familia), por ser la persona que ha compartido el mayor tiempo a mi lado y ser testigo de este proceso, porque en su compañía las cosas malas se convierten en buenas, la tristeza se transforma en alegría y la soledad no existe. Por su dulce, paciente y amorosa contención. Por su serena compañía en los difíciles momentos de la escritura de la tesis y su constancia en la alegría. Por enseñarme y alentarme a en el placer del trabajo duro.

A toda mi familia en Colombia: Ferdinando Cordero (y Familia Cordero Morales), Antonio Henao Román (y Familia), Stella López (y Familia), Antonio Henao, Nathaly Henao, Sara S. Cordero, Kelly y Luis C. Marulanda, Elena Vargas, Ciro Cordero y todos los demás tíos y primos, por tenerlos, acompañarme y confiar en mí. A mis amigos que están alrededor del mundo que siempre me alentaron y comprendieron mis ausencias, y a todos ellos por el carisma que he recibo.

A toda la República Argentina, país hermano que me abrió sus brazos y me formó no solo como científico, sino también como un ser integral. Por su cultura, los asados, la música, el vino, sus mates, sobre todo por aquellos preparados por Don Ernesto Irusta que acompañaron nuestras interminables charlas sobre fútbol y la grata experiencia de ir a la cancha con él. Por su gente que es su mayor recurso, a la que considero mis hermanos y me hicieron sentir en mi hogar.

A mis queridos Rommel y Cossette, que en sus ojos veo y siento el brillo del amor incondicional.



# Contenido

OBJETIVOS GENERALES .....	VIII
Objetivos Generales.....	IX
Resumen .....	13
Resumen.....	14
Abstract.....	16
1. Introducción .....	19
1.1 Una larga historia.....	20
1.2 Residuos agroindustriales.....	32
1.3 Agricultura ecológica y citricultura .....	37
1.4 La historia del limón y sus orígenes.....	45
1.5 La historia de la naranja y sus orígenes .....	48
1.6 La historia de la mandarina y sus orígenes.....	54
1.7 Tecnologías Limpias.....	58
1.7.1 Catálisis.....	61
1.7.2 Catalizadores y soportes .....	64
1.8 Método sol-gel.....	67
1.8.1 Un método verde .....	68
1.8.2 Algunos términos y conceptos sobre el método sol-gel .....	71
1.8.3 Química del proceso sol-gel .....	73
1.8.4 Parámetros que afectan el proceso sol-gel.....	77
1.9 Economía Circular.....	81
2 Experimental.....	87
1. Introducción .....	88
Parte I .....	88
I. Síntesis de sílice pura por el método sol-gel.....	89
Parte II .....	95
II. Limón ( <i>Citrus limon</i> ) .....	95
II.1.-Limón completo (LC) .....	95
II.2.- Limón Zumo (LZ).....	98
II.3.- Limón Cáscara (LCa).....	100
II.4.- Extracto Etanólico de Cáscara de Limón Lixiviada (LEEtCax) .....	102
II.5.- Cáscara de Limón Lixiviada (LCax) .....	108
Parte III .....	111
III. Naranja ( <i>Citrus sinensis</i> ) .....	111

III.1.- Naranja Completa (NC) .....	111
III.2.- Naranja Zumo (NZ).....	113
III.3.- Naranja Cáscara (NCa) .....	115
III.4. Extracto Etanólico de Cáscara de Naranja Lixiviada (NEEtCax) .....	117
III.5. Cáscara de Naranja Lixiviada (NCax) .....	120
Parte IV .....	124
IV. Mandarina ( <i>Citrus nobilis</i> ) .....	124
IV.1.- Mandarina Completa (MC).....	124
IV.2.- Mandarina Zumo (MZ).....	126
IV.3.- Mandarina Cáscara (MCa).....	128
IV.4. Extracto Etanólico de Cáscara de Mandarina Lixiviada (MEEtCax) .....	129
IV.5. Cáscara de Mandarina Lixiviada (MCax) .....	132
3 RESULTADOS y DISCUSIÓN CÍTRICOS .....	136
Introducción.....	137
Parte I. ....	138
I Síntesis de Sílice Pura .....	138
I.1. Síntesis de sílice pura por el método sol-gel.....	140
Parte II. ....	158
I. Limón ( <i>Citrus limon</i> ), Burm. F.....	158
II.1.- Limón completo (LC) .....	163
II.2.- Limón Zumo (LZ) .....	175
II.3.- Limón Cáscara (LCa).....	189
II.4. Extracto Etanólico de Cáscara de Limón Lixiviada (LEEtCax).....	201
II.5. Cáscara de Limón Lixiviada (LCax) .....	213
Parte III. ....	222
III. Naranja ( <i>Citrus sinensis</i> ) .....	222
III.1.- Naranja Completa (NC) .....	226
III.2.- Naranja Zumo (NZ).....	238
III.3.- Naranja Cáscara (NCa) .....	250
III. 4 Extracto Etanólico de Cáscara de Naranja Lixiviada (NEEtCax) y Cáscara de Naranja Lixiviada (NCax) .....	262
Parte IV .....	268
IV Mandarina ( <i>Citrus nobilis</i> ) .....	268
IV.1.- Mandarina Completa (MC) .....	273
IV.2.- Mandarina Cáscara (MCa) .....	282

4. Yerba Mate .....	294
Algo de historia .....	295
Yerba Barbacuá .....	299
Parte V. Experimental Yerba Mate .....	303
V.1.- Yerba Mate Nuevo (MaN).....	307
V.2.- Yerba Mate Zumo (MaZ) .....	308
V.3. Yerba Mate Usado (MaU).....	310
V.4. Extracto Etanólico de Yerba Mate Lixiviada (MaEEt).....	311
V.5. Yerba Mate Lixiviada (Maax) .....	314
Resultados y Discusión Yerba Mate .....	317
V.1.- Yerba Mate Nuevo (MaN).....	317
V.2. y V.3.- Yerba Mate Zumo (MaZ) y Yerba Mate Usado (MaU) .....	323
V.4 y V.5. Extracto Etanólico de Yerba Mate Lixiviada (MaEEt) y Yerba Mate Lixiviada (MaCax) .....	331
5. Conclusiones .....	342
6. Apéndices.....	349
Apéndice I. Fotografías Digitales .....	350
Apéndice II. Análisis de las propiedades texturales mediante adsorción de N <sub>2</sub> ....	350
Apéndice III. Difracción de Rayos X (XRD) .....	353
Apéndice IV. Titulación potenciométrica con n-butilamina .....	355
Apéndice V. Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX).....	357
Apéndice VI. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	360
Apéndice VII. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) .....	362
Apéndice VIII. Análisis térmico mediante calorimetría diferencial de barrido.....	364



## **OBJETIVOS GENERALES**

## Objetivos Generales.

Las discusiones en cuanto al rol que juega la ciencia química en un mundo sin residuos, tanto industriales como agrícolas, hace parte de un extenso y a la vez complejo panorama de las cuestiones que recientemente se han estado cuestionando en relación con las disyuntivas que se plantean específicamente con la sustentabilidad, la rentabilidad y la adopción de procesos amigables con el medio ambiente por parte de los procesos productivos.

El diseño de sistemas de innovación para la generación de nuevos productos con la finalidad de obtener materias primas con capacidad de renovación, reutilización y reciclado son todas ellas parte de los temas que, a su vez, son de consideración por parte de la economía circular, es decir, los productos finales no deberían ser considerados como un material de residuo cuando termina su vida útil sino más bien una fuente más de materias primas para la elaboración de materiales aprovechables.

Una de estas discusiones, se derivan de la generación y reutilización de los desechos agroindustriales y domiciliarios. En ese sentido, se ha establecido una nueva generación de biorrefinerías las cuales combina distintas tecnologías con el fin de aprovechar recursos a partir de biomasa o de desechos agrícolas de distintos orígenes, ejecutar extracciones efectivas de distintas moléculas a partir de dichos desechos, implementar nuevas rutas de síntesis para la obtención de biomateriales, biocombustibles y bioenergía a partir de procesos sustentables y verdes. En rigor, para evaluar e identificar las sustancias que tengan un potencial perfil de aplicación e interés económico por su calidad y competitividad en el mercado, que pueda estar presente en ese tipo de materia prima, requiere de enfoques analíticos robustos, eficientes, selectivos y reproducibles.

Con lo anterior, la resolución que brinda la economía circular para el entendimiento de los desafíos a los que la sustentabilidad se enfrenta en cuanto a los aspectos sociales, económicos y ambientales resultan ser atractivos. No obstante, para llevar a cabo tales propuestas innovadoras dentro de un marco sostenible hay que tener en cuenta que, para aprovechar la inmensa cantidad de residuos agrícolas generados anualmente a partir de diversas actividades industriales como fuente de moléculas orgánicas, los procesos podrían seguramente convertirse en una operación compleja y dificultosa a la hora de separar o aislar sustancias de interés. Paralelamente, los recursos de este tipo sufren un proceso de descomposición promovida, como ejemplo, por la actividad enzimática oxidativa desnaturalizando las estructuras moleculares de las sustancias de interés o bloqueando su fuente y actividad, la amplia gama de otros compuestos indeseables que comparten una matriz vegetal en común, la baja concentración de un metabolito que ha sido focalizado en dicha matriz con lo cual el proceso mismo se tornaría en una operación de alta complejidad.

En el presente trabajo, basados en las principales nociones de la economía circular y la bioeconomía, se discutirá el concepto del aprovechamiento de los desechos agrícolas, con enfoque a residuos de frutas cítricas (limón, naranja y mandarina), para el desarrollo de nuevos materiales con el objeto de disminuir al máximo la generación de residuos a partir de las actividades económicas o domésticas relacionadas a tales frutos. Considerando al vegetal en sí, se establecerá cuál tipo de fruto, tejido u órgano estudiado presenta el mejor perfil para la preparación del material deseado aplicando técnicas de extracción y aislamiento de compuestos orgánicos teniendo en cuenta la amplia y variada reserva de biomoléculas constituyentes de dichos frutos tales como polifenoles, proteínas, aceites esenciales, carbohidratos, etc. la cual no se encuentran disponibles de manera uniforme, sino más bien se hayan distribuidas en distintas partes de los tejidos vegetales.

Considerando que los cítricos son frutas cultivadas y aprovechadas a nivel mundial, cada año se producen importantes cantidades de residuos como cáscaras, pulpa, fibra y semillas a raíz de las actividades productivas relacionadas con éstos, pudiéndose aprovechar derivados como la celulosa, lignina, pectina, pigmentos, aceites esenciales, etc. de los que hasta ahora se ha beneficiado el sector farmacéutico, cosmético, alimenticio e incluso el energético.

Por otro lado, la Yerba Mate, una infusión hecha a partir de las hojas de la *Ilex paraguariensis*, es una bebida no alcohólica ampliamente consumida en sur américa, específicamente en Argentina, Paraguay, Uruguay y sur de Brasil. Solo en Argentina, se produce alrededor de 723000 toneladas/año de yerba mate lo que conlleva a una importante generación de residuos a partir de dicho producto con lo que cerca del 85% de éste es destinado al consumo doméstico. La hoja fresca, durante el proceso de elaboración de la yerba mate (secado, molienda, añejado y almacenado) genera importantes cantidades de subproductos como tallos, fibras y palos que juntos, al ser triturados, deriva en un polvillo de tamaño de partícula muy fino. El conjunto de estas fracciones es descartado manifestando así altos volúmenes de residuos. A nivel doméstico, el consumo de esta infusión incrementa la cantidad de desechos lo que, integrado con los descartes de proceso de elaboración, hace menester buscar una alternativa de uso para este tipo de materia prima.

Por todo lo dicho, los Objetivos Específicos consideran en el **CAPÍTULO 1** el desarrollo del marco histórico, teórico y práctico de los puntos que se abarcan en este Trabajo de Tesis en concordancia con los objetivos generales.

En el **CAPÍTULO 2** se desarrolla la parte EXPERIMENTAL referida a la síntesis de soportes basados en sílice por medio del mecanismo de sol-gel. Este Capítulo está dividido en las secciones que identifican a cada residuo cítrico sintetizado y se denomina con los subtítulos que hacen referencia a la composición de los sólidos obtenidos. Aplicando un método de extracción exhaustiva por lixiviación etanólica de las cáscaras de los cítricos secos, se ejecutó la misma ruta de obtención de los sólidos de interés en presencia de un extracto rico en biomoléculas con

eluotropía polar y, paralelamente, se genera un tejido vegetal desprovisto de dichas sustancias producto del proceso de extracción con lo que resultaría de interés verificar si, por separado, se consigue la sílice deseada.

Se encuentran las síntesis de los cítricos (limón, naranja y mandarina) dividida en 5 partes:

sílice obtenida con cítrico completo;

sílice obtenida con zumo;

sílice obtenida con cáscara;

sílice obtenida con extracto etanólico de cáscara de cítrico;

sílice obtenida con cáscara lixiviada;

Es importante destacar que para las síntesis de sol-gel se utiliza como patrón comparativo al ácido acético glacial siendo un agente catalizador cuya sílice producida se aprovecha a modo de referente a la hora de caracterizar los demás sólidos.

El punto de partida para concretar los objetivos planteados incluye disponer del material necesario y efectuar un diseño adecuado de las experiencias. Para el diseño de éstas, en las etapas que así lo requieren, se seleccionan dos o tres niveles de alguna de las variables operativas, manteniendo fijas las restantes, de manera de obtener resultados confiables con el menor número de experiencias posibles.

En el **CAPÍTULO 3** se desarrollan los RESULTADOS Y DISCUSIÓN CÍTRICOS referidos a la caracterización de los sólidos sintetizados con cítricos (limón, naranja, mandarina), descritos en el Capítulo 2, utilizando las siguientes técnicas:

Fotografías Digitales

Determinación de propiedades texturales

Difracción de Rayos X (XRD)

Titulación potenciométrica

Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Análisis calorimétrico (DSC)

Microscopía electrónica de barrido y análisis químico semicuantitativo (SEM-EDS)

Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

En el **CAPÍTULO 4** se desarrollan los tópicos referidos a la YERBA MATE, con el objeto de aplicar un material vegetal que difiera de la naturaleza de los cítricos, presentando al inicio un breve enfoque al método de elaboración tradicional tipo Barbacué y, posteriormente, realizar la síntesis

de sílice con este tipo de material vegetal, siguiendo los lineamientos descritos en el Capítulo 2, para después detallar la caracterización de los sólidos sintetizados, valiéndose las siguientes técnicas:

Fotografías Digitales

Determinación de propiedades texturales

Titulación potenciométrica

Difracción de Rayos X (XRD)

Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FT-IR)

Análisis calorimétrico (DSC)

Microscopía electrónica de barrido y análisis químico semicuantitativo (SEM-EDS)

Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

En el CAPÍTULO 5 se despliegan las CONCLUSIONES FINALES que están compuestas por las conclusiones parciales de cada capítulo que conforman las conclusiones totales y las perspectivas futuras de la línea de investigación de este trabajo de Tesis.

Finalmente, se encuentran los **APÉNDICES**, en el siguiente orden:

Apéndice I. Fotografías Digitales

Apéndice II. Análisis de las propiedades texturales mediante adsorción de N<sub>2</sub>

Apéndice III. Difracción de Rayos X (XRD)

Apéndice IV. Titulación potenciométrica con n-butilamina

Apéndice V. Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

Apéndice VI. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Apéndice VII. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Apéndice VIII. Análisis térmico mediante calorimetría diferencial de barrido





**Resumen**

## Resumen

La escasez de recursos en nuestro planeta a raíz del uso indiscriminado de fuentes minerales o agrícolas para la manufactura de diversos productos y obtención de materiales ha contribuido a un incremento en la generación de residuos contaminantes con una amplia y variada gama de efectos para la salud y un importante riesgo para el medioambiente. El sector industrial, de la mano de la ciencia química, ha encarado el difícil desafío de implementar una nueva filosofía corporativa denominada Economía Circular, integrando alternativas amigables para el medioambiente donde la innovación tecnológica juega un papel central enfocándose en la reducción al mínimo nivel de la generación de residuos, recirculación o reutilización de los desechos y, por supuesto, ahorrando en gasto energético o materias primas, creando empleos de calidad como negocios rentables.

La incorporación de metabolitos vegetales a una matriz de sílice por el método de sol-gel se ha investigado recientemente entendiendo que su diversa funcionalidad química y la presencia de ácidos orgánicos pueden promover la obtención de materiales porosos con potencial aplicación en catálisis sustituyendo a los clásicos precursores ácidos que se utilizan en ese tipo de síntesis que resultan ser costosos ya que en diversos casos requieren de procesos de importación.

El método sol-gel abrió una nueva vía de síntesis a temperatura ambiente, ya que permite controlar las propiedades de un material obtenido a partir de precursores líquidos muy puros, de forma que reúna las características necesarias para ser utilizado como membrana selectiva. En el contexto de este trabajo se desarrollan sólidos cuya fase activa está formada por óxidos de silicio con las que interaccionan con las moléculas vegetales presentes en las matrices vegetales utilizadas como fuente de biomasa específicamente a partir de cítricos (limón, mandarina y naranja) aplicando como materia prima los distintos órganos que componen a cada uno de los frutos por separado (cáscara, pulpa y zumo) y, en otros casos, aplicar métodos de extracción exhaustiva por lixiviación etanólica para ejecutar la misma ruta de obtención de los sólidos en presencia de sustancias con eluotropía polar. Por otro lado, a modo comparativo, se llevó a cabo el mismo esquema para otra clase de bio-residuo como lo es la yerba mate.

La evaluación por medio de un seguimiento fotográfico de los estadios de madurez de los frutos permitió establecer cuándo un material vegetal podría ser considerado de descarte por su apariencia o carácter organoléptico. Asimismo, el seguimiento fotográfico permite monitorear el grado de solidificación que sufre la sílice obtenida en presencia de los bio-residuos utilizados al ser envejecida a condiciones ambientales. Además, el aporte en el uso de técnicas analíticas, espectrales, térmicas y texturales otorga un panorama específico de las propiedades de los materiales obtenidos siendo por otro lado analizada su superficie y forma con herramientas de micrografías electrónicas.

El mecanismo de síntesis para la obtención de sílice integrando los precursores puros utilizados para la síntesis sol-gel y las biomoléculas presentes en las matrices vegetales estudiadas aún

debe ser consensuado para ser completamente comprendido. Algunas investigaciones proponen que los ácidos orgánicos aportan la suficiente acidez para dar inicio a las reacciones de polimerización entre los grupos funcionales de los metabolitos presentes en dichos residuos los cuales se pueden condensar con el TEOS generando así los sólidos observados. Este es un punto por más interesante para la realización de la investigación que se llevó a cabo en este trabajo de Tesis Doctoral.

Esta propuesta permitió realizar aportes en las áreas de los materiales y de síntesis amigables con el medio ambiente, buscando al mismo tiempo una solución a la interacción entre las biomoléculas presentes en la biomasa de frutos cítricos y la yerba mate para la obtención de sílice como una alternativa de mitigación a la generación de residuos agrícolas para así otorgarles un valor agregado.

## **Abstract.**

The lack of natural resources in our planet due to the indiscriminate use of minerals or agricultural sources through the manufacture of a variety of products and materials have contributed to the rise of a contaminant waste generation with a wide range of health effects representing an important environmental risk. The industrial sector, along with the chemistry science as an assistant, have faced the complex challenge of implementing a new corporative philosophy known as Circular Economy, integrating environmental eco-friendly alternatives where technological innovation plays a central role focusing in the minimal level of waste production, refurbishing and recirculating waste and, of course, saving energy consumption or raw materials, generating quality jobs to profit business.

Nevertheless, to carry out such an innovating approach within a sustainable frame a lot must be keeping in mind, taking advantage of the humongous biomass quantity that is annually generated from different industrial activities such as organic molecule sources, the process could surely become a complex and difficult operation to separate and isolate the substances of interest. At the same time, these kinds of resources undergo a decomposition process promoted by the oxidative enzymatic activity denaturalizing the natural molecules present in the substances of interest or blocking their source and activity, the wide range of others undesirable compounds that share common vegetable matrixes, the lower concentration of a particular metabolite that has been the focus of this matrix or even worse the recycling process that turns in an extremely complex operation.

Vegetables metabolites incorporation to a silica solid matrix carried out by the sol-gel synthesis method has been recently investigated understanding that its diverse chemical functionality and the organic acids present in the system are able to obtain porous materials with a potential application in catalysis substituting the common acid precursors that are used in these kind of reactions resulting in high cost since in many cases this implies a process of importation.

Sol-gel method opened a new synthesis system that is carried out at room temperature, since it allows the control of a material obtained from pure liquid precursors, so that it meets the necessary features to be used as a selective membrane. In the context of this work, solids are developed in which the active phase is formed by silicon oxide that interacts with vegetable molecules present in the vegetable matrixes used as the source of biomass specifically from citrus (lemon, orange and mandarin) applying as raw material the different parts of these fruits which make up each of them by separating (peel, pulp and juice) and, in other cases, applying exhaustive extraction methods such as ethanolic lixiviation in order to isolate the polar molecules present in the vegetable tissues. On the other hand, yerba mate was used as a comparison taking the same method as well.

The evaluation by means of a photographic monitoring of the maturity stages of the fruits allowed establishing when a plant material could be discarded due to its appearance or organoleptic character. Likewise, photographic monitoring allows monitoring the degree of solidification suffered

by the silica obtained in the presence of the bio-residues used when it is aged under environmental conditions. In addition, the contribution in the use of analytical, spectral, thermal and textural techniques provides a specific overview of the properties of the materials obtained, and their surface and shape are also analysed with electronic micrograph tools.

The synthesis mechanism for obtaining silica integrating pure liquid precursors with the biomolecules from the vegetables tissues is still to be investigated rigorously to be understood in detail. Some research propose that the organic acids give enough acidity to start the polymer reaction between the metabolites functional groups that are among these bio-waste fruits which can generate a link with TEOS resulting in the solids observed. This is the main point of interest which was considered for the development of the research that was taken in this Doctoral Thesis.

This proposal achieved contributions to areas as material sciences and eco-friendly system of synthesis finding, at the same time, an interaction between the biomolecules that are present in the citrus fruit and yerba mate to obtain silica as a mitigation alternative to the generation of agricultural residues to give them added value.

***“La ciencia no es perfecta, con frecuencia se utiliza mal, no es más que una herramienta, pero es la mejor herramienta que tenemos, se corrige a sí misma, está siempre evolucionando y se puede aplicar a todo. Con esta herramienta conquistamos lo imposible”.***

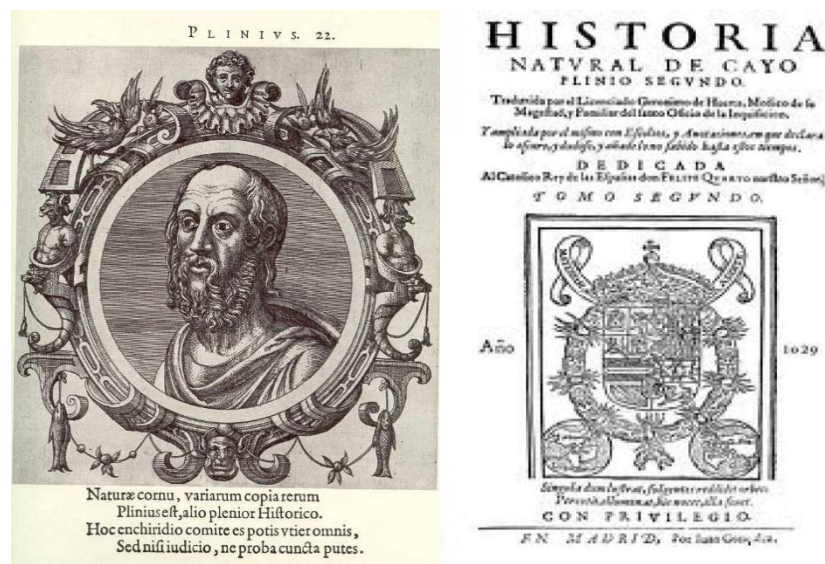
***(Carl Sagan)***



## **1.Introducción**

## 1.1 Una larga historia...

De acuerdo con Guzmán Álvarez<sup>1</sup>, en su obra “*El compendio de agricultura atribuido a Ibn Wāfid/al-Nahrāwī: nuevas perspectivas sobre su autoría*”, debe conocerse previamente cómo se fue transmitiendo el saber agronómico clásico y qué conocimiento pudo tener de ello este autor andalusí. Las obras que han llegado hasta nuestros días como los manuales de Hesíodo, Virgilio, Catón, Plinio o Columela parece que dejaron poca huella en los tratadistas posteriores, cuyos trabajos fueron transmitidos de modo directo al mundo musulmán.



**Figura 1.1.-** Plinio el viejo, en su enciclopédica *Naturalis Historia* (siglo I), en los libros XIV a XXI trata diversos aspectos de la agricultura<sup>2</sup>

De hecho, los traductores árabes trabajaron con obras originales de compiladores griegos que, a su vez, recogieron máximas de autores cuyos trabajos, en su mayor parte no son conocidos. Entre ellos se puede mencionar los casos de Vindanonio, Anatolio de Beirut y Demócrito, los autores más citados en el tratado de Ibn Wāfid/alNahrāwī. Los autores greco-bizantinos siguieron el mismo modo de actuación durante al menos un milenio. Sus tratados estaban compuestos por una colección de artículos agrupados en un conjunto de libros que abordaban diferentes aspectos de la agricultura y la ganadería. Cada artículo estaba formado por cuatro elementos: el número de orden en un capítulo, el título, el nombre del autor y el texto. Los compiladores se iban copiando

<sup>1</sup> José Ramón Guzmán Álvarez, *El compendio de agricultura atribuido a Ibn Wāfid/ al-Nahrāwī: nuevas perspectivas sobre su autoría*, *Anaquel de Estudios Árabes* 83, 2005, vol. 16 83-124, ISSN: 1130-3964

<sup>2</sup> *Historia de la Ciencia Agronómica o Geopónica en Tiempos Clásicos*, 2016



unos a otros, seleccionando la información, incorporando nuevas citas e introduciendo en ocasiones comentarios particulares. Sin embargo, se carece de los originales griegos de estas obras, salvo los Geopónicas<sup>3</sup> (en griego, Γεωπονικά; en latín, Geoponica), es el nombre de una colección de veinte libros sobre agronomía y agricultura escrita en griego y compilada durante el siglo X en Constantinopla por el emperador bizantino Constantino VII. La palabra griego-geopónica significa “empresas agrícolas” en su sentido más amplio del siglo X<sup>4</sup>. Las traducciones a diferentes lenguas orientales de algunos de estos originales, traducciones en las que se simplificaba este esquema de libros, eliminando la mención al autor en el encabezamiento de cada artículo, posiblemente serviría de índice de toda esta información. Por ello, los Geopónicas constituyen nuestro único apoyo firme para seguir el rastro de muchos de estos conocimientos.

Buena parte de la historia de la Península Ibérica está protagonizada por los más de 300 años de presencia musulmana. Conocido genéricamente como al-Ándalus, el territorio ocupado bajo poder musulmán durante la Edad Media se convirtió poco a poco en un reino propio (aunque posteriormente en varios), independiente del poder administrativo y la influencia política de Oriente, aunque la misma unidad espiritual y moral, y con una sólida identidad geográfica, religiosa y cultural. Esta realidad histórica ha llegado hasta nuestros días, destacando entre otros aspectos la influencia del idioma árabe, la herencia administrativa, un rico patrimonio artístico, usos de la vida cotidiana y, en el campo que nos interesa, una mejora en las tecnologías, gestión y distribución del agua, sobre todo en términos de regadío<sup>5,6,7</sup>.

Sabemos de la tristeza y añoranza de los hispanomusulmanes valencianos expulsados de Sharq al-Andalus<sup>8,9</sup> la melancolía de sus corazones al recordar la tierra que los vio nacer, murieron manifestando que nunca vieron ni encontraron otras tierras, a sus ojos más ricas y bellas, que las de sus antepasados, cruelmente perdidas en guerras contra los invasores catalano-aragoneses. Ibn al-Abbar es un buen ejemplo de ello. Pero lo más paradójico es que aquellos que se las arrebataron también admiraron su belleza y la exuberancia conseguida con el trabajo y esfuerzo de generaciones y generaciones de sus anteriores pobladores: valencianos musulmanes, judíos y cristianos; Jaime I, en su Crónica, hace una detallada descripción de la tierra recién conquistada, la veían sus ojos en toda su belleza natural y el esplendor que le habían proporcionado sus antiguos pobladores; por ejemplo, cuando en su Crónica nos describe el Pla de Xátiva (Medina Sateba): "*Anc no vim Xátiva, e volem-la veer. E anam lla, a aquell coll agut qui és part del castell,*

---

<sup>3</sup> <https://www.rae.es/?val=geoponica>

<sup>4</sup> <http://historiascienciasquinones.blogspot.com/2016/05/historia-de-la-ciencia-agronomica-o.html>

<sup>5</sup> Abderrahman Jah y Margarita López. Al-Andalus, una cultura de agua

<sup>6</sup> Ahmed Tahiri. Las clases populares en Al-Andalus Editorial Sarriá. Málaga 2003. ISBN 84-95129-81-7

<sup>7</sup> Ahmed Tahiri. Agricultura y doblamiento rural en Sevilla durante la Época 'Abâdî. Ayuntamiento de Sevilla. Sevilla, 2001. ISBN: 84-95020-81-5

<sup>8</sup> Vicente Coscollá Sanz. LA VALENCIA MUSULMANA. Carena Editors. 2003. ISBN: 9788487398759

<sup>9</sup> Sami Zubaida y Richard Tapper. Culinary Cultures of the Middle East. I.B. Tauris, Londres, 1994

*e veem la pus bella horta, moltes e espesses, e veem encara lo Castell, tan noble e tan bell, e tan bella horta, e haguem-ne gran goig e gran alegre en nostre cor"* <sup>10,11,12,13</sup>

Cuando los musulmanes llegaron a la Hispania romanogoda, se encontraron con un panorama alimentario poco reconfortante. La tierra era pobre de recursos, y por tanto la alimentación escasa y poco variada; se basaba casi exclusivamente en el consumo de cereales y en la vid, una agricultura de base romana, conservada, prácticamente sin variación, por los visigodos, cuyos elementos principales eran los cereales. Lo mismo sucedía en el resto de Europa donde el cultivo de frutas y hortalizas era prácticamente inexistente<sup>14</sup>.



**Figura 1.2.- Paisaje en las antiguas minas romanas de Las Médulas (León)**

En base a esta situación, la política de los dirigentes Omeyyas de al-Andalus, fue la de impulsar todo lo relacionado con el desarrollo agrícola. Para ello, en primer lugar se recopilaron y tradujeron gran cantidad de textos antiguos sobre agricultura (la mayoría orientales) y se perfeccionaron y aumentaron los sistemas de regadío de origen romano existentes en el suelo peninsular, tanto en las técnicas de extracción, como de conducción del agua. Se aclimataron e introdujeron nuevas especies vegetales. La agricultura que, a partir de ese momento se iba a desarrollar en al-Andalus se basaría en tres modelos:<sup>15,16,17,18</sup>.

<sup>10</sup> Ahmed Tahiri. Epítome del libro de agricultura. Compuesto por Ibn Luyün. Ahmed Tahiri

<sup>11</sup> Al-Arbülî. Traductor: Amador Díaz García. Un tratado nazarí sobre alimentos. Al-kalâm 'alâ l-agdiya de al-Arbülî. Colección facsímil 4

<sup>12</sup> Anónimo del siglo XIII traducido por Ambrosio Huici Miranda. LA COCINA HISPANO-MAGREBÍ durante la época Almoade. Ediciones Trea, SL. 1966-2005. ISBN: 84-9704-175-5

<sup>13</sup> - Manuel Sanchís Guarnier. HISTÒRIA DEL PAÍS VALENCIÀ. Època Musulmana. Volumem I. Edicions 62 SA. Barcelona, 1988 ISBN: 84-297-2882-1.

<sup>14</sup> Expiración García Sánchez. La herencia árabe en la agricultura y el bienestar de occidente: El sabor de lo dulce en la gastronomía andalusí. Editorial de la UPV. Valencia. ISBN: 84-9705-244-7

<sup>15</sup> Camilo Álvarez de Morales. La herencia árabe en la agricultura y el bienestar de occidente: Agrónomos andalusíes y sus Legados. Editorial de la UPV. Valencia. ISBN: 84-9705-244-7

<sup>16</sup> Carmen Trillo San José. Agua, tierra y hombres en Al-Ándalus. La dimensión agrícola del mundo Nazarí. Ajbär Colección.

<sup>17</sup> César Gómez Campos. La deuda olvidada de occidente. Aportaciones del Islam a la civilización occidental. La ciencia agronómica andalusí. Editorial Centro de Estudios Ramón Areces. Madrid. Depósito legal: M.34.257-2004.

<sup>18</sup> María Magdalena Martínez Almira. La administración de Justicia andalusí en materia de riegos. El Tribunal de las Aguas de Valencia en la edad media. La herencia árabe en la agricultura y el bienestar de occidente. Editorial de la UPV. Valencia. ISBN: 84-9705-244-7

A) El modelo Oriental que tenía cuatro fuentes básicas: 1.- Bolo Demócrito de Mendes agrónomo egipcio. 2.- Enlaza la tradición griega con la siríaca y la persa 3.- Bizantinos (rumíes). 4.- Agricultura Nabatea.

B) El modelo Latino proviene de distintos autores entre los que destacan Columela, Varrón, Plinio, Paladio y Martialis.

C) El modelo Mozárabe se reduce al uso de los textos latinos que los musulmanes hallaron en España guardados en monasterios.

La prosperidad que alcanzó la comunidad musulmana conllevó una elevada densidad de la población y determinadas formas de asentamiento, lo que implica asimismo la necesidad del máximo aprovechamiento de los recursos, naturales o creados. De donde se derivan unas formas de utilización intensiva de la tierra, pero sumamente respetuosa del equilibrio del ecosistema. La agricultura andalusí se orientó hacia cultivos preferentemente alimentarios, aunque existieran otros de uso comercial, como los empleados en los tejidos, en la cría de gusanos de seda, o en la fabricación del papel, por lo que no podemos olvidar las moreras, las plantas textiles y las medicinales. Para los cereales, existían molinos de diversos tipos, incluso móviles y transportables, que daban idea de la gran demanda de este producto y de su valía, algo que, también, se refleja en las ordenanzas de los zocos. Las frutas también originaron una industria, la conservera, con la creación de almíbares, arropes o jarabes, mientras las plantas aromáticas creaban una industria de perfumes. La base de la agricultura la constituían los cereales, las hortalizas y verduras, legumbres, arroz, plantas aromáticas, frutas y árboles frutales<sup>19,20,21</sup>.

Lo que continua es un compendio de los siguientes textos: 1) Inés Eléxpuru Eeckman y Margarita Serrano Hernández. AL-ANDALUS magia y seducción culinarias. Instituto Occidental de Cultura Islámica. AL-FADILA. Madrid, 1991. ISBN: 84-86714-05-2; 2) Jorge Fernández Bustos y José Luis Vázquez González. Herencia de la cocina andalusí. Fundación Al-Ándalus. Imprenta Chana. Granada, 2000. ISBN: 8-4607-3716-0; 3) Josep A. Gisbert Santonja. La herencia árabe en la agricultura y el bienestar de occidente. Azúcar de caña. Su secular viaje hacia occidente. Historia e impronta arqueológica de una técnica medieval. Editorial de la UPV. Valencia. ISBN: 84-9705-244-7; 4) Kiple, Kenneth F.; Ornelas, Kriemhild Coneè (2000). «II.A.10 "Tomato"». The Cambridge World History of Food. Cambridge: Cambridge University Press. ISBN 9780521402149 y 5) L. Benavides Barajas. Al-Ándalus. La Cocina y su Historia. Ediciones Dulcinea. Motril, 1992. ISBN: 84-604-4946-7

---

<sup>19</sup> Francisco Picó Meléndez. La herencia árabe en la agricultura y el bienestar de occidente: La palmera datilera. El árbol de la vida. Editorial de la UPV. Valencia. ISBN: 84-9705-244-7

<sup>20</sup> Habeeb Salloun y James Peters. From the Lands of Figs and Olives. Interlink Books. Nueva York, 1995.

<sup>21</sup> Jeffrey Alford y Naomi Duguid. Flatbreads and Flavors: A Baker's Atlas, William Morrow and Company, Nueva York, 1995.



**Figura 1.3.-** La flora y los paisajes agrícolas y forestales de al-Ándalus<sup>22</sup>.

Las labores del campo se desarrollaban de acuerdo con un calendario popular, en enero se amontonaba las cañas de azúcar, en marzo se plantaba el algodón, en abril aparecían las violetas y las rosas y se plantaban las palmeras y las sandías. Las lluvias de ese mes hacían crecer el trigo, la cebada y los demás cereales, en mayo cuajaban la aceituna y aparecían los albaricoques, las ciruelas y las manzanas tempranas. Se recogían las habas, se segaba la cebada y las abejas producían la miel; junio y julio eran los meses de la siega y de la trilla; a finales de agosto maduraban la uvas y los melocotones, se recogían las nueces, se sembraban los nabos, las habas, y los espárragos; septiembre traía la vendimia y la recolección de granadas y membrillos; en octubre se preparaba la carne de membrillo; en noviembre se cosechaba el azafrán; diciembre era mes de lluvias abundantes y en los huertos se plantaban calabazas y ajos.

Los cambios introducidos en la agricultura hispanogoda, además de repercutir en los sistemas de cultivo y en los productos, provocaron una alteración sustancial en la alimentación. Frente a la clásica trilogía cristiana de trigo, carne y vino, los andaluses crearon nuevos hábitos alimenticios en los que las verduras no fueron solo la base, sino el elemento imprescindible: bien a solas, bien acompañando las carnes, las sopas, el pescado, con una enorme cantidad de variantes en sus recetas. La historia de nuestros tres alimentos emblemáticos: trigo, carne y vino, no es otra que la historia de colonización y mestizaje del Mediterráneo, desde sus orígenes agrícolas en Oriente hasta su constitución como unidad cultural, a lo largo de los milenios que han configurado los rasgos primeros de nuestra identidad: los alimentos que vertebran nuestro sistema alimentario, el

<sup>22</sup> <https://jardinessinfronteras.com/2017/08/24/ibn-luyun-polifacetico-agronomo-y-poeta-andalusi/>

paisaje de trigales, olivos y viñedos que ha llegado a ser nuestra geografía referencial afectiva, y el paisaje simbólico de nuestro imaginario colectivo, ligado a un culto a la fertilidad de la tierra que a veces se presenta sin solución de continuidad desde la prehistoria hasta nuestros días<sup>23</sup>. Los andaluces podían consumir verduras y hortalizas frescas durante todo el año. Precisamente, este elevado consumo de verduras y de frutas, frescas y secas, será tan andalusí que el posterior tribunal del Santo Oficio descubrirá al moro reincidentemente por la afición al consumo de vegetales.

En cuanto a las frutas, desde el siglo XI se daban en al-Ándalus prácticamente las mismas que hoy se encuentran en nuestros campos. La producción agraria llegó a ser tan elevada, que surgieron "Excedentes alimentarios", que al ser vendidos, favorecieron el que otras personas de la comunidad se especializaran en determinados oficios, lo que dio lugar a una economía y a una cultura urbana muy desarrollada. Lo que sucedió fue, en definitiva, lo que los especialistas han dado en llamar una auténtica "revolución verde". Las buenas mañan hortícolas de los andaluces no solo fueron estimadas por los musulmanes norteafricanos que les acogieron tras ser expulsados de España, sino que también eran valoradas por los propios cristianos, como así lo demuestra un refrán popular que todavía se emplea y que dice: *"¡Una huerta es un tesoro, si el que la trabaja es un moro!"*.

En el siglo XI surgió en Sharq al-Ándalus un nuevo género literario que describía con júbilo los jardines y frutos de la época. Conocidas son las narraciones del poeta Ali ben Ahmad sobre lo que presenciaba en los jardines de la almunia de al-Mansu, en Valencia. En el siglo XI-XII se crearon los primeros jardines botánicos, a menudo estos jardines tenían un fin puramente farmacológico y terapéutico, y se creaban junto a los propios hospitales.

El núcleo rural y unidad más abundante era el rahl, una masía de cierta importancia provista de graneros, almacerías, corrales, etc. en la toponimia valenciana tenemos Rafal y Rafol, y los compuestos: Rafelcofer, Rafelguaraf, Rafelbuñol. Debían ser muy modestas las explotaciones agrarias que originaron los actuales pueblos denominados Zucaina ó Bunia, que significa caseta. Xinquere<sup>24</sup>, se encuentra a escasamente a 5 km de Alcudia de Veo y a orillas del río Veo podemos encontrar este despoblado en ruinas, como casi todos los pueblos de la Sierra de Espadán, proviene de un grupo de alquerías musulmanas. Xinquere igual a cabaña y muchos otros topónimos valencianos de etimología árabe denotan que se desarrollaron sobre determinadas construcciones agrícolas como: Algorfa y Alforí (granero), Almássera (molino de aceite), y tantos otros que resultan innumerables.

Establecieron el cultivo intensivo para las tierras de regadío, con numerosas acequias era aprovechada al máximo el agua de los ríos Millares, Túria o Guadalaviar, Júcar, Alcoy y Segura, había también numerosas balsas y pozos. La condición de los labradores iba mejorando

---

<sup>23</sup> <https://www.afuegolento.com/articulo/el-pan-vino-el-aceite-el-mediterraneo-antiguo/2223/>

<sup>24</sup> [https://www.geocaching.com/geocache/GC56P03\\_castell-de-xinquere](https://www.geocaching.com/geocache/GC56P03_castell-de-xinquere)



continuamente, la mayoría de los trabajadores de las tierras pasaron a ser parceleros. Con el tiempo, esta masa de campesinos indígenas de ascendencia ibero-romana se islamizó totalmente, y los moriscos expulsados de la Península en el siglo XVII eran descendientes de ellos. La tierra era estudiada para su mayor aprovechamiento. Ibn Bassal en su libro de Agricultura (siglo X), estudia las diferentes clases de tierra, su naturaleza, sus propiedades y el modo de distinguir la buena tierra de la mala. Registra dieciséis clases de tierra. Analiza su naturaleza o complejión y sus ventajas o desventajas agrícolas. Distingue la viabilidad de la tierra según la estación del año en que se cultive, así como las distintas plantas que prosperan en cada tipo de terreno. Se seleccionaban los tipos de cultivo según las características del terreno, la composición de la tierra y la climatología del lugar. En el secano abundaban los algarrobos y los olivos, siendo muy nombradas las de Morvedre, Xátiva y Crevillente. También eran importantes los cultivos de vid para la obtención de uvas y pasas de gran fama valoradas tanto dentro como fuera de la Península y muy utilizadas en la gastronomía andaluz, abundando en el litoral desde las tierras de Tudmir<sup>25</sup> hasta Burriana, siendo especialmente apreciadas las de Denia<sup>26</sup>.



**Figura 1.4.-** Ibn Bassal en su libro de Agricultura (siglo X): Miniaturas en los tratados de agricultura<sup>27</sup>

<sup>25</sup> [http://enciclopedia.us.es/index.php/Reino\\_de\\_Tudmir](http://enciclopedia.us.es/index.php/Reino_de_Tudmir)

<sup>26</sup> <https://www.denia.net>

<sup>27</sup> <https://jardinessinfronteras.com/2017/08/24/ibn-luyun-polifacetico-agronomo-y-poeta-andalusi/>

Tenía fama el esparto de Alicante y el azafrán de Valencia. Abundaban las moreras para la cría de los gusanos de seda, también introducidos por los árabes. Igualmente abundaban los árboles frutales en tierras levantinas, higueras, perales, palmeras datileras, almendros.

También cabe destacar la introducción de la caña de azúcar en el siglo X, su cultivo fue numeroso en la etapa musulmana de la actual Comunidad Valenciana, siendo uno de los más importantes cuando se produjo la expulsión de los moriscos valencianos; el arroz, que sigue siendo un cultivo primordial en la marcha, base de nuestra alimentación más tradicional, y producto de exportación; la sandía, que provenía de Persia y del Yemen; el melón, del Jorasán; el altramuz, tan ligado a nuestra tradición; el azafrán, indispensable en nuestra cocina actual, fue el cultivo mayoritario en Balansiya; el algodón, para el textil; el albaricoque; el plátano; el jazmín y muchas otras. En general se produjo un sensible aumento de variedades de verduras, hortalizas y árboles frutales, algunas de ellas ya eran conocidas por lo chinos, persas o indios, pero fueron los árabes los que consiguieron su difusión en Occidente.

Otras especies frutales, como el olivo, ya existían en nuestro suelo, pero fueron los hispanomusulmanes quienes fomentaron y organizaron su cultivo a gran escala, así como la introducción del aceite de oliva en la gastronomía, de hecho, el uso del aceite de oliva prácticamente desapareció de la cocina en amplias zonas, después de la expulsión de los moriscos, siendo sustituido por la indigesta manteca de cerdo, hasta hace bien poco.

Continuando con la historia desde otro punto de vista sumamente importante se puede decir que China es el país que da origen a muchas variedades de cítricos. La población china comenzó desde hace mucho tiempo a domesticar y cultivar los cítricos con propósitos comerciales, de acuerdo a los registros en “Yu Gong” de “Xia Shu” (historia de la Dinastía Xia), y en “Huo Zhi Lie Zhuan” de “Shi Ji” (un conocido registro histórico). La dinastía Xia<sup>28</sup> es la legendaria primera dinastía, posiblemente mítica en la historia tradicional china. Se describe en crónicas históricas antiguas, como los Anales de bambú, el clásico de la historia y las Actas de la Gran Historiador. Según la tradición, la dinastía Xia fue establecida por el legendario Yu el Grande después de Shun, el último de los cinco emperadores dio el trono a él. El Xia fue posteriormente sustituido por la dinastía Shang.

De acuerdo con la cronología tradicional basada en cálculos por Liu Xin, la Xia gobernó entre 2205 y 1766 antes de Cristo; según la cronología basada en los Anales de bambú, que gobernó entre 1989 y 1558 antes de Cristo. El Proyecto Cronología Xia-Shang-Zhou encargado por el gobierno chino en 1996, llegó a la conclusión de que existía la Xia entre 2070 y 1600 antes de Cristo. La tradición de trazar la historia política china de heroica primeros emperadores a la Xia, y luego a dinastías sucesivas, proviene de la idea del mandato del cielo, en el que sólo existe un gobernante legítimo en un momento dado. Esta filosofía política fue promovida por la escuela confuciana en

---

<sup>28</sup> [https://es.qwe.wiki/wiki/Xia\\_dynasty](https://es.qwe.wiki/wiki/Xia_dynasty)

el Zhou del Este, convirtiéndose más tarde en la posición oficial de la historiografía imperial y la ideología.

También en “Ju Song” (Oda de los cítricos), en el capítulo “Li Sao” (el sufrimiento del encuentro)—un verso muy conocido compuesto hace más de 2000 años por Qu Yuan, un gran poeta – se hace énfasis en este hecho<sup>29</sup>. Las variedades de los cítricos chinos se han extendido por todo el mundo a través de diferentes canales. Alrededor del primer siglo A.C., se llevó la sidra (fruto del cidro, semejante al limón, pero irregular y de mayor tamaño, de pulpa agria y corteza gruesa y carnosa), que originalmente se cultivaba en China, Irán y luego a otros países mediterráneos. Paulatinamente, otras variedades como la naranja dulce, fueron llevadas a otros países, transportadas por tierra o por mar, con fines comerciales. Relevantes investigaciones demuestran que variedades tales como la naranja de Valencia, la naranja Navel, la satsuma (fruta pequeña parecida a la naranja cuya piel que se puede quitar fácilmente), etc., tienen origen también en China.



**Figura 1.5.-** Dos páginas del poema "Li sao", de una copia ilustrada de 1645 de la Colección Chuci, que muestra el nombre del poema realzado por la adición del carácter 經 (jing), que solo se usa en el caso de referencias a clásicos chinos<sup>30</sup>.

Existe un gran número de variedades y especies de cítricos en China. “Ju Lu” (Registro de los cítricos), escrito por Han Yanzhi durante la Dinastía de Song en 1178, es el primer escritor de los

<sup>29</sup> Pasado, Presente y Futuro de la Industria de Cítricos en China, Liu Xinlu, 2001 China/FAO Simposio Sobre Cítricos

<sup>30</sup> [https://en.wikipedia.org/wiki/Li\\_Sao](https://en.wikipedia.org/wiki/Li_Sao)



cítricos en China y en el mundo, el cual registra 27 especies/variedades de cítricos en total, provenientes principalmente de Wenzhou, al este de la provincia Zhejiang, con una descripción de las técnicas de cultivación. Los cítricos, como el limón (laimún), el toronjo y la naranja amarga (del árabe: naranjá y éste del persa: naranquí) fueron importados de Asia oriental. Eran utilizados para conservar los alimentos, pero también se extraía de ellos para la elaboración de zumos y de sus flores, esencias para la elaboración de perfumes. Igualmente, la ciencia del injerto se desarrolló en al-Ándalus hasta límites insospechados, logrando, por ejemplo, una extraordinaria variedad de pomelos.

El Gobierno de China siempre le ha prestado mucha atención a la recolección, protección y estudio de Daoxian que fue encontrada en el sur de Hunan y en Honhe Padedá en la provincia de Yunan. La naranja trifoliata se origina en China, aunque el rizoma común en muchos países sirve como rizoma madre para una planta híbrida que ahora se emplea como nueva generación para mejorar las existencias a adquirir resistencia múltiple. Una gran cantidad de variedades de alta calidad, como la naranja Nanfeng y Jin, y el pomelo Shatian, la naranja temprana local y la tangerina fueron estudiadas y clasificadas en un extenso estudio y registro de los recursos, durante las décadas de los cincuenta y los sesenta. El vivero nacional para el germoplasma de los cítricos, financiado por el Gobierno chino en los años ochenta, conserva 1.190 variedades y especies principales de China y del mundo. La Universidad Agrónoma de Huazhong ha progresado en estudios sobre la tecnología de la preservación *in vitro*. Además, la selección y obtención de variedades cítricas ha avanzado: el desarrollo de un sistema de propagación del semillero libre de virus ha causado mucho interés y ha recibido apoyo de los gobiernos en varios niveles.

Como la fruta ocupa el segundo lugar de producción en China, los cítricos se encuentran esparcidos a lo largo del valle del río Yangtze (Figura 1.6) y al sur de éste.



**Figura 1.6.- Río Yangtze, China<sup>31</sup>**

En total 19 provincias han visto la producción comercial en áreas localizadas a 20 ó 30 grados latitud norte y en terreno a una altura de 700 a 1000 metros sobre el nivel del mar. Los cítricos

<sup>31</sup> <https://www.geoenciclopedia.com/rio-yangtze/>

representan ahora uno de los principales cultivos comerciales en el sur de China. La producción de cítricos en China<sup>32</sup> tiene las siguientes características:

- Con respecto a la estructura de las variedades, antes de 1990, 2/3 partes del volumen de los cítricos estaban compuestas por la mandarina de cáscara floja, entre ellas, satsuma y tangerina en la mayoría. La naranja dulce sólo tenía una proporción del 20 por ciento del total, el resto estaba compuesto por pomelo y kumquat. En la pasada década, la producción de mandarina de cáscara floja cayó a alrededor del 55 por ciento, mientras que la naranja rosa al 30 por ciento, el pomelo al 10 por ciento, después de la reestructuración de las variedades. A medida que se va promoviendo el desarrollo de la naranja Navel y del pomelo, la variedad local Navel está en capacidad de competir con cualquier producto similar de otros países por su apariencia exterior y sabor. La producción del pomelo sin semilla se está difundiendo rápidamente, en tanto que la satsuma temprana está entrando en una fase de producción en gran escala.
- Por razones climáticas, las frutas cítricas en China maduran primordialmente de octubre al siguiente enero, con la cosecha mayor entre finales de octubre y diciembre. Consecuentemente, la mayor parte de la fruta aparece en el mercado en el corto período de octubre a marzo, y después de éste, sólo se encuentra en el mercado una pequeña cantidad de fruta cítrica no perecedera, como el pomelo Hu. Esto quiere decir que la sub oferta de cítricos en el mercado dura casi seis meses, sugiriendo que se requiere hacer más esfuerzos para extender el período de maduración de la fruta.
- Con respecto al mercadeo, la mayoría de los productores de cítricos venden dentro del país, y un pequeño porcentaje de la producción se destina a la exportación. Los volúmenes de exportación se han estancado en alrededor de 100.000 toneladas de fruta fresca, que constituye sólo un 2% de la producción total. La mandarina de cáscara floja forma una gran parte, con una proporción del 90% del volumen total. Los destinos principales son Canadá y Rusia. A medida que las exportaciones van aumentando, también aumentan las importaciones. La mayor parte de los cítricos importados lo constituyen la naranja dulce y su zumo de Estados Unidos, Brasil, Australia, Sudáfrica, Egipto, etc.
- En cuanto al consumo, la producción de cítricos en China es principalmente para el consumo de fruta fresca. Sólo un 5% de la fruta es procesada, principalmente en segmentos de satsuma (la característica más destacable de la mandarina satsuma iwasaki es que es de las últimas variedades en florecer, pero de las primeras que se recogen con recolección en verde para mantener intacta y óptima la relación de azúcares y acidez que dota a esta mandarina de su gran sabor, Figura 1.7), enlatados que se exportan al Japón y a Norte América. A pesar de que en los ochenta se introdujeron más de 20 líneas para el procesamiento, se le da un mínimo de utilización a la capacidad, por una serie de razones como los tamaños de las variedades, las materias primas

---

<sup>32</sup>David Hanlon, Los Cítricos en China y Su Comercio: Problemas y Comentarios, 2001 China/FAO Simposio Sobre Cítricos

y los costos, etc. El zumo de naranja dulce en el mercado está preparado por los fabricantes chinos mediante la reconstitución o el empaque del zumo concentrado y directo (NFC) importado de Brasil y los Estados Unidos. En general, en décadas pasadas, China ha estado fortaleciendo la producción total de los cítricos mediante la expansión de la superficie en acres. No obstante, la industria de los cítricos en general está subdesarrollada y le falta competitividad. En comparación con los Estados Unidos y Brasil, la industria de los cítricos en China está atrasada en términos de calidad y productividad y en particular en cuanto al procesamiento.



**Figura 1.7.-** *Mandarina satsuma iwasaki*

De acuerdo con la actual política agrícola, el ambiente y la capacidad de producción de cítricos, la industria de los cítricos en China se está desarrollando de manera estable. A pesar de una superficie cultivada que se extiende a casi 1,3 millón de hectáreas, sólo un 70 por ciento está produciendo. Además, algunos árboles recientes no han alcanzado todavía la etapa de máxima producción. Por lo tanto, el rendimiento promedio de cítricos llega a 7,8 t/ha, sólo la mitad del promedio mundial. La calidad y la actual estructura de variedades no logran satisfacer la demanda del mercado nacional e internacional, que representan un gran potencial para el desarrollo de la citricultura en China. En el futuro, el Gobierno de China realizará mayores esfuerzos dirigidos al ajuste de la estructura de las variedades y la calidad, y a la motivación de los productores para que adquieran más conocimientos y mejoren la productividad y la calidad, tomando la mayor ventaja de la tecnología moderna. En los próximos años, se prevé que la extensión de la superficie de cultivo se mantendrá en el presente nivel, y, siempre y cuando no haya heladas, se calcula que

el rendimiento total excederá 12 millones de toneladas en 5 años. Con respecto a la estructura de las variedades, la satsuma continuará reduciendo su proporción, en tanto que la Navel de alta calidad, la naranja Ponkan y las otras variedades con un sabor local, incrementarán su participación y el pomelo la mantendrá. La estructura del consumo, dominada por la fruta fresca, no cambiará mucho en cinco años, la oferta de la naranja dulce continuará sirviéndose de las importaciones. Sin embargo, China iniciará prontamente el desarrollo del almacenamiento y procesamiento de los cítricos, a fin de prolongar la oferta de fruta fresca y mejorar los productos procesados. En años venideros, se realizarán esfuerzos para elevar el estándar general del rendimiento económico de la industria china de los cítricos, basado en el principio de “mejorar la variedad y la calidad, estableciendo un buen nombre en del comercio y de la marca y reduciendo los costos”. Se anticipa que la industria de los cítricos en China adoptará una nueva imagen de calidad, selección, empaque y procesamiento. Como China va a abrirse al mundo exterior en el siglo 21, estamos sinceramente preparados para trabajar en estrecha cooperación con otros países y organizaciones internacionales sobre la base de beneficios mutuos, con el afán de lograr un desarrollo sano para la industria mundial de los cítricos.

## 1.2 Residuos agroindustriales

La fibra más usada para hacer ropa en el mundo tiene poliéster, por lo que cada año se usan 70 millones de barriles de petróleo en ella, tardará más de 200 años en descomponerse, según los expertos. Mucha gente que no está familiarizada con los diferentes tipos de tela presume que hay dos categorías principales de fibras: fibras naturales como la lana, el cáñamo, el algodón, el ramio y la seda; y fibras artificiales sintetizadas a partir de petroquímicos como el poliéster y el nylon. El Lyocell cae en algún punto intermedio. La materia prima principal para el Lyocell es la celulosa de la pulpa de madera (obtenida de árboles como el eucalipto, el roble y el abedul), que se descompone químicamente en un lodo caldoso que luego es bombeado a través de una hilera de cabezal de ducha y reformado en fibras más fáciles de tejer. Por lo tanto, Lyocell<sup>33</sup> puede ser referido con precisión como una fibra recuperada o regenerada. La cifra es nuevamente 70 millones pero esta vez de árboles que se usan para producirlas cada año, los cuales tienen que ser talados. Pero si sólo se usan telas de fibras naturales como el algodón, resulta que este es el cultivo que más consume plaguicidas: 24% de todos los insecticidas y 11% de todos los pesticidas del mundo, que afectan la tierra y el agua. La situación no es para nada sencilla de resolver.

La agroindustria tiene la capacidad de fomentar el desarrollo económico, social y ambiental global, siempre y cuando mantenga el equilibrio entre la actividad desarrollada y la protección del ambiente en cada uno de sus procesos, desde la manipulación de la materia prima hasta la distribución y disposición final de los subproductos o residuos generados. Existen diferentes

---

<sup>33</sup> <https://lyocell.info/es/>

definiciones de agroindustria. Sin embargo, una de las más acertadas es la expuesta por Saval (2012), quien la define como una actividad económica que combina el proceso productivo agrícola con el industrial para obtener alimentos o materias primas semielaboradas destinadas al mercado. De igual forma, algunos autores proponen una clasificación para esta actividad.

Según la FAO (1997) la agroindustria puede clasificarse en dos clases, la primera está conformada por las industrias alimentarias y las no alimentarias, mientras que la segunda está compuesta por las industrias proveedoras de materia prima (como la molienda de trigo y arroz) y consumidoras de materia prima (como la fabricación de pan). No obstante, actualmente es muy difícil demarcar de manera precisa la actividad agroindustrial. En Colombia el sector agroindustrial genera el 6,2 % del PIB y se divide en subsectores como el acuícola, el de biocombustibles, el cárnico, el forestal, el hortofrutícola, el lácteo, el cacaoero y el de chocolatería y confitería (Procolombia, 2012)<sup>34</sup>. Sin embargo, este sector también lo conforma la producción de caña de azúcar y alimentos, por mencionar algunos otros.

Como resultado adicional a las actividades principales de las empresas que conforman el sector agroindustrial, se generan subproductos o residuos agroindustriales que representan cantidades significativas y son considerados un problema ambiental<sup>35</sup>. En Colombia<sup>36</sup> estos residuos aún no han sido aprovechados eficientemente por la falta de conocimiento sobre los métodos apropiados para la preparación y caracterización de sustancias de mayor valor agregado con la suficiente calidad e inocuidad. La disposición inadecuada de los residuos de producción agroindustrial es una constante en este sector, y ocasiona alteraciones en los diferentes medios abióticos, bióticos y socioeconómicos, e incluso puede llegar a generar pérdidas económicas para las empresas. De esta manera, se identifica que la eliminación de tales residuos supone un problema de gestión para los diferentes establecimientos productores. El aprovechamiento de los residuos agroindustriales permite dar solución a diferentes problemáticas ambientales originadas tanto por la generación y disposición de estos residuos como por otros factores producto del desarrollo de otros sectores productivos. De igual manera, ayuda a disminuir el uso de recursos naturales renovables y no renovables como materia prima de ciertos productos, y genera empleo y recursos económicos.

Ramírez, S<sup>37</sup> resalta que el aprovechamiento de residuos es una alternativa que impulsa el desarrollo de tecnologías orientadas hacia una transformación sustentable de los recursos naturales. Por consiguiente, el aprovechamiento de residuos agroindustriales se plantea como una

<sup>34</sup> <https://procolombia.co/nosotros/que-es-procolombia>

<sup>35</sup> JL Restrepo, LJM Londoño, Colombia: hacia la adopción y aplicación de las NIIF y su importancia, Adversia, 2011 - iatreia.udea.edu.co

<sup>36</sup> C. DONOSO, A Lara, B. ESCOBAR, A PRÉMOLI, C. SOUTO, C DONOSO ZEGERS, C Donoso, P Donoso, C Navarro, B. Escobar, M Peñalba, M. Cortes, F. Izquierdo, LA Gallo, C. Echeverría, S Bekkesy, P Montaldo, ME González-Trujano, L Gallo Llorente, S Bekessy, J Martin, R Santelices, R. Henriquez, P. Marchelli, L. Steinke, A. Premoli, O. A. Cabello, ML Gonzalez-Garay, D Alarcon, PJ Donoso, L. A. Zuniga, F Utreras, M Azpiculeta, C Zegers, M. Pastorino, A. Aguayo, P Ovalle, G Martínez-Pastur, M Azpiculeta, A Baldini, J Roman, Las especies arbóreas de los bosques templados de Chile y Argentina: Autoecología, Publication date: 2013

<sup>37</sup> Y García, W Ramírez, S Sánchez, Indicadores de la calidad de los suelos: una nueva manera de evaluar este recursos, Pastos y Forrajes, 2012 - scielo.sld.cu

estrategia base para su manejo, con diversidad de alternativas gracias a la composición tan variada que presentan esos residuos o subproductos.

Existen básicamente tres grupos de tecnologías para la recuperación de residuos agroindustriales<sup>38</sup>: 1) la valorización biológica y química, 2) la obtención de combustibles (derivados de desechos) y 3) la valorización térmica. El primer grupo permite obtener gases, líquidos o sólidos comercializables, como pectinas, enzimas, aceites esenciales, fibra dietaria (alimento para animales y humanos), hongos comestibles, flavonoides y carotenoides, a partir de residuos orgánicos. Tales productos se pueden obtener mediante procesos biológicos como el compostaje o la lombricultura, entre otros. El segundo grupo permite obtener combustibles como el biogás (utilizado para diversos fines) y el tercero busca la reducción del volumen de los residuos y la recuperación de energía a partir de los gases, líquidos y sólidos generados, utilizando procesos como la incineración y la pirolisis.

El desarrollo de la industrialización trae consigo ventajas indiscutibles como el aumento en la calidad de vida de las poblaciones, pero a la vez la convierte en una sociedad de consumo para la cual la industria debe ofrecer nuevos productos haciendo más complejos sus procesos, generando cada vez mayores cantidades de residuos, que la llevan a ser el blanco de muchas críticas y a adquirir una imagen de vecindades no muy positivas aunque estos residuos no representen el valor principal de la transformación pueden ser la materia prima para otro producto. Para lo cual, el diseño de las plantas de transformación debe incorporar tecnologías que permitan su utilización para darle valor agregado.

La producción en toneladas de materia orgánica derivadas de procesos fotosintéticos en la tierra oscila alrededor de 155 billones/año, sin embargo, solo una mínima fracción puede ser consumida de manera directa por el hombre y/o animales, en su mayoría esta materia orgánica se transforma en residuos no comestibles que se constituyen en una fuente de contaminación ambiental. Las pocas alternativas, desde el punto de vista económico, social y nutricional, que en la actualidad se presentan para el aprovechamiento de los residuos agroindustriales, aunado a la falta de conciencia en la protección del medio ambiente provocan que estos sean mal manejados y se conviertan en fuentes de contaminación de los recursos naturales: suelo, agua y aire.

En la actualidad las agroindustrias no solo son valoradas por su desempeño productivo y económico, sino también por su relación con el medio ambiente, de manera que la protección de este ya no solo es una exigencia sujeta a multas o sanciones sino que representa amenazas, oportunidades y hasta condiciona su permanencia o salida del mercado, de manera que la utilización eficaz, de bajo costo y ecológicamente racional de estos materiales es cada vez más importante, sobre todo por las restricciones legales que ya empiezan a surtir efecto en muchos países. Debido a la preocupación ambiental de la sociedad, la agroindustria debe ser sensible a

---

<sup>38</sup> Yury Alexandra Vargas Corredor, Lilibeth Pérez Pérez, Facultad de Ciencias Naturales e Ingeniería, Fundación Universitaria de San Gil–Unisangil, Yopal, Casanare.

los temas ambientales, procurando el desarrollo creciente de una conciencia social que obliga a no producir a costa del planeta, sino de una manera sostenible; considerando que los subproductos agroindustriales generados desde el lugar de siembra y los que se derivan de su manejo y comercialización constituyen un serio problema de residuos en gran parte del mundo debido principalmente a que se han experimentado aumentos en la producción. Por ello, surge la necesidad de conversión de los mismos en un producto útil y de mayor valor agregado, que además de solucionar un problema, genere ingresos económicos adicionales; de ahí la importancia del estudio de alternativas tecnológicas tendientes al aprovechamiento de los residuos agroindustriales.

Entre los distintos enfoques para definir agroindustria, se dice que es una "actividad que integra la producción primaria agrícola, pecuaria o forestal, el proceso de beneficio o transformación, así como la comercialización del producto, sin dejar de lado los aspectos de administración, mercadotecnia y financiamiento". Dicho en otra forma, es una actividad económica que combina el proceso productivo agrícola con el industrial para generar alimentos o materias primas semielaboradas destinadas al mercado. Las agroindustrias más representativas de América Latina son: la molinería de arroz, las fábricas de alimentos balanceados para animales, las fábricas de chocolates y sus derivados, la industria de carne de bovinos y porcinos, la industria del azúcar, la fabricación de procesados a partir de papa, plátano y yuca, al igual que los procesados a partir de frutas y hortalizas, la industria tabacalera, textiles y confecciones, las fábricas de aceites y grasas, jabones y detergentes, los derivados del caucho y los productos lácteos. De igual modo, se observa un incipiente desarrollo en la producción de alcohol para licores y fines médicos, la producción de cerveza y la transformación y conservación de frutas; jugos, mermeladas, pastas, concentrados. Estas Industrias tienen en común el utilizar un bien de origen agropecuario como insumo importante de sus procesos de producción. Un análisis del empleo dado a los residuos obtenidos de distintos sectores agroindustriales demuestran que la industria del filamento aprovecha el 2% de la biomasa producida, la industria cervecera emplea el 8% de los nutrientes del grano, mientras que en la industria de aceite de palma y de celulosa menos del 9% y 30% de la biomasa producida, es empleada respectivamente; en la industria del café solo el 9.5% del peso del fruto fresco es aprovechado para la preparación de la bebida, quedando un 90.5% como residuo, otro ejemplo de agroindustria de gran impacto en cuanto a la producción de residuos lo constituye la producción de papel, donde solo el 30% de la materia prima es aprovechada.

En Argentina, en 2018<sup>39</sup>, se realizó la primera reunión de la Comisión Nacional Asesora de Biomateriales (COBIOMAT) donde se presentó el sello "Bioproducto Argentino". La COBIOMAT, que funcionará en la órbita de la Secretaría de Alimentos y Bioeconomía, busca implementar un programa de políticas públicas que permitan incrementar la producción y consumo de biomateriales y productos bio-basados en la Argentina. Cabe destacar que el desarrollo de la bioeconomía permite mejorar la competitividad y la sustentabilidad ambiental de las actividades

---

<sup>39</sup>[https://www.agroindustria.gob.ar/sitio/areas/prensa/index.php?accion=noticia&id\\_info=180911200353](https://www.agroindustria.gob.ar/sitio/areas/prensa/index.php?accion=noticia&id_info=180911200353)

productivas del país, a través de un mayor y más eficiente aprovechamiento de la base de recursos biológicos.

De acuerdo a los conceptos de Ariane Gudewort<sup>40</sup> los residuos, no sólo son un desperdicio en tanto “materia prima desechada”, sino que muchas veces implican un costo asociado a su posterior gestión. Estos costos no sólo se podrían reducir, sino que en algunos casos podrían devenir en ganancias, de encontrar las formas de reducción, reuso, reciclado y/o revalorización de determinados subproductos. La simple acumulación de desechos afecta al ambiente, pero además existen algunos residuos que, por su composición, son altamente contaminantes como la vinaza de la caña de azúcar y el suero de quesería, los desechos de la industria cárnica, el aceite de fritura y las pilas, entre otros. Pero no todo es negativo. Si se los trata de la manera adecuada, algunos subproductos no sólo dejarían de contaminar el ambiente, sino que lo favorecerían cuidando los recursos naturales, colaborando en ahorrar energías no renovables, y aportando combustibles alternativos. Es el caso de, por ejemplo, el aceite vegetal usado que se puede reutilizar para la producción de biodiesel y de otros productos químicos.

También se puede generar energía térmica y eléctrica a partir de los más diversos desechos, como por ejemplo con el remanente de los aserraderos, y con la biomasa generada por las proteínas, grasas, fibras y carbohidratos que contienen los desechos de la industria cárnica. Y el lactosuero, el estiércol y los residuos orgánicos en general –incluidos los domiciliarios– tienen la capacidad de generar biogás a partir de sistemas de biodigestión.

En Entre Ríos, un equipo de investigadores del INTA<sup>41</sup> junto con profesionales de la Escuela Agrotécnica “Las Delicias” de Paraná, determinaron que el bagazo, por su alto valor energético, puede incorporarse a las dietas de los rodeos destinados a la producción de carne y de leche. Formado por cáscara, membranas, pulpa y cantidades variables de semillas y jugos, el bagazo es el residuo que se genera luego de procesar naranjas, mandarinas, pomelos y limones para la elaboración de jugos y concentrados.

Respeto de los residuos de cítricos, concretamente las cortezas de los mismos, muestran constituyentes activos muy importantes para la industria alimentaria como son los flavonoides, carotenoides y pectinas. Se desarrolló un producto con valor agregado a partir de residuos agroindustriales, cortezas de naranja, por incorporación de vitamina D y E utilizando la ingeniería de matrices a través de la técnica de impregnación a vacío utilizada con éxito en para el desarrollo de uchuvas con características probióticas. Por otro lado, se encontró que las cortezas de naranja permiten la fabricación de productos alimentarios ya que por sus características permitió la mezcla de diferentes componentes para las formulaciones y se logró disminuir el sabor amargo con la incorporación de soluciones de sacarosa.

---

<sup>40</sup> Ariane Gudewort, El gasto de tirar, El Valor de los Residuos | Distintos Modos de Reducir, Reutilizar, Reciclar y Revalorizar Residuos Industriales, INTA

<sup>41</sup> <https://www.infocampo.com.ar/utilizan-residuos-citricos-para-alimentar-al-ganado/>



### 1.3 Agricultura ecológica y citricultura

Para cuantificar los valores de la producción de cítricos se ha realizado una serie de experimentos, relacionados con la calidad, que evalúan los distintos parámetros intrínsecos y extrínsecos en diferentes tipos de agricultura<sup>42</sup>. El mercado cítrico está saturado con una oferta que supera a la demanda, aunque actualmente la fruta más consumida en los distintos continentes son los cítricos, pero su consumo en fresco se ha estancado, por ello la búsqueda de factores que diferencien a los frutos con mejores condiciones respecto de la sanidad alimentaria, son objetivos prioritarios dentro del sector cítrico, para cada mercado.



*Figura 1.8.- Diferentes tipos de frutas<sup>43</sup>*

La calidad de un producto depende de una serie de factores que están tipificados y cuantificados de una forma objetiva. Para los productos cítricos, la calidad viene definida por los factores intrínsecos, o internos al propio fruto, y factores extrínsecos, tal como podremos ver en los siguientes párrafos y cuadros. Algunos factores intrínsecos positivos de gran importancia orgánica y nutricional son el contenido en oligoelementos, minerales, ácido ascórbico, pulpa o aceites esenciales. Como parámetros negativos estarían el contenido en tóxicos provenientes de las técnicas agroquímicas. Según algunos estudios, el contenido en minerales y oligoelementos presentes en los productos ecológicos es mayor que en los convencionales; esto se debe a que estos últimos sufren deficiencia por culpa de un abonado centrado únicamente en el aporte de nitrógeno, fósforo y potasio; además, se producen efectos antagónicos como consecuencia de la utilización de estos fertilizantes inorgánicos, causando desequilibrios en los productos. El uso abusivo de fertilizantes nitrogenados provoca la disminución de ácidos esenciales en las proteínas, así como la disminución del contenido en ácido ascórbico y carotenos. Las prácticas de agricultura ecológica producen alimentos con valores de estos parámetros, significativamente superiores. El término agricultura ecológica define «un sistema agrario cuyo objetivo fundamental es la obtención de alimentos de máxima calidad respetando el ambiente y conservando la fertilidad de la tierra,

<sup>42</sup> [https://www.infoagro.com/documentos/hacia\\_citricultura\\_calidad\\_produccion\\_ecologica.asp](https://www.infoagro.com/documentos/hacia_citricultura_calidad_produccion_ecologica.asp)

<sup>43</sup> <https://www.liputan6.com/health/read/3871602/macam-macam-buah-dan-manfaatnya-bagi-tubuh-salah-satunya-anti-kanker>

mediante la utilización óptima de los recursos y sin el empleo de productos químicos de síntesis<sup>44</sup>. Las mayores aportaciones al conocimiento del tema han sido realizadas por agrónomos, tanto para la comunidad científica como para la práctica agrícola (investigaciones sobre control de plagas, cultivos de especies vegetales), si bien es cierto que estos trabajos, dada su especificidad técnica, quedan fuera del alcance de las Ciencias Sociales. Hace más de cincuenta años que surgieron los movimientos de agricultura ecológica en el mundo, aunque éstos han tenido un lento crecimiento, al que ha ido aparejado una lenta acumulación de información científica sobre el tema. Sin embargo, pasados los diez-quince primeros años, se ha ido asistiendo a un incremento del interés por el desarrollo orgánico, al que ha ido acompañado un creciente número de publicaciones. A pesar de ello, ha sido en fechas recientes cuando se ha publicado una obra de carácter global y gran profundidad. Nicolas Lampkin, profesor de economía agraria en la Universidad de Gales, Aberystwyth y coordinador del Centro de Agricultura Ecológica y Agroecología, aporta en su libro<sup>45</sup> varios años de experiencia en investigación sobre los métodos y la economía de la agricultura ecológica. Su obra nos aporta un panorama general sobre este tipo de agricultura, si bien ésta se centra sobre todo en la experiencia británica. El libro se divide en dos partes fundamentales: la primera de ellas referida a los principios y bases teóricas de la agricultura biológica y la segunda a la práctica de esta agricultura alternativa. En esta segunda parte trata un amplio abanico de temas que van desde la conversión de tierras hasta los mercados de alimentos ecológicos.

Las Ciencias Sociales, desde principios de los años 90 han traspasado las fronteras del tratamiento del tema de la agricultura ecológica desde un punto de vista exclusivamente agronómico. Las Ciencias Sociales han intentado superar el enfoque sectorial de la agricultura y la concepción tradicional de esta actividad como una parcela económica aislada y casi autónoma. Las transformaciones experimentadas por el mundo rural, en general, y por la agricultura, en particular, de la mayor parte de los países han determinado modificaciones desde el punto de vista metodológico y temático, siendo necesario, para la comprensión de muchos de los problemas de la actualidad agraria, enmarcar los estudios en una unidad de análisis más amplia: proliferación de empresas multinacionales, internacionalización del consumo, políticas agrarias, preocupación ambiental, etc.<sup>46</sup> En este sentido, las principales líneas de investigación centradas en la agricultura ecológica dentro de las Ciencias Sociales apuntan hacia tres temáticas fundamentales: las medidas ambientales en las políticas agrarias, el consumo ecológico y los análisis sectoriales localizados espacialmente. En geografía se asiste a una prácticamente inexistente presencia de estudios sobre agricultura ecológica, pero debe considerarse el creciente interés, por parte de la comunidad de geógrafos por los temas ambientales y las prácticas agrícolas compatibles con el ambiente. Este interés se pone de manifiesto en publicaciones, congresos que como señalan López Ontiveros y Ruiz, «el interés y la oportunidad de estudios geográficos que se ocupen de la agricultura ecológica, parecen quedar fuera de duda ante la consolidación de este tipo de

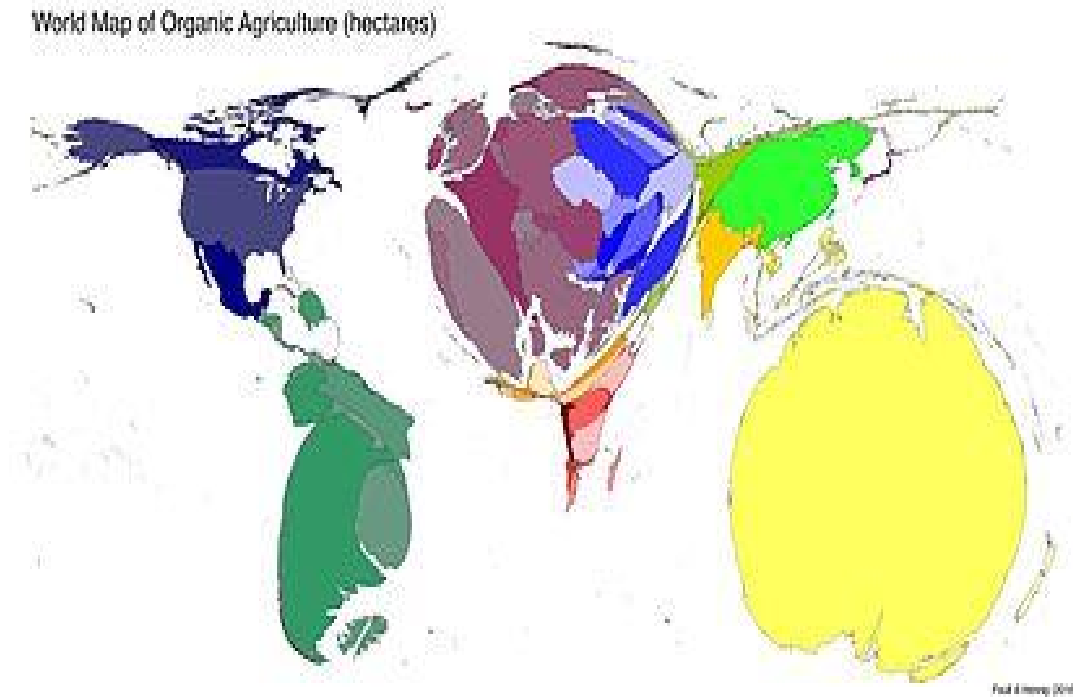
<sup>44</sup> CRAE. 990, Normas técnicas, Cap. 1 y 2

<sup>45</sup> Lampkin, N. (1990): (*Organic Farming*. Fanning Press, Ipswich. xii-i-701pp. (Traducción castellana en Lampkin, N. (1998): *Agricultura Ecológica*. Ed. Mundi-Prensa

<sup>46</sup> Powell, L. (1995): «Direct distribution of organic produce: sustainable food production in industrialized countries». *Outlook on Agriculture*. 24(2), PP. 12 1-125

agricultura, a la que le acompaña una impronta territorial, un impacto ambiental y paisajístico, geográfico, en suma»<sup>47</sup>.

La agricultura ecológica, luego denominada orgánica, se practica en todo el mundo, pero los mercados en venta son más fuertes en América del Norte y Europa, mientras que Australia cuenta con la mayor área dedicada, el mayor número de productores se encuentra en India registrando la mayor proporción de tierras agrícolas dedicadas a la producción orgánica (Figura 1.9).



**Figura 1.9.- Mapa mundial de agricultura orgánica<sup>48</sup>**

En América Latina, en 2007, 220.000 productores administraban 6,4 millones de hectáreas de tierras agrícolas en forma orgánica. Esto constituye el 20% de la tierra orgánica del mundo. Los principales países son Argentina (2.777.959 hectáreas), Brasil (1.765.793 hectáreas) y Uruguay (930.965 hectáreas). Las mayores proporciones de tierras agrícolas orgánicas se encuentran en la República Dominicana y Uruguay con más del 6% y en México y Argentina con más del 2%. La mayor parte de la producción orgánica en América Latina es para exportación. Los cultivos importantes son frutas tropicales, granos y cereales, café y cacao, azúcar y carnes. La mayoría de las ventas de alimentos orgánicos en los mercados nacionales de los países ocurren en ciudades importantes como Buenos Aires, Ciudad de México y São Paulo. Quince países tienen legislación sobre agricultura orgánica y cuatro países adicionales están desarrollando regulaciones orgánicas. Costa Rica y Argentina han alcanzado el estatus de tercer país de acuerdo con la regulación de la

<sup>47</sup> Rosa María López García, La agricultura ecológica en el quehacer científico. Tema incipiente en la geografía, Anales de Geografía, ISSN: 021-9803, 1999

<sup>48</sup> Paull, John & Hennig, Benjamin (2016) Atlas of Organics: Four Maps of the World of Organic Agriculture, Journal of Organics. 3(1): 25-32.

UE sobre agricultura orgánica. En reconocimiento de la creciente importancia del sector orgánico para la economía agrícola de América Latina, las instituciones gubernamentales han comenzado a tomar medidas para aumentar su participación; Los gobiernos están comenzando a desempeñar un papel central en la promoción de la agricultura orgánica. Los tipos de apoyo en los países latinoamericanos van desde programas de promoción de agricultura orgánica hasta apoyo de acceso al mercado por parte de agencias de exportación. En algunos países, se brinda un apoyo financiero limitado para pagar el costo de certificación durante el período de conversión. Un proceso importante en curso en muchos países de América Latina es el establecimiento de regulaciones y estándares para el sector orgánico (FiBL, IFOAM, ITC 2009).

Por otra parte, al mismo tiempo, cada vez es más común la demanda por parte de consumidores concientizados y de cadenas importantes del sector de la alimentación, de la introducción de distintos parámetros extrínsecos al propio alimento, pero que tienen que ver con su producción y/o elaboración, y que definen así un concepto más innovador de la calidad agroalimentaria. Estos valores externos repercutirán, al igual que los internos, en un mayor bienestar del consumidor, tanto en lo relacionado con su salud como con el medio donde se desenvuelve (ambiental y social). Entre otros resultados, son numerosos los estudios que demuestran la relación entre el uso de fertilizantes nitrogenados de síntesis y la contaminación de acuíferos por nitratos, o la repercusión negativa de los plaguicidas en la salud y en los ecosistemas, el alto grado de erosión y degradación del suelo agrícola a escala mundial o la disminución de la biodiversidad causada por la agricultura intensiva. El principal objetivo de este estudio es determinar el contenido de tres parámetros relacionados con la calidad intrínseca, además de una serie de atributos ambientales cualitativos, de los frutos cítricos ecológicos de cuatro variedades cítricas de elevada repercusión comercial. Los parámetros internos seleccionados han sido el contenido en pulpa, ácido ascórbico del zumo, así como el aceite esencial de la corteza. Los valores se comparan con los respectivos obtenidos por métodos de producción convencional. Las muestras de frutos cítricos se recolectaron in situ teniendo en cuenta que las parcelas ecológicas y convencionales de una misma variedad estuvieran ubicadas lo más próximas posible, así como que presentaran sistema de riego (inundación en Okitsu y Newhall, goteo en Clemenules y Navelinas), condiciones micro climáticas y características edáficas similares, sobre todo en lo referente a la clase de textura. También en la medida de lo posible se ha intentado mantener similitud entre el patrón y la edad del árbol. Los frutos se recogieron aleatoriamente de los distintos árboles de la parcela.

Respecto al goteo Clemenules<sup>49</sup>, es ahora más que nunca un ejemplo de prácticas agrícolas respetuosas con el ambiente: reducir el consumo de agua para el riego y el uso de fertilizantes. Una fertilización eficiente permite ahorrar un 23% de emisiones de CO<sub>2</sub>, mientras que disminuir el consumo de agua baja 8,8 euros los costes de producción por tonelada de cítricos. Los goteros antidrenantes permiten ajustar la presión y obtener un riego eficiente y uniforme, lo que no ocurre con los goteros envejecidos obturados, que limitan el desarrollo de unos árboles mientras riegan

---

<sup>49</sup> <https://www.cocacolaespana.es/historias/citricos-sostenibles-proyecto-coca-cola-ahorrar-agua#>

en exceso otros, con el derroche consiguiente. Además, al cerrarse el grifo, permiten que la manguera no se vacíe, quedando el agua retenida hasta el próximo riego, lo que se traduce en un importante ahorro de agua (Figura 1.10).



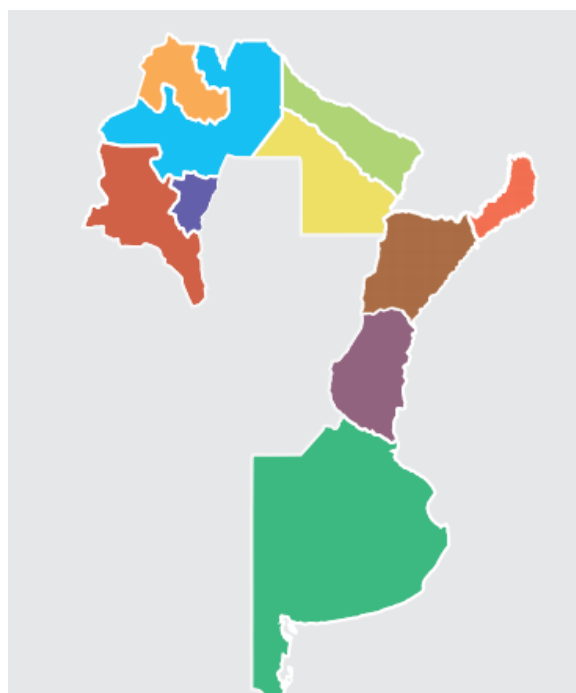
**Figura 1.10.- Goteros antidrenantes**

Aunque el ahorro de agua es el vector principal del proyecto, la reducción del uso de fertilizantes es el otro punto clave. Si bien la fertilización se suele hacer bastante bien, quienes la hacen mal, suelen fertilizar mucho y a destiempo, algo que se ve al analizar los nutrientes que llegan a la planta. En estos casos, nos encontramos con suelos con un alto contenido en potasio y fósforo, mientras hay carencias de nutrientes en las hojas de la planta, donde deberían estar. Ante esta situación, lo que hacemos es recalcular las dosis de fertilizantes tras la analítica del suelo e instruir al agricultor para que las aplique en función de la etapa de desarrollo vegetal. El objetivo final es crear una cultura de la sostenibilidad que vaya descubriendo poco a poco y acabe estableciendo una agricultura con mejor competencia ambiental que contribuya a reducir la huella hídrica y de carbono.

En Argentina<sup>50</sup>, el complejo citrícola tiene un fuerte impacto en las economías regionales. Desde que a mediados de los '80 comenzó su expansión, la actividad se posicionó como una fuente dinamizadora de la producción y el empleo en muchas provincias del interior del país, especialmente en el norte argentino. Es que el crecimiento de ese sector fue acompañado por la modernización en toda la cadena de valor, permitiéndole alcanzar altos niveles de eficiencia y productividad. De la mano de ese desarrollo, el país se fue consolidando como uno de los principales productores de frutas cítricas del mundo. Hoy, la citricultura argentina no solo es relevante para un grupo de provincias. Alrededor de esa actividad se conforma un polo agroindustrial moderno, con perfil exportador, que a partir de inversiones y de la introducción de mejoras en los procesos de producción, ha logrado obtener una buena combinación de calidad y

<sup>50</sup> <https://www.fecier.org.ar/descargas/LaCitriculturaEstudiodelaCadenadeValor.pdf>

precio que permiten colocar los productos que se producen y procesan en los mercados más exigentes del mundo. Con una producción anual que promedió las 2.897.271 toneladas en los últimos 5 años (2010-2014), la citricultura es una de las principales actividades agropecuarias de la región noreste y noroeste del país. En épocas de buena cosecha absorbe más de 110.000 empleos directos y 165.000 empleos indirectos. Considerando su performance entre 2010 y 2014, el complejo citrícola aporta más de 660 millones de dólares anuales por exportaciones, y genera un valor bruto de producción anual de US\$ 1.160 millones. Eso ha permitido que Argentina se destaque entre los diez principales productores de cítricos del mundo y el principal exportador de limón.



**Figura 1.11.- Mapa de cadena citrícola**<sup>51</sup>

La citricultura es una de las principales actividades productivas en el noroeste y noreste del país<sup>52</sup>. Por la cantidad de productores que involucra y la superficie implantada, tiene una incidencia muy alta en las economías de provincias como Tucumán, Entre Ríos y Corrientes, donde se comercializan diferentes variedades de cítricos, y se produce la mayor parte de la producción nacional. En épocas de buena cosecha, alrededor de todo el entramado productivo citrícola se llegan a movilizar 265 mil empleos directos e indirectos por año, convirtiéndola en una de las cadenas de valor más relevantes de las zonas NOA y NEA para la generación y distribución del ingreso. El sector citrícola demanda mano de obra directa y especializada en todas las etapas de

<sup>51</sup> Citricultura: Estudio de la cadena de valor; dirigido por Victoria Giarrizzo; prólogo de Osvaldo Cornide. - 1a ed. - Ciudad Autónoma de Buenos Aires: Libro digital, PDF Archivo Digital: descarga y online ISBN 978-987-45944-1-9

<sup>52</sup> Citricultura: Estudio de la cadena de valor; dirigido por Victoria Giarrizzo; prólogo de Osvaldo Cornide. - 1a ed. - Ciudad Autónoma de Buenos Aires: Libro digital, PDF Archivo Digital: descarga y online ISBN 978-987-45944-1-9

su proceso productivo y requiere de servicios tecnológicos sofisticados, transporte, energía y bienes de capital e insumos de origen industrial, que le dan dinamismo y un alto impacto económico y social a la actividad.

Los complejos productivos cítricos con el nivel de desarrollo que adquirieron en la actualidad, no surgieron espontáneamente, sino que han sido resultado de fuertes reconversiones estructurales que llevaron a grandes cambios en la organización y los modelos de producción sectorial. Durante muchos años, especialmente en la década del '90, el sector se concentró en adquirir fuertes ventajas competitivas que dieron origen a características diferenciales y atributos superiores respecto de otros países productores de cítricos. Fue un proceso liderado en buena medida por el capital transnacional que incrementó su dominio en esta época y trajo innovaciones y tecnología que se derramaron sobre la economía local.

Sobre esos patrones se explotaron las amplias ventajas naturales del país, y el resultado fue la consolidación de un entramado con alto perfil de productividad, tecnología, y organización. Esta estructura de producción ayudó a consolidar el posicionamiento de la cadena y aprovechar los cambios macroeconómicos surgidos tras la salida de la convertibilidad, en el año 2002, que con un tipo de cambio real alto estimuló un incremento en los niveles de exportación y producción.

La citricultura argentina ha mostrado una gran capacidad de crecimiento, donde cada región adquirió una especialización y dinámica particular, logrando insertarse de manera competitiva en el mercado internacional. Las exportaciones de frutas en fresco han cobrado relevancia en las últimas décadas con la incorporación creciente de esos productos a la dieta alimentaria de los sectores de ingresos medios y altos, tanto en los países desarrollados como en desarrollo, y el país se convirtió en uno de los principales mercados abastecedores de limones, logrando además una participación especial en mandarinas y naranjas.

Sin embargo, si hasta 2007 el crecimiento de la producción cítrica nacional fue rápido y extensivo, durante los años posteriores el sector continuó creciendo a tasas mucho más moderadas. Para los próximos diez años, si bien la citricultura tiene un amplio potencial para crecer en producción y nuevos desarrollos, incrementando a paso firme su posición tanto en el plano local como internacional, se espera que el ritmo que marque la tendencia de crecimiento sea más moderado. Aunque la frontera de producción podría correrse si se sacan ventajas de los nichos especiales que abre el sector, como la producción de energías en base a residuos cítricos, o la elaboración de productos especiales aprovechando los amplios beneficios que generan los cítricos sobre la salud ya sea para fortalecer el sistema inmunológico, ayudar en la absorción del hierro, o prevenir enfermedades crónicas. En países europeos como Inglaterra, los consumidores buscan frutas saludables, con sistemas de producción orgánicos, que los citricultores nacionales están en condiciones de proponer y abastecer.

Pero hay desafíos por delante. El sector cítrico nacional no atraviesa su momento más próspero (Figura 1.12) y se pone en evidencia la necesidad de resolver distorsiones que limitan las posibilidades de expansión de la frontera de producción en el mediano plazo. La cadena cítrica

presenta características estructurales complejas, como un tipo de cambio real multilateral que hoy no favorece la exportación, costos de producción en dólares crecientes que desarticulan el abastecimiento en los mercados, alta carga tributaria, escaso capital de trabajo para afrontar coyunturas desfavorables, poco financiamiento, y trabas políticas que frenan la apertura de nuevos canales de comercialización internacional. A esto se suman otros factores como el crecimiento de la contrastación en el Hemisferio Norte y Sudáfrica, sobre todo en la producción de limones, que afecta la competitividad de la Argentina, y la presencia de nuevas barreras al comercio algunas como efectos colaterales de la política internacional del país. Sin embargo, no quedan dudas que el sector tiene amplias ventajas, tanto comparativas, como competitivas y potencialidades que podrían dar lugar a un nuevo ciclo auspicioso en la producción. Pero ello requiere resolver además las dificultades que se presentan hacia el interior de la cadena, como la creciente heterogeneidad entre grandes y pequeños productores que limitan el crecimiento, el estancamiento en el consumo interno, zonas del país que aún siguen expuestas a enfermedades y plagas que disminuyen la calidad y el acceso a los mercados internacionales, y la ausencia de políticas que promuevan la mayor y mejor inserción internacional de los cítricos argentinos. No obstante, el complejo ha sabido mostrar sus fortalezas. En el noroeste, donde se concentra la producción de limón y algunas valencias tempranas, la calidad de la producción supera ampliamente a la de países como Sudáfrica, que si bien tiene mejores precios, la forma, el color, el porcentaje de jugo es inferior a las del producto argentino.

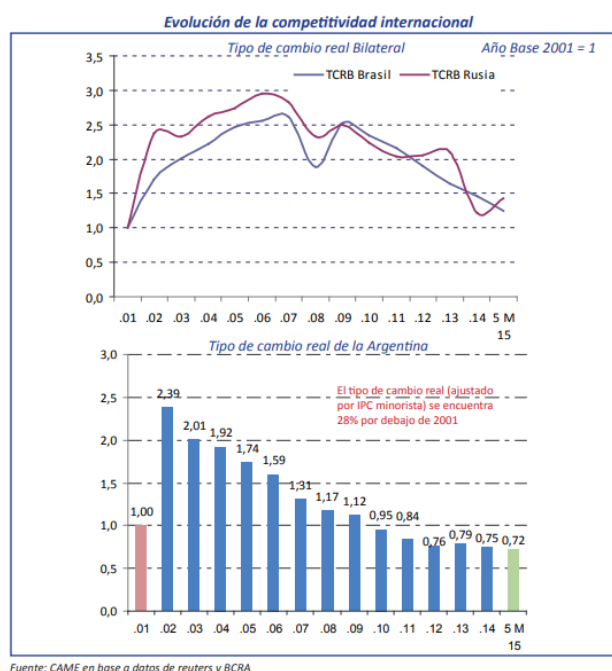


Figura 1.12.- Evolución de la competitividad internacional<sup>53</sup>

<sup>53</sup> Citricultura: Estudio de la cadena de valor; dirigido por Victoria Giarrizzo; prólogo de Osvaldo Cornide. - 1a ed. - Ciudad Autónoma de Buenos Aires: Libro digital, PDF Archivo Digital: descarga y online ISBN 978-987-45944-1-9



Además, la continua incorporación de nuevos desarrollos que están surgiendo en los últimos años en la citricultura local, muestra que la cadena aún tiene un margen amplio para generar valor, tanto en la producción primaria, nuevas variedades, como en la producción industrial y comercialización con productos diferenciados y de selección.

En este contexto de debilidades, amenazas y fortalezas, y ante la importancia del complejo en las economías regionales, por su producción e impacto en el empleo, se pone en evidencia la necesidad de una planificación coordinada y efectiva entre el Estado y el sector privado para seguir impulsando el crecimiento y la mejora en la competitividad de todos los eslabones de la cadena.

## 1.4 La historia del limón y sus orígenes

Hasta el siglo X, el limón no era cultivado para consumo, sino que era usado como planta ornamental, para el siglo XI los árabes introdujeron el limón en España y para el año 1150 el limón era ampliamente cultivado en todo el Mediterráneo, mientras que en el resto de Europa fue traído por los Cruzados que regresaban del Medio Oriente y el norte de África. La palabra limón aparece alrededor de los años 1350 – 1400 y proviene del árabe “laymūn” variante de «līmūn» persa; la propagación de los cítricos desde sus lugares de origen se debió fundamentalmente a los grandes movimientos migratorios.



**Esquema 1.1** Esquema de la migración del limón en los diferentes continentes<sup>54</sup>

<sup>54</sup> <http://historiadel.com/limon>

Es registrado en la literatura por primera vez en un tratado árabe de agricultura del siglo X; el primer cultivo trascendente de limones en Europa fue en la ciudad de Génova, a mitades del siglo XV donde el limón comienza a ser usado completamente para las artes culinarias. Los griegos lo usaban para aromatizar el lino y protegerlo de las polillas, mientras que las primeras descripciones de su uso para propósitos terapéuticos se pueden ver en los trabajos de Teofrasto quien es considerado el fundador de la Fitoterapia (el uso de las plantas para tratamiento de enfermedades). Se sabe también que los helénicos hacían crecer árboles de limón cerca de los Olivos para protegerlos de los ataques de parásitos. Por otro lado, se dice que, el emperador Romano Nerón era un gran consumidor de este fruto ya que estaba obsesionado con el riesgo de un posible envenenamiento<sup>55</sup>. En 1493, fue Cristóbal Colón quien lo ingresó por primera vez en América, donde se comenzó a utilizar como planta ornamental y medicinal. Luego, la conquista española llevo el limón al resto del “nuevo mundo”; para 1751 las plantaciones más importantes de América estaban en California, mientras que alrededor del 1800 en Florida se comienza a usar para cocinar y dar sabor. A pesar de que ya era utilizado como antídoto para venenos y como preventivo de epidemias, este fruto fue muy valioso para los marineros del siglo XVIII, ya que lo utilizaban para combatir el escorbuto, enfermedad producida por la carencia de vitamina C que dañaba enormemente a las tripulaciones de la época, dichos marineros eran conocidos peyorativamente como Limey por la cantidad de limón que consumían.

El limón es el fruto del limonero, una especie de árbol perenne que puede llegar a superar los cuatro metros de altura, su estudio genético informó que es un *citrus aurantifolia*, híbrida del cidro (o limón francés) y el naranjo amargo. Posee una madera de corteza lisa, dura, amarillenta y con la fragancia particular de su fruto que suele utilizarse para ebanistería. El nombre científico del limón es *Citrus limonum*.



**Figura 1.13.-** Arbusto de *Citrus limonum*

---

<sup>55</sup> <http://historiadel.com/limon>

Limón, una fruta cítrica igual que las mandarinas, las naranjas y el pomelo o toronja, que tiene propiedades beneficiosas para la salud. Además de poder usar de forma interna y externa el jugo o zumo de limón y su piel o cáscara rallada para hacer limonada, aliños, bizcochos, muffins, etc., el aceite esencial de limón es muy práctico y se puede utilizar en múltiples remedios caseros. Esto se debe al valor nutricional del limón que cuenta en su composición con vitaminas C, B9 o folato, A, E y B3 o niacina. De los minerales de esta fruta cítrica podemos destacar el potasio, calcio, fósforo, magnesio, sodio, yodo, selenio y zinc. El limón también es fuente de fibra<sup>56</sup>.

Actualmente se producen limones en todas las áreas tropicales y templadas del planeta. Según el Fresh Produce Desk Book del 2001, la producción mundial de limones y limas alcanza alrededor de las 9.637.000 toneladas. En el esquema II se refleja claramente la distribución de la producción por continentes<sup>57</sup>.

PAÍS	PRODUCCIÓN (miles toneladas)		%
	1998	1999	
África	567	571	6
Asia	3.058	3.061	32
Europa	1.685	1.641	17
Norteamérica	2.265	2.293	24
Oceanía	36	36	-
Sudamérica	1.979	2.035	21
TOTAL	9.590	9.637	100

**Esquema 1.2** Distribución de producción mundial de limones

Los 10 principales países productores del mundo, así como su evolución de producción en los últimos años, para Argentina en 1989, producción de 91497 toneladas; en 1996, 801 toneladas; en 1997, 871 toneladas y en 1998, 871 toneladas<sup>58</sup>. Los limones pueden presentarse en multitud de envases. Generalmente en los supermercados se encuentran en bolsas o mallas de 1,5, 2 o 3 kg o bien, en cajas de hasta 15 kg para la libre elección del consumidor. También son usuales las bandejas de poliestireno expandido con plástico estirable. Los frutos recolectados se disponen en cajas de plástico de 18 kg de capacidad y se trasladan a almacenes de confección. En otros países como Brasil o Argentina los frutos se vierten en bolsas de unos 400 kg, las cuales se transportan al almacén. Los limones se transportan y venden en cajas de madera o en bolsas de malla. Las unidades de venta que nos solemos encontrar en supermercados, tiendas, etc., suelen ser cajas, bolsas o mallas de hasta 1, 2, 3 y 5 kg de capacidad. Algunos limones se envuelven en un papel fino denominado 'papel seda' que lleva impresa la marca de la empresa. Según las normas este papel ha de ser nuevo, limpio, no tóxico y ha de colocarse correctamente en sentido y adherencia.

<sup>56</sup> <https://www.atletas.info/nutricion/agua-con-limon-beneficios>

<sup>57</sup> Fresh Produce Desk Book (2001)

<sup>58</sup> Anuario FAO de Producción 1998 (incluye limones y limas).

Los limones deben ser almacenados en cámaras con temperaturas entre los 10-12°C, ya que temperaturas inferiores provocan importantes daños en el fruto. La humedad se debe mantener lo más alta posible, en torno al 95% para evitar la desecación. En muchos países del mundo, la mayoría de los cítricos son recogidos y mantenidos en cámaras con temperaturas en torno a los 2-5°C. Sin embargo, los limones y limas no pueden ser almacenados a temperaturas por debajo de 10°C porque se producen daños por frío los cuales se manifiestan en zonas negras, necrosadas en la corteza. Por ello los limones se almacenan normalmente entre 10-12°C. El limón se recoge cuando tiene un color verde claro, terminándose de colorear en almacenaje con un 95% de humedad relativa. Esta humedad relativa debe de mantenerse tan alta como sea posible, normalmente entre 85 y el 95% para evitar las pérdidas de agua que son mayores cuando el ambiente que rodea a la fruta es seco. La utilización de atmósferas controladas proporciona algunos beneficios sobre los frutos, sin embargo, no es muy utilizada por el alto coste. Contrariamente a lo que se piensa, los cambios internos de calidad de los limones durante el almacenaje son bastante significativos. El contenido en jugo aumenta alrededor del 16% procedente principalmente del agua almacenada en la piel. El contenido en ácidos también aumenta y en 4 semanas el color de la piel cambia de verde claro a amarillo.

Los problemas más frecuentes suelen ser manchas negras y rojas en la piel provocadas por daños por frío. Las manchas marrones en la piel también aparecen por rotura de las células que contienen aceites esenciales durante el manejo del fruto. La aparición de moho verde y azul es común.

## 1.5 La historia de la naranja y sus orígenes

Se relevaron las variedades históricas ingresadas tempranamente a partir del siglo XVI, las posibles procedencias, rutas de ingreso y otros aspectos referidos a su “naturalización” y cultivo en las Misiones jesuíticas. Las menciones generales de estas variedades fueron acompañadas con las obras de Tratados de Cítricos (o Hespérides) de los siglos XVI a XIX, abundantes en detalles que ejemplificaron la diversidad pasada. Mediante el trabajo de campo en el sur de Misiones (Argentina) se ha relevado una alta diversidad de etnovariedades (30) cultivadas y espontáneas, estructuradas en 9 etnoespecies, algunas de ellas de introducción histórica y otras más recientes, con variados usos asignados.

Asimismo, se relevaron 7 microambientes definidos por la presencia de las etnoespecies con diferentes intensidades en las prácticas de manejo. Las prácticas relevadas fueron dirigidas principalmente a los microambientes antes que a los cítricos en sí. La variabilidad de usos medicinales y la importancia de las etnoespecies, analizadas de acuerdo a su distribución en la cuenca del Paraná y del Uruguay, y a la situación en el gradiente de urbanización/ruralidad, mostró diferencias de importancia en algunas etnoespecies y propiedades medicinales. También, la percepción de la variabilidad del género, que resulta en esquemas de clasificaciones locales

complejos, indica una fuerte relación con las comunidades locales estudiadas. El enfoque interdisciplinario empleado permitió caracterizar la diversidad actual y las introducciones históricas, como también identificar prácticas de manejo sustentables y generadoras de variabilidad a distintos niveles. Estos frutales exóticos constituyen elementos identitarios que contribuyen a la definición de las comunidades y escenarios cotidianos. La decisión de incorporar elementos exóticos debe entenderse en el marco de las cosmovisiones de estos grupos nativos.

Como se dijo en el apartado anterior, el género es nativo del sur y sudeste de Asia hasta las zonas templadas de China, Australia e islas del Pacífico sudoccidental. Al parecer las primeras menciones de los frutos comestibles (naranjas y pomelos) se remontan a poco más de 4000 años antes del presente, al Imperio de Ta Yu (China)<sup>59</sup> (Webber, 1943a: 2).

Para Europa Clásica (Imperios Griego y Romano) sólo se conocía el “cidro” (*C. medica*) nombrado en los escritos de Teofrasto (ca. 2300 años antes del presente) y mencionada su “naturalización” en Cilicia (hoy Turquía, al norte de Siria) por Dioscórides (Siglo I) (Webber, 1943a: 2). Sin embargo, nuevos hallazgos arqueobotánicos no sólo indican una antigüedad mayor para el “cidro” en Italia, sino la posible presencia de *C. × limon* y *C. × aurantium* de acuerdo con el análisis de restos seminales (Pagnoux et al., 2013). Esto no ha podido ser determinado con certeza debido a la dificultad en la comparación entre variedades actuales e históricas. La caída del imperio Romano y la expansión del imperio árabe (siglos VI-X) marcan un nuevo hito en la dispersión de los cítricos.

Durante el siglo X los árabes llegan a India desde donde llevan la “naranja amarga” [*C. × aurantium* (naranja amarga)], la “lima” (*C. × aurantiifolia*) y el “limón” (*C. × limon*) –con toda la variabilidad incluida en estas denominaciones- hacia el resto del imperio, ingresando posteriormente (siglo X) hacia el norte de África, Península Ibérica y costas mediterráneas (Gallesio, 1811) donde la “naranja” –y los “naranjales”- y el “limón” son mencionados en los escritos andaluces por primera vez en el siglo X (Ramón-Laca, 2003).

Durante los siglos XI y XII también es mencionado *C. maxima* en Al-Andalus, reconocido como “pampelmusa” (Figura I.15), o “zamboa”, presumiblemente originario de la península Indo-malaya.

---

<sup>59</sup> Lic. Pablo César Stampella., Historia Local de Naranja Amarga (*Citrus × Aurantium* L., Rutaceae) del Viejo Mundo Asilvestrada en el Corredor de las Antiguas Misiones Jesuíticas de la Provincia de Misiones (Argentina). Caracterización Desde Una Perspectiva Interdisciplinaria.



**Figura 1.14.- Fruto de pampelmusa**

De hecho, Magallanes describe unas naranjas grandes con las que fueron obsequiados al pasar por las Islas Molucas (Indonesia) (López de Gómara, 1941) y, Puente y Olea (1900) se refiere a unas introducciones asentadas en los Archivos de la Casa de la Contratación de “ciertos naranjos de fruta grande, llevados desde Filipinas”. Otros cítricos aparecen en escena posteriormente. La “naranja dulce” [*C. × aurantium* (naranja dulce)] llega a Europa como consecuencia de los viajes de los portugueses (entre ellos, Vasco da Gama) hacia oriente, pasando por África y la India, y, de hecho, en los primeros tiempos fue conocida como “naranja Portugal” o, simplemente, “Portugal”. La primera mención de la “mandarina” (*C. reticulata*) data del viaje de Osbeck (1771) a China donde describe una naranja “de calidad” con piel suelta. Finalmente, el “pomelo” [*C. × aurantium* (pomelo)] parece tener su origen en la Isla de Barbados (Centroamérica) durante el siglo XVII como consecuencia de hibridación espontánea entre *C. maxima* y *C. × aurantium* [naranja dulce] o por mutación somática del primero (Bowman & Smitter Jr., 1990). El relativo aislamiento de diferentes enclaves hasta fines del siglo XV resultó en la generación de distintas variedades locales de cítricos caracterizadas por diferentes hibridaciones y selecciones por parte de las poblaciones humanas, de acuerdo con diferentes criterios de percepción y uso. Así, luego del arribo de los europeos al Nuevo Mundo son ingresados tempranamente y cultivados en huertos de las colonias de españoles y portugueses.

Existen tres grupos principales de variedades: el grupo ‘Navel’ que se caracteriza por su ombligo y su consumo en fresco, el grupo de ‘Blancas’ sin ombligo muy utilizadas en la industria del zumo y el grupo de las ‘Sanguinas’ distinguibles del resto por su característica coloración rojiza tanto en pulpa como en corteza. Dentro del grupo de cítricos naranjas, distinguimos dos especies: el naranjo dulce y el naranjo amargo. Los frutos de éste último no tienen mucha importancia comercial para consumo en fresco por lo que sólo se nombran las distintas variedades del naranjo dulce (Figura 1.15).



**Figura 1.15.- Grupos diferentes de naranjas**

### **Grupo Navel<sup>60</sup>**

La naranja Navel es la mejor como fruta de mesa ya que su uso en la industria está más restringido, por ejemplo, no se usa en la transformación para zumo ya que da menor cantidad y el cual además al poco tiempo desarrolla sabor amargo debido a un compuesto que se encuentra en muy pequeña cantidad llamado limonina, y que sólo se desprende cuando se exprime la naranja. Se caracteriza por tener un pequeño fruto rudimentario que queda incluido en el fruto principal por su zona estilar (zona opuesta a la unión del fruto con las hojas). El aspecto que toma es similar a un ombligo, y da nombre al grupo puesto que navel en inglés significa ombligo. Las naranjas Navel son de madurez precoz y dan frutos sin semillas de gran tamaño debido a degeneraciones diversas (polen, saco embrionario, etc.). La corteza se pela con facilidad, su color es naranja intenso y el sabor dulce y agradable. A pesar de tener mayores restricciones climáticas, representa gran parte de la producción cítrica de España, Marruecos, Turquía, Sudáfrica, California, Australia, Uruguay y Argentina.

Las variedades más importantes de este grupo son:

- Navelina: Originaria de California, no llegó a España hasta 1933 cuando la Universidad de California la proporcionó al Instituto Valenciano de Investigaciones Agrarias IVIA, donde se le dio el nombre de 'Navelina'.
- Washington Navel: Su origen es incierto, aunque siempre se ha pensado que procede de Brasil a partir de una mutación.
- Newhall: Es una mutación de la 'Washington Navel' originaria de California. Las características del árbol y del fruto son prácticamente iguales a las de la 'Navelina', excepto su época de maduración que se adelanta ligeramente.
- Navelate: Originaria de España, es una mutación de la 'Washington navel'.

<sup>60</sup> <https://www.sanpellegrinofruitbeverages.com/es/citrico/citruspedia/n/navel>

- Lane late: Procedente de Australia, su origen procede de una mutación de la variedad Washington Navel.

### **Grupo Blancas<sup>61</sup>**

Antiguamente se utilizó este nombre para diferenciarlas de las variedades Navel o de las de sangre. Las principales características son la carencia de ombligo en sus frutos, una acidez inferior a la de otros grupos de variedades y la ausencia de sabor amargo en su zumo. Las variedades más importantes del grupo son:

- Salustiana: Se originó por mutación espontánea de la variedad Comuna a finales de los años 40 en Enova, provincia de Valencia, España. Es la segunda variedad más cultivada del grupo de 'blancas' en España ocupando una extensión aproximada de 4000 ha., lo que representa el 6% de la superficie dedicada al cultivo de naranja en España.

- Valencia Late: Su origen es un tanto confuso. Se tuvo conocimiento de ella por primera vez en las Islas Azores, a finales del siglo pasado. Desde allí fue llevada a Florida y después a California por los ingleses, e importada finalmente a España. Otros autores consideran con seguridad que su origen es portugués.

Posee cualidades extraordinarias que la convierten en la actualidad en la naranja más importante del mundo, siendo la variedad líder en muchos países productores como Argentina, Australia, California, Florida, Marruecos, Uruguay, etc.

### **Grupo Sanguinas<sup>62</sup>**

Antiguamente se pensó que este grupo tenía su origen en la zona mediterránea pero recientemente se ha averiguado que es originario de China. Las naranjas de este grupo son muy similares a las 'Blancas' pero se diferencian si se cultivan en condiciones que favorezcan la síntesis de pigmentos rojos en la pulpa y el zumo, en incluso a veces en la corteza. Para que esto ocurra se deben dar bajas temperaturas nocturnas y esperar a que el fruto adquiriera este tono rojizo hasta otoño o invierno del hemisferio norte. Las naranjas de esta variedad no son aptas para la industria dado que los pigmentos suelen proporcionar un color oscuro al zumo. Sin embargo, en Italia se produce un zumo de naranjas sanguinas atractivo y refrescante que recuerda al zumo del tomate. En España el cultivo de esta variedad se encuentra en recesión no alcanzando el 1% de la producción total de naranjas. El fruto es de tamaño mediano a pequeño, de forma alargada o redondeada, corteza fina y elevado contenido en zumo. Poseen el carácter distintivo del color rojo en la pulpa, zumo y corteza, debido a unos pigmentos llamados antocianinas, son un grupo de metabolitos responsables de los pigmentos de color rojo ampliamente distribuidos en el reino

---

<sup>61</sup> <https://naranjasyfrutas.com/blog/2015/11/03/tipos-y-variedades-de-naranjas-tipo-blancas/>

<sup>62</sup> <https://www.naranjasche.com/naranjas-sanguinas-de-sangre-rojas/>



vegetal (Figura 1.16). Estos pigmentos se encuentran mayormente en la cáscara. Su sabor recuerda al de las frambuesas o cerezas, rasgo más acusado en las variedades de pulpa con una coloración más intensa. Los árboles son pequeños de follaje espeso, de color claro y con decoloraciones irregulares en las hojas. Su baja productividad, su pequeño tamaño y el desarrollo de variedades navel de mejor calidad ha propiciado la pérdida de importancia comercial. Dentro de este grupo destacan las variedades Doble fina, Maltaise Sanguine, Moro, Sanguinelli, Tarocco, Tomango, Washington Sanguina, etc.



**Figura 1.16.- Naranjas de grupo sanguinas**

Las naranjas pueden presentarse en multitud de envases (Figura 1.17). Generalmente en los supermercados solemos encontrárnoslas en bolsas o mallas de hasta 3 kg o bien, en cajas de hasta 15 kg para la libre elección del consumidor. También son usuales las bandejas de poliestireno expandido de 6 unidades.



**Figura 1.17.- Empaquetamiento comercial de naranjas**

En el envasado de naranjas se usan una gran cantidad de envases. Las unidades de venta que nos solemos encontrar en supermercados, tiendas, etc., suelen ser cajas, bolsas o mallas de hasta 3 kg de capacidad. Cuando no están preenvasadas, la tienda suele recibir las naranjas en envases de 7 hasta 20 kg. También solemos encontrar naranjas expuestas en los mostradores de las frutas en cajas de 2, 2.5, 3, 10 y 15 kg, con los frutos encajados y ordenados en varias capas estéticamente bien distribuidos para la libre elección del consumidor. Muchas de las naranjas de estas cajas van empapeladas y mostrando la etiqueta de la marca comercial como reclamo al degustador. Tras un pre-secado, las naranjas se encerarán (siempre tras la des-verdización) y abrillantarán pasando a los túneles de aire caliente donde se realizará el secado final. A continuación, se realiza la clasificación comercial del fruto por diámetro y color con calibradoras mecánicas. Uno de los problemas más importantes y claves para la conservación de las naranjas es, su pérdida de agua tras la recolección. Las bajas temperaturas y la humedad relativa alta en torno al 95% reducen la transpiración, retardan la senescencia y reducen el desarrollo de patógenos, por tanto, ayudan a prolongar la vida útil del fruto.

## 1.6 La historia de la mandarina y sus orígenes

La mandarina se consume principalmente como fruta en fresco, aunque también son conocidas las conservas de gajos de mandarinas<sup>63</sup>.



**Figura 1.18.-** Crecimiento de la mandarina

El origen de la mandarina no es muy claro. Algunos autores dudan si procede del sureste asiático o del suroeste de China, la consideran nativa del suroeste de China aunque otros afirman que procede de países del sureste asiático como Laos o Filipinas. Lo cierto es que se ha cultivado en China durante milenios. Desde allí se extendió al resto del sureste asiático y el siglo X ya se cultivaba en el Japón. La introducción de la mandarina en Europa fue gracias al inglés Abraham

<sup>63</sup> <https://www.frutas-hortalizas.com/Frutas/Presentacion-mandarina.html>

Hume quien importó de China dos variedades de mandarino. Poco tiempo después se enviaron algunos de estos árboles a Italia y a Malta. Sir Abraham Hume, segundo baronet fue un floricultor británico y político conservador que se sentó en la Cámara de los Comunes entre 1774 y 1818. Fue el hijo mayor de Sir Abraham Hume, primer baronet de Wormleybury, Hertfordshire, a quien sucedió en 1772, heredando su título y la herencia de Wormleybury<sup>64</sup>. Los principales países productores son países de la Cuenca Mediterránea: Italia, Marruecos, España; Estados Unidos, China y Japón, entre otros. La producción se destina a su consumo en fresco, aunque también se procesa para la elaboración de jarabes y mermeladas. La producción mundial se estima en torno a las 9.500.000 toneladas, siendo la producción europea de 2.200.000 toneladas<sup>65</sup>.

La mandarina es un fruto similar a la naranja pero más pequeña y achatada por su base. Su corteza es lisa, brillante color rojo anaranjado y es muy fácil de pelar, incluso con las manos, por ello es una de las frutas más populares del mundo. La corteza es lisa y brillante, el color varía de amarillo a rojo-anaranjado y la pulpa puede ser dulce o muy dulce. El fruto posee una forma globosa y deprimida en su base, mide alrededor de 4-7 cm de longitud y 5-8 cm de diámetro. Su color es variable, puede ir desde el amarillo verdoso hasta el rojo anaranjado, aunque una característica importante es su corteza brillante. Posee numerosas glándulas oleosas hundidas que impregnan las manos de la persona que las presiona, de ahí el característico olor que queda impregnado en los dedos del consumidor. La pulpa es jugosa y dulce, se encuentra dividida en 10-12 gajos, con semillas o no en su interior en función de la variedad de que se trate.

El mandarino es un árbol pequeño, espinoso y más resistente al frío que los naranjos. Es un árbol que se adapta perfectamente a las condiciones climáticas desérticas, semitropicales y subtropicales. Por mandarina se conoce al fruto de al menos dos especies, la *Citrus reticulata* y *Citrus unshiu* que corresponde al grupo de las mandarinas Satsumas. Existen también numerosos híbridos de naranjas y mandarinas cuyo nombre genérico es mandarina. Dentro de este grupo se englobaría la variedad Fortune. El término común mandarina se reserva para las variedades de color anaranjado normal, mientras que por 'Tangerina' se conoce en algunos sitios como por ejemplo en Estados Unidos, a las variedades de mandarina de color anaranjado intenso, por ejemplo la tangerina 'Dancy'. En otros países como Argentina o Uruguay se denomina tangerina a la mandarina. El árbol de la mandarina es pequeño, espinoso y de hoja perenne. El fruto del mandarino es más sensible a sufrir lesiones por frío que la mayoría de naranjas y pomelos.

Muchas mandarinas tienden a la alternancia, es decir que a cosechas abundantes de fruto pequeño le siguen cosechas pequeñas de fruto grande pero de baja calidad. Existen mandarinas con o sin semillas, en este último caso los frutos suelen ser más pequeños que los que tienen semillas. Esta posibilidad de generar frutos sin semillas es una característica propia de los cítricos por su partenocarpia, es decir, la capacidad de que el fruto se desarrolle sin polinización. En

---

<sup>64</sup> [https://en.wikipedia.org/wiki/Sir\\_Abraham\\_Hume,\\_2nd\\_Baronet](https://en.wikipedia.org/wiki/Sir_Abraham_Hume,_2nd_Baronet)

<sup>65</sup> Anuario Producción FAO (1998)

algunos híbridos de mandarinas, la presencia de insectos polinizadores, en particular de las abejas, da lugar al desarrollo de semillas, lo que supone una característica comercial indeseable.

Pero en general podemos decir que la utilización industrial de la mandarina en zumos y jugos no es excesivamente importante puesto que la naranja posee mejores propiedades para estos usos. Existen muchas variedades procedentes de mutaciones entre diferentes especies pero podemos clasificar la mayoría de las mandarinas en tres grupos:

- mandarinas Satsuma
- mandarinas Clementinas
- mandarinas comunes

### **- Mandarino Satsuma<sup>66</sup>**

Se conoce con este nombre al grupo de mandarinos originarios de Japón y constituyen la mayor parte de las plantaciones de España y Japón. De todas las mandarinas, es la más resistente al frío.



**Figura 1.19.- Mandarina Satsuma**

Las 'Satsumas' se utilizan a nivel industrial para la fabricación de conserva de gajos en almíbar o en zumo natural ya que carecen de semillas. España y Japón son los máximos exportadores de conservas de gajos de mandarina. Las mandarinas de esta variedad son las primeras en madurar pero se caracterizan porque el contenido en ácidos del fruto desciende rápidamente una vez alcanza la maduración, lo que las hace menos apetecibles que otras variedades. La demanda de estas variedades empieza a decrecer cuando comienza la época de maduración de las 'clementinas'. Las variedades más importantes de esta mandarina son 'Owari', 'Clausellina' y 'Okitsu Wase'

---

<sup>66</sup> <https://naranjasmirador.com/blog/variedades-mandarinas-habituales/>

### - Mandarinos Clementinos

Con el nombre de Clementinas se conoce un grupo de mandarinas cuyas características comerciales son las mismas: tamaño del fruto entre pequeño y mediano cuyo origen es el mandarino común.



**Figura 1.20.- Mandarina Clementinos<sup>67</sup>**

Un inconveniente de esta variedad es su alternancia en la productividad, unos años proporcionan una fuerte producción de frutos de pequeño calibre y al año siguiente la producción es baja con frutos de calibre mayor. Las variedades que destacan dentro de este grupo son 'Fina', 'Clemenules', 'Oroval', 'Marisol', 'Oronules', 'entre otras.

### - Mandarinos Comunes<sup>68</sup>

Dentro de este grupo se engloban todos los mandarinos de origen mediterráneo y que prácticamente se encuentran en campos de explotación familiar. Se caracterizan por sus buenas cualidades organolépticas pero la presencia de semillas y su escasa conservación hace que en el mercado mundial no tengan mucha importancia, aunque sí la tienen en el comercio local de algunos sitios. Generalmente, en los supermercados solemos encontrarnos las mandarinas en bolsas o mallas de 1 o 2 kg o bien, en unidades sueltas dispuestas en cajas de hasta 15 kg para la libre elección del consumidor.

---

<sup>67</sup> <https://naranjasmirador.com/blog/variedades-mandarinas-habituales>

<sup>68</sup> <https://naranjasmirador.com/blog/variedades-mandarinas-habituales>



**Figura 1.21.-** Mandarina común

También es usual las bandejas de poliestireno expandido con 6 o 8 unidades. Las mandarinas se encuentran en el mercado en multitud de envases. Las unidades de venta pre-envasadas que nos solemos encontrar en supermercados, tiendas, etc., suelen ser bolsas o mallas de hasta 1 o 2 kg de capacidad. También solemos encontrar naranjas expuestas en los mostradores de la sección de frutas en bandejas 10 y 15 kg, con los frutos encajados y ordenados en varias capas estéticamente bien distribuidos para la libre elección del consumidor. Muchas de las mandarinas de estas cajas van empapeladas y mostrando la etiqueta de la marca comercial como reclamo al comprador. En algunos hipermercados son frecuentes los envases de 60 y 180 kg, grandes cajas cuya base es un pallet y donde se encuentran depositadas las mallas de 1 o 2 kg. En numerosos centros comerciales y con la intención de economizar espacio en las despensas del consumidor, las mandarinas se presentan en bandejas de 6 o 8 unidades, de poliestireno expandido recubiertas con plástico estirable más fáciles de comprar y al mismo tiempo más atractivas para el consumidor.

## 1.7 Tecnologías Limpias

El comienzo del nuevo milenio sorprende al planeta Tierra en una conflictiva lucha entre dos tendencias. Por un lado, una sociedad de consumo invasiva unida a un crecimiento continuo de la población que tiende a destruir los recursos sobre los cuales está basada la vida humana. Por otro, los grandes esfuerzos para revertir estas tendencias e introducir prácticas sustentables que aseguren el bienestar de las futuras generaciones. Desarrollo Sustentable se ha vuelto un concepto dominante de este siglo<sup>69</sup>. El cual describe un desarrollo, que está de acuerdo con las necesidades de las presentes generaciones pero que no pone en riesgo la posibilidad de que las generaciones venideras satisfagan también sus propias necesidades. En otras palabras, el desarrollo es esencial para satisfacer las necesidades humanas y mejorar la calidad de vida humana. Al mismo tiempo dicho desarrollo debe estar basado en un uso ambientalmente responsable y eficiente de todos los recursos de la sociedad: recursos económicos, humanos y

<sup>69</sup> Paula Villabrille, Tesis Doctoral, UNLP, 2007

naturales<sup>70</sup>. Así, Reinert<sup>71</sup> define como requerimiento para el desarrollo sustentable un balance entre tres componentes *E-economics, environmental, and equity-* (económicos, ambientales y sociales). La química en el contexto del desarrollo sustentable es tanto un camino como un riesgo. Los riesgos son altos, queda demostrado en los graves accidentes ambientales ocurridos en el siglo pasado. También, en efectos aparentemente menos importantes como las ubicuas emisiones y acumulaciones de contaminantes orgánicos persistentes (POPs) las cuales tienen su origen en la industria química. A pesar de estos peligros, la química es capaz de ofrecer grandes potenciales para el desarrollo sustentable. La industria química puede llevar a cabo el desarrollo hacia un estilo de vida más sustentable para la sociedad de acuerdo a su competencia en el campo de las transformaciones de productos y materiales. Considerando la relación entre el cambio tecnológico y el medio ambiente es posible distinguir una primera dimensión que se refiere al impacto del primero sobre el segundo, como sería el caso por ejemplo del impacto del cambio tecnológico sobre las emisiones de un contaminante atmosférico. Y una segunda que se refiere a las condiciones del surgimiento de innovaciones relacionadas con el ambiente. La tipología de la tecnología en el sector ambiental tiene una distinción básica que es la siguiente:

**a) Tecnologías de Final de Proceso:** su finalidad consiste en incidir sobre el impacto ambiental utilizando una tecnología que reduce las consecuencias negativas del funcionamiento del proceso. Generalmente, incrementan los costos puesto que implica añadir módulos de proceso, un ejemplo es el lavado de humos en una incineradora o el uso de catalizadores en automóviles.

**b) Tecnologías Limpias:** el propio proceso ha sido diseñado para reducir los impactos negativos sobre el ambiente, es decir, el diseño incorpora características internas propias de la tecnología que reducen las consecuencias negativas. Puede ayudar a reducir los costos, pero no es automático, un ejemplo sería una pila de hidrógeno alimentada mediante energía renovable siendo un caso extremo de tecnología energética limpia. Uno de los objetivos centrales de los procesos de innovación, ante el reto de conseguir una mayor sostenibilidad y mejorar el medio ambiente, debería ser el desarrollo de nuevas tecnologías denominadas "limpias"<sup>72</sup> centradas en las siguientes funciones:

- Prevención para evitar la producción de efectos contaminantes que dañen el medio ambiente
- Vigilancia y evaluación del estado del medio
- Control que transforma en inocuos los contaminantes antes que entren en contacto con el medio.
- Restauración después de un eventual contacto del contaminante con el medio. La última década del siglo XX queda atrás como "la década del medio ambiente", siendo esto evidente tanto en la tendencia general de la sociedad en su conjunto como en la industria química en particular. El Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (UNEP) definió Producción Limpia como *"la aplicación continua, de una estrategia integrada de prevención ambiental para los*

<sup>70</sup> <http://www.oc-praktikum.de>, 2005.

<sup>71</sup> K. H. Reinert, IUPAC, Pure and Applied Chemistry 73, 1269, 2001.

<sup>72</sup> Technology and Environment (National Academy of Engineering, Washington 1989).

*procesos, los productos y los servicios con el fin de reducir los riesgos a los seres humanos y al medio ambiente durante todo el ciclo de vida de los mismos”.*

Producción Limpia (PL) es así un término internacional que se enfoca en la mejora de procesos y productos con el fin de evitar problemas ambientales antes de que ocurran. Es económica y ambientalmente superior a estrategias de controles de final de proceso (“end-of-pipe”) o tecnologías de limpieza (clean-up)<sup>73</sup>. Esta tendencia también se refleja en la evolución de las leyes y normativas ambientales internacionales y nacionales. En el caso de nuestro país tenemos la siguiente evolución: leyes de control de emisiones (agua, aire, residuos) a partir de 1950, leyes preventivas “Impacto Ambiental Principio –Pagador” desde los 70 y a fines del siglo pasado surgimiento de normas Proactivas y de Autogestión Ambiental. Teniendo presente esta tendencia general, podríamos destacar algunos aspectos de la industria química<sup>74</sup>:

\*Productos más aceptables para el ambiente, como la gasolina libre de plomo y aromáticos, denominada “gasolina verde”.

\*Productos que son más efectivos, más directos en su acción y compatibles con el medio ambiente. Entre ellos aquellos de rápido reciclado o biodegradables.

\*Plantas de emisión cero, donde se realiza un manejo integrado de los residuos industriales.

\*Tecnologías más limpias con formación despreciable de sales inorgánicas, se puede mencionar a los procesos catalíticos con óptima utilización atómica.

\*Reemplazo de agentes peligrosos y/o tóxicos, como  $\text{COCl}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ , sales de metales pesados, entre otros. Además, resulta cada vez más difícil el transporte y almacenamiento de químicos peligrosos, como es el caso de los halógenos.

\*Alternativas para no usar solventes hidrocarbonados clorados, como la aplicación de procesos libres de solvente y la denominada química en agua.

\*Rutas más cortas, en algunos casos con la utilización de materia prima alternativa, por ejemplo, la sustitución de alcanos por alquenos y aromáticos.

\*Utilización de materia prima renovable, como es el uso de carbohidratos o materiales de desecho de otros procesos, donde sea factible.

\*Reacciones con quimio-, regio- y enantio- selectividad más alta. Afortunadamente, el trabajo de los químicos se orienta hoy con especial énfasis hacia el desarrollo de nuevos productos y procesos siguiendo los principios de la llamada Química Verde.

---

<sup>73</sup> A. Craig, [www.medioambienteonline.com](http://www.medioambienteonline.com), 2004

<sup>74</sup> R. A. Sheldon, *Topics in Current Chemistry* 164, 21, 1993



### 1.7.1 Catálisis

la catálisis es destacada por Anastas y Warner<sup>75</sup> como uno de los medios que permitirían plasmar desarrollos químicos sustentables para el medio ambiente. Intentando hacer una revisión de la tecnología catalítica utilizada, se puede decir que ésta se ha ido consolidando en distinto grado en las diferentes industrias. Es posible una categorización de las mismas en la siguiente forma<sup>76</sup>:

- establecidas
- en desarrollo
- emergentes

Dentro del primer grupo se podría mencionar a las industrias relacionadas con el refinado de petróleo, la petroquímica dentro de las nacionales YPF S.A., entre otras, que tienen sus bases en procesos catalíticos. Si bien estos procesos están consolidados, se prosigue en la búsqueda de nuevos caminos para lograr una innovación constante en procesos ya tradicionales.



**Figura 1.22.- Catálisis en el sector industrial**

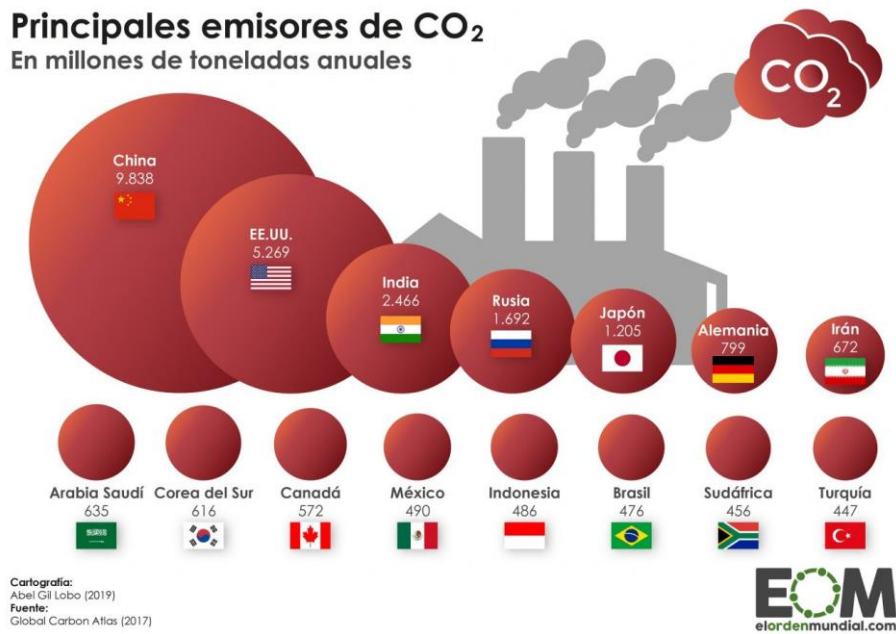
Las industrias donde los procesos catalíticos no están consolidados sino en una fase de desarrollo serían, principalmente, aquellas relacionadas a la polución del ambiente, debido en particular a la emisión de gases de los medios de transporte.

Mientras que las industrias relacionadas a química fina, como la producción de fármacos, se encuentran en la categoría de emergentes, ya que la aplicación de procesos catalíticos en estas áreas es relativamente nueva. Los factores primordiales que han atraído a este sector industrial

<sup>75</sup> P. T. Anastas, J.C. Warner, Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press, New York, 30, 1998, Online: [www.acs.org/education/greenchem/principles.htm](http://www.acs.org/education/greenchem/principles.htm), 2001.

<sup>76</sup> I. E. Maxwell, Catech I, 5, 1997

hacia los procesos catalíticos son el control del medio ambiente, la disminución de los costos de manufacturación y una tendencia hacia las “drogas quirales”<sup>77</sup>.



**Figura 1.23.- Países principales emisores de CO<sub>2</sub>**<sup>78</sup>



**Figura 1.24.- Procesos catalíticos en el sector industrial**

El reemplazo de procesos estequiométricos por procesos catalíticos implica un mayor beneficio tanto desde el punto de vista de los costos como del impacto ambiental. Si bien estas industrias

<sup>77</sup> K. Ishihara, H. Yamamoto, *Cattech* I, 51, 1997.

<sup>78</sup> <https://elordenmundial.com/>

se encuentran en lo que se puede denominarse “fase embrionaria”<sup>79</sup>, su desarrollo presenta un futuro promisorio. En la industria química, los procesos clásicos ambientalmente inaceptables han sido ampliamente, pero no completamente, suplantados por alternativas catalíticas más limpias. Realmente, la oxidación catalítica es la tecnología más importante para la conversión de materia prima de hidrocarburos.

En contraste, la industria química dedicada a la química fina ha aplicado sólo esporádicamente tecnologías catalíticas. Una razón para esto es el diferente desarrollo que se ha llevado a cabo en la industria química pesada en relación con aquella dedicada a los productos de alto valor agregado. En esta última durante largo tiempo ha dominado la química mediante síntesis orgánica donde los procesos catalíticos no han sido empleados sino hasta poco tiempo atrás. Una segunda razón, es el hecho que las cantidades absolutas de subproductos en química fina son significativamente menores. Sin embargo, el número de kilos de subproductos (generalmente, sales inorgánicas) por kilo de productos es entre 1 y 2 órdenes de magnitud mayor en química fina respecto a la industria de refinería del petróleo y químicos tradicionales. Esto es debido a que, frecuentemente, los productos de química fina se producen por síntesis de múltiples pasos. En dicha industria abundan los procesos que involucran tecnologías clásicas (denominadas estequiométricas), ejemplo de ello son las reacciones de sulfonación, nitración, cloración, bromación, diazotación, alquilaciones, acilaciones de Friedel-Crafts, oxidaciones estequiométricas, que producen una gran cantidad de efluentes acuosos como orgánicos. Aunque la industria química y, dentro de ella, la química fina comparte varios principios, existen diferencias peculiares entre ambas. Los químicos, con alto valor agregado, obtenidos a través de la química fina son en general moléculas complejas multifuncionales que implican que la quimio-, regio- y estereoselectividad sean pasos altamente considerados. Los procesos tienden a ser multipropósitos y en batch. Esto significa no sólo los costos de las materias primas sino también la simplicidad en las operaciones y que el carácter multipropósito de las instalaciones sean consideraciones económicas importantes que tener presentes.

El significativo rol de la catálisis en la Química Verde se centra en la disminución de requerimientos energéticos, aumento de selectividad y el posible uso de condiciones de reacción menos peligrosas<sup>80</sup>. Según Trost<sup>81</sup>, una reacción eficiente desde el punto de vista de la química verde debe considerar una alta selectividad y la denominada “economía atómica”. Esta última la define como la relación entre el peso molecular de la molécula de interés y la suma total de todos los pesos moleculares de las sustancias producidas en la reacción estequiométrica para la reacción involucrada. Este concepto provee una mejor medida de la eficiencia intrínseca de la reacción y desde el punto de vista de la química verde, las reacciones que tienen una economía atómica de

---

<sup>79</sup> I. E. Maxwell, 11th International Congress on Catalysis in Studies in Surface and Catalysis 101 (Eds. .W.Hightower, W.N.Delgass, E.Iglesias, A.T.Bell) Elsevier, 1, 1996.

<sup>80</sup> M. M. Kirchoff, Resources, Conservation and Recycling 44, 3, 237, 2005.

<sup>81</sup> B. M. Trost, Science 254, 1471, 1991

1 poseen una síntesis ambientalmente aceptable ya que no producen sub-productos durante su desarrollo.

Por otra parte, la utilización de una reacción altamente selectiva no implica una alta producción del producto de interés ni una baja obtención de sub-productos, una de las claves está en el diseño un catalizador altamente selectivo. De acuerdo con Hill<sup>82</sup>, un catalizador “ideal” para una oxidación determinada será aquél que cumpla con tres requisitos indispensables: altamente selectivo, benigno con el ambiente y altamente estable.

Cuando se realiza el diseño de un catalizador heterogéneo deben cubrirse aspectos que implican la elección de la fase activa hasta el método de formación de partículas. En todos los casos, al comenzar con el diseño de un catalizador deben realizarse consideraciones tanto sobre reacciones deseables como sobre las indeseables en el proceso bajo estudio, así como las propiedades fundamentales del mismo y la elección de las especies activas. Frecuentemente, promotores apropiados son adicionados para obtener una adecuada performance en la síntesis del catalizador, ellos pueden modificar la estructura del mismo, mejorando su estabilidad o aumentando el valor de las reacciones catalíticas para dar mejor actividad o selectividad. Sin embargo, la naturaleza de las especies activas es siempre el factor más importante. Un catalizador es un material compuesto que puede caracterizarse mediante las siguientes propiedades:

- cantidades relativas de diferentes componentes (especie activa, promotores químicos o físicos y soporte)
- forma
- tamaño
- volumen de poro y distribución
- área superficial

### 1.7.2 Catalizadores y soportes

Un buen catalizador será el que provea una óptima combinación de las propiedades mencionadas con anterioridad a un costo aceptable, obteniendo buena actividad, selectividad, tiempo de vida, facilidad de regeneración, entre otras. Estos requerimientos entran en muchos casos en conflicto, de modo que el diseño del catalizador consiste, principalmente, en alcanzar una situación de compromiso que le permita comportarse óptimamente. En general los catalizadores pueden ser clasificados de acuerdo con el procedimiento de preparación en:

- catalizadores másicos

---

<sup>82</sup> C. Hill, Nature 401, 436, 1999.

- catalizadores impregnados

Sobre esta clasificación, los métodos de preparación pueden dividirse en:

- la fase activa catalítica se genera como una fase sólida nueva
- la fase activa se introduce o fija en un sólido preexistente (soporte) por un proceso que depende intrínsecamente de la superficie de este último (Figura 1.25).



**Figura 1.25.- Soportes para catalizadores**

Los catalizadores soportados consisten en una fase activa dispersa sobre un carrier y la reacción catalítica tiene lugar en la superficie externa e interna del catalizador. Los buenos soportes combinan una alta dispersión con un alto grado de estabilidad térmica del componente catalítico. Más aún, el soporte debería permitir la producción de una gran partícula, compuesta de cristales muy pequeños de la fase activa, que posteriormente puedan ser separadas por el soporte. Los soportes premoldeados son atractivos debido a que su textura, regulada previamente, se transmite casi sin cambio al catalizador final. Sin embargo, se debe tener cuidado que la dispersión del componente catalítico no se modifique en los pasos sucesivos. Para soportes en polvo, el mezclado íntimo de los componentes catalíticos se realiza fácilmente en el primer paso. Sin embargo, las operaciones siguientes son más difíciles y la dispersión puede no ser uniforme porque la fase activa se transforma respecto a su forma y porosidad.

Los métodos de preparación más comunes son:

- impregnación
- intercambio iónico
- adsorción
- precipitación-deposición

La impregnación, método que se utilizó en este estudio para preparar los catalizadores soportados, es el procedimiento por el cual un cierto volumen de solución, conteniendo al precursor de la fase activa, es contactado con el soporte sólido. En el paso siguiente es secado para remover el solvente absorbido. Se pueden distinguir dos métodos, dependiendo del volumen de solución empleado:

- Impregnación húmeda o en exceso de solución
- Impregnación a mojado incipiente o a llenado de poros

En la primera, se utiliza un exceso de solución y después de un cierto tiempo el sólido es separado y el exceso de solvente es removido por secado. En la impregnación a humedad incipiente, el volumen de la solución de concentración apropiada es igual o apenas menor que el volumen de poro del soporte. El control de la operación debe ser bastante preciso y puede ser necesaria la repetición de la misma, dado que la carga máxima está limitada por la solubilidad del precursor en la solución. Para ambos métodos, la temperatura influye tanto sobre la solubilidad del precursor como sobre la viscosidad de la solución y, en consecuencia, sobre el tiempo de mojado. El perfil de concentración del compuesto impregnado depende de las condiciones de transferencia de masa en los poros durante la impregnación y secado.



**Figura 1.26.-** Soportes catalizadores con distintos tipos de impregnado

Los tratamientos térmicos incluyen:

- secado

- calcinación (o calentamiento)
- activación

El secado es la eliminación del solvente, usualmente agua, de los poros de un sólido. Es un procedimiento rutinario para sólidos cristalinos pero se vuelve crítico para floculados y, más aún, para hidrogeles que contienen hasta un 90 % de agua. La calcinación implica el tratamiento térmico luego del secado. Se lleva a cabo en aire a temperaturas mayores que aquellas usadas en la reacción catalítica o en la regeneración del catalizador. Cuando se emplean diferentes atmósferas como N<sub>2</sub>, vacío, entre otras, el término más usado es calentamiento en lugar de calcinación.

Como en el secado, esta operación unitaria, puede ser ubicada antes o después de la formación de la fase activa. El término activación se refiere a otros tratamientos térmicos tales como reducción o sulfurización. Varios procesos ocurren durante la calcinación o calentamiento:

- pérdida de agua o CO<sub>2</sub> químicamente ligados
- modificación de la naturaleza y/o estructura de las fases presentes
- generación de la fase activa y estabilización de las propiedades mecánicas y
- modificaciones texturales a través del sinterizado

El sinterizado implica la formación de partículas grandes a partir de cristales o partículas pequeñas sin la formación de una fase líquida y, consecuentemente, la pérdida de área superficial y volumen de poros. La temperatura de calentamiento y la atmósfera deben ser elegidas apropiadamente para obtener fases que sean estables en las condiciones de reacción y regeneración, al mismo tiempo evitando el fenómeno de sinterizado tanto como sea posible, ya que éste tiene un efecto negativo sobre la función catalítica. Para inhibir el sinterizado se usan compuestos denominados promotores que pueden ser físicos o texturales. Debemos mencionar que, aunque no se consideran normalmente en los tests de escala de laboratorio, la forma de los catalizadores y soportes es un paso clave en el procedimiento de preparación de los mismos.

## 1.8 Método sol-gel

Los métodos tradicionales para la síntesis de sólidos basados en tratamientos a elevada presión y/o temperatura, tales como el método cerámico de preparación de óxidos o la obtención de vidrios por fusión, se han ido tratando de reemplazar por los métodos de síntesis basados en la denominada "*chimie douce*" (química dulce)<sup>83</sup>. Los primeros presentan ciertas desventajas, como la reactividad, ya que las etapas lentas de los procesos de difusión requieren la utilización de ciclos

---

<sup>83</sup> Livage, J., *Chimie douce: from shake-and-bake processing to wet chemistry*. New Journal of Chemistry, 25 (2001) 1-1.



de calcinación largos y costosos y, por otro lado, mediante estos métodos no es posible acceder a la química de los compuestos que sólo son estables a bajas temperaturas. El método sol-gel es una ruta de síntesis muy versátil que se caracteriza por las bajas temperaturas a las que se sintetizan materiales inorgánicos e híbridos orgánico/inorgánico permitiendo la incorporación de especies orgánicas o incluso biológicas. Este método, se encuentra dentro de los llamados "bottom-up" (de abajo hacia arriba), ya que se obtienen partículas a partir de la reducción de los iones metálicos a átomos metálicos, seguido por la agregación controlada de estos átomos<sup>84</sup>. Esta ruta permite obtener materiales de gran pureza y homogeneidad a escala molecular así como controlar a escala nanométrica las superficies, interfaces y porosidad de los materiales obtenidos. Todas estas características permiten obtener materiales con alto valor añadido. Por otro lado, el control del método de procesamiento permite variar la morfología de los materiales sintetizados y así obtener partículas<sup>85</sup>, películas<sup>86</sup>, monolitos<sup>87</sup> o fibras<sup>88</sup>, entre otras propiedades.

### 1.8.1 Un método verde

El concepto de Química Verde o Química Sustentable surgió a principios de la década de los '90 debido a la necesidad de disminuir el impacto negativo de la humanidad sobre el planeta. A pesar de los beneficios que proporcionaron el avance de la ciencia y el desarrollo industrial, el costo medioambiental ha sido muy alto, produciendo sustancias para las cuales la Naturaleza no tiene estrategias eficientes de reconversión<sup>89</sup>. La Química Verde puede definirse como la química que utiliza de manera eficiente la materia prima, elimina la generación de residuos y evita el uso de reactivos y solventes tóxicos y/o peligrosos, en la producción y aplicación de productos químicos<sup>90</sup>. El término Química Verde (Green Chemistry) fue propuesto por Anastas a principios de la década de los '90<sup>91</sup>. Posteriormente, Trost presentó el concepto de economía atómica (atom economy), que describe la conversión eficiente de todos los átomos implicados, definiendo un proceso químico ideal como aquel en el cual el número de átomos ingresados y finales es el mismo<sup>92</sup>. Sheldon introdujo el factor E, que se define como el cociente entre la masa de residuo producido

<sup>84</sup> Zanella, R., Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Revista mundo nano*, 5 (2012) 69-81.

<sup>85</sup> Isobe, H., Kaneko, K., Porous silica particles prepared from silicon tetrachloride using ultrasonic spray method. *J. Colloid Interf. Sci.*, 212 (1999) 234-241

<sup>86</sup> Yoshida, K., Tanagawa, M., Kamada, K., Hatada, R., Bada, K., y col., Silica coatings formed on noble dental casting alloy by the sol-gel dipping process. *J. Biomed. Mater. Res.*, 46 (1999) 221-227.

<sup>87</sup> Sakka, S., Yoko, T., Fibers from gels. *J. Non-Cryst. Solids*, 147 (1992) 394-403.

<sup>88</sup> Cho, S.B., Nakanishi, K., Kokubo, T., Soga, N., Ohtsuki, C., y col., Dependence of apatite formation on silica gel on its structure: effect of heat treatment. *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 (1995) 1769-1774.

<sup>89</sup> Sakka, S., Yoko, T., Fibers from gels. *J. Non-Cryst. Solids*, 147 (1992) 394-403.

<sup>90</sup> Ballini, R., ed. *Eco-friendly synthesis of fine chemicals*. ed. J.H. Clark, Kraus, G.A. 2009, The Royal Society of Chemistry: Cambridge.

<sup>91</sup> Sheldon, R.A., I. Arends y U. Hanefeld, *Green Chemistry and catalysis*. 2007, Weinheim, Germany: Wiley-VCH.

<sup>92</sup> Anastas, P.T. y M.M. Kirchhoff, Origins, current status, and future challenges of Green Chemistry. *Accounts of Chemical Research*, 2002, 35 (9), 686-694.

<sup>93</sup> Sheldon, R.A., The E Factor: fifteen years on. *Green Chemistry*, 2007, 9 (12), 1273-1283.



y la masa de producto deseado obtenido<sup>93</sup>. De este modo, se establecieron las bases de una nueva manera de pensar la Química y desarrollar una medida del grado de sustentabilidad (greenness) de los productos y procesos alternativos.

La Química Verde tiene como objetivo principal realizar nuevos procesos químicos, o convertir los ya existentes en procesos que sean más benignos con el ambiente. De este modo surge la necesidad del desarrollo de tecnologías limpias, de manera de optimizar la sustentabilidad mejorando las condiciones del ambiente<sup>94</sup>. Un camino hacia la sustentabilidad es disminuir la cantidad de desechos producidos, como así también aumentar los procesos de reciclaje. Un desarrollo sustentable se consigue con nuevas tecnologías que provean a la sociedad de aquellos productos que necesite pero con responsabilidad hacia el ambiente<sup>95</sup>.

Los desechos producidos son un eje prioritario para la Química Verde. El término desecho se aplica a la materia o energía que se genera en un proceso y no tiene ninguna aplicación. La generación y tratamiento de estos residuos consume tiempo, dinero y esfuerzo. Además, los desechos peligrosos demandan una inversión adicional para monitoreo y control. Las nuevas tecnologías tratan de prevenir la formación de residuos basándose en el concepto de residuo cero: todo lo que ingresa debe ser parte del producto final (economía atómica). Anastas y Warner enunciaron en 1998 los doce principios de la Química Verde<sup>96</sup>.

Estos principios proporcionan un marco para diseñar y desarrollar nuevos materiales, procesos y sistemas, que sean benignos con la humanidad y su entorno, considerando factores medioambientales, sociales y económicos. Los doce principios tratan acerca del uso eficiente de la energía, reducción de riesgos, minimización de residuos y uso de fuentes renovables, ellos son:

**Prevención.** Es preferible prevenir la formación de residuos en lugar de tratarlos una vez formados.

**Economía atómica.** Se deben diseñar métodos de síntesis de modo de maximizar la incorporación de todos los materiales usados durante el proceso dentro del producto final.

**Uso de metodologías que generen productos de toxicidad reducida.** Los métodos sintéticos deben usar o generar, cuando sea posible, sustancias de baja toxicidad y bajo impacto ambiental.

**Generación de productos eficaces de baja toxicidad.** Los productos químicos deben ser diseñados para preservar la eficacia mientras se reduce la toxicidad.

**Reducción del uso de sustancias auxiliares.** Deben evitarse, o minimizar el uso de materiales auxiliares como solventes, agentes de separación, etc., o reemplazarlos por sustancias inocuas.

---

<sup>93</sup> Trost, B., The atom economy-a search for synthetic efficiency. *Science*, 1991, 254 (5037), 1471-1477

<sup>94</sup> Farrauto, R.J. y R.M. Heck, Environmental catalysis into the 21st century. *Catalysis Today*, 2000, 55 (1-2), 179-187.

<sup>95</sup> McDonough, W., M. Braungart, P.T. Anastas y J.B. Zimmerman, Peer reviewed: applying the Principles of Green Engineering to cradle-to-cradle design. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37 (23), 434A-441A.

<sup>96</sup> Anastas, P.T. y J.C. Warner, *Green Chemistry: theory and practice*, ed. S. Publications. 1998, New York: Oxford University Press

**Minimizar el consumo energético.** El uso de energía debe ser reducido, minimizando el impacto ambiental y económico. De ser posible las síntesis deben realizarse a presión y temperatura ambiente.

**Utilización de materia prima renovable.** Cuando sea técnica y económicamente viable, la materia prima y la energía usadas deben ser de una fuente renovable.

**Evitar las derivatizaciones innecesarias.** Se debe evitar la formación de derivados como protección/desprotección, bloqueo de grupos y modificación temporaria de procesos físico-químicos.

**Potenciación de la catálisis.** Se debe emplear en lo posible, procesos catalizados selectivos en lugar de procesos estequiométricos.

**Generación de productos biodegradables.** Los productos químicos deben ser diseñados para que se degraden en productos inocuos cuando sean eliminados y, de este modo, no persistan en el ambiente.

**Desarrollar metodologías analíticas para el monitoreo en tiempo real.** Los procesos deben ser monitoreados con el fin de evitar la formación de sustancias peligrosas.

**Minimizar el potencial de accidentes químicos.** Los materiales empleados en un proceso químico deben ser escogidos de manera de minimizar riesgos y accidentes, incluyendo emanaciones, explosiones e incendios.

La aplicación de todos los principios en simultáneo no se puede conseguir siempre, sin embargo, al llevar a cabo un proceso debería tratar de cumplirse con la mayor cantidad de ellos. En un proceso determinado deben ser evaluados los materiales y la energía usados en cada etapa. Por ejemplo, si una sustancia producida es benigna con el medioambiente, pero se preparó usando sustancias peligrosas o no renovables, el impacto solo se ha desplazado a otra parte del ciclo. Un producto o proceso eficiente en energía, o que genere energía, pero cuya manufactura consume energía que no supera la energía ganada, entonces ese proceso no es sustentable. Por lo tanto, al diseñar un proceso se debe considerar el ciclo completo, incluyendo los materiales de partida y la energía requerida<sup>97</sup>. Por lo tanto, los doce principios se deben aplicar a cada uno de los pasos que se incluyen el ciclo de vida de materiales, comenzando desde su adquisición (minería, perforación, cosecha), y siguiendo con su manufactura, distribución y uso. Por su parte, Winterton sugirió doce nuevos principios, en un intento de ayudar a los investigadores interesados en aplicar la Química Verde<sup>98</sup>. En ellos se considera que el grado de sustentabilidad de una transformación química puede evaluarse solo si se puede aumentar su escala, su práctica y aplicación. En estos principios se sugiere:

---

<sup>97</sup> Anastas, P.T. y J.B. Zimmerman, Peer reviewed: design through the 12 Principles of Green Engineering. Environmental Science & Technology, 2003, 37 (5), 94A-101A.

<sup>98</sup> Winterton, N., News and views. Green Chemistry, 2001, 3 (6), G73-G81.

- Identificar y cuantificar los subproductos;
- Reportar conversiones, selectividades y productividades (eficiencia atómica, funciones de productividad) y velocidades;
- Establecer un balance de materia completo para el proceso, que considere todos los materiales incluso los solventes usados para recuperar el producto final;
- Medir las pérdidas de catalizador y solvente, tanto en efluente acuoso como gaseoso;
- Mediante termoquímica se deben identificar los procesos exotérmicos potencialmente peligrosos. Esto se debe a que en escala de laboratorio una reacción puede ser segura, pero al llevarla a mayor escala las limitaciones de transferencia de calor son significantes;
- Anticipar las limitaciones de la transferencia de calor y materia (velocidad de agitación, dispersión gaseosa, contacto sólido/líquido);
- Consultar a un especialista al aumentar la escala del proceso;
- Considerar los efectos del proceso global;
- Desarrollar y aplicar medidas de sustentabilidad;
- Cuantificar y reducir al mínimo el uso de los servicios públicos como agua y energía eléctrica;
- Reconocer que la seguridad y minimización de residuos son incompatibles;
- Controlar, reportar y minimizar la eliminación de residuos de laboratorio.

### 1.8.2 Algunos términos y conceptos sobre el método sol-gel

Un sol<sup>99</sup> es una dispersión coloidal, donde la fase dispersa es la sustancia disuelta que se halla en menor proporción y, el medio de dispersión es aquel donde se hallan dispersas las partículas. Cuando el medio líquido es el agua, el sistema se denomina hidrosol y, si es un alcohol, se conoce como alcosol. Las soluciones coloidales o soles contienen ya sea grandes macromoléculas, agregados moleculares o pequeñas partículas, y ocupan una posición intermedia entre soluciones verdaderas de especies de bajo peso molecular y bajas dispersiones. Partículas coloidales se consideran aquellas que tienen al menos una dimensión en el rango 1-100 nm. La química coloidal forma un vínculo continuo entre la química molecular y el estado sólido.

Un gel es un sólido consistente de al menos dos fases: una fase sólida que forma una red que atrapa e inmoviliza a una fase líquida<sup>100</sup>, formado por la pérdida gradual de parte del líquido del sol por evaporación. Los hidrosoles dan lugar a hidrogeles y los alcosoles a alcogeles. Un gel

---

<sup>99</sup> Brinker, C.J., Scherer, G.W., Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press, Inc., Estados Unidos, 1990.

<sup>100</sup> Iler, R.K., The Chemistry of Silica, Wiley, New York (1979)

polimérico es una red macromolecular infinita, la cual está hinchada por solvente, y puede ser creado cuando la concentración de la especie dispersa aumenta. Después de la transición sol-gel, la fase solvente se remueve de los poros de la red interconectada. Si se remueve mediante evaporación en condiciones normales, el resultado es un xerogel. Si se remueve bajo condiciones de presión y temperatura supercríticas, el resultado es un aerogel. La remoción del solvente de los poros del alcogel tiene efectos marcados en las propiedades del producto final. Los aerogeles tienen alta transparencia óptica, baja densidad (del orden de  $0,03 \text{ g/cm}^3$ ) y extremadamente baja conductividad térmica<sup>101,102</sup> y es debido a estas propiedades que han sido usados en una gran variedad de aplicaciones, como en sistemas de aislamiento térmico de ventanas<sup>103</sup>, encapsulación de enzimas<sup>104</sup> y catálisis<sup>105</sup>, pero son mecánicamente débiles.

Por otro lado, los xerogeles son más densos que los aerogeles, tienen buenas propiedades mecánicas, pueden usarse como soporte de catalizadores<sup>106</sup>, conductores iónicos<sup>107</sup>, liberación controlada de drogas<sup>108</sup>. Tiempo de gelación se define como aquel en el que el sol llega a ser un gel y es capaz de soportar un esfuerzo elástico. La gelación puede ocurrir luego que el sol se introduce dentro de un recipiente, y de esta manera es posible obtener materiales con una forma deseada. Si la dimensión del gel es mayor a unos pocos milímetros, el material generalmente se llama monolito. La Figura 1.27 muestra de manera esquemática las distintas rutas que se pueden seguir a través del método sol-gel.

---

<sup>101</sup> Karout, A., Pierre, A.C., Silica xerogels and aerogels synthesized with ionic liquids. *Journal of NonCrystalline Solids*, 353 (2007) 2900-2909

<sup>102</sup> Hilonga, A., Kim, J., Sarawade, P.B., Kim, H.T., Low-density TEOS-based silica aerogels prepared at ambient pressure using isopropanol as the preparative solvent. *Journal of Alloys and Compounds*, 487 (2009) 744-750.

<sup>103</sup> Jensen, K.I., Schultz, J.M., Kristiansen, F.H., Development of windows based on highly insulating aerogel glazings. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 350 (2004) 351-357.

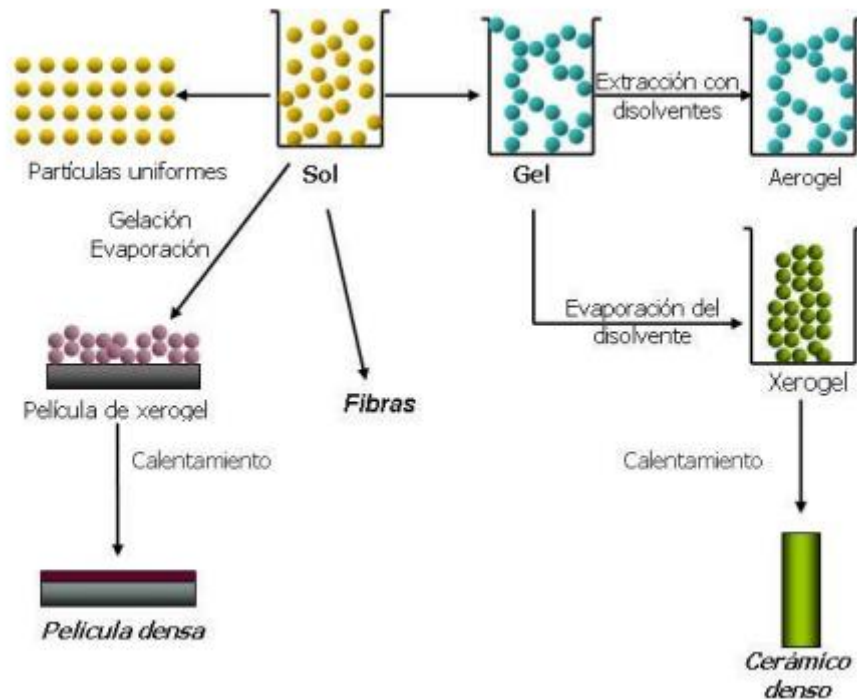
<sup>104</sup> Buisson, P., Hernandez, C., Pierre, M., Pierre, A.C., Encapsulation of lipases in aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 285 (2001) 295-302.

<sup>105</sup> Müller, C.A., Maciejewski, M., Mallat, T., Baiker, A., Organically Modified Titania-Silica Aerogels for the Epoxidation of Olefins and Allylic Alcohols. *Journal of Catalysis*, 184 (1999) 280-293

<sup>106</sup> Rocha, R.P., Restivo, J., Sousa, J.P.S., Órfão, J.J.M., Pereira, M.F.R. y col., Nitrogen-doped carbón xerogels as catalysts for advanced oxidation processes. *Catalysis Today*, 241 (2015) 73-79.

<sup>107</sup> Klein, L.C., Sol-gel processing of ionic conductors. *Solid State Ionics*, 32 (1989) 639-645.

<sup>108</sup> Maver, U., Godec, A., Bele, M., Planinsek, O., Gaberscek, M. y col., Novel hybrid silica xerogels for stabilization and controlled release of drug. *International Journal of Pharmaceutics*, 330 (2007) 164-174



**Figura 1.27.- Esquemmatización del método sol-gel**

De manera alternativa, la gelación puede producirse por una rápida evaporación del solvente, como ocurre durante la preparación de películas o fibras.

El término envejecimiento se aplica al proceso de cambio en la estructura y propiedades después de la gelación. Este proceso puede implicar que continúe la condensación, la disolución y reprecipitación de monómeros u oligómeros o la transformación de fases dentro del sólido o las fases líquidas. Algunos geles presentan un encogimiento espontáneo, conocido como sinéresis, producto de la formación de uniones o atracción entre partículas que provocan la expulsión de líquido a través de los poros<sup>109</sup>. El término “sol-gel” se aplica entonces ampliamente para describir la ruta química para la síntesis de óxidos inorgánicos de forma relativamente sencilla. El desarrollo del proceso sol-gel ha sido enfocado hacia la obtención de óxidos y una gran variedad de materiales han sido preparados por este método, por su procesamiento a baja temperatura.

### 1.8.3 Química del proceso sol-gel

<sup>109</sup> Brinker, C.J., Scherer, G.W., Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press, Inc., Estados Unidos, 1990.

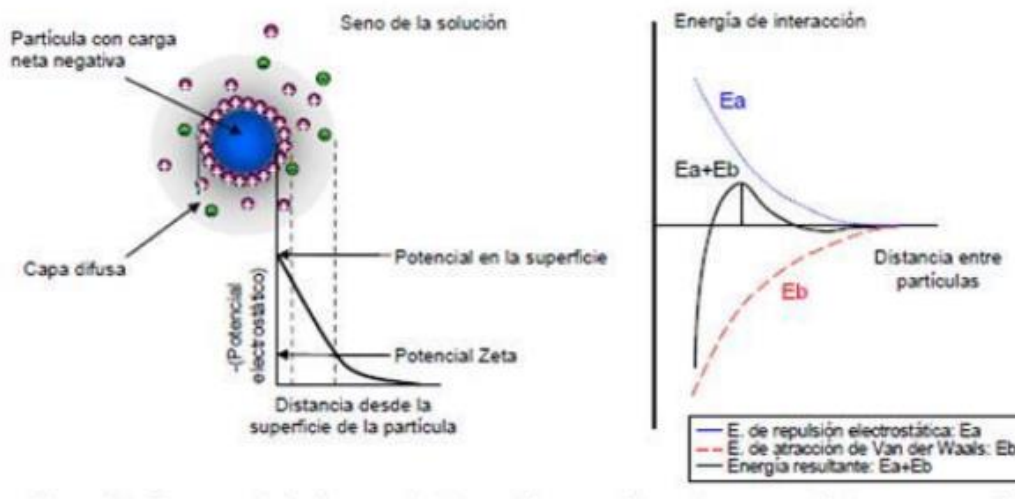
Como se dijo anteriormente, el proceso ocurre a través de la formación de una suspensión coloidal (sol) y la gelificación del sol para formar una red en una fase líquida continua. Existen dos métodos para la obtención de formadores de gel:

1- Uno de los métodos consiste en utilizar materias primas constituidas por partículas coloidales (sol físico), por ejemplo, arcillas (coloides naturales). De manera similar, se puede llevar a cabo la hidratación/precipitación de especies inorgánicas en solución acuosa para sintetizar óxidos coloidales, método conocido como de Condensación, el cual se basa en el crecimiento de agregados mediante agrupación de partículas de tamaño iónico o molecular hasta alcanzar la magnitud coloidal, a través de la generación de un estado de sobresaturación. Si se evapora líquido a partir de la disolución se obtiene un gel. La formación del sol y del gel está relacionada, en este caso, con el carácter ácido del esqueleto molecular o, más ampliamente, con el potencial Zeta o potencial electro-cinético, el cual representa interacciones electrostáticas entre partículas y que regula la floculación y gelación.

2- El otro método es la vía química, basada en la hidrólisis-policondensación (sol químico) de alcóxidos (metálicos y no metálicos). Un alcóxido es un compuesto de fórmula  $M(OR)_n$ , donde M es el catión y -OR es un radical proveniente de un alcohol, por ejemplo, un radical etoxi:  $-OCH_2CH_3$  proveniente del alcohol etílico. La hidrólisis del alcóxido o mezcla de varios alcóxidos se efectúa usualmente en una solución de alcohol, lo que permite generar una estructura polimérica.

En resumen, en este caso, el gel es formado por una reacción en dos etapas: una de hidrólisis y una ulterior de policondensación. En general, los alcóxidos son muy sensibles a la humedad (se descomponen muy fácilmente ante la presencia de ésta), es por ello que la hidrólisis para la formación de gel se lleva a cabo usando metanol, etanol, propanol o (ciclo) hexanol como un solvente mutuo para los diferentes líquidos inmiscibles.

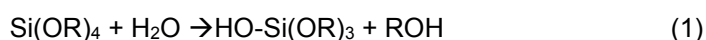
La transición es reversible en los geles físicos, debido a que la cohesión de las partículas es provocada por fuerzas electrostáticas superficiales, mientras que en los geles químicos, los polímeros se unen entre sí a través de enlaces covalentes haciendo la transición irreversible. Estos dos métodos, utilizados en la obtención de formadores de geles, se muestran en la Figura 1.28.



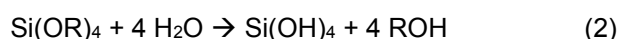
**Figura 1.28.-** El pH influye sobre la solubilidad y la estabilidad del sol. La transición sol-gel puede ser reversible bajo ciertas condiciones de concentraciones y pH<sup>110</sup>

Típicamente, las dispersiones coloidales son preparadas por el segundo método. Los precursores (o compuestos de iniciación) para la síntesis de estos coloides consisten en un elemento metálico o metaloide rodeado por diversos ligandos reactivos, por ejemplo, soluciones salinas metálicas, otras soluciones conteniendo complejos metálicos o alcóxidos metálicos. Estos últimos son los más utilizados ya que reaccionan fácilmente con agua. La química del proceso sol-gel está basada en la hidrólisis y condensación de los precursores moleculares. Tomando como ejemplo el alcóxido metálico más estudiado, el tetraetilortosilicato (TEOS -  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ), se presentan a continuación las reacciones de hidrólisis y condensación.

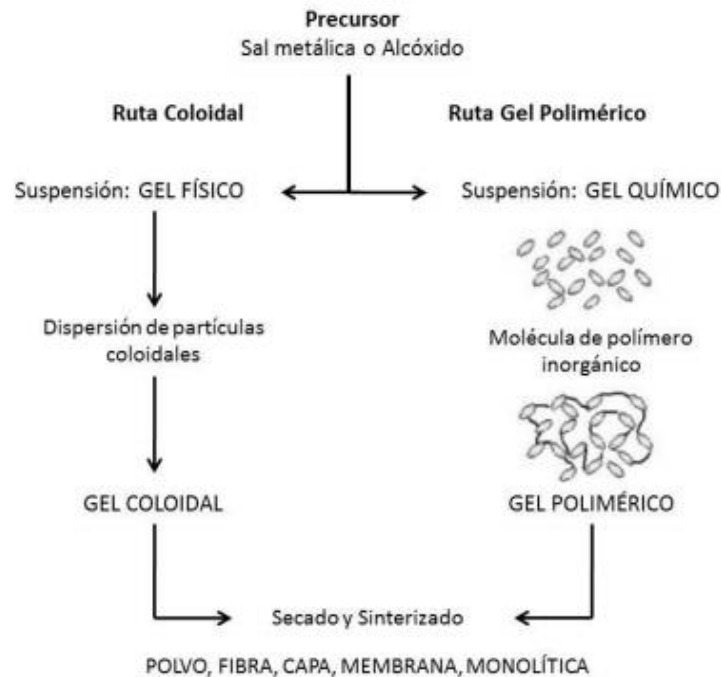
La reacción (1) se conoce como hidrólisis, y ocurre por el ataque nucleofílico del oxígeno presente en el agua al átomo de metal, formando grupos silanoles:



El grupo R representa un protón u otro ligando, si R es un grupo alquilo, entonces OR es un grupo alcóxido y ROH es un alcohol. Dependiendo de la cantidad de agua y catalizador presente, la hidrólisis puede ser completa y todos los grupos alcóxidos (OR) ser reemplazados por grupos hidroxilo (OH) (2), o detenerse mientras el metal está parcialmente hidrolizado,  $(\text{OH})_n\text{-Si}(\text{OR})_{4-n}$ :

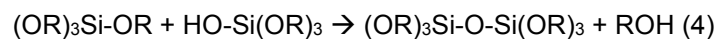
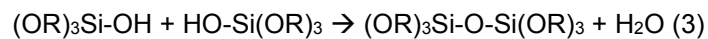


<sup>110</sup> <http://www2.uca.es/grup-invest/geles/paginas/intro.html> Facultad de Ciencias Campus Río San Pedro s/n. 11510 Puerto Real Cádiz, España



**Figura 1.29.- Método sol-gel**

Dos moléculas parcialmente hidrolizadas pueden unirse a través de una reacción de condensación, generando una molécula de agua (condensación silanol-silanol) o alcohol (condensación silanol-éster) y grupos siloxanos<sup>111</sup> (3 y 4).



Bajo la mayoría de las condiciones, la condensación comienza tan pronto como los grupos alcóxido son hidrolizados. Las concentraciones de -OH terminales y/o grupos -OR dependen de la cinética y de los mecanismos de hidrólisis y condensación, y están particularmente determinadas por la naturaleza del catalizador aplicado<sup>112</sup>

La reacción de condensación puede continuar hasta construir una gran molécula dando lugar a una polimerización. La polimerización del alcóxido de silicio, por ejemplo, puede conducir a un complejo polimérico ramificado debido a que el monómero completamente hidrolizado es tetrafuncional [Si(OH)<sub>4</sub>]. Por otro lado, bajo ciertas condiciones como baja concentración de agua, menos de cuatro ligandos van a ser capaces de condensar y, por lo tanto, se obtiene una estructura

<sup>111</sup> Brinker, C.J., Scherer, G.W., Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press, Inc., Estados Unidos, 1990

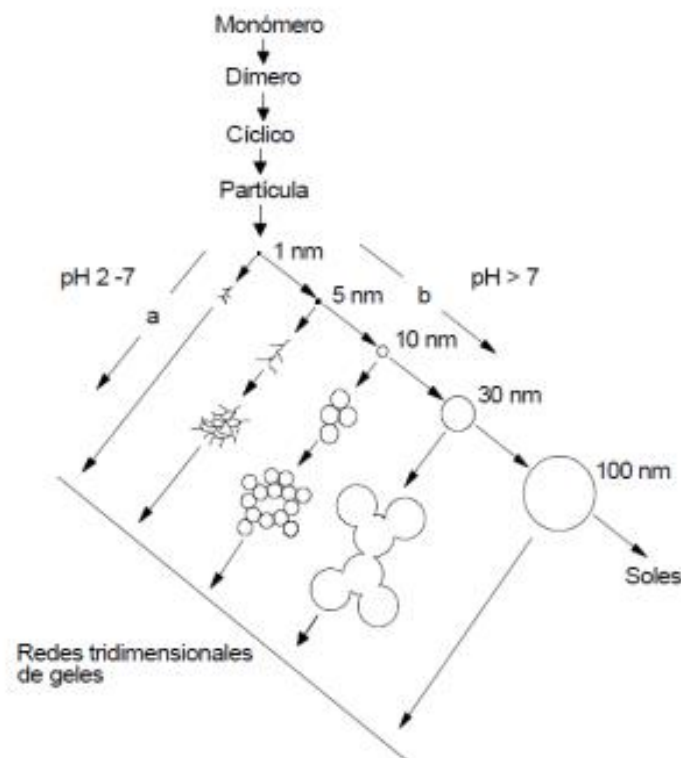
<sup>112</sup> Fidalgo, A., Ilharco, L., Correlation between physical properties and structure of silica xerogels. Journal of Non-Crystalline Solids, 347(2004) 128-137



levemente ramificada. La polimerización puede describirse en las siguientes etapas: 1) polimerización de monómeros a polímeros, 2) condensación de polímeros en cristales primarios, 3) crecimiento de cristales primarios en partículas y 4) unión de partículas formando cadenas y redes tridimensionales (Figura 1.30).

#### 1.8.4 Parámetros que afectan el proceso sol-gel

Las condiciones del proceso influyen sobre la estructura, volumen y el tamaño de poros del material obtenido. Estas propiedades dependen de las velocidades relativas de las reacciones de hidrólisis y condensación y éstas están supeditadas, a su vez, de factores como la naturaleza del precursor alcóxido específico, la relación molar agua/alcóxido (Rh), la naturaleza del catalizador, el solvente, la concentración de reactivos, el pH del medio, la temperatura y el secado. A continuación, se profundizarán algunos de estos parámetros:



**Figura 1.30.-** Comportamiento de polimerización de sílice acuosa:  
 (a) en solución ácida o en presencia de sales flocculantes, las partículas se agregan en una red tridimensional y forman un gel;  
 (b) en solución básica, las partículas crecen en tamaño, pero disminuye el número de estas<sup>113</sup>

<sup>113</sup> Brinker, C.J., Scherer, G.W., Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press, Inc., Estados Unidos, 1990.

**-Naturaleza del precursor alcóxido:** Existen muchas opciones en cuanto a la elección del precursor alcóxido teniendo en cuenta que, básicamente, puede emplearse cualquier compuesto del tipo metal-alcóxido de fórmula general  $M(OR)_n$ , donde M corresponde a Al, Si, V, Cr, Mo, W, entre otros, y R puede ser H o un grupo alquílico. Referido a los alcóxidos de silicio, los más utilizados en los procesos sol-gel son el tetraetoxisilano (TEOS) y el tetrametoxisilano (TMOS). Existe la posibilidad de reducir la reactividad de estos silanos y dar carácter parcialmente orgánico a la red final utilizando derivados de los mismos que contengan uno o más grupos orgánicos no hidrolizables, con fórmulas  $R'Si(OR)_n$ , donde R' es el grupo no hidrolizable referido. Los precursores del tipo silicatos orgánicamente modificados se denominan ORMOSILs (ORganically MODified SILicates), como el etiltriatoxisilano (ETES) y el metiltrimetoxisilano (MTMS). En general, la reactividad química de los alcóxidos metálicos  $M(OR)_n$  con respecto a la hidrólisis y condensación depende, principalmente, tanto de la electroafinidad del átomo metálico como de su capacidad para admitir un aumento en su número de coordinación. En particular, los precursores del tipo  $Si(OR)_4$  tienen una electroafinidad baja y su número de coordinación es estable, de lo cual se deriva que la hidrólisis será lenta y las reacciones de polimerización estarán fundamentalmente controladas por la catálisis.

**-Relación molar agua/alcóxido:** La relación molar entre el agua y el alcóxido ( $R_h$ ) tiene un efecto significativo sobre la microestructura del material obtenido. De forma general, cuando la relación  $R_h$  es baja, la condensación vía alcohol es la reacción dominante y el período de gelación es más largo, lo que conduce a materiales más microporosos. Los geles preparados con mayor contenido de agua ( $R_h > 4$ ) han mostrado estructuras más porosas y con mayores superficies específicas que los geles preparados con menor contenido de agua ( $R_h < 4$ )<sup>114</sup>. Sin embargo, cuando la relación de agua a alcóxido es mayor a 10, la microestructura resulta sólo ligeramente dependiente del contenido de agua.

**-Efecto del solvente:** El papel del solvente en el proceso sol-gel es el de cosolvente, ya que el agua y el TEOS son inmiscibles y es necesario formar una sola fase en la reacción. Para elegir un solvente es necesario tener en cuenta sus características: polaridad, momento dipolar, o si es prótico o aprótico. Los solventes próticos (metanol, etanol, formaldehído) favorecen la formación de iones hidronio más electrófilos, una mayor velocidad de hidrólisis y, en la etapa de condensación, forman puentes de hidrógeno con los grupos desprotonados. Por otro lado, los solventes apróticos (dimetil formamida; 1,4, dioxano; tetrahidrofurano) favorecen la formación de iones OH más nucleófilos.

---

<sup>114</sup> Ro, J.C., In, J.C., Structures and properties of silica gels prepared by the sol—gel method. Journal of Non-Crystalline Solids, 130 (1991) 8-17.

**-Catalizador de la reacción sol-gel:** Brinker y Scherer<sup>115</sup> han estudiado el efecto del pH sobre la morfología y la estructura de poros. Cambiando el pH de la solución se afectan las velocidades relativas de hidrólisis y condensación y, por lo tanto, la morfología de las estructuras silíceas. A pH ácido, el crecimiento de partículas se detiene una vez que se alcanza un tamaño de 2 a 4 nm. A medida que el pH alcanza el punto isoeléctrico, los períodos de gelificación se incrementan y esto conduce a una sílice lineal o ramificada aleatoriamente que tiene una estructura altamente microporosa con diámetros de poro  $< 2 \text{ nm}$ <sup>116</sup>. A pH bajo, cerca del punto isoeléctrico ( $\text{pH} = 2$ ), las fuerzas de repulsión entre las partículas son bajas, las partículas chocan y forman una red continua que conduce a una red de gel. En el punto isoeléctrico de sílice, la velocidad de condensación es más lenta y continúa disminuyendo hasta  $\text{pH} = 6$ , donde alcanza un mínimo. Soles débilmente básicos ( $\text{pH} > 2$ ) tienen cantidades significativas de grupos silanoles desprotonados ( $\text{SiO}^-$ ) que aumentan la velocidad de condensación, generando la formación de especies silíceas altamente ramificadas. La gelificación de estas especies ramificadas produce la formación de regiones mesoporosas con un tamaño de poros entre 2 y 50 nm. A  $\text{pH} = 7$ , las velocidades de solubilidad y disolución de la sílice se maximizan y, por encima de  $\text{pH} = 7$ , el crecimiento de las partículas depende principalmente de la temperatura y se pueden formar partículas de más de 100 nm de diámetro (soles particulados); las partículas están cargadas negativamente, se repelen entre sí y no ocurre la agregación de partículas. Curran y Stiegman<sup>117</sup> estudiaron la morfología de estructuras silíceas a concentraciones muy altas de ácido; por debajo del punto isoeléctrico los xerogeles secos se vuelven más mesoporosos. Esto es debido a la protonación de silanoles ( $-\text{SiOH}$ ) para producir ( $-\text{SiOH}_2^+$ ), que son buenos grupos salientes y aumentan la velocidad de condensación. En general, el uso de los catalizadores ácidos favorece las condensaciones (formación de polímeros lineales) de polisiloxanos, mientras que catalizadores básicos promueven la hidrólisis (formación de polímeros ramificados o agregados esféricos).

**-Materiales compuestos orgánicos-inorgánicos:** Los silicatos modificados representan sistemas híbridos en los que se combinan varios tipos de precursores. Los grupos orgánicos unidos a la red de óxido por enlaces químicos estables cambian la estructura interna mediante la reducción del grado de entrecruzamiento. La cantidad de grupos silanoles superficiales disminuye y conduce a modificar la reactividad química y aumentar la hidrofobicidad<sup>118,119</sup>. Mediante el ajuste de la relación de tetraalcoxisilano y alcóxido con alquilo sustituido, la estructura y la hidrofobicidad

<sup>115</sup> Brinker, C.J., Scherer, G.W., Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press, Inc., Estados Unidos, 1990.

<sup>116</sup> Meixner, D.L., Dyer, P.N., Influence of Sol-Gel Synthesis Parameters on the Microstructure of Particulate Silica Xerogels. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 14 (1999) 223-232.

<sup>117</sup> Curran, M.D., Stiegman, A.E., Morphology and pore structure of silica xerogels made at low pH. Journal of Non-Crystalline Solids, 249 (1999) 62-68

<sup>118</sup> Schmidt, H., Organic modification of glass structure new glasses or new polymers? Journal of NonCrystalline Solids, 112 (1989) 419-423.

<sup>119</sup> Mah, S.K., Chung, I.J., Effects of dimethyldiethoxysilane addition on tetraethylorthosilicate sol-gel process. Journal of Non-Crystalline Solids, 183 (1995) 252-259

de la sílice pueden ser controlados. El tamaño de poros y el área superficial específica de la sílice aumenta al aumentar la longitud del grupo alquilo<sup>120</sup>. La presencia de mesoporos es más significativa en los geles de sílice con cadenas alquilo más largas. Surfactantes, sales inorgánicas, proteínas o polímeros cargados también puede unirse a las redes de sílice a través de interacciones de van der Waals o hidrofóbicas<sup>121</sup>. La presencia de estos agentes controla el tamaño de poros y la superficie específica del gel de sílice<sup>122,123</sup>. Los compuestos orgánicos también pueden servir como plantillas para controlar el tamaño de poros y se añaden al sol inicial, como en la producción de la sílice mesoporosa.

Este proceso sol-gel ofrece muchas ventajas cuando se compara con la ruta convencional, ya que permite<sup>124</sup> obtener recubrimientos delgados que ofrecen excelente adhesión en sustratos metálicos o producir capas gruesas para proporcionar protección contra la corrosión<sup>125</sup>; dar forma fácilmente a materiales dentro de geometrías complejas; obtener productos de alta homogeneidad química, debido a la alta pureza del precursor organometálico; emplear un método simple, económico y eficaz para producir revestimientos de alta calidad<sup>126</sup>; trabajar a bajas temperaturas de procesamiento, con la posibilidad de controlar el tamaño y la morfología de las partículas<sup>127</sup>; lograr excelentes matrices para una variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos, considerando que los materiales dopados tienen la capacidad para preservar las propiedades químicas y físicas de los dopantes, lo que es muy importante para moléculas biológicas, o construir sensores biomédicos, o materiales para suministro controlado de fármacos<sup>128,129</sup> y, finalmente, la estructura porosa y el área superficial grande que se obtienen por este método son esenciales para el desarrollo de catalizadores y adsorbentes<sup>130</sup>. En conclusión, la técnica sol-gel ha sido usada en los últimos años para preparar un amplio rango de materiales. El método es atractivo porque involucra procesos a baja temperatura, con alta pureza y homogeneidad atribuibles a su forma de preparación en sistemas multicomponentes. Un progreso considerable ha tenido lugar

<sup>120</sup> Kusakabe, K., Sakamoto, S., Saie, T., Morooka, S., Pore structure of silica membranes formed by a sol-gel technique using tetraethoxysilane and alkyltriethoxysilanes. *Separation and Purification Technology*, 16 (1999) 139-146.

<sup>121</sup> Sanchez, C., Alonso, B., Chapusot, F., Ribot, F., Audebert, P., Molecular design of hybrid organicoorganic materials with electronic properties. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2 (1994) 161-166.

<sup>122</sup> Sato, S., Murakata, T., Suzuki, T., Ohgawara, T., Control of pore size distribution of silica gel through sol-gel process using water soluble polymers as additives. *Journal of Materials Science*, 25 (1990) 4880-4885.

<sup>123</sup> Murakata, T., Sato, S., Ohgawara, T., Watanabe, T., Suzuki, T., Control of pore size distribution of silica gel through sol-gel process using inorganic salts and surfactants as additives. *Journal of Materials Science*, 27 (1992) 1567-1574

<sup>124</sup> Padmaja, G.V., Preparation of Orthosilicic Acid by Sol-Gel Technique using Tetraethyl orthosilicic acid (TEOS) and its applications. *International Journal of Scientific and Research Publications*, 5 (2015) 1-10.

<sup>125</sup> Ballard, R.L., Williams, J.P., Njus, J.M., Kiland, B.R., Soucek, M.D., Inorganic-organic hybrid coatings with mixed metal oxides. *European Polymer Journal*, 37 (2001) 381-398.

<sup>126</sup> Ayril, A., Balzer, C., Dabadie, T., Guizard, C., Julbe, A., Sol-gel derived silica membranes with tailored microporous structures. *Catalysis Today*, 25 (1995) 219-224

<sup>127</sup> Kaifeng, Y., Yupeng, G., Xuefeng, D., Jingzhe, Z., Zichen, W., Synthesis of silica nanocubes by sol-gel method. *Materials Letters*, 59 (2005) 4013-4015.

<sup>128</sup> Smith, S., Shajesh, P., Mukundan, P., Nair, T.D.R., Warriar, K.G.K., Synthesis of biocompatible hydrophobic silica-gelatin nano-hybrid by sol-gel process. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 55 (2007) 38-43

<sup>129</sup> Coradin, T., Allouche, J., Boissière, M., Livage, J., Sol-Gel Biopolymer/Silica Nanocomposites in Biotechnology. *Current Nanoscience*, 2 (2006) 1-12.

<sup>130</sup> Agoudjil, N., Kermadi, S., Larbot, A., Synthesis of inorganic membrane by sol-gel process. *Desalination*, 223 (2008) 417-424.

en la última década en el entendimiento de la química del proceso y de los mecanismos físicos involucrados en las etapas del “sintering” de los geles obtenidos desde los geles precursores.

En este trabajo se busca la introducción en la síntesis sol-gel de matrices sílices de los bio-residuos de los cítricos: limón, naranja y mandarina (producto completo, cascara, zumo, extracto etanólico y cascara desgastada, respectivamente) para obtener un soporte que contenga propiedades que impliquen la disminución del uso de una fase activa o un formador de poros de origen comercial. Para compararlo con otro tipo de bio-residuos se realizara una síntesis de sílice usando yerba mate como catalizador, usando TEOS como precursor. Esta proposición permitirá realizar aportes en las áreas de materiales, de síntesis amigables con el ambiente y buscará una solución a la interacción entre un precursor de sílice, un bio-residuo y las diferentes variables de síntesis para su uso como soporte en eco-catalizadores donde se buscan propiedades que actúen forma conjunta para diferentes reacciones.

## 1.9 Economía Circular.

En la actualidad, pese a los avances científico-tecnológicos, al libre acceso a la tecnología de la información, a la disponibilidad de una amplia gama de bienes ligeros, productos descartables y servicios instantáneos, existe aún un problema más profundo relacionado a todas las actividades económicas que, concatenadas entre sí, brindan el estilo y calidad de vida que gozamos actualmente y que implícitamente trae consigo impactos como el calentamiento global, la lluvia ácida, niveles altos de smog en áreas industrializadas, contaminantes en el agua, entre otros.<sup>131</sup>

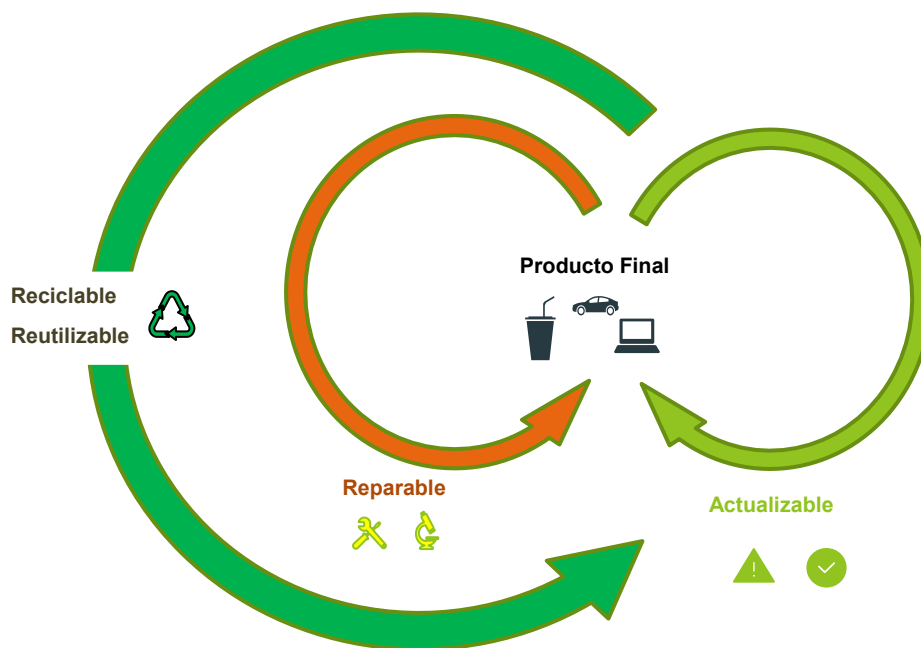
Se entiende que el pilar básico de la economía clásica o Economía Lineal (EL) es la dinámica de extraer recursos, refinarlos para convertirlos en materiales listos para utilizar o transformar, fabricar piezas ensamblables y, finalmente, obtener un bien o servicio específico. Este servicio al final de su vida útil, genera altos y diversos niveles de contaminación o desechos, que a la larga dificultan su desactivación, reciclaje o eliminación permanente sin mencionar que la mayoría de ellos contribuyen en gran medida al problema de la contaminación. Es importante destacar que no solo el producto elaborado genera los problemas ya descritos, sino que a su vez, cada etapa compleja de elaboración ha consumido energía, cada fase ha generado su nivel de residuo parcial incrementando aún más los niveles de polución sin tener en cuenta que cada compañía gasta altísimas cantidades de dinero en la ejecución de las fases de elaboración del producto final. Podríamos resumir así que el modelo de Economía Lineal se describiría como un proceso de “Extraer para Tirar”. Hasta hace unos pocos años, optar por alternativas industriales verdes o amigables con el medio ambiente suponía la necesidad de invertir grandes capitales para su

---

<sup>131</sup> James H. Clark., Circular economy design considerations for research and process development in the chemical sciences. Royal Society of Chemistry, 14 (2016) 1-21.

implementación, de generar bajo grado de rendimiento productivo y aportar márgenes insuficientes en sus ganancias.<sup>132</sup>

Recientemente, las grandes compañías han emprendido una ambiciosa búsqueda apostando a la innovación y al desarrollo con el objeto de fabricar productos que puedan ser actualizables, es decir, que puedan tener una vida media más larga. También, que sean reparables y fáciles de recomponer o rehabilitar, y, para cerrar el ciclo, dichos emprendimientos han avanzado en el desarrollo de una serie de materiales que hacen al producto final altamente reutilizable y/o reciclable así se aprovechan dichos elementos para generar un artículo terminado de alta calidad. La descripción del modelo anterior se ha concebido en un ciclo retro alimentado entre sí con la finalidad de eliminar la palabra “Residuo” del léxico industrial. Para que la ejecución cíclica de ese mecanismo sea efectivo, los mismos productos deben ser concebidos desde el mismo diseño de éstos para que sean actualizables, reparables e incluso ser reutilizables o reciclables (Figura 1.31).



**Figura 1.31.- Principio básico de la Economía Circular**

Por lo dicho anteriormente, el sistema conocido como Economía Circular (EC) ha ido ganando hoy por hoy un extenso terreno en el ámbito industrial y comercial entendiéndose por los más optimistas como una Cuarta Revolución Industrial donde la sustentabilidad se ha puesto de manifiesto, que mejorar las condiciones de nuestro planeta es prioritario sin abandonar la idea de

<sup>132</sup> Kümmerer k., Rethinking chemistry for a circular economy. Science, 367 (6476) (2020), 369-370.

acceder a procesos rentables o beneficios financieros para quienes aplican esta nueva tendencia. Bajo este escenario específico, queda implícito la necesidad de un reordenamiento del modelo actual de desarrollo en cuanto a la manera en que los recursos naturales se extraen y aprovechan o cómo éstos se transforman y distribuyen. A su vez, con este modelo se plantea la necesidad de disminuir el uso de materiales tóxicos o complicados de reciclar. Además, replantear desde la concepción y diseño de un producto, el alargue de su vida media, la optimización de los servicios que estos productos prestan o más importante aún cómo mitigar al más mínimo nivel la generación de residuos. Así mismo, el concepto en sí considera luchar en contra del cambio climático, generar empleos de calidad, crear fuentes de negocio, aplicar un nivel de trazabilidad detallado de los bienes generados y comenzar a regularizar los criterios de control y administración de estos<sup>133</sup>.

En rigor, la EC busca mantener el valor de los productos, de los materiales que los constituyen y de los recursos con los cuales fueron elaborados con el objeto de que éstos duren el mayor tiempo posible minimizando la huella de carbono y el ahorro económico.

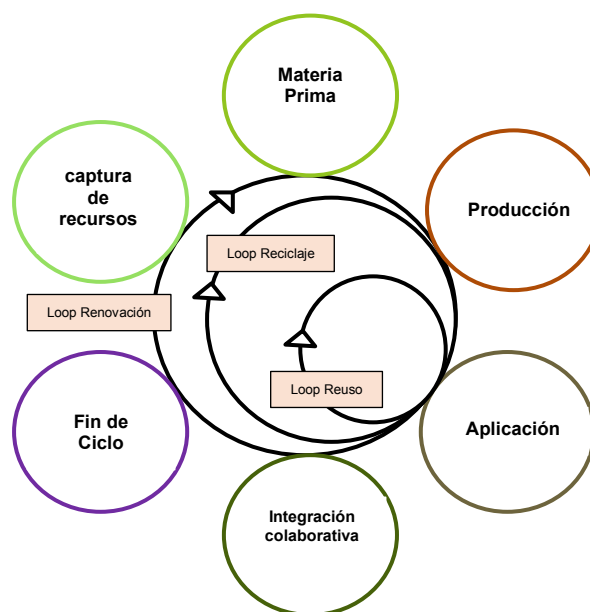
En este sentido, se ha documentado ampliamente que los desechos generados a partir de la actividad industrial se producen tan aceleradamente que superan la posibilidad de poder tratarlos o desactivarlos.

En la actualidad, la mayoría de los desechos agrícolas son destinados a la alimentación animal o para fertilización de suelos de cultivo. Sin embargo, no se aprovecha en gran medida la extensa y diversa composición química presente en la biomasa. En particular, uno de los desechos más importantes generados en la industria alimenticia en Argentina son los derivados a partir de la industria del procesamiento de frutas cítricas. A nivel mundial, Argentina es conocida por su papel protagónico en cuanto a la producción de cítricos, de los cuales casi 2 millones de toneladas métricas de residuos se generan anualmente en todo el país.

Esta industria ha empezado a jugar un rol importante por su rica composición en metabolitos vegetales, siendo moléculas con variado nivel funcional lo que les imparte un grado importante de versatilidad y aplicabilidad de interés para otros sectores de la economía. Entre estas biomoléculas encontramos proteínas, carbohidratos, triglicéridos, ácidos grasos, grupos fenólicos, etc.

---

<sup>133</sup> S. Venkata Mohan., Waste biorefinery models towards sustainable circular bioeconomy: Critical review and future perspectives. *Bioresource Technology* 215 (2016) 2–12.



**Figura 1.32.- Economía Circular aplicado a la reutilización sustentable de biomasa<sup>134</sup>**

En investigaciones recientes se han demostrado que a partir de la biomasa de los cítricos se pueden aislar sustancias químicas y otros productos de alta importancia encarando así un reciente desafío para que dicha explotación pueda ser de bajo costo, generar ganancias e incrementar la competitividad de dicha nueva actividad enmarcándose así en el contexto de la Economía Circular (CE) donde todos los procesos de mitigación y aprovechamiento de la biomasa se vea incorporada en el engranaje de los procesos productivos e industriales<sup>135</sup>.

Entender el rol que juega la EC cuando se toma en cuenta el papel fundamental del uso de los desechos agrícolas, implica ser conscientes de los desafíos y la potencialidad relativa al papel que juega periódicamente la química como ciencia que se auto regula y auto corrige, entendiéndose a la EC como el cambio de paradigma que se ha venido planteando frente a los temas no resueltos por los 12 principios de la química verde.

En el contexto de este trabajo se desarrollan sólidos cuya fase activa está formada por óxidos de silicio con las que interaccionan con las moléculas vegetales presentes en las matrices vegetales utilizadas como fuente de biomasa específicamente a partir de cítricos (limón, mandarina y naranja) aplicando como materia prima los distintos órganos que componen a cada uno de los frutos por separado (cáscara, pulpa y zumo) y, en otros casos, aplicar métodos de extracción exhaustiva por lixiviación etanólica para ejecutar la misma ruta de obtención de los sólidos en presencia de sustancias con eluotropía polar. Por otro lado, a modo comparativo, se llevó a cabo el mismo esquema para otra clase de bio-residuo como lo es la yerba mate.

<sup>134</sup> Vânia G. Zuin., Circularity in green chemical products, processes and services: Innovative routes based on integrated eco-design and solution systems. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 2 (2016) 40e44

<sup>135</sup> Vânia G. Zuin., Green and Sustainable Separation of Natural Products from Agro-Industrial Waste: Challenges, Potentialities, and Perspectives on Emerging Approaches. *Topics in Current Chemistry*. (Z) (2018) 376:3



La evaluación por medio de un seguimiento fotográfico de los estadios de madurez de los frutos permitió establecer cuándo un material vegetal podría ser considerado de descarte por su apariencia o carácter organoléptico. Asimismo, el seguimiento fotográfico permite monitorear el grado de solidificación que sufre la sílice obtenida en presencia de bio-residuos utilizados al ser envejecida a condiciones ambientales. Además, el aporte en el uso de técnicas analíticas, espectrales, térmicas y texturales otorga un panorama específico de las propiedades de los materiales obtenidos siendo por otro lado analizada su superficie y forma con herramientas de micrografías electrónicas.

El mecanismo de síntesis para la obtención de sílice integrando los precursores puros utilizados para la síntesis sol-gel y las biomoléculas presentes en las matrices vegetales estudiadas aún debe ser consensuado para ser completamente comprendido. Algunas investigaciones proponen que los ácidos orgánicos aportan la suficiente acidez para dar inicio a las reacciones de polimerización entre los grupos funcionales de los metabolitos presentes en dichos residuos los cuales se pueden condensar con el TEOS generando así los sólidos observados. Este es un punto por más interesante para la realización de la investigación que se llevó a cabo en este trabajo de Tesis Doctoral.

Esta propuesta permitió realizar aportes en las áreas de los materiales y de síntesis amigables con el medio ambiente, buscando al mismo tiempo una solución a la interacción entre las biomoléculas presentes en la biomasa de frutos cítricos y la yerba mate para la obtención de sílice como una alternativa de mitigación a la generación de residuos agrícolas para así otorgarles un valor agregado.

*“La mente del hombre es capaz de todo, porque todo está contenido en ella, tanto el pasado como el futuro”*

*(Joseph Conrad)*



## **2 Experimental**

## 1. Introducción

Los objetos de la química aparecen como una parte de la naturaleza mientras que la ciencia química descubre e intenta explicar sus maravillas. El químico está en la búsqueda de conocer los secretos y las leyes de la naturaleza, para continuar los caminos naturales y complementar la riqueza natural. Los elementos y los compuestos, en sus diferentes estados, involucran una belleza inherente a diferentes composiciones, estructuras y propiedades, por ejemplo, como la vanadinita o los cristales de hielo. La síntesis en el idioma de los químicos o la cristalización en el idioma de los mineralogistas, se pueden comparar con la creación de una pintura por un pintor, en consecuencia, una creatividad artística, descubrir un camino de síntesis para nuevos compuestos químicos.

Para la obtención de los materiales híbridos en base sílice, se utilizará la biomasa resultante del desecho de diferentes mercados de frutas y verduras de la Ciudad de la Plata (Argentina), teniendo en cuenta principalmente su disponibilidad y la rápida generación de ésta en la región. Las tres matrices vegetales elegidas para este trabajo pertenecen al desecho no-comestible de los residuos de los mercados antes mencionados y son los siguientes:

- a) Limón (*Citrus limon*)
- b) Naranja (*Citrus sinensis*)
- c) Mandarina (*Citrus nobilis*)

## Parte I

Los precursores alcóxidos más comúnmente usados en la preparación de sílice mediante la técnica sol-gel son el tetrametoxisilano (TMOS) y el tetraetoxisilano (TEOS). El TMOS se somete a una hidrólisis más rápida que TEOS, produciendo poros estrechos y uniformes y geles de sílice con mayor área superficial<sup>136</sup>. De todas formas, el TEOS es un precursor más económico. Otros alcóxidos de silicio como el metiltrimetoxisilano (MTMS) y el metiltrietoxisilano (MTES) son usados también como precursores, especialmente para la obtención de geles flexibles con muy buena hidrofobicidad<sup>137,138,139</sup>.

---

<sup>136</sup> Soleimani Dorcheh, A., Abbasi, M.H., Silica aerogel; synthesis, properties and characterization. *Journal of Materials Processing Technology*, 199 (2008) 10-26.

<sup>137</sup> Nadargi, D.Y., Rao, A.V., Methyltriethoxysilane: New precursor for synthesizing silica aerogels. *Journal of Alloys and Compounds*, 467 (2009) 397-404

<sup>138</sup> Hegde, N.D., Rao, A.V., Physical properties of methyltrimethoxysilane based elastic silica aerogels prepared by the two-stage sol-gel process. *Journal of Materials Science*, 42 (2007) 6965-6971.

<sup>139</sup> Aravind, P.R., Soraru, G.D., High surface area methyltriethoxysilane-derived aerogels by ambient pressure drying. *Journal of Porous Materials*, 18 (2011) 159-165.

Mediante la polimerización por reacciones de condensación de los reactivos previamente hidrolizados se puede conseguir la gelificación del sol de partida. El proceso de gelificación se inicia cuando los enlaces entre las partículas del sol formados por reacciones de condensación alcanzan un valor crítico, formándose una gran estructura tridimensional sólida.

## I. Síntesis de sílice pura por el método sol-gel

La sílice se preparó por el método sol-gel usando tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor, para poder llevar a cabo la reacción de hidrólisis ácida se debe añadir un disolvente común, también denominado co-disolvente, a ambos reactivos de partida, para proporcionar la miscibilidad necesaria, este disolvente común suele ser un alcohol, en esta síntesis se usa etanol absoluto. Las cantidades molares utilizadas en las síntesis fueron: 150 mmoles de TEOS, 174 mmoles de ácido acético glacial (AcH), 745 mmoles de etanol absoluto (EtOH) y 555 mmoles de agua destilada (H<sub>2</sub>O). Cabe acotar que debido a la naturaleza hidrofóbica de los grupos orgánicos del TEOS es inmisible con el agua en cualquier proporción.

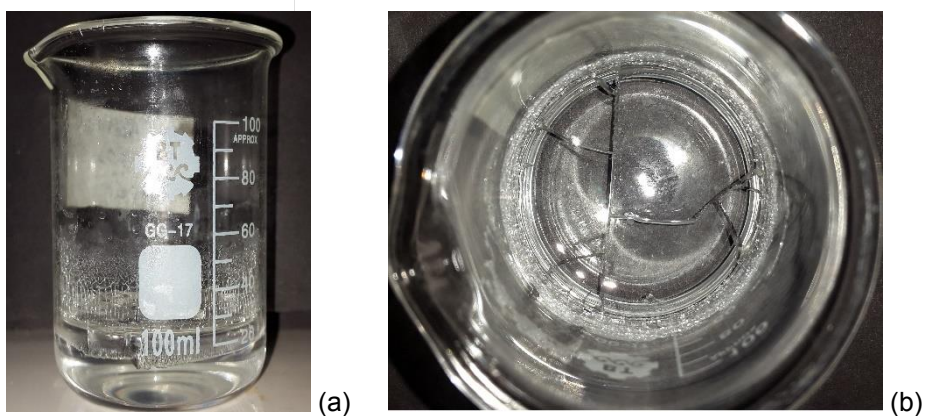
Se define como proporción o relación de hidrólisis (hydrolysis ratio, Rh) a la relación molar entre el agua y el precursor utilizado<sup>140</sup>. Asimismo, de manera equivalente, se pueden definir las relaciones molares catalizador/precursor y solvente/precursor como Rc y Rs, respectivamente. En la presente parte experimental se trabajó con los siguientes valores Rh de 3,7; Rc de 1,16 y Rs de 5,00.

El procedimiento de síntesis se realizó dentro de una cámara con atmósfera controlada de nitrógeno (Atmosbag glove bag®), a temperatura ambiente. En primer lugar, se colocó dentro de un vaso de precipitado una porción del solvente, etanol absoluto (30 mL) y luego 10 mL de ácido acético (AcH). Se agregó a continuación TEOS (34 mL), la última porción del solvente (13,5 mL) y, en último lugar, se adicionó el agua destilada (10 mL). Posteriormente, la mezcla de reacción se retiró de la cámara y se continuó trabajando bajo campana de gases en condiciones ambiente. La síntesis se colocó en una platina con agitación magnética durante 2 h a 500 rpm. Finalmente, el gel húmedo se dejó envejecer en el mismo medio, a temperatura ambiente y presión atmosférica, hasta obtener partículas de sílice seca (Figura 2.1, a y b). Una vez seca la muestra se calcinó a 150 °C durante 1 h y luego se colocó en un frasco color caramelo para su almacenamiento.

En la Tabla 2.1 se presentan las propiedades de los reactivos empleados en la síntesis con hidrólisis ácida, usando ácido acético como catalizador. La nomenclatura utilizada para identificar la muestra fue la siguiente: S: sílice; T: TEOS y AcH: ácido acético, por lo cual la muestra se denominará STA.

---

<sup>140</sup> Brinker, C.J., Scherer, G.W., Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press, Inc. Harcourt Brace & Company, Publishers. Estados Unidos, 1990.

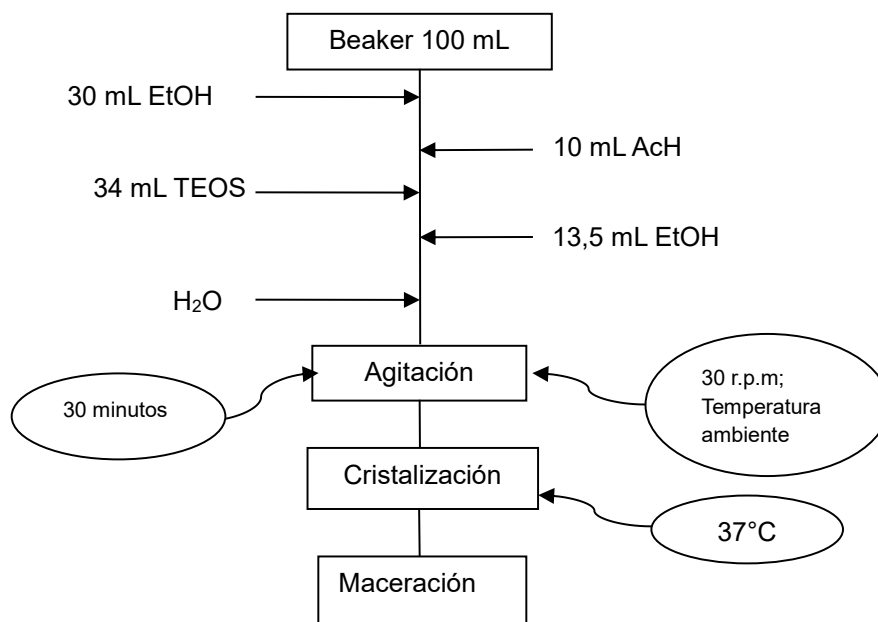


**Figura 2.1.-** a) Envejecimiento del gel húmedo;  
b) Gel seco con inicio de formación de cristales

**Tabla 2.1.-** Reactivos empleados en la síntesis de sílice usando ácido acético\*

Reactivo	Fórmula Química	Peso Molecular (g/mol)	Densidad (g/mL)	Pureza	Proveedor
Tetraetilortosilicato (TEOS)	$C_8H_{20}O_4Si$	208,33	0,93 (25 °C)	98% (v/v)	Aldrich
Etanol absoluto (EtOH)	$C_2H_6O$	46,07	0,78	99,99% (v/v)	Carlo Erba
Ácido acético glacial (AcH)	$CH_3CO_2H$	60,05	1,05 (20°C)	99,7% (v/v)	Anedra
Agua destilada ( $H_2O$ )	$H_2O$	18,00	1,00	-	Laboratorio

\*valores extraídos de los rótulos presentes en los envases de los respectivos reactivos



**Esquema 2.1.-** Etapas de la síntesis empleada para la obtención de la sílice pura

A continuación, se desarrollan las síntesis de sílice, mediante hidrólisis ácida, con las tres matrices vegetales mencionadas anteriormente, en el siguiente orden:

Parte II) Limón (Citrus limon)

Parte III) Naranja (Citrus sinensis)

Parte IV) Mandarina (Citrus nobilis)

Para la obtención de los materiales híbridos en base sílice, se utilizará la biomasa resultante de los cítricos (limón, naranja y mandarina), después de 20 días del desprendimiento del árbol correspondiente, lo que equivaldría a usar residuos de los mercados y de las ciudades. Esta metodología fue elegida para que en estos estudios dadas las diferentes familias dentro de los cítricos usados solo se pudieran estudiar las variables química, biológicas, taxonómicas, etc., de una especie en particular. En el próximo párrafo se describen las especies de a) Limón (*Citrus limón*); b) Naranja (*Citrus sinensis*) y c) Mandarina (*Citrus nobilis*), las tres matrices vegetales elegidas para este trabajo de tesis se cultivaron en la ciudad de La Plata, provincia de Buenos Aires.

a) Limón (*Citrus limón*), Burm. F. (Figura 2.2)

Nombre común, limonero. De acuerdo con las últimas investigaciones podría tratarse de un cruce directo entre naranjo amargo y cidro (es un arbusto de la familia de las rutáceas cultivado por su fruta que posee diferentes nombres: cidra, limón poncil, limón francés o toronja, entre otros). El origen del limón es un misterio pero podría provenir de la China, India o Norte de Birmania.



**Figura 2.2.-** Limón (*Citrus Limón*)

El limonero es un árbol de tamaño medio a grande, con hábito de crecimiento abierto. Sus ramas presentan pequeñas espinas y es sensible al frío. Posee flores grandes, de pétalos color púrpura intenso. Las hojas son de color verde pálido que desprenden un agradable aroma a limón cuando



son estrujadas. El fruto es de color amarillo claro, de forma elipsoidal, con corteza lisa o ligeramente rugosa; posee pulpa amarilla, jugosa y muy ácida. El centro del fruto es semi-sólido o sólido

b) Naranja (*Citrus sinensis*), (L.) Osbeck (Figura 2.3)

Nombre común, naranjo dulce. Es uno de los árboles frutales más cultivados en el mundo. Es un híbrido inter-específico entre zamboa (fruta de la familia de los membrillos) y mandarino (árbol de la mandarina (*Citrus reticulata*)). El nombre actual proviene del original *narang* como se lo conocía en Persia. El árbol de naranjo dulce tiene un hábito de crecimiento abierto. Son árboles medianos a grandes, de acuerdo a la variedad, y poseen espinas en sus ramas y las hojas son grandes de forma elípticas y no desprenden aroma al ser estrujadas. La flor del naranjo (azahar) es de color blanco, tamaño mediano. Los frutos son globosos, de tamaño medio y color naranja. Corteza de espesor medio, lisa y de una adherencia moderada. Pulpa jugosa, tierna, de color amarillo o naranja, con ribetes de color más rojizos de acuerdo a la especie. El zumo es abundante, tiene una excelente calidad gracias al equilibrio entre azúcares y acidez.

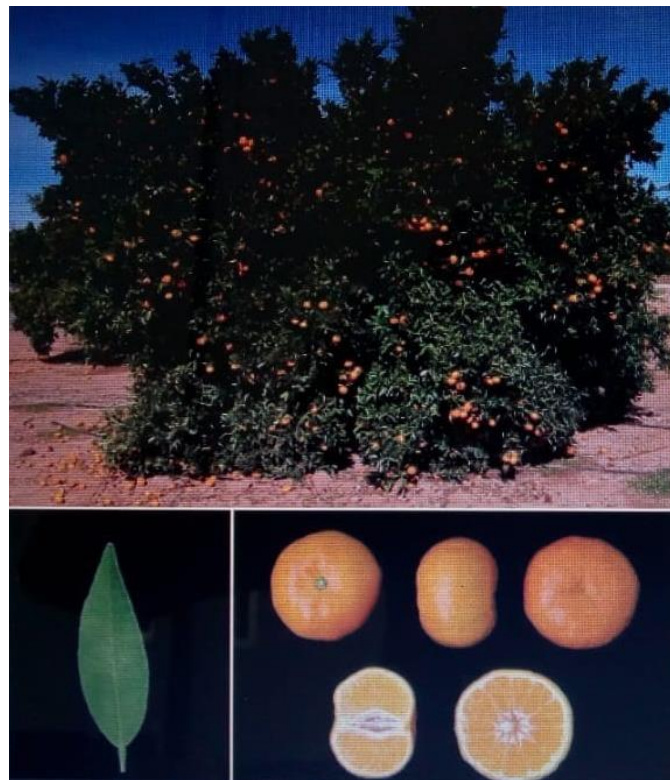


**Figura 2.3.- Naranja (*Citrus sinensis*)**

c) Mandarina (*Citrus nobilis*), *Citrus clementina*, Hort ex Yu Tanaka (Figura 2.4)

Nombre común, mandarina. De origen incierto: por un lado, la clementina se originó como un híbrido en una plantación de mandarinas, presumiblemente de la mandarina común hecha por el Padre

Clemente Rodier en un jardín del orfanato que presidía cerca de Argelia. Por el otro, se dice que es de origen chino por el gran parecido a la mandarina cantón ampliamente cultivada en ese país. Son arboles de tamaño mediano que tienden al hábito de crecimiento abierto, aunque algunos suelen tender a la verticalidad. Tienen tolerancia al frío y no poseen espinas en sus ramas con hojas en forma lanceolada. Flores de tamaño pequeño de pétalos blancos. El fruto tiene forma esférica ligeramente achatada. La corteza es anaranjada, lisa y de fácil pelado. La pulpa es jugosa, tierna, con gran contenido de zumo, eje central semi-sólido y con semillas. El zumo es abundante, tiene una excelente calidad gracias al equilibrio entre azúcares y acidez.



**Figura 2.4.-** Mandarina (*Citrus nobilis*), *Citrus clementina*

## Parte II

### II. Limón (*Citrus limon*)

Con el objeto de obtener sílice por la técnica de sol-gel, mediante hidrólisis ácida, aprovechando la compleja disponibilidad de biomoléculas y el diverso nivel de acidez de los tejidos vegetales presentes en el limón, se procedió a utilizar limones no-comestibles, cuyo peso medio por unidad oscilaba entre los 100 y 125 g, respectivamente.

Para conseguir diferentes variables en la hidrólisis ácida de las muestras de sílice sintetizadas, se decidió la obtención de éstas con contenidos de distintas fracciones de limones que reemplazasen al ácido acético, por las condiciones ácidas de las mismas, y se llevó a cabo la siguiente clasificación:

II.1.- Limón Completo (LC)

II.2.- Limón Zumo (LZ)

II.3.- Limón Cáscara (LCa)

II.4.- Extracto Etanólico de Cáscara de Limón Lixiviada (LEEtCax)

II.5.- Limón Cáscara Lixiviada (LCax)

#### II.1.-Limón completo (LC)

5 limones no-comestibles fueron cortados en rodajas transversales de 1 cm de espesor utilizando un cuchillo de acero inoxidable (de hoja de 300 mm de longitud). Posteriormente, utilizando una trituradora eléctrica y, sin agregado de agua, se procesó la totalidad de los limones cortados (5), durante 10 min, con periodos intermitentes para evitar que el calor producido durante el proceso desnaturalice la matriz vegetal (Figura 2.5).

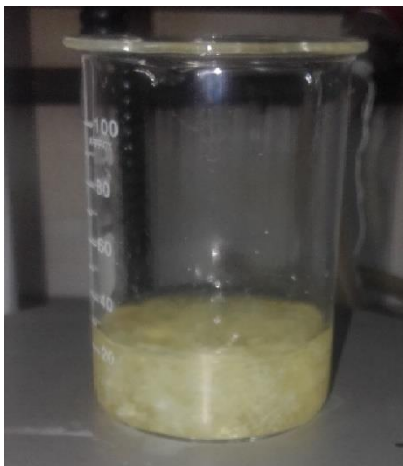
De este procedimiento se obtuvo un material semisólido y heterogéneo conteniendo la totalidad del tejido vegetal presente en los limones. Una parte de dicho material se sometió a extracción utilizando un tamiz, con el fin de determinar su acidez se utilizó un pH-metro digital. El procedimiento de síntesis se realizó dentro de una cámara con atmósfera controlada de nitrógeno (Atmosbag glove bag®), a temperatura ambiente.

En primer lugar, se colocó dentro de un vaso de precipitado una porción del solvente, etanol absoluto (30 mL) y luego 3,1 g de LC, respectivamente. Se agregó a continuación TEOS (34 mL), la última porción del solvente (13,5 mL) y, en último lugar, se adicionó el agua destilada (10 mL). Posteriormente, la mezcla de reacción se retiró de la cámara y se continuó trabajando bajo campana

de gases en condiciones ambiente. La síntesis se colocó en una platina con agitación magnética durante 2 h a 500 rpm (Figura 2.6).



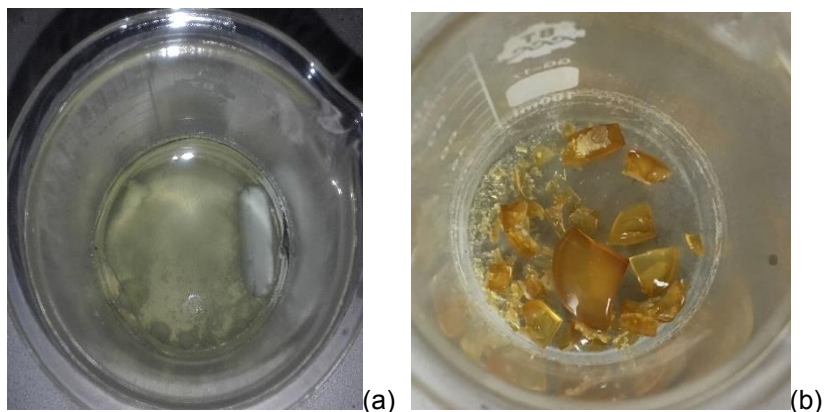
**Figura 2.5.-** Limones completos, en rodajas, trozos triturados y sometidos a extracción



**Figura 2.6.-** Mezcla de la síntesis conteniendo LC

Finalmente, el gel húmedo se dejó envejecer en el mismo medio a temperatura ambiente y presión atmosférica, hasta obtener partículas de sílice seca (Figura 2.7, a y b). Una vez seca la muestra se calcinó a 150 °C durante 1 h y luego se colocó en un frasco color caramelo para su almacenamiento.

Los reactivos usados para la síntesis de la muestra de sílice usando ácido acético, son los presentados en la Tabla 2.1 (Parte I), mientras que los usados en esta síntesis se presentan en la Tabla 2.2. La nomenclatura utilizada para identificar la muestra de acuerdo con la síntesis realizada fue la siguiente: S: sílice; T: TEOS; LC: Limón Completo (STLC).



**Figura 2.7.-** a) Envejecimiento del gel húmedo  
b) Gel seco con cristales de sílice formados

**Tabla 2.2.-** Cantidad de LC y reactivos usados

Reactivo	Cantidad
EtOH Primer agregado	30 mL
Limón Completo (LC)	3,1 g
TEOS	34 mL
EtOH Segundo agregado	13,5 mL
H <sub>2</sub> O	10 mL

## II.2.- Limón Zumo (LZ)

Se tomaron 15 limones no-comestibles para ser cortados de manera transversal utilizando un cuchillo de acero inoxidable (de hoja de 300 mm) para su posterior filtración previo a una etapa de extracción. Durante esta última etapa, sin agregado de agua, se obtuvo un líquido rico en material vegetal sólido (membranas, semillas, etc.), por lo que fue necesario un posterior proceso de filtrado para la obtención de un extracto más claro y sin partículas. Se llevó a cabo una filtración con embudo de vidrio a gravedad utilizando papel filtro de grado 1 (celulosa, 110 mm de diámetro y porosidad de 11  $\mu$ m). Posteriormente, con la ayuda de una espátula de acero inoxidable se extrajo el material vegetal húmedo que se encontraba retenido en el papel de filtro para que la extracción del zumo fuese más eficaz (Figura 2.8). Se descartó la cáscara separada durante el proceso de extracción, de modo que el zumo exprimido resultante, 200 mL de zumo de los limones utilizados, fue envasado y conservado en frasco color caramelo. La acidez fue determinada utilizando un pH-metro digital, como se realizó en el ítem anterior correspondiente al ítem II.1.-Limón completo (LC).



**Figura 2.8.-** Zumo de limón (LZ) sometido a filtración por gravedad

El procedimiento de síntesis se realizó dentro de una cámara con atmósfera controlada de nitrógeno (Atmosbag glove bag®), a temperatura ambiente. En primer lugar, se colocó dentro de un vaso de precipitado una porción del solvente, etanol absoluto (30 mL) y luego 3,0 g de LZ, respectivamente. Se agregó a continuación TEOS (34 mL), la última porción del solvente (13,5 mL) y, en último lugar, se adicionó el agua destilada (10 mL). Posteriormente, la mezcla de reacción se retiró de la cámara y se continuó trabajando bajo campana de gases en condiciones ambiente. La síntesis se colocó en una platina con agitación magnética durante 2 h a 500 rpm (Figura 2.9).

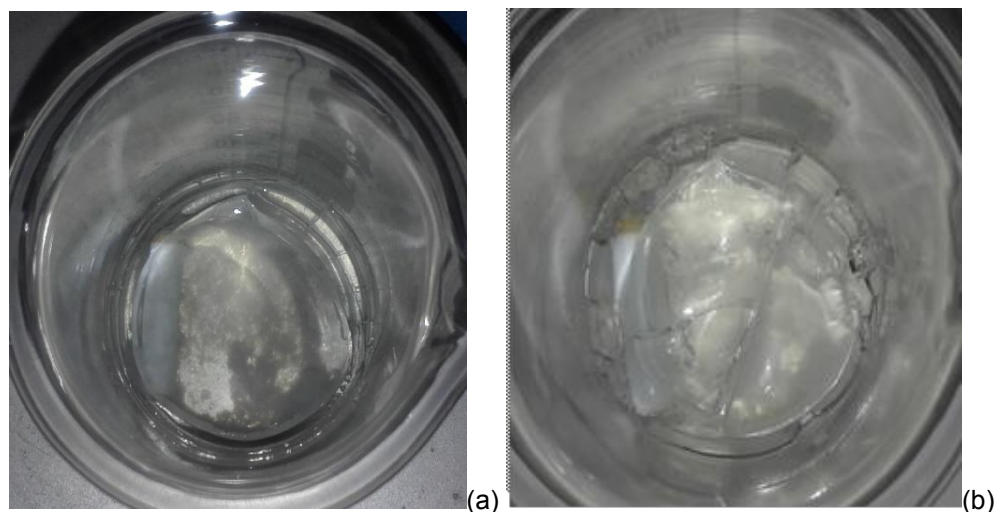


**Figura 2.9.-** Mezcla inicial de la muestra de sílice con zumo de limón (LZ)

Finalmente, el gel húmedo se dejó envejecer en el mismo medio a temperatura ambiente y presión atmosférica, hasta obtener partículas de sílice seca (Figura 2.10, a y b). Una vez seca la muestra



se calcinó a 150°C durante 1 h y luego se colocó en un frasco color caramelo para su almacenamiento.



**Figura 2.10.-** a) Envejecimiento del gel húmedo  
b) Gel seco con cristales de sílice en formación

Los reactivos usados para la síntesis de la muestra de sílice usando ácido acético, son los presentados en la Tabla 2.1 (Parte I), mientras que los usados en esta síntesis se presentan en la Tabla 2.3. La nomenclatura utilizada para identificar la muestra de acuerdo con la síntesis realizada fue la siguiente: S: sílice; T: TEOS; LZ: Zumo de Limón (STLZ).

**Tabla 2.3.- Cantidad de LZ y reactivos usados**

Reactivo	Cantidad
EtOH Primer agregado	30 mL
Zumo de Limón (LZ)	3,0 g
TEOS	34 mL
EtOH Segundo agregado	13,5 mL
H <sub>2</sub> O	10 mL

### II.3.- Limón Cáscara (LCa)

500 g de cáscaras limpias de limón no-comestible obtenidas del proceso de obtención del zumo de limón (15 limones no-comestibles, ítem II.2), fueron apiladas para ser sometidas a distintos cortes



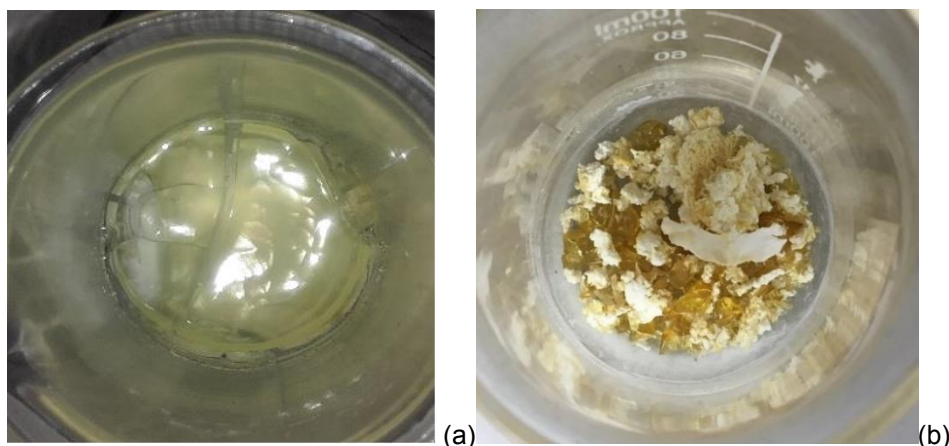
utilizando un cuchillo de acero inoxidable (de hoja de 300 mm). Se empezó por cortar las cáscaras en láminas finitas (10 cm), luego éstas en julianas para tener bastones finos (5 cm de largo) y, finalmente, proceder a cortar las cáscaras en dados de 2 mm por 2 mm. Estas cáscaras se denominarán LCa.

El procedimiento de síntesis se realizó dentro de una cámara con atmósfera controlada de nitrógeno (Atmosbag glove bag®), a temperatura ambiente. En primer lugar, se colocó dentro de un vaso de precipitado una porción del solvente, etanol absoluto (30 mL) y luego los 3,0 g de LCa. A continuación, se agregó TEOS (34 mL), la última porción del solvente (13,5 mL) y, en último lugar, se adicionó el agua destilada (10 mL). Posteriormente, la mezcla de reacción se retiró de la cámara y se continuó trabajando bajo campana de gases en condiciones ambiente. La síntesis se colocó en una platina con agitación magnética durante 2 h a 500 rpm (Figura 2.11).



**Figura 2.11.-** Mezcla inicial de la muestra de sílice con cascara de limón (LCa)

Finalmente, el gel húmedo se dejó envejecer en el mismo medio a temperatura ambiente y presión atmosférica, hasta obtener partículas de sílice seca (Figura 2.12, a y b). Una vez seca la muestra se calcinó a 150 °C durante 1 h y luego se colocó en un frasco color caramelo para su almacenamiento. Los reactivos usados para la síntesis de la muestra de sílice usando ácido acético, son los presentados en la Tabla 2.1 (Parte I), mientras que los usados en esta síntesis se presentan en la Tabla 2.4. La nomenclatura utilizada para identificar la muestra de acuerdo con la síntesis realizada fue la siguiente: S: sílice; T: TEOS; LCa: Cáscara de Limón (STLCa).



**Figura 2.12.-** a) Envejecimiento del gel húmedo  
b) Gel seco con cristales de sílice en formación

**Tabla 2.4.-** Cantidad de LCa y reactivos usados

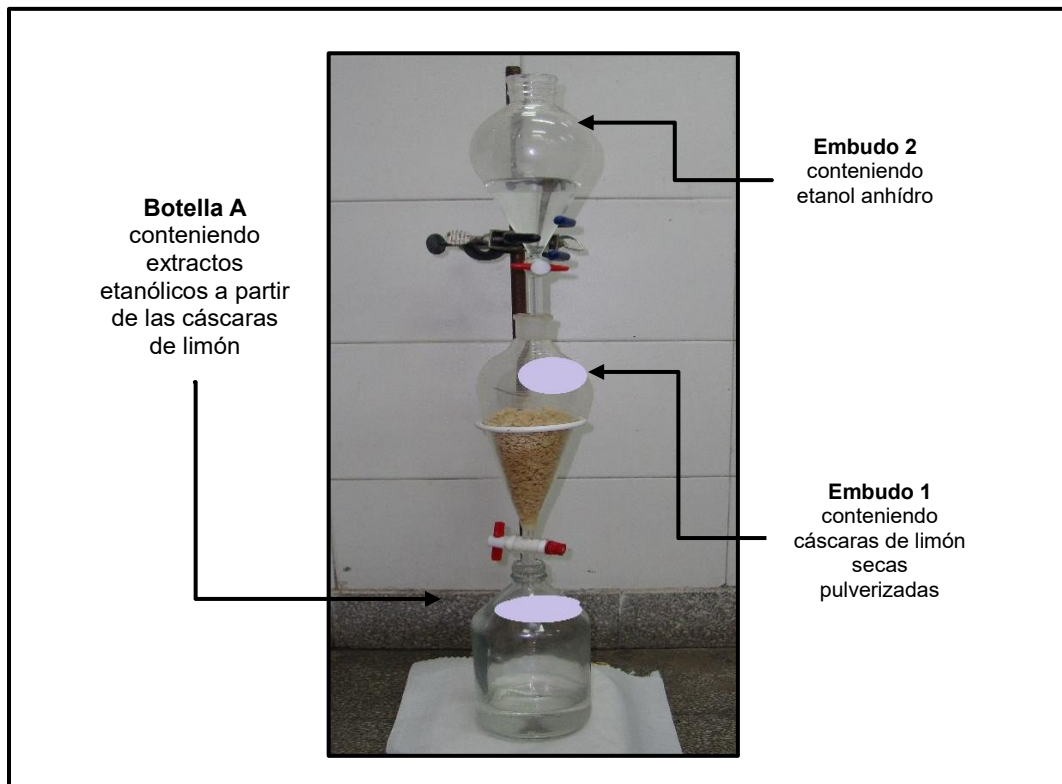
Reactivo	Cantidad
EtOH Primer agregado	30 mL
Cáscara de Limón (LCa)	3,0 g
TEOS	34 mL
EtOH Segundo agregado	13,5 mL
H <sub>2</sub> O	10 mL

#### II.4.- Extracto Etanólico de Cáscara de Limón Lixiviada (LEEtCax)

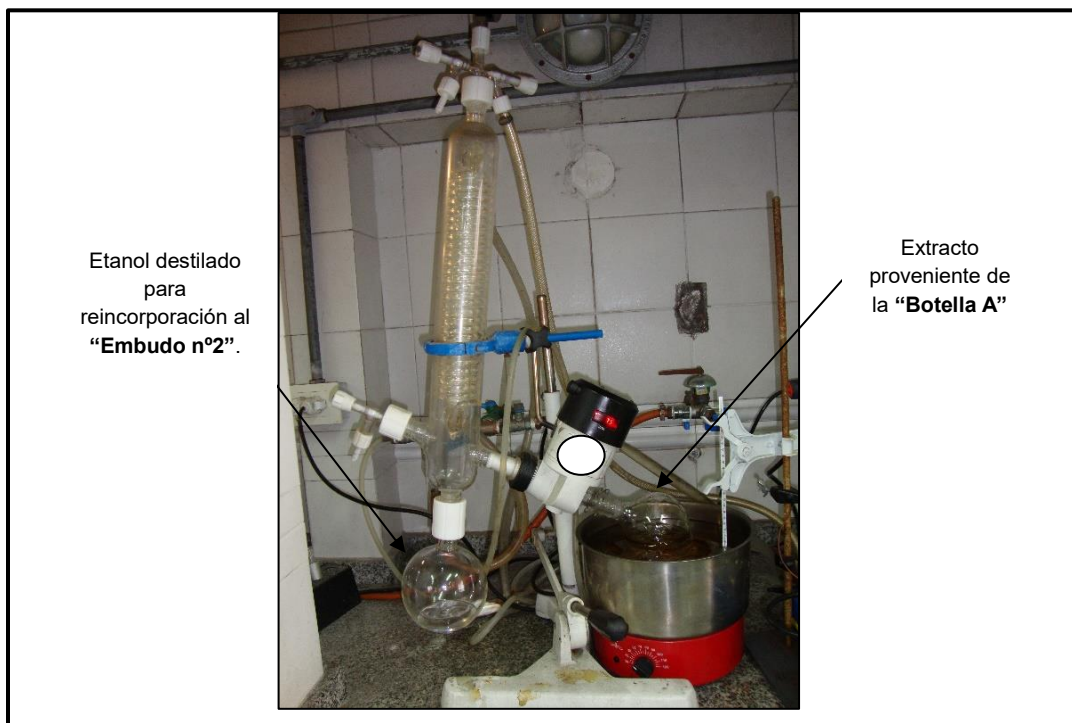
A partir de las cáscaras de limón cortadas en dados, se tomaron de los 500 g iniciales, solo 200 g y se dispersaron uniformemente en una bandeja metálica para ser sometidas a un proceso de secado en un horno marca MEMMERT, con recirculación de aire a 40 °C, por 15 días. Se eligió esta temperatura, la cual permaneció constante durante dicho periodo, para evitar cualquier desnaturalización, actividad enzimática o descomposición de las biomoléculas presentes en el tejido vegetal y, a su vez, eliminar toda la humedad presente. Las cáscaras perdieron una importante cantidad de peso en el proceso de secado (aproximadamente el 50%) y, posteriormente, fueron sometidas a trituration, obteniéndose 100 g de cáscaras secas pulverizadas, denominadas LCaS.

El polvo de las cáscaras secas pulverizadas se empacó en un embudo de decantación de 500 mL (se denominará Embudo 1), el cual fue apoyado en un soporte universal. En la boca superior del Embudo 1 se instaló un segundo embudo de decantación de 500 mL (se denominará Embudo 2), conteniendo etanol absoluto, del mismo se fue dosificando gota a gota al Embudo 1 que contenía el pulverizado de las cáscaras secas (LCaS), con el objeto de que se hiciera una lixiviación líquido-

sólido de todas las sustancias que pudieran ser eluidas por el etanol anhidro. A la salida del vástago del Embudo 1 se ubicó una botella de vidrio de 1000 mL (Botella A), para hacer la recolección de los extractos etanólicos resultantes (Figura 2.13). Posteriormente, se inició una destilación rotativa a presión reducida (rotavapor), del líquido lixiviado resultante del Embudo 1 al llenarse completamente la Botella A (Figura 2.14). La destilación de este líquido se llevó a cabo usando un baño de aceite (de corte ligero), a 50 °C, con rotación de 70 r.p.m., vacío de 12 mmHg y baño de alcohol isopropílico a 4 °C. El etanol destilado y obtenido del rotavapor, se incorporó al sistema de lixiviación, por segunda vez, llenando nuevamente el Embudo 2 haciendo que el procedimiento de extracción fuera un proceso cíclico y repetitivo. Ésto se llevó a cabo hasta que el líquido emanado del Embudo 1 no tuviese coloración, aproximadamente, durante 15 días.



*Figura 2.13.- Sistema de extracción por lixiviación líquido-sólido de cáscaras de limón secas pulverizadas*



**Figura 2.14.-** Sistema de rotavaporación para obtención de extractos etanólicos a partir de cáscaras de limón secas pulverizadas

Las fracciones del líquido lixiviado, que fueron recolectadas durante cada etapa en el rotavapor, se colocaron en una botella de vidrio (Botella B), hasta que finalizara el proceso de extracción. A continuación, las fracciones de lixiviados agrupados en esta Botella B se vertieron en una cápsula de porcelana de 500 mL y se sometieron a baño maría durante 8 h para evaporar, a presión ambiente, la totalidad del etanol presente en el extracto, procurando que el baño maría no excediera los 50 °C. Una vez obtenida una pasta viscosa, libre de etanol, se envasó en otra botella de vidrio (Botella C), de color caramelo con capacidad de 200 mL. El sólido obtenido, el cual va a contener la totalidad de las sustancias extraídas con etanol a partir de las cáscaras de limón secas pulverizadas fue denominado LEEtCax.

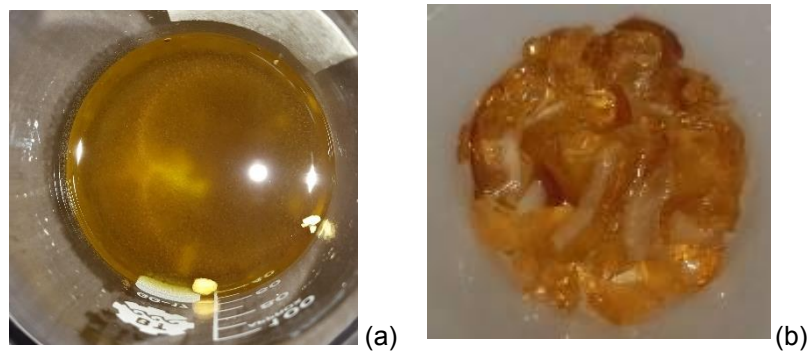
El procedimiento de síntesis se realizó dentro de una cámara con atmósfera controlada de nitrógeno (Atmosbag glove bag®), a temperatura ambiente. En primer lugar, se colocó dentro de un vaso de precipitado una porción del solvente, etanol absoluto (30 mL) y luego los 2,8 g de LEEtCax. A continuación, se agregó TEOS (34 mL), la última porción del solvente (13,5 mL) y, en último lugar, se adicionó el agua destilada (10 mL). Posteriormente, la mezcla de reacción se retiró de la cámara y se continuó trabajando bajo campana de gases en condiciones ambiente. La síntesis se colocó en una platina con agitación magnética durante 2 h a 500 rpm (Figura 2.15).



**Figura 2.15.-** Mezcla inicial de la muestra de sílice con el extracto etanólico de LCaS

Finalmente, el gel húmedo se dejó envejecer en el mismo medio a temperatura ambiente y presión atmosférica, hasta obtener partículas de sílice seca. Una vez seca la muestra se calcinó a 150 °C durante 1 h y luego se colocó en un frasco color caramelo para su almacenamiento. Los reactivos usados para la síntesis de la muestra de sílice usando ácido acético, son los presentados en la Tabla 2.1 (Parte I), mientras que los usados en esta síntesis se presentan en la

Tabla 2.5. La nomenclatura utilizada para identificar la muestra de acuerdo con la síntesis realizada fue la siguiente: S: sílice; T: TEOS; Extracto Etanólico de Cáscara de Limón Lixiviada (LEEtCax).



**Figura 2.16.-** a) *Envejecimiento del gel húmedo*  
b) *Gel seco con cristales de sílice en formación*

**Tabla 2.5.- Cantidad de LEEtCax y reactivos usados**

Reactivo	Cantidad
EtOH Primer agregado	30 mL
Extracto Etanólico de Cáscara de Limón Lixiviada	2,8 g
TEOS	34 mL
EtOH Segundo agregado	13,5 mL
H <sub>2</sub> O	10 mL

## II.5.- Cáscara de Limón Lixiviada (LCax)

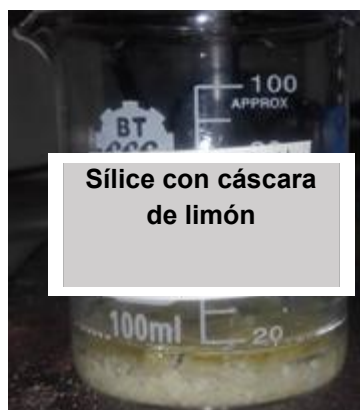
El material vegetal resultante de la etapa de obtención del Extracto Etanólico de Cáscara de Limón secas y pulverizadas que se encontraban en el Embudo 1 de decantación (Figura 2.13), se extrajo del mismo con la ayuda de una espátula de acero inoxidable y se dispersó sobre una plancha metálica para ser sometido nuevamente a secado en estufa, a 40 °C por 3 días. El material resultante de dicho secado perdió una importante carga de biomoléculas que fueron extraídas por el etanol en la fase anterior, que se denominaran cáscaras empobrecidas, cuya nomenclatura será Cáscara de Limón Lixiviada (LCax).

El material es almacenado en un recipiente plástico con cierre hermético en heladera a 4°C. El procedimiento de síntesis se realizó dentro de una cámara con atmósfera controlada de nitrógeno (Atmosbag glove bag®), a temperatura ambiente. En primer lugar, se colocó dentro de un vaso de precipitado una porción del solvente, etanol absoluto (30 mL) y luego los 3,0 g de Cáscara de Limón Lixiviada (LCax). A continuación, se agregó TEOS (34 mL), la última porción del solvente (13,5 mL) y, en último lugar, se adicionó el agua destilada (10 mL).

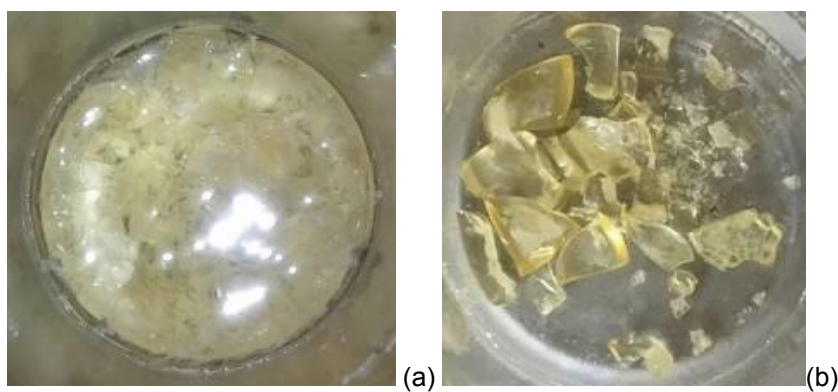
Posteriormente, la mezcla de reacción se retiró de la cámara y se continuó trabajando bajo campana de gases en condiciones ambiente. La síntesis se colocó en una platina con agitación magnética durante 2 h a 500 rpm (Figura 2.17). Finalmente, el gel húmedo se dejó envejecer en el mismo medio a temperatura ambiente y presión atmosférica, hasta obtener partículas de sílice seca (Figura 2.18, a y b). Una vez seca la muestra se calcinó a 150 °C durante 1 h y luego se colocó en un frasco color caramelo para su almacenamiento.

Los reactivos usados para la síntesis de la muestra de sílice usando ácido acético, son los presentados en la Tabla 2.1 (Parte I), mientras que los usados en esta síntesis se presentan en la Tabla 2.6. La nomenclatura utilizada para identificar la muestra de acuerdo con la síntesis realizada fue la siguiente: S: sílice; T: TEOS; Cáscara de Limón Lixiviada (LCax) (STLCax).





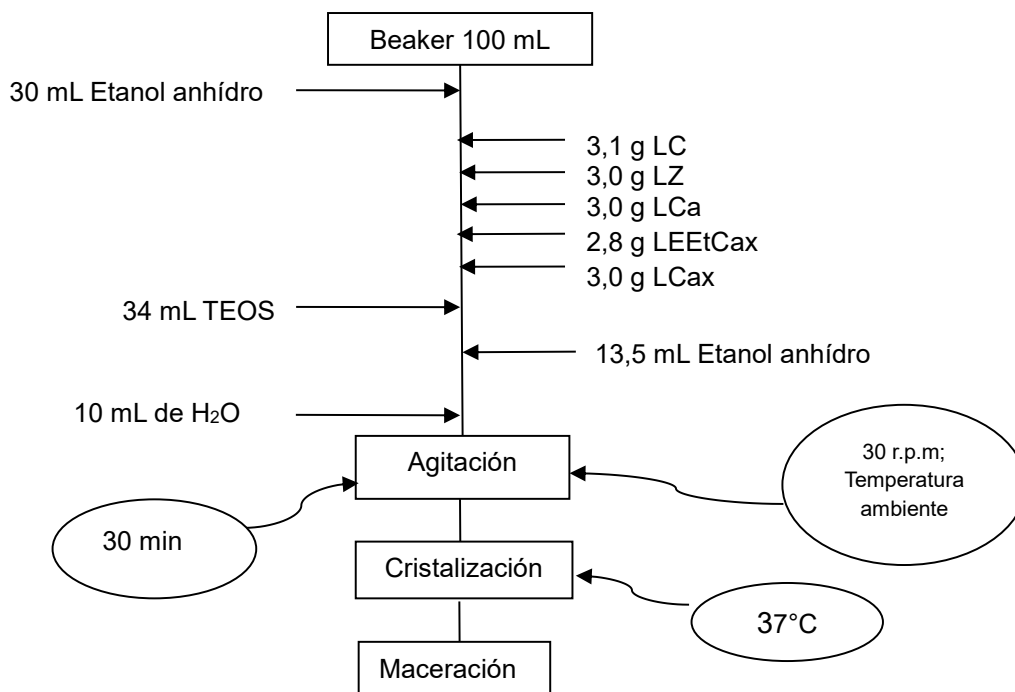
**Figura 2.17.-** Mezcla inicial de la muestra de sílice con Cáscara de Limón Lixiviada (LCax)



**Figura 2.18.-** a) Envejecimiento del gel húmedo  
b) Gel seco con cristales de sílice en formación

**Tabla 2.6.-** Cantidad de LCax y reactivos usados

Reactivo	Cantidad
EtOH Primer agregado	30 mL
Cáscara de Limón Lixiviada	3,0 g
TEOS	34 mL
EtOH Segundo agregado	13,5 mL
H <sub>2</sub> O	10 mL



**Esquema 2.2.-** Etapas de la síntesis empleada para la obtención de la sílice a partir de las distintas matrices usadas del limón.

## Parte III

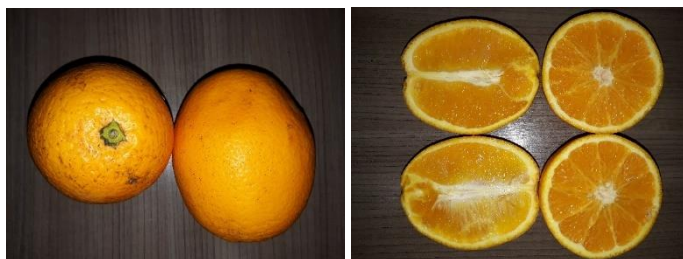
### III. Naranja (*Citrus sinensis*)

Con el objeto de obtener sílice por la técnica de sol-gel, mediante hidrólisis ácida, aprovechando la compleja disponibilidad de biomoléculas y el diverso nivel de acidez de los tejidos vegetales presentes en la naranja, se procedió a utilizar naranjas no-comestibles, cuyo peso medio por unidad oscilaba entre los 150 y 200 g, respectivamente. Para conseguir diferentes variables en la hidrólisis ácida de las muestras de sílice sintetizadas, se decidió la obtención de éstas con contenidos de distintas fracciones de naranjas que reemplazasen al ácido acético, por las condiciones ácidas de las mismas, y se llevó a cabo la siguiente clasificación:

- III.1. Naranja Completa (NC)
- III.2. Naranja Zumo (NZ)
- III.3. Naranja Cáscara (NCa)
- III.4. Extracto Etanólico de Cáscara de Naranja Lixiviada (NEEtCax)
- III.5. Naranja Cáscara Lixiviada (NCax)

#### III.1.- Naranja Completa (NC)

5 naranjas no-comestibles fueron cortadas en rodajas transversales de 1 cm de espesor utilizando un cuchillo de acero inoxidable (de hoja de 300 mm de longitud). Posteriormente, utilizando una trituradora eléctrica y, sin agregado de agua, se procesó la totalidad de las naranjas cortadas (5), durante 10 min, con periodos intermitentes para evitar que el calor producido durante el proceso desnaturalice la matriz vegetal (Figura 2.19).





**Figura 2.19.-** Naranjas enteras, partidas para ser cortadas en rodajas y trituradas

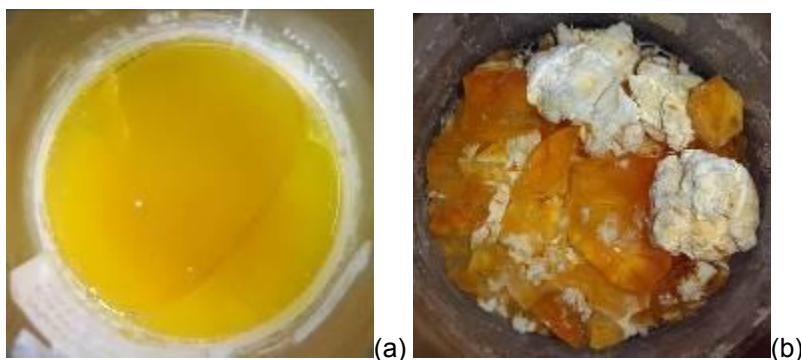
De este procedimiento se obtuvo un material semisólido y heterogéneo conteniendo la totalidad del tejido vegetal presente en las naranjas. Una parte de dicho material se sometió a extracción utilizando un tamiz y, con el fin de determinar su acidez se utilizó un pH-metro digital.

El procedimiento de síntesis se realizó dentro de una cámara con atmósfera controlada de nitrógeno (Atmosbag glove bag®), a temperatura ambiente. En primer lugar, se colocó dentro de un vaso de precipitado una porción del solvente, etanol absoluto (30 mL) y luego 3,0 g de NC, respectivamente. Se agregó a continuación TEOS (34 mL), la última porción del solvente (13,5 mL) y, en último lugar, se adicionó el agua destilada (10 mL). Posteriormente, la mezcla de reacción se retiró de la cámara y se continuó trabajando bajo campana de gases en condiciones ambiente. La síntesis se colocó en una platina con agitación magnética durante 2 h a 500 rpm (Figura 2.20).



**Figura 2.20.-** Mezcla de la síntesis conteniendo NC

Finalmente, el gel húmedo se dejó envejecer en el mismo medio a temperatura ambiente y presión atmosférica, hasta obtener partículas de sílice seca (Figura 2.21, a y b). Una vez seca la muestra se calcinó a 150 °C durante 1 h y luego se colocó en un frasco color caramelo para su almacenamiento. Los reactivos usados para la síntesis de la muestra de sílice usando ácido acético, son los presentados en la Tabla 2.1 (Parte I), mientras que los usados en esta síntesis se presentan en la Tabla 2.7. La nomenclatura utilizada para identificar la muestra de acuerdo con la síntesis realizada fue la siguiente: S: sílice; T: TEOS; NC: Naranja Completo (STNC).



**Figura 2.21.-** a) Envejecimiento del gel húmedo  
b) Gel seco con cristales de sílice formados

**Tabla 2.7.-** Cantidad de NC y reactivos usados

Reactivo	Cantidad
EtOH Primer agregado	30 mL
Naranja Completo (NC)	3,0 g
TEOS	34 mL
EtOH Segundo agregado	13,5 mL
H <sub>2</sub> O	10 mL

### III.2.- Naranja Zumo (NZ)

Se tomaron 15 naranjas no-comestibles para ser cortados de manera transversal utilizando un cuchillo de acero inoxidable (de hoja de 300 mm), para su posterior filtración, previo a una etapa de extracción. Durante esta última etapa, sin agregado de agua, se obtuvo un líquido rico en material vegetal sólido (membranas, semillas, etc.), por lo que fue necesario un posterior proceso de filtrado para la obtención de un extracto más claro y sin partículas. Se llevó a cabo una filtración con embudo de vidrio a gravedad utilizando papel filtro de grado 1 (celulosa, 110 mm de diámetro y porosidad de 11  $\mu$ m). Posteriormente, con la ayuda de una espátula de acero inoxidable se extrajo el material vegetal húmedo que se encontraba retenido en el papel de filtro para que la extracción del zumo fuese más eficaz (Figura 2.22). Se descartó la cáscara separada durante el proceso de extracción, de modo que el zumo exprimido resultante, 200 mL de zumo de las naranjas utilizadas, fue envasado y conservado en frasco color caramelo. La acidez fue determinada utilizando un pH-metro digital, como se realizó en el ítem anterior correspondiente al Ítem III.1.- Naranja Completa (NC).



**Figura 2.22.-** Zumo de naranja (NZ) sometido a filtración por gravedad

El procedimiento de síntesis se realizó dentro de una cámara con atmósfera controlada de nitrógeno (Atmosbag glove bag®), a temperatura ambiente. En primer lugar, se colocó dentro de un vaso de precipitado una porción del solvente, etanol absoluto (30 mL) y luego 3,0 g de NZ, respectivamente. Se agregó a continuación TEOS (34 mL), la última porción del solvente (13,5 mL) y, en último lugar, se adicionó el agua destilada (10 mL). Posteriormente, la mezcla de reacción se retiró de la cámara y se continuó trabajando bajo campana de gases en condiciones ambiente. La síntesis se colocó en una platina con agitación magnética durante 2 h a 500 rpm (Figura 2.23).



**Figura 2.23.-** Mezcla inicial de la muestra de sílice con zumo de naranja (NZ)

Finalmente, el gel húmedo se dejó envejecer en el mismo medio a temperatura ambiente y presión atmosférica, hasta obtener partículas de sílice seca (Figura 2.24). Una vez seca la muestra se calcinó a 150°C durante 1 h y luego se colocó en un frasco color caramelo para su almacenamiento.



**Figura 2.24.-** Gel seco con cristales de sílice en formación

Los reactivos usados para la síntesis de la muestra de sílice usando ácido acético, son los presentados en la Tabla 2.1 (Parte I), mientras que los usados en esta síntesis se presentan en la Tabla 2.8. La nomenclatura utilizada para identificar la muestra de acuerdo con la síntesis realizada fue la siguiente: S: sílice; T: TEOS; NZ: Zumo de Naranja (STNZ).

**Tabla 2.8.-** Cantidad de NZ y reactivos usados

Reactivo	Cantidad
EtOH Primer agregado	30 mL
Zumo de Naranja (NZ)	3,0 g
TEOS	34 mL
EtOH Segundo agregado	13,5 mL
H <sub>2</sub> O	10 mL

### III.3.- Naranja Cáscara (NCa)

500 g de cáscaras limpias de naranja no-comestible obtenidas del proceso de obtención del zumo de naranja (15 naranjas no-comestibles, ítem III.2.- Naranja Zumo (NZ)), fueron apiladas para ser sometidas a distintos cortes utilizando un cuchillo de acero inoxidable (de hoja de 300 mm). Se empezó por cortar las cáscaras en láminas finitas (10 cm), luego éstas en julianas para tener bastones finos (5 cm de largo) y, finalmente, proceder a cortar las cáscaras en dados de 2 mm por 2 mm. Estas cáscaras se denominarán NCa. El procedimiento de síntesis se realizó dentro de una cámara con atmósfera controlada de nitrógeno (Atmosbag glove bag®), a temperatura ambiente. En primer lugar, se colocó dentro de un vaso de precipitado una porción del solvente, etanol absoluto

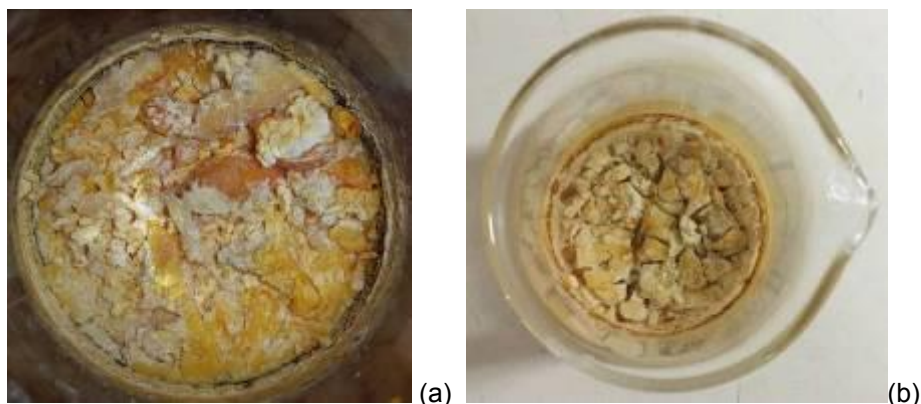
(30 mL) y luego los 3,0 g de NCa. A continuación, se agregó TEOS (34 mL), la última porción del solvente (13,5 mL) y, en último lugar, se adicionó el agua destilada (10 mL). Posteriormente, la mezcla de reacción se retiró de la cámara y se continuó trabajando bajo campana de gases en condiciones ambiente. La síntesis se colocó en una platina con agitación magnética durante 2 h a 500 rpm (Figura 2.25).



**Figura 2.25.- Mezcla inicial de la muestra de sílice con cáscara de naranja (NCa)**

Finalmente, el gel húmedo se dejó envejecer en el mismo medio a temperatura ambiente y presión atmosférica, hasta obtener partículas de sílice seca (Figura 2.26, a y b). Una vez seca la muestra se calcinó a 150 °C durante 1 h y luego se colocó en un frasco color caramelo para su almacenamiento. Los reactivos usados para la síntesis de la muestra de sílice usando ácido acético, son los presentados en la Tabla 2.1 (Parte I), mientras que los usados en esta síntesis se presentan en la Tabla 2.9. La nomenclatura utilizada para identificar la muestra de acuerdo con la síntesis realizada fue la siguiente: S: sílice; T: TEOS; NCa: Cáscara de Naranja (STNCa).





**Figura 2.26.-** a) Envejecimiento del gel húmedo  
b) Gel seco con cristales de sílice en formación

**Tabla 2.9.-** Cantidad de NCa y reactivos usados

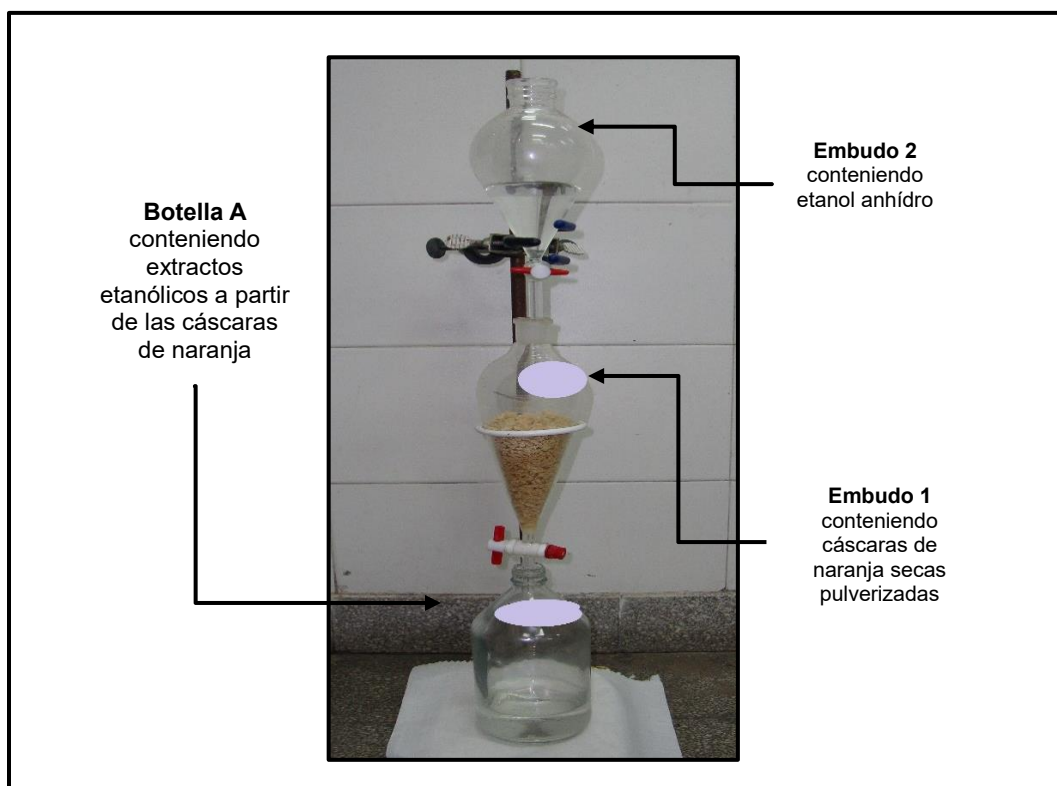
Reactivo	Cantidad
EtOH Primer agregado	30 mL
Cáscara de Naranja (NCa)	3,0 g
TEOS	34 mL
EtOH Segundo agregado	13,5 mL
H <sub>2</sub> O	10 mL

#### III.4. Extracto Etanólico de Cáscara de Naranja Lixiviada (NEEtCax)

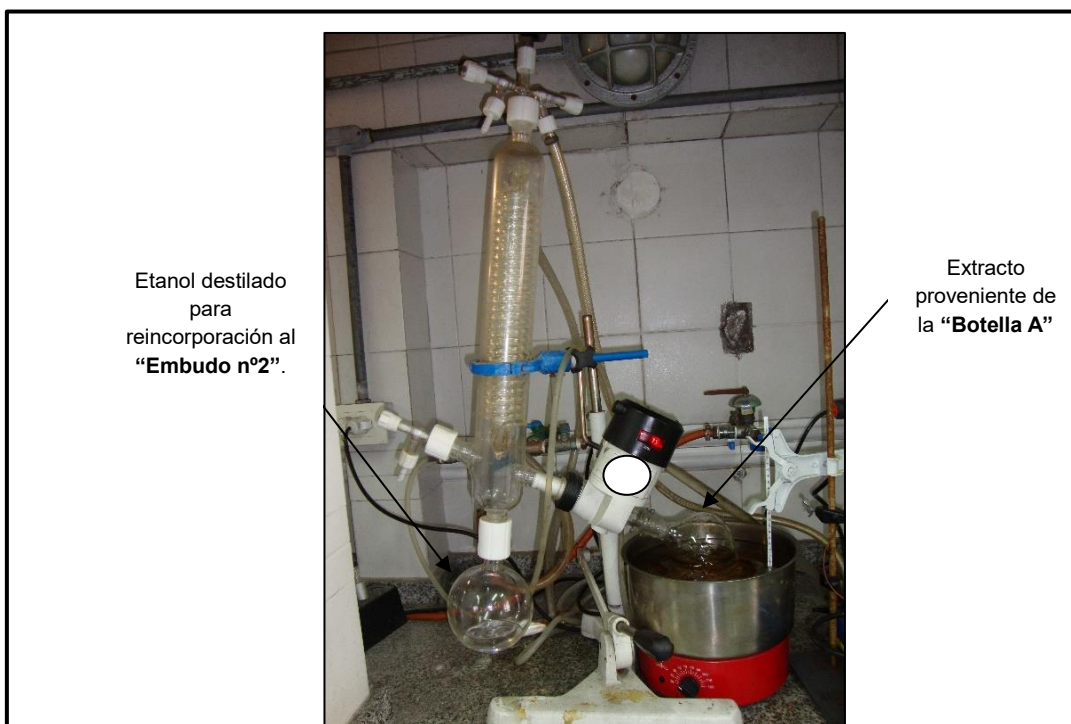
A partir de las cáscaras de naranja cortadas en dados, se tomaron de los 500 g iniciales, solo 200 g y se dispersaron uniformemente en una bandeja metálica para ser sometidas a un proceso de secado en un horno marca MEMMERT, con recirculación de aire a 40 °C, por 15 días. Se eligió esta temperatura, la cual permaneció constante durante dicho periodo, para evitar cualquier desnaturalización, actividad enzimática o descomposición de las biomoléculas presentes en el tejido vegetal y, a su vez, eliminar toda la humedad presente. Las cáscaras pierden una importante cantidad de peso en el proceso de secado (aproximadamente el 50%) y, posteriormente, fueron sometidas a trituration, obteniéndose 100 g de cáscaras secas pulverizadas, denominadas NCaS.

El polvo de las cáscaras secas pulverizadas se empacó en un embudo de decantación de 500 mL (se denominará Embudo 1), el cual fue apoyado en un soporte universal. En la boca superior del Embudo 1 se instaló un segundo embudo de decantación de 500 mL (se denominará Embudo 2), conteniendo etanol absoluto, del mismo se fue dosificando gota a gota al Embudo 1 que contenía el

pulverizado de las cáscaras secas (NCaS), con el objeto de que se hiciera una lixiviación líquido-sólido de todas las sustancias que pudieran ser eluidas por el etanol anhidro. A la salida del vástago del Embudo 1 se ubicó una botella de vidrio de 1000 mL (Botella A), para hacer la recolección de los extractos etanólicos resultantes (Figura 2.27). Posteriormente, se inició una destilación rotativa a presión reducida (rotavapor), del líquido lixiviado resultante del Embudo 1 al llenarse completamente la Botella A (Figura 2.28). La destilación de este líquido se llevó a cabo usando un baño de aceite (de corte ligero), a 50 °C, con rotación de 70 r.p.m., vacío de 12 mmHg y baño de alcohol isopropílico a 4 °C. El etanol destilado y obtenido del rotavapor, se incorporó al sistema de lixiviación, por segunda vez, llenando nuevamente el Embudo 2 haciendo que el procedimiento de extracción fuera un proceso cíclico y repetitivo. Ésto se llevó a cabo durante 15 días o hasta que el líquido emanado del Embudo 1 no tuviese coloración.



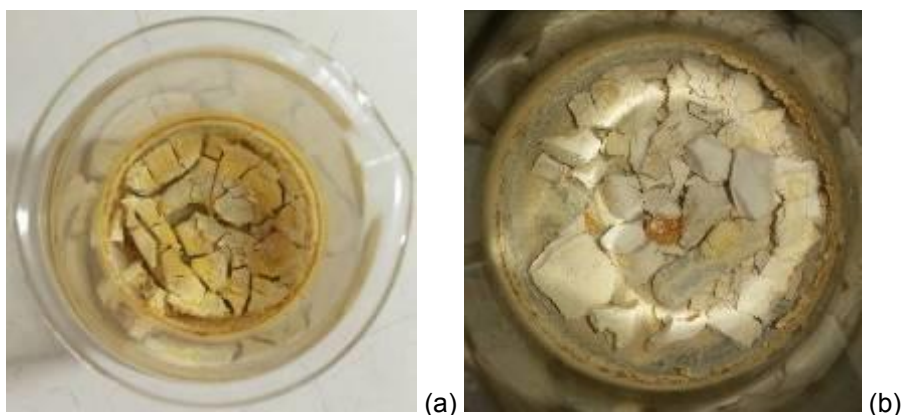
**Figura 2.27.-** Sistema de extracción por lixiviación líquido-sólido de cáscaras de naranja secas pulverizadas



**Figura 2.28.-** Sistema de rotavaporación para obtención de extractos etanólicos a partir de cáscaras de naranja secas pulverizadas

Las fracciones del líquido lixiviado, que fueron recolectadas durante cada etapa en el rotavapor, se colocaron en una botella de vidrio (Botella B), hasta que finalizara el proceso de extracción. A continuación, las fracciones de lixiviados agrupados en esta Botella B se vertieron en una cápsula de porcelana de 500 mL y se sometieron a baño maría durante 8 h para evaporar, a presión ambiente, la totalidad del etanol presente en el extracto, procurando que el baño maría no excediera los 50 °C. Una vez obtenida una pasta viscosa, libre de etanol, se envasó en otra botella de vidrio (Botella C), de color caramelo con capacidad de 200 mL. El sólido obtenido, el cual va a contener la totalidad de las sustancias extraídas con etanol a partir de las cáscaras de limón secas pulverizadas fue denominado NEEtCax. El procedimiento de síntesis se realizó dentro de una cámara con atmósfera controlada de nitrógeno (Atmosbag glove bag®), a temperatura ambiente. En primer lugar, se colocó dentro de un vaso de precipitado una porción del solvente, etanol absoluto (30 mL) y luego los 3,1 g de NEEtCa. A continuación, se agregó TEOS (34 mL), la última porción del solvente (13,5 mL) y, en último lugar, se adicionó el agua destilada (10 mL). Posteriormente, la mezcla de reacción se retiró de la cámara y se continuó trabajando bajo campana de gases en condiciones ambiente. La síntesis se colocó en una platina con agitación magnética durante 2 h a 500 rpm. Finalmente, el gel húmedo se dejó envejecer en el mismo medio a temperatura ambiente y presión atmosférica, hasta obtener partículas de sílice seca. Una vez seca la muestra se calcinó a 150 °C durante 1 h y luego se colocó en un frasco color caramelo para su almacenamiento. Los reactivos usados para la

síntesis de la muestra de sílice usando ácido acético, son los presentados en la Tabla 2.1 (Parte I), mientras que los usados en esta síntesis se presentan en la Tabla 2.10. La nomenclatura utilizada para identificar la muestra de acuerdo con la síntesis realizada fue la siguiente: S: sílice; T: TEOS; Extracto Etanólico de Cáscara de Naranja Lixiviada (STNEEtCax).



**Figura 2.29.-** a) Envejecimiento del gel húmedo  
b) Gel seco con cristales de sílice en formación

**Tabla 2.10.-** Cantidad de NEEtCax y reactivos usados

Reactivo	Cantidad
EtOH Primer agregado	30 mL
Extracto Etanólico de Cáscara de Naranja Lixiviada	3,1 g
TEOS	34 mL
EtOH Segundo agregado	13,5 mL
H <sub>2</sub> O	10 mL

### III.5. Cáscara de Naranja Lixiviada (NCax)

El material vegetal resultante de la etapa de obtención del Extracto Etanólico de Cáscara de Naranjas secas y pulverizadas que se encontraban en el Embudo 1 de decantación (Figura 2.27), se extrajo del mismo con la ayuda de una espátula de acero inoxidable y se dispersó sobre una plancha metálica para ser sometido nuevamente a secado en estufa, a 40 °C por 3 días. El material resultante de dicho secado ha perdido una importante carga de biomoléculas que fueron extraídas por el etanol en la fase anterior, serían cáscaras empobrecidas, a las que se denominara Cáscara de Naranja

Lixiviada (LCax). El material es almacenado en un recipiente plástico con cierre hermético en heladera a 4°C. El procedimiento de síntesis se realizó dentro de una cámara con atmósfera controlada de nitrógeno (Atmosbag glove bag®), a temperatura ambiente. En primer lugar, se colocó dentro de un vaso de precipitado una porción del solvente, etanol absoluto (30 mL) y luego los 3,0 g de Cáscara de Naranja Lixiviada (NCax) A continuación, se agregó TEOS (34 mL), la última porción del solvente (13,5 mL) y, en último lugar, se adicionó el agua destilada (10 mL). Posteriormente, la mezcla de reacción se retiró de la cámara y se continuó trabajando bajo campana de gases en condiciones ambiente. La síntesis se colocó en una platina con agitación magnética durante 2 h a 500 rpm (Figura 2.30).



**Figura 2.30.-** Mezcla de la muestra de sílice con el extracto etanólico de NCax

Finalmente, el gel húmedo se dejó envejecer en el mismo medio a temperatura ambiente y presión atmosférica, hasta obtener partículas de sílice seca. Una vez seca la muestra se calcinó a 150 °C durante 1 h y luego se colocó en un frasco color caramelo para su almacenamiento. Los reactivos usados para la síntesis de la muestra de sílice usando ácido acético, son los presentados en la Tabla 2.1 (Parte I), mientras que los usados en esta síntesis se presentan en la Tabla 2.11. La nomenclatura utilizada para identificar la muestra de acuerdo con la síntesis realizada fue la siguiente: S: sílice; T: TEOS; Cáscara de Naranja Lixiviada (NCax) (STNCax).



**Figura 2.31.-** Envejecimiento del gel húmedo

**Tabla 2.11.-** Cantidad de NECax y reactivos usados

<b>Reactivo</b>	<b>Cantidad</b>
EtOH Primer agregado	30 mL
Cáscara de Naranja Lixiviada	3,0 g
TEOS	34 mL
EtOH Segundo agregado	13,5 mL
H <sub>2</sub> O	10 mL



## Parte IV

### IV. Mandarina (*Citrus nobilis*)

Con el objeto de obtener sílice por la técnica de sol-gel, mediante hidrólisis ácida, aprovechando la compleja disponibilidad de biomoléculas y el diverso nivel de acidez de los tejidos vegetales presentes en la mandarina, se procedió a utilizar mandarinas no-comestibles, cuyo peso medio por unidad oscilaba entre los 130 y 180 g, respectivamente. Para conseguir diferentes variables en la hidrólisis ácida de las muestras de sílice sintetizadas, se decidió la obtención de éstas con contenidos de distintas fracciones de mandarinas que reemplazasen al ácido acético, por las condiciones ácidas de las mismas, y se llevó a cabo la siguiente clasificación:

IV.1. Mandarina Completa (MC)

IV.2. Mandarina Zumos (MZ)

IV.3. Mandarina Cáscara (MCa)

IV.4. Extracto Etanólico de Cáscara de Mandarina Lixiviada (MEEtCax)

IV.5. Mandarina Lixiviada (MCax)

#### IV.1.- Mandarina Completa (MC)

5 mandarinas no-comestibles fueron cortadas en rodajas transversales de 1 cm de espesor utilizando un cuchillo de acero inoxidable (de hoja de 300 mm de longitud). Posteriormente, utilizando una trituradora eléctrica y, sin agregado de agua, se procesó la totalidad de las mandarinas cortadas (5), durante 10 min, con periodos intermitentes para evitar que el calor producido durante el proceso desnaturalice la matriz vegetal (Figura 2.32).





**Figura 2.32.-** Mandarinas enteras, en rodajas y en trozos triturados

De este procedimiento se obtuvo un material semisólido y heterogéneo conteniendo la totalidad del tejido vegetal presente en las mandarinas. Una parte de dicho material se sometió a extracción utilizando un tamiz, con el fin de determinar su acidez utilizando un pH-metro digital. El procedimiento de síntesis se realizó dentro de una cámara con atmósfera controlada de nitrógeno (Atmosbag glove bag®), a temperatura ambiente. En primer lugar, se colocó dentro de un vaso de precipitado una porción del solvente, etanol absoluto (30 mL) y luego 3,0 g de MC, respectivamente. Se agregó a continuación TEOS (34 mL), la última porción del solvente (13,5 mL) y, en último lugar, se adicionó el agua destilada (10 mL). Posteriormente, la mezcla de reacción se retiró de la cámara y se continuó trabajando bajo campana de gases en condiciones ambiente. La síntesis se colocó en una platina con agitación magnética durante 2 h a 500 rpm. Finalmente, el gel húmedo se dejó envejecer en el mismo medio a temperatura ambiente y presión atmosférica, hasta obtener partículas de sílice seca (Figura 2.33). Una vez seca la muestra se calcinó a 150 °C durante 1 h y luego se colocó en un frasco color caramelo para su almacenamiento. Los reactivos usados para la síntesis de la muestra de sílice usando ácido acético, son los presentados en la Tabla 2.1 (Parte I), mientras que los usados en esta síntesis se presentan en la Tabla 2.12. La nomenclatura utilizada para identificar la muestra de acuerdo con la síntesis realizada fue la siguiente: S: sílice; T: TEOS; MC: Mandarina Completo (STMC).



**Figura 2.33.-** Gel seco con cristales de sílice formados

**Tabla 2.12.-** Cantidad de MC y reactivos usados

Reactivo	Cantidad
EtOH Primer agregado	30 mL
Mandarina Completo (MC)	3,0 g
TEOS	34 mL
EtOH Segundo agregado	13,5 mL
H <sub>2</sub> O	10 mL

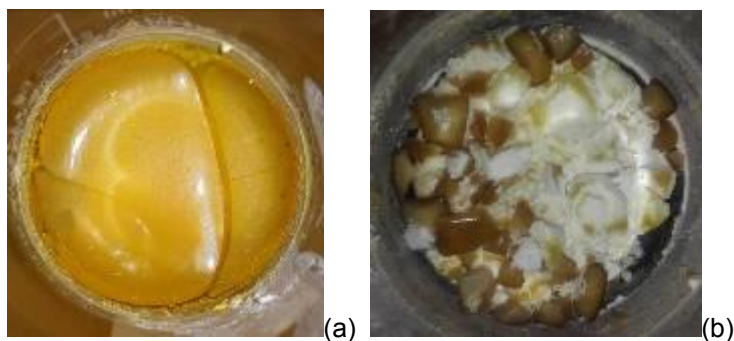
#### IV.2.- Mandarina Zumo (MZ)

Se tomaron 15 mandarinas no-comestibles para ser cortados de manera transversal utilizando un cuchillo de acero inoxidable (de hoja de 300 mm) para su posterior filtración previo a una etapa de extracción. Durante esta última etapa, sin agregado de agua, se obtuvo un líquido rico en material vegetal sólido (membranas, semillas, etc.), por lo que fue necesario un posterior proceso de filtrado para la obtención de un extracto más claro y sin partículas. Se llevó a cabo una filtración con embudo de vidrio a gravedad utilizando papel filtro de grado 1 (celulosa, 110 mm de diámetro y porosidad de 11  $\mu$ m). Posteriormente, con la ayuda de una espátula de acero inoxidable se extrajo el material vegetal húmedo que se encontraba retenido en el papel de filtro para que la extracción del zumo fuese más eficaz (Figura 2.34). Se descartó la cáscara separada durante el proceso de extracción, de modo que el zumo exprimido resultante, 200 mL de zumo de las mandarinas utilizadas, fue envasado y conservado en frasco color caramelo. La acidez fue determinada utilizando un pH-metro digital, como se realizó en el ítem anterior correspondiente al ítem IV.1.- Mandarina Completa (MC).



**Figura 2.34.-** Zumo de mandarina (MZ) sometido a filtración por gravedad

El procedimiento de síntesis se realizó dentro de una cámara con atmósfera controlada de nitrógeno (Atmosbag glove bag®), a temperatura ambiente. En primer lugar, se colocó dentro de un vaso de precipitado una porción del solvente, etanol absoluto (30 mL) y luego 2,9 g de MZ, respectivamente. Se agregó a continuación TEOS (34 mL), la última porción del solvente (13,5 mL) y, en último lugar, se adicionó el agua destilada (10 mL). Posteriormente, la mezcla de reacción se retiró de la cámara y se continuó trabajando bajo campana de gases en condiciones ambiente. La síntesis se colocó en una platina con agitación magnética durante 2 h a 500 rpm. Finalmente, el gel húmedo se dejó envejecer en el mismo medio a temperatura ambiente y presión atmosférica, hasta obtener partículas de sílice seca (Figura 2.35, a y b). Una vez seca la muestra se calcinó a 150°C durante 1 h y luego se colocó en un frasco color caramelo para su almacenamiento.



**Figura 2.35.-** a) Envejecimiento del gel húmedo  
b) Gel seco con cristales de sílice en formación

Los reactivos usados para la síntesis de la muestra de sílice usando ácido acético, son los presentados en la Tabla 2.1 (Parte I), mientras que los usados en esta síntesis se presentan en la Tabla 2.13. La nomenclatura utilizada para identificar la muestra de acuerdo con la síntesis realizada fue la siguiente: S: sílice; T: TEOS; MZ: Zumo de Mandarina (STMZ).

**Tabla 2.13.- Cantidad de MZ y reactivos usados**

Reactivo	Cantidad
EtOH Primer agregado	30 mL
Zumo de Mandarina (MZ)	2,9 g
TEOS	34 mL
EtOH Segundo agregado	13,5 mL
H <sub>2</sub> O	10 mL

#### IV.3.- Mandarina Cáscara (MCa)

500 g de cáscaras limpias de mandarina no-comestible obtenidas del proceso de obtención del zumo de mandarina (15 mandarinas no-comestibles, ítem IV.2), fueron apiladas para ser sometidas a distintos cortes utilizando un cuchillo de acero inoxidable (de hoja de 300 mm). Se empezó por cortar las cáscaras en láminas finitas (10 cm), luego éstas en julianas para tener bastones finos (5 cm de largo) y, finalmente, proceder a cortar las cáscaras en dados de 2 mm por 2 mm. Estas cáscaras se denominarán MCa. El procedimiento de síntesis se realizó dentro de una cámara con atmósfera controlada de nitrógeno (Atmosbag glove bag®), a temperatura ambiente. En primer lugar, se colocó dentro de un vaso de precipitado una porción del solvente, etanol absoluto (30 mL) y luego los 3,0 g de MCa. A continuación, se agregó TEOS (34 mL), la última porción del solvente (13,5 mL) y, en último lugar, se adicionó el agua destilada (10 mL). Posteriormente, la mezcla de reacción se retiró de la cámara y se continuó trabajando bajo campana de gases en condiciones ambiente. La síntesis se colocó en una platina con agitación magnética durante 2 h a 500 rpm. Finalmente, el gel húmedo se dejó envejecer en el mismo medio a temperatura ambiente y presión atmosférica, hasta obtener partículas de sílice seca (Figura 2.36). Una vez seca la muestra se calcinó a 150 °C durante 1 h y luego se colocó en un frasco color caramelo para su almacenamiento. Los reactivos usados para la síntesis de la muestra de sílice usando ácido acético, son los presentados en la Tabla 2.1 (Parte I), mientras que los usados en esta síntesis se presentan en la Tabla 2.14. La nomenclatura utilizada

para identificar la muestra de acuerdo con la síntesis realizada fue la siguiente: S: sílice; T: TEOS; MCa: Cáscara de Mandarina (STMCa).



**Figura 2.36.-** Gel seco con cristales de sílice en formación

**Tabla 2.14.-** Cantidad de MCa y reactivos usados

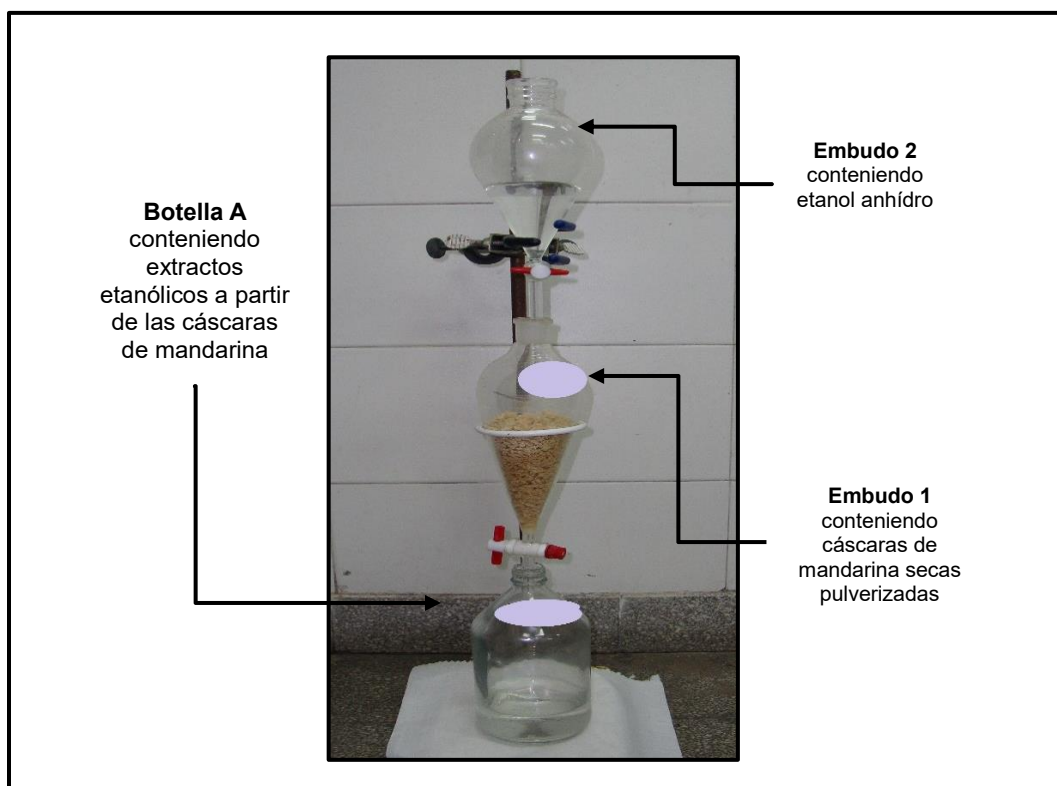
Reactivo	Cantidad
EtOH Primer agregado	30 mL
Cáscara de Mandarina (MCa)	3,0 g
TEOS	34 mL
EtOH Segundo agregado	13,5 mL
H <sub>2</sub> O	10 mL

#### IV.4. Extracto Etanólico de Cáscara de Mandarina Lixiviada (MEEtCax)

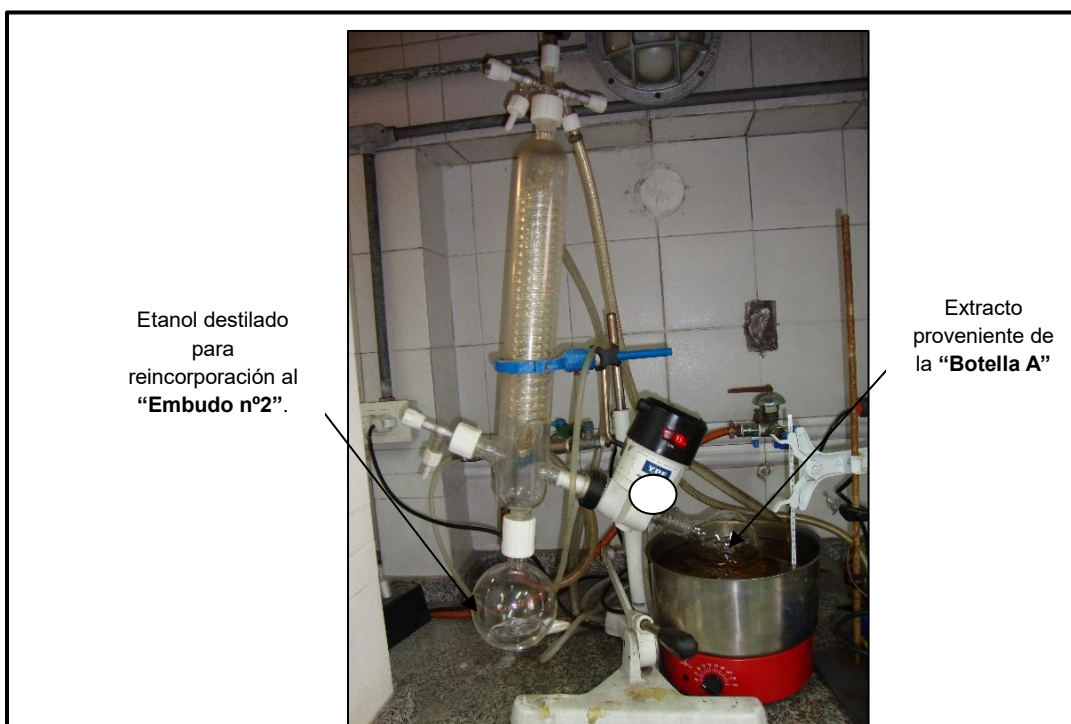
A partir de las cáscaras de mandarina cortadas en dados, se tomaron de los 500 g iniciales, solo 200 g y se dispersaron uniformemente en una bandeja metálica para ser sometidas a un proceso de secado en un horno marca MEMMERT, con recirculación de aire a 40 °C, por 15 días. Se eligió esta temperatura, la cual permaneció constante durante dicho periodo, para evitar cualquier desnaturalización, actividad enzimática o descomposición de las biomoléculas presentes en el tejido vegetal y, a su vez, eliminar toda la humedad presente. Las cáscaras pierden una importante cantidad de peso en el proceso de secado (aproximadamente el 50%) y, posteriormente, fueron sometidas a trituration, obteniéndose 100 g de cáscaras secas pulverizadas, denominadas MCaS.

El polvo de las cáscaras secas pulverizadas se empacó en un embudo de decantación de 500 mL (se denominará Embudo 1), el cual fue apoyado en un soporte universal. En la boca superior del Embudo 1 se instaló un segundo embudo de decantación de 500 mL (se denominará Embudo 2), conteniendo etanol absoluto, del mismo se fue dosificando gota a gota al Embudo 1 que contenía el

pulverizado de las cáscaras secas (MCaS), con el objeto de que se hiciera una lixiviación líquido-sólido de todas las sustancias que pudieran ser eluidas por el etanol anhidro. A la salida del vástago del Embudo 1 se ubicó una botella de vidrio de 1000 mL (Botella A), para hacer la recolección de los extractos etanólicos resultantes (Figura 2.37). Posteriormente, se inició una destilación rotativa a presión reducida (rotavapor), del líquido lixiviado resultante del Embudo 1 al llenarse completamente la Botella A (Figura 2.38). La destilación de este líquido se llevó a cabo usando un baño de aceite (de corte ligero), a 50 °C, con rotación de 70 r.p.m., vacío de 12 mmHg y baño de alcohol isopropílico a 4 °C. El etanol destilado y obtenido del rotavapor, se incorporó al sistema de lixiviación, por segunda vez, llenando nuevamente el Embudo 2 haciendo que el procedimiento de extracción fuera un proceso cíclico y repetitivo. Ésto se llevó a cabo durante 15 días o hasta que el líquido emanado del Embudo 1 no tuviese coloración.



**Figura 2.37.-** Sistema de extracción por lixiviación líquido-sólido de cáscaras de mandarinas secas pulverizadas



**Figura 2.38.-** Sistema de rotavaporación para obtención de extractos etanólicos a partir de cáscaras de mandarina secas pulverizadas

Las fracciones del líquido lixiviado, que fueron recolectadas durante cada etapa en el rotavapor, se colocaron en una botella de vidrio (Botella B), hasta que finalizara el proceso de extracción. A continuación, las fracciones de lixiviados agrupados en esta Botella B se vertieron en una cápsula de porcelana de 500 mL y se sometieron a baño maría durante 8 h para evaporar, a presión ambiente, la totalidad del etanol presente en el extracto, procurando que el baño maría no excediera los 50 °C. Una vez obtenida una pasta viscosa, libre de etanol, se envasó en otra botella de vidrio (Botella C), de color caramelo con capacidad de 200 mL. El sólido obtenido, el cual va a contener la totalidad de las sustancias extraídas con etanol a partir de las cáscaras de mandarina secas pulverizadas fue denominado MEEtCax.

El procedimiento de síntesis se realizó dentro de una cámara con atmósfera controlada de nitrógeno (Atmosbag glove bag®), a temperatura ambiente. En primer lugar, se colocó dentro de un vaso de precipitado una porción del solvente, etanol absoluto (30 mL) y luego los 3,0 g de MEEtCax. A continuación, se agregó TEOS (34 mL), la última porción del solvente (13,5 mL) y, en último lugar, se adicionó el agua destilada (10 mL). Posteriormente, la mezcla de reacción se retiró de la cámara y se continuó trabajando bajo campana de gases en condiciones ambiente. La síntesis se colocó en una platina con agitación magnética durante 2 h a 500 rpm. Finalmente, el gel húmedo se dejó envejecer en el mismo medio a temperatura ambiente y presión atmosférica, hasta obtener partículas de sílice seca (Figura 2.39). Una vez seca la muestra se calcinó a 150 °C durante 1 h y luego se

colocó en un frasco color caramelo para su almacenamiento. Los reactivos usados para la síntesis de la muestra de sílice usando ácido acético, son los presentados en la Tabla 2.1 (Parte I), mientras que los usados en esta síntesis se presentan en la Tabla 2.15. La nomenclatura utilizada para identificar la muestra de acuerdo con la síntesis realizada fue la siguiente: S: sílice; T: TEOS; Extracto Etanólico de Cáscara de Mandarina Lixiviada (STMEEtCax).



**Figura 2.39.-** Gel seco con cristales de sílice en formación

**Tabla 2.15.** Cantidad de MEEtCax y reactivos usados

Reactivo	Cantidad
EtOH Primer agregado	30 mL
Extracto Etanólico de Cáscara de Mandarina Lixiviada	3,0 g
TEOS	34 mL
EtOH Segundo agregado	13,5 mL
H <sub>2</sub> O	10 mL

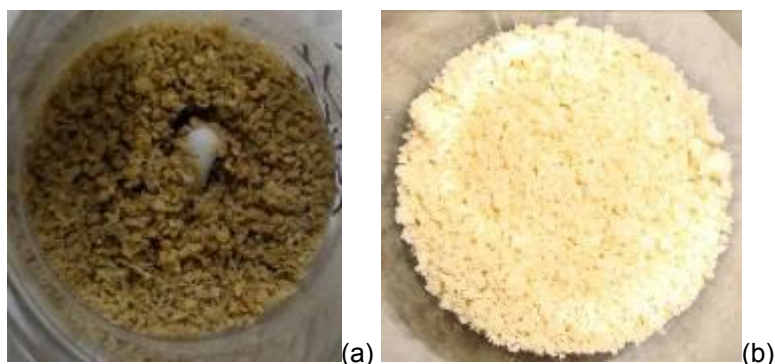
#### IV.5. Cáscara de Mandarina Lixiviada (MCax)

El material vegetal resultante de la etapa de obtención del Extracto Etanólico de Cáscara de Mandarinas secas y pulverizadas que se encontraban en el Embudo 1 de decantación (Figura 2.37), se extrajo del mismo con la ayuda de una espátula de acero inoxidable y se dispersó sobre una plancha metálica para ser sometido nuevamente a secado en estufa, a 40 °C por 3 días. El material resultante de dicho secado ha perdido una importante carga de biomoléculas que fueron extraídas por el etanol en la fase anterior, serían cáscaras empobrecidas, a las que se denominara Cáscara de Mandarina Lixiviada (MCax). El material es almacenado en un recipiente plástico con cierre hermético en heladera a 4°C.



El procedimiento de síntesis se realizó dentro de una cámara con atmósfera controlada de nitrógeno (Atmosbag glove bag®), a temperatura ambiente. En primer lugar, se colocó dentro de un vaso de precipitado una porción del solvente, etanol absoluto (30 mL) y luego los 3,0 g de Cáscara de Mandarina Lixiviada (MCax) A continuación, se agregó TEOS (34 mL), la última porción del solvente (13,5 mL) y, en último lugar, se adicionó el agua destilada (10 mL). Posteriormente, la mezcla de reacción se retiró de la cámara y se continuó trabajando bajo campana de gases en condiciones ambiente. La síntesis se colocó en una platina con agitación magnética durante 2 h a 500 rpm.

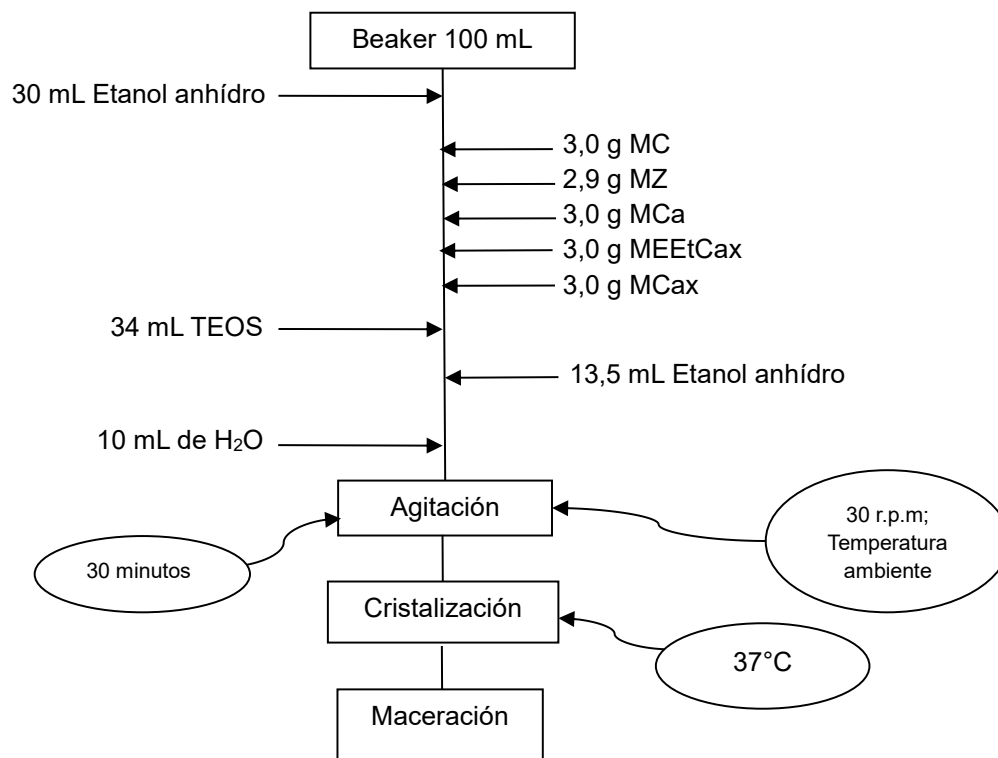
Finalmente, el gel húmedo se dejó envejecer en el mismo medio a temperatura ambiente y presión atmosférica, hasta obtener partículas de sílice seca (Figura 2.40, a y b). Una vez seca la muestra se calcinó a 150 °C durante 1 h y luego se colocó en un frasco color caramelo para su almacenamiento. Los reactivos usados para la síntesis de la muestra de sílice usando ácido acético, son los presentados en la Tabla 2.1 (Parte I), mientras que los usados en esta síntesis se presentan en la Tabla 2.16. La nomenclatura utilizada para identificar la muestra de acuerdo con la síntesis realizada fue la siguiente: S: sílice; T: TEOS; Cáscara de Mandarina Lixiviada (MCax) (STMCax).



**Figura 2.40.-** a) Envejecimiento del gel húmedo  
b) Gel seco con cristales de sílice en formación

**Tabla 2.16.-** Cantidad de MECax y reactivos usados

Reactivo	Cantidad
EtOH Primer agregado	30 mL
Cáscara de Mandarina Lixiviada	3,0 g
TEOS	34 mL
EtOH Segundo agregado	13,5 mL
H <sub>2</sub> O	10 mL



**Esquema 2.4.-** Etapas de la síntesis empleada para la obtención de la sílice a partir de las distintas matrices usadas del fruto de la mandarina.

*“El dilema fundamental de la humanidad, el problema que subyace a todos los demás y que se destaca por encima de ellos, es precisar qué puesto corresponde al hombre en la naturaleza y cuál es su relación con el cosmos. El origen de nuestra especie, los límites que condicionan nuestro influjo sobre la naturaleza y el de ésta sobre nosotros, el objetivo que pugnamos por alcanzar, son problemas que se presentan una y otra vez, con indeclinable vigor, a todos los seres vivos de la tierra.”*

*(T.H. Huxley)*



### **3 RESULTADOS y DISCUSIÓN CÍTRICOS**

## Introducción.

La motivación de este trabajo de Tesis es la irrupción constante en el mercado mundial de productos de calidad a bajo costo, procedente de países muy competitivos, lo que pone en alerta a muchas de las industrias nacionales más importantes. La industria de hidrocarburos como la de química fina son unas de las más competitivas a nivel mundial y debe comenzar a mostrarse un elevado dinamismo en nuestro país relacionado a la aparición de avances tecnológicos, incorporando mejoras en el proceso de producción y en la calidad de los productos para apostar a diferentes mercados, tanto el interno como el externo. La estrategia persigue abaratar costos y reducir el impacto ambiental y energético, dotando a los diferentes productos de las industrias mencionadas de un nuevo valor añadido, proporcionarle una funcionalidad y unas propiedades específicas que sean diferenciables con los materiales tradicionales, basándose en las nuevas tendencias tecnológicas y adaptándose a los hitos del mercado.

La economía circular está ganando impulso como una demanda de diversos sectores hacia la sostenibilidad global<sup>141</sup>. En lugar de un patrón lineal y de eliminación de uso, los recursos se usan, recuperan y renuevan en ciclos internos el mayor tiempo posible, creando un valor máximo adicional. Cuando existe una circulación de recursos de circuito cerrado más amplia, así como una contribución para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, los sistemas naturales pueden entenderse como modelos para proporcionar un mejor rendimiento sistémico. La economía circular, un concepto adoptado en iniciativas anteriores y otros campos<sup>142</sup>, puede describirse como: "un sistema industrial que es restaurativo o regenerativo por intención y diseño. Reemplaza el concepto de fin de vida con restauración, se desplaza hacia el uso de energía renovable, elimina el uso de productos químicos tóxicos, que perjudican la reutilización y el retorno a la biosfera, y apunta a la eliminación de desechos a través del diseño superior de materiales, productos, sistemas y modelos de negocio"<sup>143,144</sup>.

La transición de los modelos actuales de economía lineal a modelos circulares más fuertes exige un compromiso transdisciplinario ambicioso, cambiando los sistemas basados en "mayor-mejor-más rápido" (y más competitivo) y la propiedad a través de la venta de bienes (o moléculas) como servicios por alquiler, arrendar y compartir modelos de negocio. En un escenario avanzado, los fabricantes poseen el producto, el proceso para obtenerlo y los llamados residuos. Esto puede

---

<sup>141</sup> Vania G. Zuin, Circularity in green chemical products, processes and services: Innovative routes based on integrated eco-design and solution systems, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 2 (2016) 40-44

<sup>142</sup> K. Hobson, Closing the loop or squaring the circle? Locating generative spaces for the circular economy, *Prog. Hum. Geogr.* 40 (2016) 88e104, <http://dx.doi.org/10.1177/0309132514566342>.

<sup>143</sup> Economic and Business Rationale for an Accelerated Transition, Report, 2013 (accessed 11 May 2016), <https://www.ellenmacarthurfoundation.org/assets/downloads/publications/Ellen-MacArthur-Foundation-Towards-the-Circular-Economy-vol.1.pdf>.

<sup>144</sup> B. Kiser, Circular economy: getting the circulation going, *Nature* 531 (2016) 443e446, <http://dx.doi.org/10.1038/531443a>

promover los beneficios de la suficiencia en una escala mayor que involucra a varios sectores de la sociedad.

Una analogía para este modelo se conoce como el círculo perfecto de Giotto. Probó la belleza de su capacidad, pero también la humana, al trazar un círculo absoluto, que era un mensaje suficiente para aquellos que conocían el signo de tal logro. Estas elogiosas palabras están esculpidas en la lápida de Giotto, el pintor que revolucionó la pintura de su tiempo:

"Yo soy quien volvió a dar vida a la pintura, arte extinguida

Tuve una mano tan segura como hábil

Y a mi arte sólo le faltó lo que le faltara a la naturaleza.

¿Admiras la soberbia torre que resuena con bronce sagrado?

Según la concebí, así se levantó hacia las estrellas.

En fin, yo soy Giotto ¿para qué decir todo esto?

Mi nombre valdrá como un largo poema"

Volviendo al presente, como puede verse, las demandas contemporáneas de rutas alternativas que involucren ciclos de materiales, energía, procesamiento/transferencia de datos, nuevos patrones de consumo y producción colaborativos, entre otros requisitos apremiantes, son cada vez mayores.

## Parte I.

### I Síntesis de Sílice Pura

El proceso sol-gel juega un papel importante en el estudio de nuevas tecnologías debido a su gran aplicabilidad y a su baja complejidad de síntesis<sup>145</sup>. Sin embargo, a pesar de la gran cantidad de investigaciones realizadas sobre la funcionalidad del proceso sol-gel en el campo de la cerámica, su transferencia tecnológica a la industria ha sido mucho menos significativa de lo esperado debido a la complejidad en el escalado. La diferencia entre el número de publicaciones científicas y el número de patentes registradas a nivel mundial es de tres órdenes de magnitud, lo que indicaría las dificultades en la verdadera aplicabilidad del proceso sol-gel a procesos industriales.

---

<sup>145</sup> Esther Enríquez Pérez, Desarrollo de Recubrimientos Funcionales Obtenidos por Proceso Sol-Gel Basados en Sílice y Partículas de Baja Dimensionalidad para Aplicaciones, Madrid, 2013

A pesar de que el método sol-gel es una técnica que surgió a mediados del siglo XIX, las investigaciones realizadas en relación con dicho proceso aplicado al campo de materiales catalíticos han ido en aumento en las últimas décadas, siendo los últimos años los de mayor desarrollo científico. No obstante, las patentes publicadas a nivel mundial relacionadas con este campo únicamente supondrían un 0,2 % en proporción al número de artículos publicados. Estos datos demuestran el gran interés que genera el uso de esta técnica y proporcionan una idea de la dificultad en su transferencia tecnológica a la industria y por tanto en su aplicación. Por tanto, el proceso sol-gel proporciona potencialmente gran cantidad de aplicaciones gracias a su alta versatilidad y fácil desarrollo, sin embargo, su transferencia tecnológica presenta aún ciertas limitaciones debido a la dificultad de escalado industrial y de aplicación en grandes superficies con formas complejas.

El primer procedimiento sol-gel se dio a mediados del siglo XIX cuando los químicos Ebelman y Graham vieron que un preparado de un alcóxido metálico y agua gelificaba al exponerlo a la atmósfera creando una matriz de sílice, aunque estos materiales vítreos tenían muy poca estabilidad estructural<sup>146</sup>.

Sin embargo, el desarrollo del proceso sol-gel como método para el estudio de diferentes materiales tecnológicos se llevó a cabo a mediados del siglo XX, entre finales de los años cuarenta y principio de los cincuenta, utilizándose en la síntesis de vidrios y materiales cerámicos debido a su gran versatilidad<sup>147</sup>. Pero ha sido a partir de los años 70, cuando esta técnica ha sufrido un gran desarrollo debido a su incorporación en el mundo de la nanotecnología, gracias a la alta porosidad e interconexión de sus matrices lo que permite albergar de forma ordenada nanopartículas e iones, conservando sus propiedades físicas y químicas. Además, mediante este método se pretende mejorar las propiedades de los materiales obteniendo fases y microestructuras controladas mediante el ajuste de las distintas etapas del proceso. El proceso suele comenzar con la formación de agregados a partir de los soles. Estos agregados crecen, ya sea por condensación polimérica o agregación de partículas, hasta que se vuelven lo suficientemente grandes y colisionan con otros agregados, formando enlaces entre ellos. Este proceso iterativo hace que, en el punto de gelificación, se forme un agregado gigante que abarca todo el espacio en el que estaba la disolución inicial, lo que implica un cambio en el comportamiento reológico debido a la formación de una red sólida continua.

El proceso sol-gel puede emplear dos rutas de síntesis diferentes: a) Síntesis a partir de soluciones coloidales, donde la síntesis se basa en la dispersión de partículas coloidales, aisladas o mezcladas

---

<sup>146</sup> JJ. Ebelmen. Recherches sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les éthers, volume serie 3. Ann. Chim. Et Phys. XVI, 1846. 129166 pp.

<sup>147</sup> Rustum Roy. Ceramics by the solution sol gel route. Science, 238:16641669, 1987.

con iones alcalinos o alcalinotérreos en un medio líquido<sup>148,149</sup>; y b) Síntesis a partir de alcóxidos, en el que a partir del ataque del alcóxido con agua se producen las reacciones de hidrólisis y condensación que darán lugar a un material vítreo. Esta última es la ruta más frecuentemente utilizada y, por tanto, la que se desarrollará a continuación.

## I.1. Síntesis de sílice pura por el método sol-gel

### Fotografía Digital

Comenzando con la caracterización, en la Figura 3.1 (a, b y c) se presentan los registros fotográficos de los sólidos obtenidos usando TEOS ( $\text{Si}(\text{OEt})_4$ ), como precursor, usando como catalizador el ácido acético, lo que implica una hidrólisis ácida por el pH de la síntesis. Se observa la obtención de un sólido denominado SAA de características vítreas y la diferencia en el tamaño de las partículas obtenidas, ya secas, está directamente ligada con la gelificación.



**Figura 3.1.-** a) Formación del gel húmedo; b) Formación del gel vítreo con inicio de formación de cristales catalizados a partir de ácido acético; c) Gel vítreo seco

Al proceso de transformación de sol a gel se lo denomina gelificación. Este proceso se puede conseguir siguiendo varias vías, la más ampliamente utilizada es a través de la polimerización por reacción de condensación de los reactivos previamente hidrolizados. En ella se parte de derivados metalorgánicos, generalmente alcóxidos metálicos en disolución alcohólica acuosa y catalizada en medio ácido o básico. Estos reactivos de partida, tras ser mezclados, comienzan a generar reacciones de hidrólisis de los derivados metal-orgánicos y, posteriormente, se producen las reacciones de polimerización por condensación, que dan lugar a la formación del gel. Al mezclar los reactivos de partida, alcóxido metálico, alcohol, agua y catalizador, se produce una reacción de hidrólisis que, independientemente del pH del medio, tiene lugar por el ataque nucleofílico de átomos

<sup>148</sup> E M Rabinovich, J B Macchesney, D W Johnson, J R Simpson, B W Meagher, F V Dimarcello, D L Wood, and E A Sigety. Sol-gel preparation of transparent silica glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 63:155161, 1984.

<sup>149</sup> R.K. Iler. *The chemistry of silica*. J. Wiley and Sons, New York, 1979.



de oxígeno de la molécula de agua sobre los átomos metálicos del alcóxido de partida<sup>150</sup>. Aunque la reacción de hidrólisis no requiere el empleo de ningún catalizador, éstos se suelen utilizar para aumentar su velocidad. La catálisis puede ser ácida o básica, en función de la naturaleza del catalizador. La velocidad y la extensión de dicha reacción están condicionadas por la fuerza y la concentración del catalizador utilizado<sup>151</sup>. El catalizador ácido más utilizado es el ácido clorhídrico, aunque también se utilizan otros como el acético.

En condiciones de medio ácido (Figura 3.2), la reacción tiene lugar mediante un mecanismo de dos etapas: un grupo alcóxido es protonado, lo que retira carga del átomo de silicio que lo forma, haciéndolo más electrófilo y, por tanto, más susceptible al ataque del oxígeno de la molécula de agua. Este ataque protónico ( $H^+$ ) tiene lugar a elevada velocidad. En la segunda etapa, el agua ataca al átomo de silicio, dando lugar a la formación de un estado de transición penta-coordinado, dicho estado de transición evoluciona generando un grupo alcohol y la inversión del tetraedro de silicio, con la consiguiente generación del silanol ( $R-SiOH$ ). Aelion<sup>151</sup> y Kelts<sup>152</sup> descubrieron que estos procesos son equivalentes para todos los ácidos fuertes, mientras que cuando se utilizan ácidos débiles se requiere más tiempo para obtener la misma extensión de la reacción de hidrólisis. A igualdad de fortaleza del ácido y base utilizados, la hidrólisis tiene lugar de manera más lenta cuando se realiza en medio básico. Esto se debe a que los átomos de oxígeno de los alcóxidos tienden a repeler el ataque de los grupos hidroxilo ( $OH^-$ ). Sin embargo, hay que destacar que, una vez que la hidrólisis de un grupo alcóxido ha tenido lugar, los posteriores ataques al resto de los grupos alcóxidos tienen lugar de manera más rápida<sup>153</sup>.

Independientemente que el proceso de sol-gel se lleve a cabo en medio ácido o básico, la velocidad de reacción está controlada por dos parámetros:

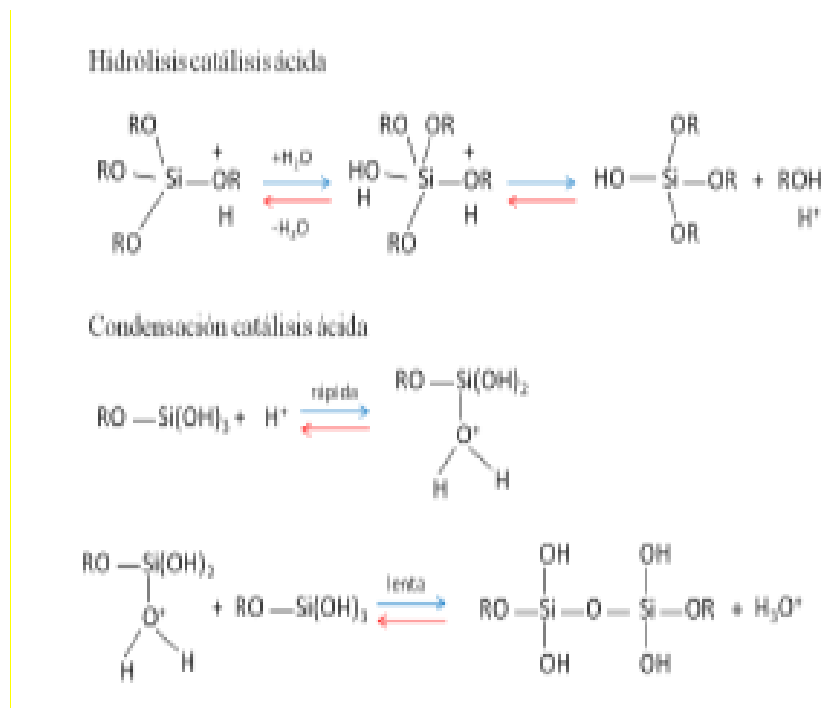
---

<sup>150</sup> Brinker, C.J., Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure. *J. Non-Cryst. Solids*, 100 (1988) 31-50.

<sup>151</sup> Aelion, R., Loebel, A., Eirich, F., Hydrolysis of Ethyl Silicate. *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 5705-5712

<sup>152</sup> Kelts, L.W., Effinger, N.J., Melpolder, S.M., Sol-gel chemistry studied by  $^1H$  and  $^{29}Si$  nuclear magnetic resonance. *J. Non-Cryst. Solids*, 83 (1986) 353-374.

<sup>153</sup> Wright, J.D., Sommerdijk, N.A.J.M., Sol-gel Materials. Chemistry and Applications. CRC Press, 2001, Florida, p 26.



**Figura 3.2.-** Reacciones de hidrólisis y condensación de TEOS en medio ácido

**1. El carácter electrónico de los grupos hidroxilo (OH<sup>-</sup>).** En medio ácido, a medida que los grupos orgánicos son reemplazados por los grupos hidroxilo, y debido a que los grupos –OR poseen mayor carácter donador de electrones que los grupos OH<sup>-</sup>, el estado de transición que se va formando es menos estable, con lo que la velocidad de la reacción es menor en sucesivas hidrólisis<sup>154,155</sup>. Cuando la reacción tiene lugar en medio básico, el estado de transición que se forma posee carga negativa, y la sustitución de grupos –OR por grupos OH<sup>-</sup> tiene un efecto de estabilización sobre este estado de transición y, por consiguiente, una mayor velocidad de reacción<sup>156</sup>.

**2. El tamaño de los grupos alcoxi (impedimento estérico).** En cuanto al tamaño de los grupos orgánicos alcoxi en la velocidad de la reacción de hidrólisis, cuanto más voluminoso es el grupo orgánico que hidrolizar y mayor es el número de grupos voluminosos existentes, mayor es el impedimento estérico en el estado de transición y, por tanto, menor es la velocidad de la reacción de hidrólisis, independientemente del pH de la disolución. Un factor para tener en cuenta en la reacción de hidrólisis es el carácter hidrófilo o hidrófobo del precursor alcóxido elegido.

<sup>154</sup> Wright, J.D., Sommerdijk, N.A.J.M., Sol-gel Materials. Chemistry and Applications. CRC Press, 2001, Florida, p 26.

<sup>155</sup> 196 Pierre, A.C., Introduction to Sol-Gel Processing. Kluwer Academic Publishers, Londres (2002) p 16

<sup>156</sup> Kelts, L.W., Effinger, N.J., Melpolder, S.M., Sol-gel chemistry studied by <sup>1</sup>H and <sup>29</sup>Si nuclear magnetic resonance. J. Non-Cryst. Solids, 83 (1986) 353-374.

La primera etapa del proceso es la hidrólisis del alcóxido, como se mencionó anteriormente formando grupos silanol (Si-OH), al tiempo en que se libera el alcohol (R-OH) correspondiente. Los grupos silanoles comienzan a polimerizar por medio de la condensación, así se van formando estructuras tridimensionales unidas por enlaces siloxano (Si-O-Si) al irse eliminando el agua y el alcohol. Al final de la segunda etapa de condensación se forma un gel sólido, más o menos compacto y denso, lo cual dependerá de las condiciones de secado. Las estructuras tanto del sol como del gel, formados en las primeras etapas, dependen fuertemente de las condiciones de la reacción inicial como son la temperatura, el tipo de catalizador, así como de las velocidades relativas de hidrólisis y de condensación<sup>157</sup>.

### Análisis Textural

El gel húmedo puede ser fortalecido a través del envejecimiento mediante la sinéresis y del mecanismo de maduración de Ostwald<sup>158</sup>. La sinéresis se caracteriza por la contracción de la red de gel, producida por la expulsión o la extracción de líquido, por lo cual, a partir de ese momento, el gel pasa de ser una sustancia homogénea que convertirse en una segregación de componentes sólidos separados y contenidos en la fase líquida<sup>159</sup>. Por otra parte, la maduración es un proceso de disolución y re-precipitación impulsado por las diferencias en la solubilidad entre las partículas de sílice. Las partículas más pequeñas presentan mayor solubilidad, lo cual lleva a su precipitación y la formación de las más grandes. La presencia de partículas mayores produce la disminución del área interfacial y el aumento del tamaño medio de poros<sup>160,161</sup>.

En 1936, Kiselev<sup>162</sup> propuso que la superficie de la sílice está cubierta por grupos OH y, en 1940, Carman<sup>163</sup> reconoció que el agua puede hidrolizar la superficie y crear grupos silanoles. Desde aquellos años, la superficie de la sílice ha sido causa de estudio de numerosos autores como Iler<sup>164</sup>,

---

<sup>157</sup> Ramírez Palma, M.T., Huirache Acuña, R., Espinosa Acosta, G., Hernández Padrón, G., Estado del arte del proceso sol-gel en México. *Ciencia Aergosum*, 172 (2010) 183-188.

<sup>158</sup> Soleimani Dorcheh, A., Abbasi, M.H., Silica aerogel; synthesis, properties and characterization. *Journal of Materials Processing Technology*, 199 (2008) 10-26.

<sup>159</sup> <http://www.ecured.cu/>

<sup>160</sup> Kirkbir, F., Murata, H., Meyers, D., Chaudhuri, S.R., Sarkar, A., Drying and sintering of sol-gel derived large SiO<sub>2</sub> monoliths. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 6 (1996) 203-217.

<sup>161</sup> Meixner, D.L., Dyer, P.N., Influence of Sol-Gel Synthesis Parameters on the Microstructure of Particulate Silica Xerogels. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 14 (1999) 223-232.

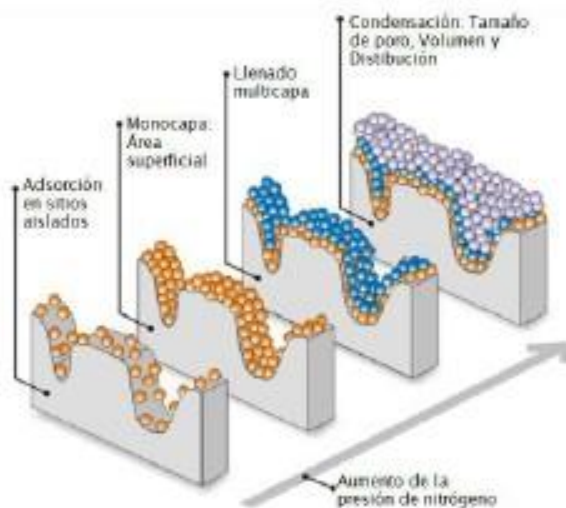
<sup>162</sup> Kiselev, A.V., Structure of silica-acid gels. *Kolloid-Zh.*, 2 (1936) 17-26.

<sup>163</sup> Carman, P.C., Constitution of colloidal silica. *Trans. Faraday Soc.*, 36 (1940) 964-973

<sup>164</sup> Iler, R.K., *The Chemistry of Silica*. Wiley, New York, 1979

Barby<sup>165</sup>, Okkerse<sup>166</sup> y Hair<sup>167</sup>. En 1966, Boehm<sup>168</sup> publica un review donde destaca el rol de los OH- en la superficie de la sílice, ya que éstos determinan las propiedades de adsorción y reactividad de ésta. Los tipos de silanoles que pueden existir en la superficie de la sílice son los denominados vecinales, geminales y aislados. Aquí se excluyen los grupos que se originan cuando se hidroliza la superficie. Un silanol aislado es un OH no unido a un hidrógeno con la longitud del enlace químico habitual, es decir que la distancia entre O—H—O entre los silanoles vecinos excede los 0,33 nm equivalentes al contacto O—O de Van der Waals para átomos de O no unidos<sup>169</sup>.

Siguiendo con la caracterización de los materiales porosos, una manera de determinar el área superficial, tamaño y volumen de poros en materiales porosos es utilizando la adsorción de nitrógeno (Apéndice II. Análisis de las propiedades texturales mediante adsorción de N<sub>2</sub>). Cualquier átomo o molécula que se aproxime a una superficie experimenta un potencial neto atractivo debido a la deficiencia de enlaces que presenta la superficie con respecto al bulk. Por este motivo, las moléculas de N<sub>2</sub> se adsorben sobre la superficie de los óxidos porosos por interacciones de Van der Waals. Como se puede ver en la Figura 3.3, la adsorción se produce en etapas y de cada etapa, aplicando la teoría correspondiente, se puede extraer información de la superficie específica, volumen, tamaño y distribución de tamaño de poros y porcentaje de porosidad.



**Figura 3.3.- Etapas de la fisisorción de un gas (N<sub>2</sub>) en un sólido, con el aumento de la presión<sup>170</sup>.**

<sup>165</sup> Barby, D., *Silicas. Characterization of Powder Surfaces*, eds. G.D. Parfitt and K.S.W. Sing (Academic Press, New York, 1976), Chapter 8, 353.

<sup>166</sup> Okkerse, C., *Porous Silica. Phys. and Chem. Aspects of Adsorbents and Catalysts*, ed. B.G. Linsen (Academic Press, New York, London, 1970), Chapter 5, p 214.

<sup>167</sup> Hair, M.L., *Infrared Spectroscopy. Surface Chemistry* (Dekker, New York, 1967) p 79

<sup>168</sup> Boehm, H.P., *Angew. Chem.*, 5 (1966) 533; *Adv. Catal.*, 16 (1966) 226

<sup>169</sup> Cotton, F.A., Wilkinson, G., *Advanced Inorganic Chemistry*. Wiley Interscience, New York, 1972, p.113.

<sup>170</sup> Sapag, K., Rocha, J.V. en *Curso de Postgrado: Caracterización textural de sólidos porosos mediante adsorción de gases*, (UNLP, 2013).

En una primera instancia, el N<sub>2</sub> se adsorbe en los microporos, que son los que poseen mayor energía de adsorción. Luego se continúa adsorbiendo hasta completar una monocapa, a partir de este punto se puede calcular el área superficial. La adsorción sigue formando multicapas, que concluye en la condensación capilar (fase final del proceso de adsorción de N<sub>2</sub>), este punto permite conocer la distribución de tamaño de poros en sólidos mesoporosos a través de la ecuación de Kelvin.

Existen seis tipos de isotermas, cuya descripción se encuentra en el Apéndice II. Análisis de las propiedades texturales mediante adsorción de N<sub>2</sub> Para calcular el área superficial (o superficie específica) se puede utilizar el método de Langmuir<sup>171</sup> o el método BET (S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller)<sup>172</sup>. El método de Langmuir, en general, no es válido para la fisorción de gases sobre sólidos, ya que en la mayoría de los casos se produce adsorción en multicapas, aunque puede aproximarse para isotermas tipo I. Suele ser una buena aproximación en muchos casos de quimisorción. En cambio, el método BET<sup>172</sup> es más acorde para el cálculo de área superficial (Apéndice II. Análisis de las propiedades texturales mediante adsorción de N<sub>2</sub>).

Las propiedades texturales de las muestras sintetizadas se presentan en la Tabla 3.1. Para cada muestra se presenta SBET, en m<sup>2</sup>/g, el volumen de poros, en cm<sup>3</sup>/g, y el tamaño medio de poros, en Å, además de los valores obtenidos por el Método BJH (Barret, Joyner y Halenda, Apéndice II. Análisis de las propiedades texturales mediante adsorción de N<sub>2</sub>) y el t-plot de Boer, respectivamente<sup>173</sup>.

**Tabla 3.1.- Propiedades texturales de las muestras de SAA sintetizadas con TEOS**

Muestra SAA	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poros (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño medio de poros (Å)	Desorción BJH Tamaño medio de poros (Å)	t-pot Volumen de microporos (cm <sup>3</sup> /g)
No Calcinado	1043,6	0,55	21,1	24,0	0,04
Calcinado	516,7	0,24	18,4	25,4	0,19

Iniciando el análisis de los valores obtenidos en la Tabla 3.1, es válido explicar el proceso de formación de poros durante la síntesis de sol-gel. Cuando el líquido es evaporado de un gel líquido,

<sup>171</sup> Langmuir, I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. The Journal of the American Chemical Society, 40 (1918) 1361-1403.

<sup>172</sup> Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American Chemical Society, 60 (1938) 309-319.

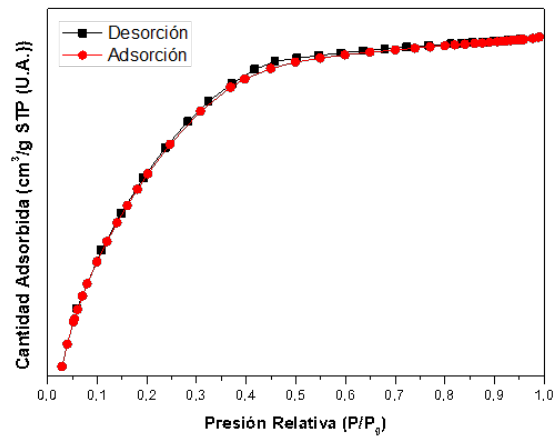
<sup>173</sup> Hernández, M.A., Velasco, J.A., Rojas, F., Lara, V.H., Salgado, M.A., Tamariz, V., Evaluación de mesoporos y caracterización de arcillas del estado de Puebla, México. Rev. Int. Contam. Amb., 19 (2003) 183-190.

el gel inicial encoge por el volumen que fue previamente ocupado por el líquido. Si el esqueleto es manejable, como geles derivados de alcóxidos, el gel se deforma. Bajo el encogimiento, los grupos OH en la superficie interna se aproximan unos a otros y pueden reaccionar para formar nuevos puentes M-O-M (Si-O-Si).

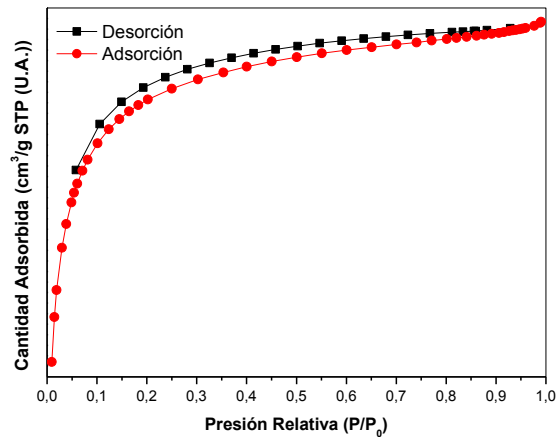
Mientras se produce el secado, el esqueleto se hace crecientemente más rígido y la tensión superficial del líquido aumenta porque el radio del poro comienza a disminuir. Cuando la tensión superficial no es capaz de deformar la red silícea, el cuerpo del gel se hace demasiado rígido, en este punto la tensión en el gel es lo suficientemente grande como para que la probabilidad de romperse se haga mayor. Dos procesos son importantes para la destrucción del esqueleto durante el secado: 1) el lento encogimiento del esqueleto en el interior del cuerpo del gel resulta en un gradiente de presión que causa la rotura y 2) los grandes poros se vaciarán más rápido que los menores durante el secado. Si poros con diferente radio se encuentran presentes, el menisco del líquido cae rápido en los poros mayores y las paredes entre los poros de diferente tamaño están sometidas a una tensión desigual y se rompen. Cuando se usó ácido acético como catalizador existió una gran superficie para la correspondiente a la muestra SAA no calcinada  $1043,6 \text{ m}^2/\text{g}$  que bajó a  $516,7 \text{ m}^2/\text{g}$  para la SAA calcinada.

Si se comparan los valores de volumen de poros del método BET con los del t-plot de Boer, para las mismas muestras, puede verse que los valores siguen una misma tendencia, pero son menores para el caso de t-plot. Si se realiza la comparación entre el método BET y el BJH para el tamaño medio de poros, los valores son menores en el caso del primer método, pero la diferencia de valores es muy pequeña, pudiendo observar que los resultados obtenidos son considerablemente semejantes, independientemente del método con el cual se obtuvo la medida. En conclusión, la variable de secado estudiada no tiene influencia marcada en las propiedades texturales de los sólidos obtenidos, solo la disminución a un 50% de la SBET para la SAA calcinada.

En las Figura 3.4 se presentan las curvas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  de las muestras SAA, sintetizadas con TEOS como precursor. La forma de las isothermas puede dar información sobre el tipo de porosidad del sólido, como se dijo anteriormente. Aquellas isothermas correspondientes a las sílices preparadas usando ácido acético como catalizador (Figura 3.4) son de tipo I, reversibles tipo Langmuir, características de sólidos microporosos, presentan un largo plateau y prácticamente no presentan adsorción en multicapas.



a)



b)

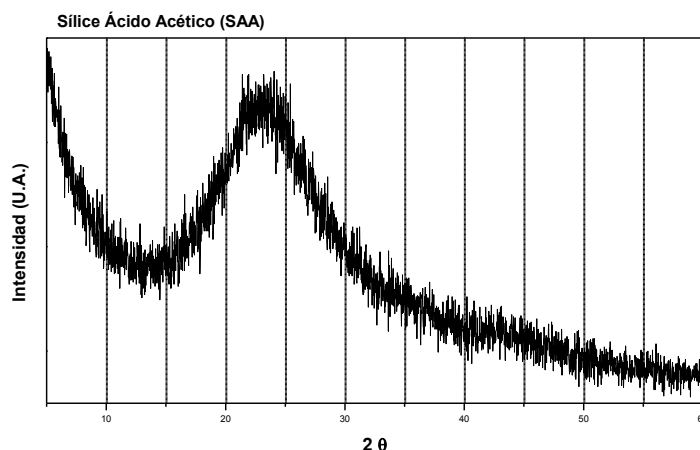
**Figura 3.4.-** Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  obtenidas para las muestras de SAA no calcinada (a) y calcinada (b)

La isoterma es cóncava respecto al eje de presión relativa ( $p/p_0$ ), aumenta rápidamente a baja presión ( $p/p_0 < 10^{-3}$ ) y posteriormente alcanza un plateau desaturación horizontal. Esta clase de isotermas es característica de materiales microporosos (diámetro medio de poros menor de 2 nm).

### Determinación Estructural mediante Difracción de Rayos X (XRD)

En el presente trabajo la determinación de la estructura de los materiales sintetizados se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD). En la Figura 3.5, a modo de ejemplo, se presenta el diagrama de difracción de rayos X de la muestra SAA no calcinada, usando TEOS como precursor y ácido acético como catalizador. Basándose en estudios bibliográficos de XRD se confirmó el

carácter amorfo de los xerogeles de sílice hidrófilos que presentan solamente amplios picos en el intervalo  $15-30^\circ 2\theta$  como fue reportado por Czarnobaj<sup>174</sup>, y se observó la banda ubicada alrededor de  $23^\circ 2\theta$ , que es la difracción típica de este tipo de sílice<sup>175</sup>.



**Figura 3.5.-** Diagrama de difracción de rayos X de la muestra sintetizada con ácido acético como catalizador

### Titulación Potenciométrica

Continuando con las caracterizaciones de las muestras sintetizadas, se estudiaron las propiedades ácidas a través de la titulación potenciométrica con *n*-butilamina, que permite la evaluación del número de sitios ácidos y su fuerza ácida. Para interpretar los resultados obtenidos, se sabe que el potencial de electrodo inicial ( $E_i$ ) indica la máxima fuerza ácida de los sitios superficiales y los valores (meq/g sólido), donde se alcanza el plateau, indican el número total de sitios ácidos<sup>176</sup> (Apéndice IV. Titulación potenciométrica con *n*-butilamina). La fuerza ácida de los sitios superficiales puede clasificarse de acuerdo con los siguientes rangos:

sitios muy fuertes  $E_i > 100$  mV

sitios fuertes  $0 < E_i < 100$  mV

sitios débiles  $-100 < E_i < 0$  mV

sitios muy débiles  $E_i < -100$  mV

<sup>174</sup> Czarnobaj, K., Preparation and characterization of silica xerogels as carriers for drugs. Drug delivery, 15 (2008) 485-492.

<sup>175</sup> Pakizeh, M., Omidkhan, M.R., Zarringhalam, A., Synthesis and characterization of new silica membranes using template-sol-gel technology. International Journal of Hydrogen Energy, 32 (2007) 1825-1836.

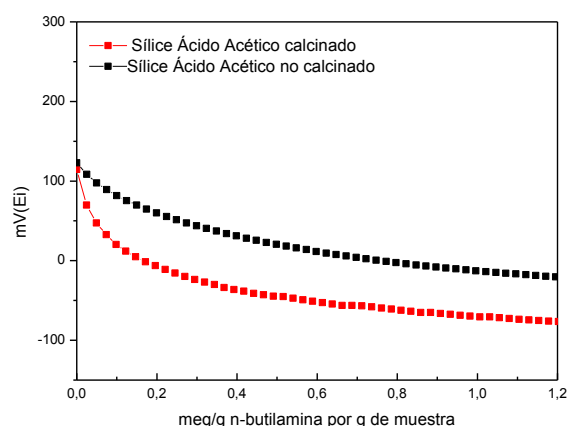
<sup>176</sup> Romanelli, R., Vázquez, P., Pizzio, L., Quaranta, N., Autino, y col., Phenol tetrahydropyranlation catalyzed by silica-alumina supported heteropolyacids with Keggin structure, Applied Catalysis A: General, 261 (2004) 163-170.



Es importante aclarar que dicha técnica sólo indica la tendencia de acidez másica de las muestras sintetizadas. Si se analizan los valores de  $E_i$  (mV) de las muestras SAA no calcinada 123,1 mV es similar al de SAA calcinada 113,8 mV. Podría decirse que los  $\text{OH}^-$  de la superficie de la sílice no tienen grandes cambios a la temperatura de calcinación. Es interesante marcar que las curvas potenciométricas de esta sílice tienen forma similar para ambos casos (Figura 3.6), con disminución continua y relativamente rápida del potencial, que indicaría que los sitios ácidos de las mismas son muy pocos, independientemente de la modificación de las variables de síntesis.

**Tabla 3.2.-** Valores iniciales de potencial  $E_i$  (mV) para las muestras sintetizadas con SAA y TEOS como precursor

Muestra AA	$E_i$ (mV)
No Calcinado	123,1
Calcinado	113,8



**Figura 3.6.-** Curvas potenciométricas de la muestra SAA

## FTIR

La espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) es una de las técnicas espectroscópicas más comunes utilizada para determinar los grupos funcionales químicos de una muestra sólida<sup>177,178,179</sup>. Esta técnica ha sido ampliamente usada en la caracterización de materiales sol-gel, permitiendo alcanzar un conocimiento extenso de las relaciones entre el espectro FTIR, las propiedades del material y la estructura a nivel atómico<sup>180</sup>. En la sílice xerogel, la estructura

<sup>177</sup> Griffiths, P.R., De Haseth, J.A., Fourier Transform Infrared Spectrometry, 2nd Edition. Wiley, New Jersey, 2007.

<sup>178</sup> Sherman Hsu, C.P., Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry. Prentice-Hall, New Jersey, 1997, 262

<sup>179</sup> Stuart, B., Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications. Analytical Techniques in the Sciences. John Wiley & Sons, Chichester, 2004.

<sup>180</sup> Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., Principios de Análisis Instrumental. 5 ed, Mc Graw-Hill/Interamericana de España, 2001

evoluciona a una red tridimensional de unidades tetraédricas interconectadas. Durante este proceso, los ángulos de enlace entre tetraedros Si-O-Si van de  $120^\circ$  a  $180^\circ$ . Los cambios en estos ángulos conducen a variación en las bandas de absorción infrarrojas correspondientes a estiramientos, y la posición de las bandas en el espectro FTIR está en relación con el ángulo de enlace. Se puede establecer que:

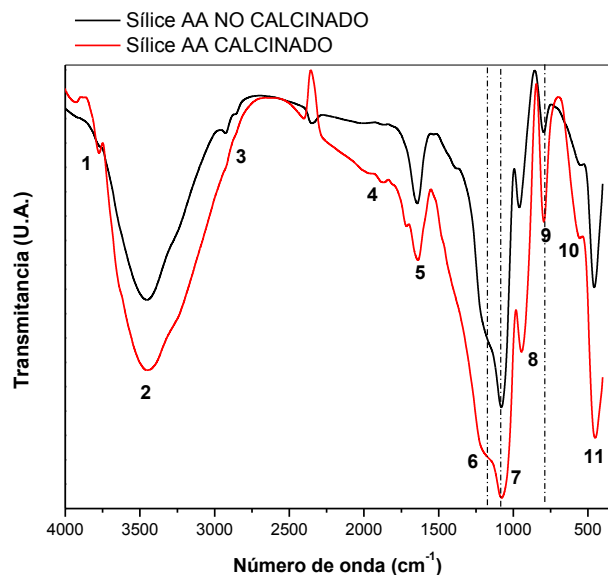
- Los cambios de frecuencia pueden ser explicados en términos de la variación en el ángulo de enlace en los átomos de oxígeno y,
- El ancho de banda de estiramiento se deriva de la suma sobre una distribución de modos, cada uno asociado con un valor particular del ángulo Si-O-Si en la distribución estadística, y centrada alrededor de un valor promedio.

Por lo tanto, la espectroscopía FTIR permite, de acuerdo con la posición y ancho de bandas, interpretar la estructura del material, así como su composición.

El espectro infrarrojo abarca una radiación con números de onda comprendidos entre  $12800$  y  $10\text{ cm}^{-1}$ , por lo que es conveniente dividir el espectro en tres regiones, denominadas infrarrojo cercano ( $12800\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ), infrarrojo medio ( $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ ) e infrarrojo lejano ( $200\text{-}0\text{ cm}^{-1}$ ). En este trabajo se utilizó la región de  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ <sup>181</sup>. En la Figura 3.7 se observan los espectros FTIR completos de las muestras obtenidas mediante la síntesis con TEOS como precursor y ácido acético como catalizador: SAA no calcinada y SAA calcinada. En la Figura 3.7 se presentan los picos característicos dentro del rango estudiado para la sílice, son enumerados del 1 al 11 y en la Tabla 3.3 se presentan las bandas de absorción características que mostraron las muestras sintetizadas asignadas a los números 1 al 11.

---

<sup>181</sup> Almeida, R.M., Marques, A.C., Chapter 4: Characterization of Sol-Gel materials by Infrared spectroscopy. In Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing characterization and Applications. Ed. S. Sakka. Kluwer Academic Publishers, 2004



**Figura 3.7.-** Espectro de FTIR obtenido a partir de la muestra de sílice SAA no calcinada y calcinada

**Tabla 3.3.-** Frecuencias de vibración características en FTIR de sílice SAA sol-gel

Banda	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación de bandas	Unidad Estructural
1	3778	Si-OH	Si-OH
2	3443	$\nu$ OH	O-H bonded (etanol)
3	2926/2850	$\nu_a$ (CH <sub>2</sub> ); $\nu_s$ (CH <sub>3</sub> )	-CH <sub>2</sub> ; -CH <sub>3</sub>
4	1883	$\nu_\beta$ Si-O	Si-OH
5	1640	$\delta$ H-O-H	H-O-H
6	1182	$\nu_s$ (Si-O-Si)	Si-O-Si
7	1079	$\nu_a$ (Si-O-Si)	Si-O-Si
8	945	$\nu_\beta$ (Si-O)	Si-OH
9	797	$\nu_s$ (Si-O)	Si-O-Si
10	555	$\nu$ (Si-O)	SiO <sub>2</sub> Defectos
11	452	$\delta$ (CCO)	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -O

$\delta$ : vibración de deformación, s: vibración de deformación simétrica,  $\nu$ : vibración de estiramiento,  $\nu_{as}$ : vibración de estiramiento antisimétrica,  $\nu_s$ : vibración de estiramiento simétrico,  $\nu_\beta$ : vibración de estiramiento en el plano

En la Figura 3.8 es posible apreciar bandas bien definidas, cuatro bandas localizadas en 460, 800, 1080 y alrededor de 1200  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a vibraciones de enlaces silicio-oxígeno y pueden ser clasificadas por el tipo de movimiento del átomo de oxígeno respecto a los átomos de silicio en balanceo, flexión y estiramiento<sup>182</sup>. Estas bandas son características del  $\text{SiO}_2$  y aparecen sistemáticamente en este tipo de materiales, SAA no calcinado. Las bandas a 1200 y 1080  $\text{cm}^{-1}$  son asignadas a los modos de estiramiento (stretching) asimétrico del enlace Si-O-Si y la vibración a 800  $\text{cm}^{-1}$  es asociada al stretching simétrico del enlace Si-O-Si o modos vibracionales de estructuras de anillo. En los valores de número de onda menores, la banda a 460  $\text{cm}^{-1}$  es asignada al modo de torsión (bending) del enlace Si-O-Si, aunque puede ser asociada a defectos provocados por enlaces no simétricos<sup>183</sup>, y la banda localizada alrededor de 560  $\text{cm}^{-1}$  es atribuida a la deformación de anillos siloxanos de cuatro miembros (ciclotetrasiloxanos). Debido a que los ciclotetrasiloxanos son estables durante los procesos de hidrólisis, ellos pueden constituir una gran fracción de las especies oligoméricas presentes en los sistemas derivados de TEOS<sup>184</sup>.

En la Figura 3.7 se observan tres bandas adicionales características de la sílice xerogel, en los rangos 3600-3000  $\text{cm}^{-1}$ , 1640  $\text{cm}^{-1}$  y 950  $\text{cm}^{-1}$ . La banda ancha característica, en el intervalo de 3600-3000  $\text{cm}^{-1}$ , es asignada a las vibraciones de estiramiento de las moléculas de agua con enlaces puente-hidrógeno y grupos silanoles en la superficie de la sílice (OH y SiO-H). La segunda banda (1640  $\text{cm}^{-1}$ ) es asignada a la deformación de agua molecular y resulta de las deformaciones angulares de O-H en  $\text{H}_2\text{O}$  (H-O-H). Esta banda está asociada con la adsorción de agua sobre la superficie de la muestra sintetizada. Existe también una contribución cerca de 1650  $\text{cm}^{-1}$ , la cual puede ser debida a etanol residual. La presencia de estas dos bandas indica que la sílice xerogel contiene una alta cantidad de agua molecular e hidroxilos. Por último, la banda centrada alrededor de 950  $\text{cm}^{-1}$  es asignada a la vibración de enlaces Si-OH (silanoles)<sup>185</sup>.

En la Figura 3.8 se presenta la región de mayor diferencia entre la muestra SAA no calcinada y calcinada. Si bien el espectro de SAA calcinado en su mayoría es semejante al no calcinado que presenta las bandas características se pueden distinguir bandas presentes con corrimientos. En la zona 1632 – 1640  $\text{cm}^{-1}$  se presentan las bandas de absorción que podrían corresponder al  $\delta$  H-O-H, mientras que en la cercanía de 1740  $\text{cm}^{-1}$  se observan algunas pequeñas bandas que no se encuentran en la zona de la SAA no calcinada. Las bandas 6 y 7 se presentan en la misma región

---

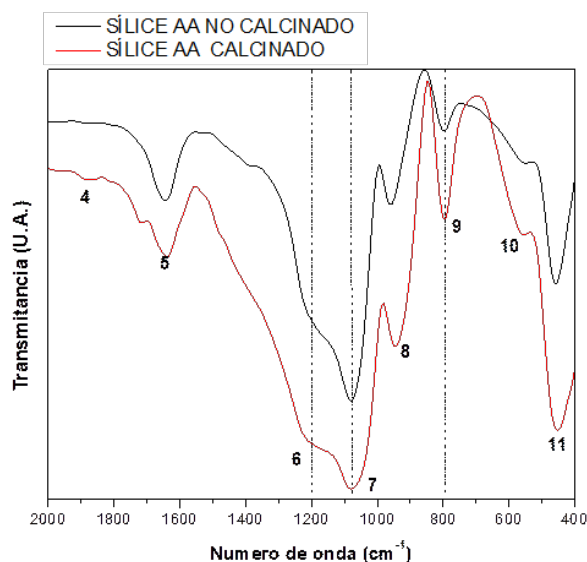
<sup>182</sup> 219 Kirk, C.T., Quantitative analysis of the effect of disorder-induced mode coupling on infrared absorption in silica. *Phys. Rev. B*, 38 (1988) 1255-1273.

<sup>183</sup> Brinker, C.J., Scherer, G.W., *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, Inc., Estados Unidos, 1990.

<sup>184</sup> Araujo-Andrade, C., Onega-Zarzosa, G., Ponce-Castañeda, S., Martínez, J.R., y col., Análisis de las reacciones de hidrólisis y condensación en muestras de sílica xerogeles usando espectroscopía infrarroja. *Revista Mexicana de Física*, 46 (2000) 593-597.

<sup>185</sup> Durán, A., Serna, C., Fomes, V., Fernandez-Navarro, J.M., Structural considerations about  $\text{SiO}_2$  glasses prepared by sol-gel. *J. Non-Cryst. Solids*, 82 (1986) 69-77.

con un mínimo de corrimiento en  $\text{cm}^{-1}$ . La banda 8 se encuentra entre  $950 - 960 \text{ cm}^{-1}$  (Si-(OH)) y la 9 en  $785 - 800 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_s$  Si-O-Si). La banda 10 presenta un corrimiento y deformación de la señal en la región de  $700-600 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$  anillos siloxanos), lo que influye en la banda 11, entre  $450 - 470 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$  Si-O-Si), que se inicia en la banda deformada número 9.



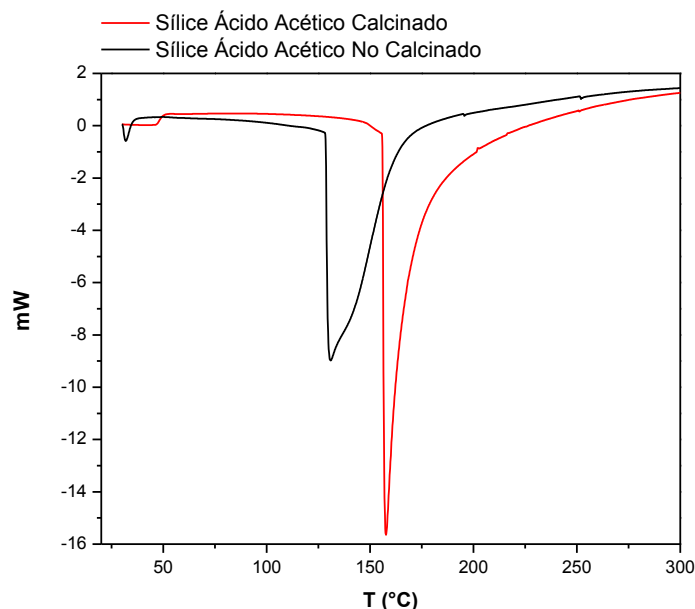
**Figura 3.8.-** Espectro de FTIR obtenido a partir de la muestra de sílice SAA no calcinada y calcinada en la región de  $2000 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$

## DSC

Como es sabido, por lo general la fusión se mide con un simple dispositivo de punto de fusión. Sin embargo, a menudo el número resulta impreciso y difícil de reproducir. Si se utiliza un instrumento de DSC para esta tarea, se obtendrá la temperatura de fusión de un sistema calibrado y altamente preciso. Además, se proporciona mucha más información acerca de la muestra. Al medir el punto de fusión ( $T_m$ ) en un equipo DSC, no solo se obtiene el inicio de la fusión, el  $T_m$ , sino también la temperatura pico, que corresponde a una fusión completa en productos orgánicos y a la energía que se requiere para producir la transición de fusión. A esto se denomina entalpía de las transiciones y está asociada a la cristalinidad de los materiales. Las normas de ICTAC establecen que se debería tomar el inicio del pico de fusión como el punto de fusión de metales, sustancias orgánicas y materiales similares, pero que se debería utilizar el valor pico para los polímeros<sup>186</sup>. La técnica DSC puede detectar cualquier cambio que altere el flujo de calor hacia y desde la muestra, esto incluye

<sup>186</sup> <https://www.guialab.com.ar/notas-tecnicas/calorimetria-diferencial-de-barrido-dsc/>

mucho más que solo las transiciones vítreas y la fusión. Se pueden observar transiciones de estado sólido, como los puntos eutécticos, fusión y conversiones de distintas fases cristalinas, como formas polimórficas, disolución y precipitación de soluciones, cristalización y recristalización, curado exotérmico, degradación, pérdida de solventes y reacciones químicas.



**Figura 3.9.-** Perfil calorimétrico por DSC de las muestras de sílice catalizada por ácido acético

En la Figura 3.9 se observa que, a temperaturas menores de 150 °C, alrededor 125 °C, se produce una remoción del agua que se encuentra físicamente adsorbida en la superficie de la sílice SAA no calcinada, seguida de una amplia región de pérdida de peso debida a los procesos que se mencionaron previamente. Para el caso de la SAA calcinada, a temperatura cercana a 150 °C se extiende un pico que por su tamaño podría ser atribuido a la des-hidroxilación de la sílice en superficie y másica<sup>187</sup>.

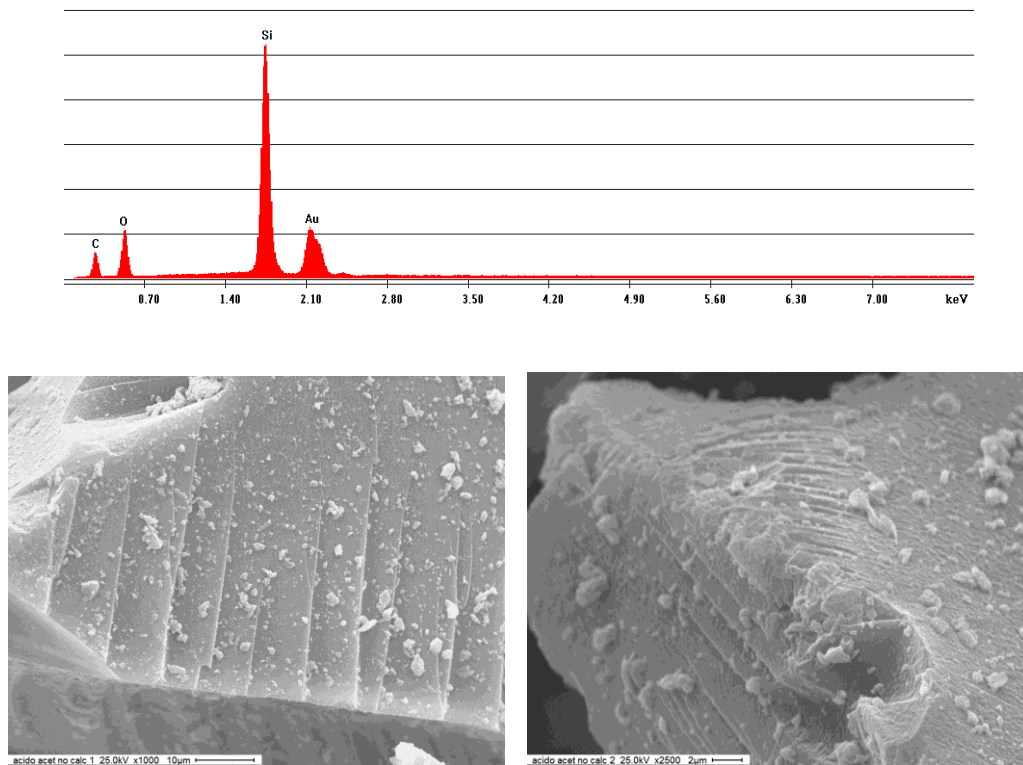
## SEM

Para estudiar las estructuras de los materiales se utilizaron dos técnicas de microscopía electrónica, SEM (Scanning Electron Microscopy o microscopía electrónica de barrido) y TEM (Transmission Electron Microscopy o microscopía electrónica de transmisión). Cuando un haz de electrones incide

<sup>187</sup> Zhuravlev, L.T., The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 173 (2000) 1-38.

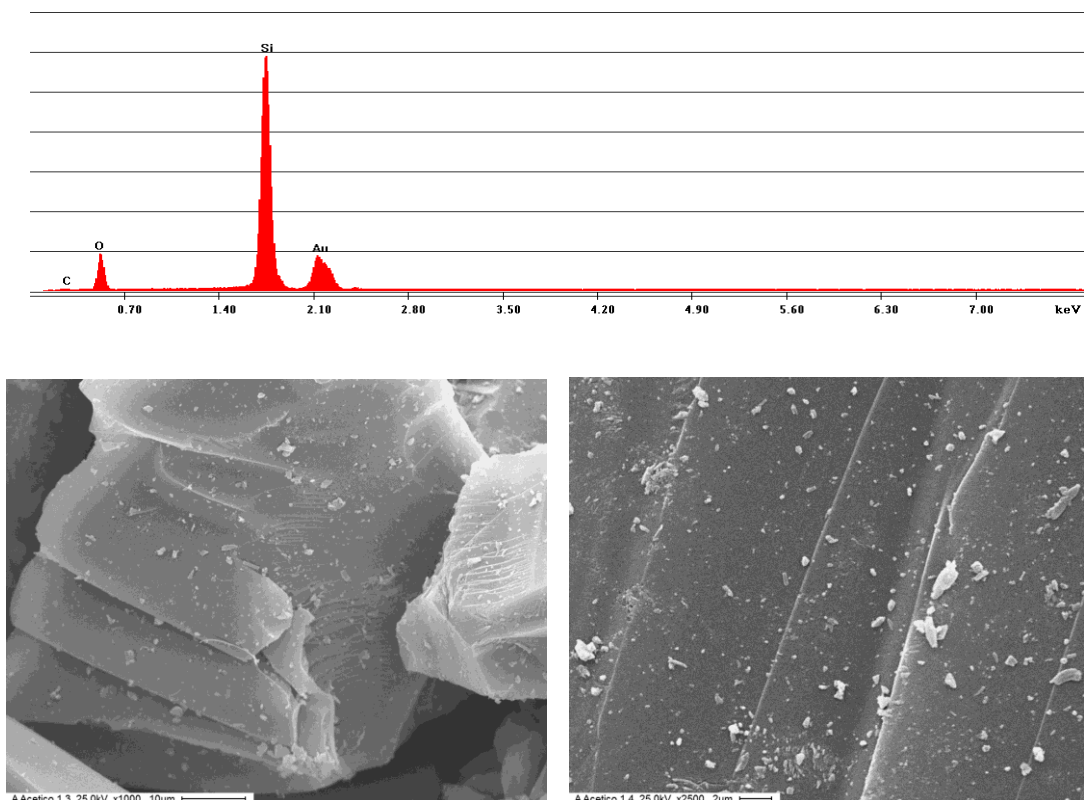
en la superficie de una muestra genera diversas interacciones. Para SEM, se utilizan los electrones secundarios y los electrones retrodifundidos, para crear imágenes. En TEM, los electrones de interés son los electrones transmitidos y los electrones difractados. Pero también son útiles los RX característicos, técnica conocida como EDS o EDX (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy o Espectroscopía de energía dispersiva de Rayos-X), que permite observar la composición de la muestra (Apéndice V. Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) y Apéndice VI. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)).

En las micrografías SEM (Figura 3.10) se observan pequeños tamaños heterogéneos de partículas en la superficie de la muestra SAA no calcinada y, así mismo, se observa la morfología característica de la sílice másica, presentando una similitud de formato laminar característico de la sílice pura, para diferentes magnificaciones. En el espectro de EDS se hace evidente la presencia solo de sílice.



**Figura 3.10.-** Micrografías SEM de la muestra SAA no calcinada  
Magnificaciones: izq: x1000 y der:x2500

Lo mismo se presenta en el EDS de la muestra SAA calcinada (Figura 3.11) con un pico sobresaliente de sílice. Para las micrografías de la muestra SAA calcinada, para las mismas magnificaciones que la muestra sin calcinar, se observa en forma muy clara el formato laminar de la sílice.

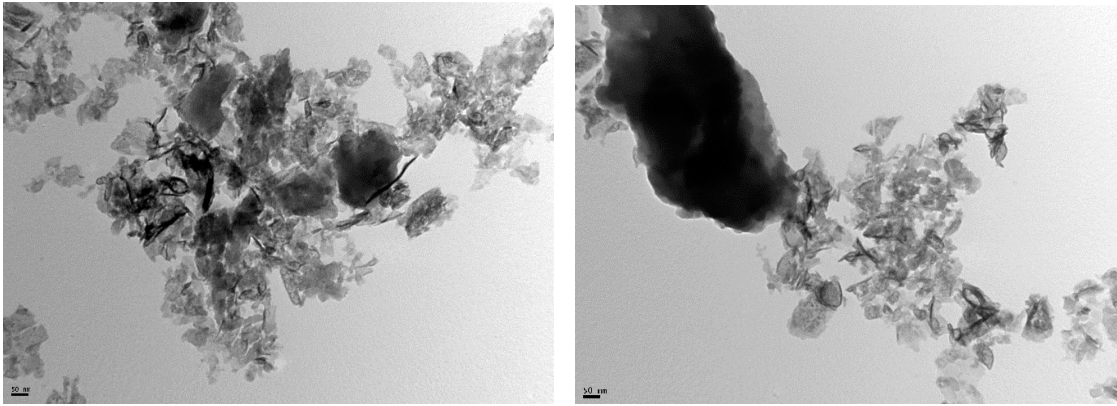


**Figura 3.11.-** Micrografías SEM de la muestra SAA calcinada Magnificaciones: izq: x1000 y der:x2500

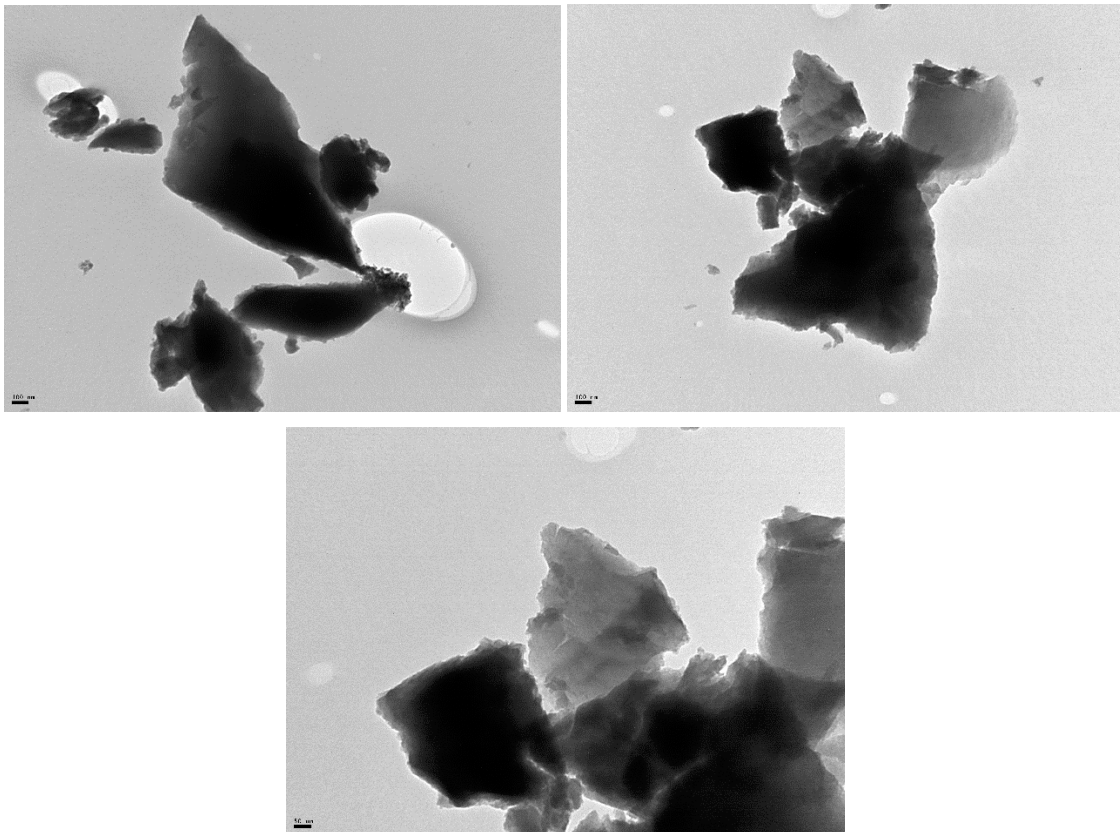
## TEM

En la Figura 3.12 se presentan las micrografías TEM de las muestras SAA no calcinadas, con una escala de 50 nm, donde se observan partículas de sílice laminares con tamaños diversos, pudiendo observarse agrupaciones de nanopartículas laminares. En la Figura 3.13 se muestran las micrografías de la muestra ya calcinada, en dos escalas 100 y 50 nm, puede observarse claramente que hay mayor aglomeración de las partículas, esto puede deberse a la ausencia del agua de hidratación y coincide con las micrografías de la Figura 3.11 de la micrografía SEM.





**Figura 3.12.-** Micrografías TEM de la muestra SAA no calcinadas, con escala de 50 nm



**Figura 3.13.-** Micrografías TEM de la muestra SAA calcinada arriba escala 100 nm; abajo escala 50 nm

Finalizado el análisis de los resultados obtenidos de las caracterizaciones realizadas a la muestra sintetizada puede decirse:

-Se sintetizó una sílice con estructura amorfa por el método sol-gel, utilizando TEOS como precursor y ácido acético como catalizador, lo cual fue determinado por difracción de rayos X, y a través del análisis de los espectros de FTIR, son hidrofílicos.

-Por medio de la titulación potenciométrica se determinó la acidez másica y posee alta área superficial la sílice no calcinada.

- El tipo de catalizador usado influye en las propiedades físicas y en la morfología de las partículas obtenidas, como se observó en las fotografías digitales, y en las micrografías SEM, respectivamente. A través de las imágenes obtenidas por TEM, se observa que el tamaño de las partículas es del orden de los nanómetros y similar a SEM.

## Parte II.

### I. Limón (*Citrus limon*), Burm. F

Los fitoquímicos son ciertas sustancias químicas vegetales no nutritivas que tienen algunas propiedades preventivas de la enfermedad. No son requeridos por el cuerpo humano para mantener la vida, pero ofrecen protección contra los patógenos<sup>188</sup>. Hay diferentes formas en que un fitoquímico puede funcionar. Puede actuar como antioxidante y proteger las células contra el daño de los radicales libres, por ejemplo, polifenoles, carotenoides, etc. Puede actuar como un componente antibacteriano y estimulante hormonal, incluso puede actuar como aglutinante que puede evitar la adhesión de patógenos a las paredes celulares humanas<sup>189</sup>. Los fitoquímicos ya son parte de nuestra dieta a través de vegetales y frutas. Las frutas cítricas son ricas en fito-constituyentes<sup>190</sup>, el *Citrus limonum* (limón) es uno de ellos. Los aceites esenciales de limón exhibieron fuertes actividades antioxidantes, así como actividad antiproliferativa contra la línea celular HeLA<sup>191</sup>. Las células HeLA son un tipo particular de células de cultivo celular, usadas en investigación científica. Es el linaje celular humano más antiguo y utilizado con mayor frecuencia.

---

<sup>188</sup> Kokate CK, Purohit AP, Gokhale SB. Pharmacognosy. 34th edirali Prakashan; 2006

<sup>189</sup> <http://www.phytochemicals.info/> (accessed Nov 20, 2011).

<sup>190</sup> <http://www.diseaseeducation.com/wellness/Phytochemicals.php> (accessed Nov 20, 2011).

<sup>191</sup> Huang CY, Hong P, Zhang ZY and Song J. Evaluation of antioxidant and antitumour activities of lemon essential oil. *Journal of Medicinal Plants Research* 2010; 4(18):1910-1915.

Para este trabajo es importante conocer que en el *Citrus limonum* la mayor cantidad de fitoquímicos están en la pulpa o en la cáscara<sup>192</sup>. La pulpa posee carbohidratos, alcaloides, taninos, aceites fijos, azúcares reductores, proteínas, glucósidos cardíacos, esteroides, fitoesteroles, fenoles y flavonoides, mientras que los extractos de pulpa etanólica mostraron solo la presencia de aceites fijos, azúcares reductores, glucósidos cardíacos, esteroides, fitosteroles, flavonoides y amino ácidos. Esto es un resumen necesario de conocer para interpretar el comportamiento del limón incorporado junto con el TEOS y el alcohol etílico. Cabe acotar que los compuestos enunciados fueron obtenidos del limón fresco, en el caso de esta Tesis los limones se dejaron estacionados un determinado tiempo para que se consideraran no-comestibles, es decir, bio-residuos. Esto nos hace tomar como base de investigación que los compuestos antes mencionados pueden estar presentes como tales o pueden oxidarse o reducirse o reaccionar entre sí, lo que cambiaría la química de las diferentes partes del limón previas a su contacto con TEOS. Es por ello, que si bien se tendrá en cuenta los fitocompuestos enumerados con cada técnica de caracterización, se considerará la química de la mezcla sol-gel sin introducir las variables de los diferentes compuestos en cada caso, lo que implicaría un estudio biológicamente profundo para cada muestra que se comportaría como un material híbrido. En el Esquema 3.1 se presentan las fotografías digitales del limón cosechado de la planta (Día 1) y como comienza la pérdida de agua (fundamentalmente) a los 10 días. A los 20 días se nota la pérdida de brillo y se marca la disminución de volumen en relación con el primer día desprendida del árbol.

---

<sup>192</sup> Blessy B Mathew\*, Suresh K Jatawa, Archana Tiwari, Phytochemical Analysis of Citrus Limonum Pulp and Peel, International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences, ISSN- 0975-1491 Vol 4, Issue 2, 2012

Seguimiento fotográfico del Limón (*Citrus limon*), Burm. F



30 días



20 días



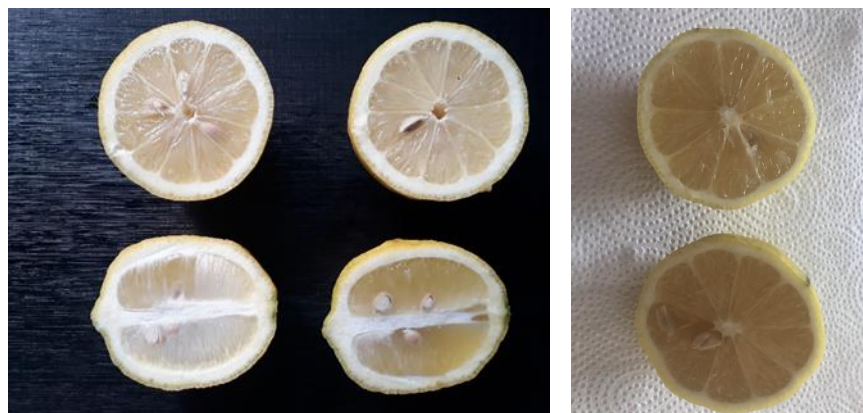
10 días



1 día (desprendido de la planta)

***Esquema 3.1.- Fotografías digitales del limón***

En este rango entre 15 y 20 días, en su mayoría a los 20 días se trabajó con los limones. Se presenta la fotografía al mes (fotografías comparativas abajo), donde se visualiza otra marca de pérdida de volumen. Y como se dijo anteriormente ya están activas las reacciones de óxido-reducción de los diferentes fitocompuestos.



**Figura 3.14.-** Apariencia interna de los limones deshidratados

Es importante explicar que, además, se tuvo en cuenta las costumbres y hábitos de los consumidores de este fruto. El que se compra, generalmente, es el más voluminoso y brillante, recién cosechado o mantenido en refrigeración a temperatura y ambiente adecuados. A medida que el limón sigue en exposición en un comercio sufre la pérdida del brillo de su cáscara por la pérdida de agua y su volumen disminuye. Esto hace que en la mayoría de los comercios después de una semana deban reponerse y eliminarse los más antiguos expuestos en la góndola. Así, el limón pasa a ser a los 20 días un residuo y es por ello que los consideramos como tal desde el punto de vista comercial como de su modificación interna.

Por otra parte, se debe recordar que en la Parte II del Capítulo 2 Experimental Limón (*Citrus limon*), se describió qué tipo de limón se usaba, con las características propias de las hojas, las flores, la forma del fruto y lo que se consideró necesario para tener un amplio conocimiento del producto que se estaba tratando.

A continuación, se desarrollarán los diferentes puntos, cada uno de los cuales con las respectivas técnicas de caracterización:

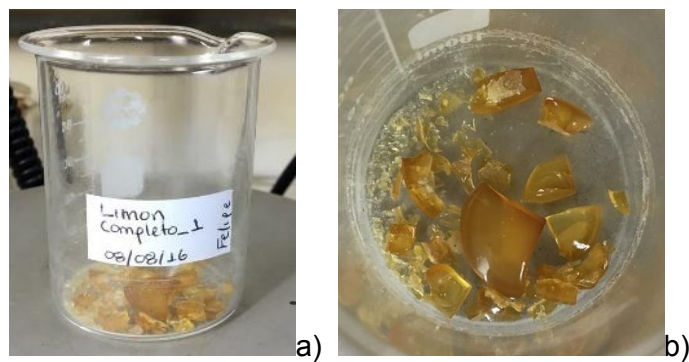
- II.1.- Limón Completo (LC)
- II.2.- Limón Zumo (LZ)

- II.3.- Limón Cáscara (LCa)
- II.4.- Extracto Etanólico de Cáscara de Limón Lixiviada (LEEtCax)
- II.5.- Limón Cáscara Lixiviada (LCax)

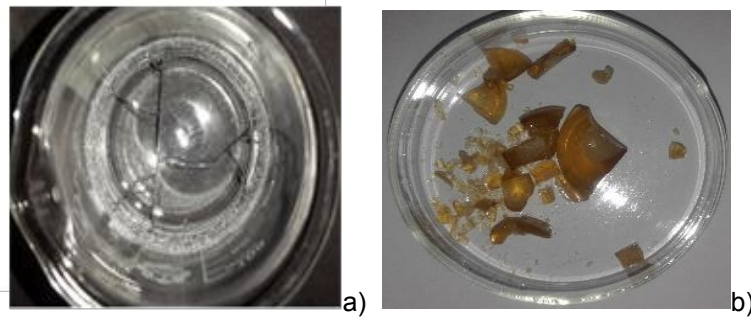
## II.1.- Limón completo (LC)

### Fotografía Digital

Comenzando con la caracterización, en la Figura 3.15 (a y b) se presentan los registros fotográficos de los sólidos obtenidos usando TEOS ( $\text{Si}(\text{OEt})_4$ ), como precursor, y como catalizador sólido el molido del limón completo, en lugar del ácido acético (Resultados, Parte I.), muestra que se denominara LC. Puede observarse una similitud en la morfología con el gel obtenido con ácido acético, lo que implica una hidrólisis ácida por el pH de la síntesis (Figura 3.16). Obviamente, la coloración del gel LC comparada con el SAA es diferente debido a la coloración del limón (cáscara y pulpa, fundamentalmente), que otorgan una coloración amarillo naranja, con sectores transparentes, pero sin perder la coloración de tintes naranjas durante la gelificación.



**Figura 3.15.-** a) Formación del gel húmedo partir del agregado a la mezcla del limón completo;  
b) Formación del gel vítreo con inicio de formación de cristales LC



**Figura 3.16.- Gel vítreo seco: a) SAA y b) LC**

A partir del punto de gelificación, donde las cadenas poliméricas formadas en el sol se han entrecruzado hasta formar un único agregado que ocupa todo el volumen, y que viene asociado con un cambio brusco de la viscosidad, comienza el envejecimiento del gel.

En este proceso se produce una contracción del material debido a la expulsión del fluido (disolvente y exceso de agua) haciéndolo más rígido y compacto. Bajo estas condiciones resulta inviable la deposición de las películas delgadas del gel, ya que el cambio de las propiedades físicas (viscosidad, densidad) produce una variación en las variables de deposición (velocidad de extracción, espesor, adherencia), que no permiten su aplicación. Dado que la viscosidad es un parámetro físico muy sensible que sufre un cambio brusco en el momento de la gelificación<sup>193</sup>, el estudio de envejecimiento del sol se hará en función de la variación de su viscosidad. En este caso, los soles preparados tienen viscosidades muy bajas debido a su alto contenido en disolvente, por lo que el tiempo de gelificación será mucho mayor que el reflejado en la bibliografía<sup>194,195</sup>.

### Propiedades Texturales

Las propiedades texturales de las muestras sintetizadas se presentan en la Tabla 3.4. Para cada muestra se presenta  $S_{BET}$  en  $m^2/g$ , el volumen de poros, en  $cm^3/g$  y el tamaño medio de poros, en  $\text{Å}$ ; además de los valores obtenidos por el Método BJH (Barret, Joyner y Halenda, Apéndice II. Análisis de las propiedades texturales mediante adsorción de  $N_2$ ) y el t-plot de Boer, respectivamente.<sup>196</sup>

<sup>193</sup> Brinker J.C. and Scherer G.W. Sol gel science: the physics and chemistry of sol gel processing. Academic Press, Boston, 1990.

<sup>194</sup> B.S. Shukla and G.P. Johari. Effect of ethanol on the density and morphology of monolithic  $SiO_2$  glass prepared by the sol-gel method. Journal of Non-Crystalline Solids, 101:263270, 1988.

<sup>195</sup> S.Y. Chang and T.A. Ring. Map of gel times for three phase region tetraethoxysilane, ethanol and water. Journal of Non-Crystalline Solids, 148&148:5661, 1992.

<sup>196</sup> Hernández, M.A., Velasco, J.A., Rojas, F., Lara, V.H., Salgado, M.A., Tamariz, V., Evaluación de mesoporos y caracterización de arcillas del estado de Puebla, México. Rev. Int. Contam. Amb., 19 (2003) 183-190.



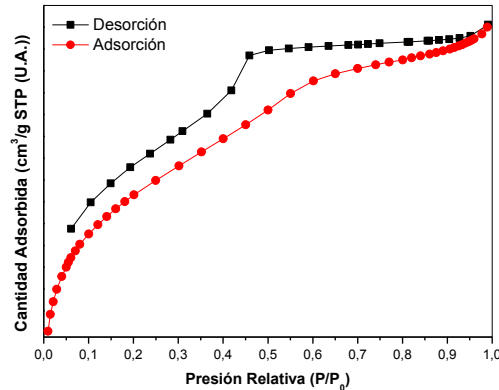
**Tabla 3.4.- Propiedades texturales de la muestra LC**

Muestra LC	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poros (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño medio de poros (Å)	Desorción BJH Tamaño medio de poros (Å)	t-plot Boer Volumen de microporos (cm <sup>3</sup> /g)
no calcinada	154,0	0,1	25,1	93,7	0,0
calcinada	145,7	0,1	19,2	22,7	0,0

Iniciando el análisis de los valores obtenidos en la Tabla 3.4, es efectivo explicar el proceso de formación de poros durante la síntesis de sol-gel: cuando el líquido es evaporado de un gel líquido, el gel inicial encoge por el volumen que fue previamente ocupado por el líquido. Si el esqueleto es manejable, como geles derivados de alcóxidos, el gel se deforma. Si se comparan las SBET de las muestras SAA con las respectivas del LC puede observarse que la muestra SAA no calcinada posee un valor de 1043,6 m<sup>2</sup>/g que disminuye a 154,0 m<sup>2</sup>/g y la calcinada de 516,7 baja a 145,7 m<sup>2</sup>/g, respectivamente. Este cambio puede deberse a que el agregado licuado del limón completo a la síntesis de la sílice es una mezcla de consistencia sólida-líquida, lo que podría interpretarse como un porcentaje de pérdida de la fase líquida por la incorporación de cáscara y semilla. No en su totalidad ya que el limón completo posee diferentes compuestos y la fase líquida puede reubicarse en la red silíceo, dando la acidez del zumo para la formación del gel, pero ocluyendo los poros de del esqueleto de la sílice cuando comienza la gelificación. Respecto a las otras medidas de volumen y diámetro de poros, puede observarse que el volumen de poros es semejante y casi al borde del error de la medida de la técnica. Mientras que el tamaño de poros no varía para la muestra LC calcinada, lo que induce a una pérdida de material como se mencionó anteriormente.

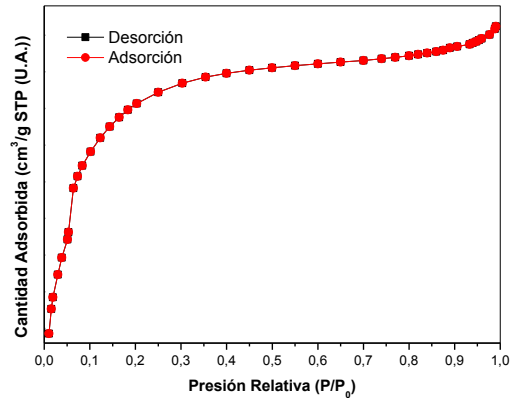
En las Figura 3.17 y Figura 3.18 se presentan las curvas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de las muestras de LC, no calcinadas y calcinada, respectivamente. La isoterma correspondiente a la sílice LC no calcinada pertenece a la Tipo IV, a bajas presiones se comporta como la del Tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis. Es característica de sólidos mesoporosos (diámetro medio de poros entre 2 y 50 nm). La aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas (goteo de líquido a través de una malla fina), por lo tanto, el proceso de desorción se produce de forma diferente al de adsorción. Normalmente, la desorción del mismo volumen de gas adsorbido se produce a presiones más bajas, dando lugar a una curva que recorre otro camino. A bajas presiones es cóncava respecto al eje de presión relativa ( $p/p_0$ ), luego aumenta linealmente y finalmente se vuelve convexa. Puede ser interpretada como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor es incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión. El punto B (Apéndice II. Análisis de las propiedades texturales mediante adsorción de N<sub>2</sub>) indica el

cubrimiento completo de la monocapa y el comienzo de la adsorción en multicapas. Esta clase de isoterma es característica de sólidos no-porosos o de adsorbentes macroporosos (diámetro medio de poros > 50 nm).



**Figura 3.17.-** Isoterma de adsorción-desorción de  $N_2$  obtenida para la muestra LC no calcinada

La isoterma de adsorción-desorción de  $N_2$  obtenida para la muestra LC calcinada es de Tipo I, es cóncava respecto al eje de presión relativa ( $p/p_0$ ), aumenta rápidamente a baja presión ( $p/p_0 < 10^{-3}$ ) y, posteriormente, alcanza un plateau de saturación horizontal. Esta clase de isotermas es característica de materiales microporosos (diámetro medio de poros menor de 2 nm).



**Figura 3.18.-** Isoterma de adsorción-desorción de  $N_2$  obtenida para la LC calcinada

De acuerdo con las isotermas obtenidas puede observarse que la LC calcinada presenta una estructura interna más ordenada en cuanto a la red silícea que se conformó luego de la pérdida de

líquido, aunque el sólido remanente del limón como cáscara y pulpa permanecen en el interior del gel proporcionándole propiedades que se investigarán mediante las siguientes técnicas de caracterización usadas.

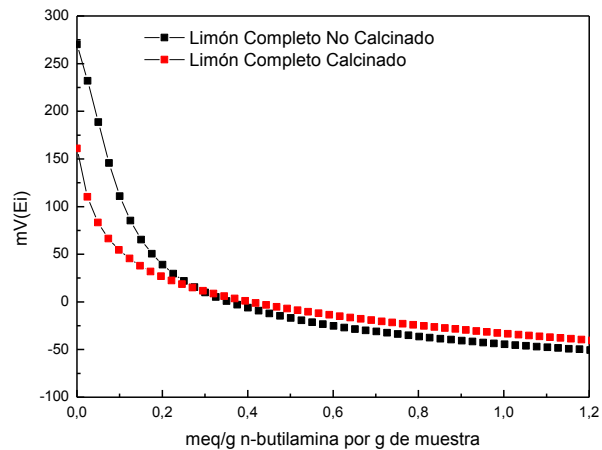
### Titulación Potenciométrica

Para este caso, la muestra de limón completo (LC) introduce a la mezcla de síntesis diferentes compuestos que indican un aumento de la  $E_i$  de la LC no calcinada de 271,0 mV en comparación con la obtenida con ácido acético que fue de 123,1 mV, dejando la posibilidad de interaccionar los grupos  $\text{OH}^-$  aislados en la superficie del gel de sílice obtenido. Cuando la muestra LC calcinada es titulada el  $E_i$  es de 162,2 mV mientras que la obtenida con ácido acético es de 113,8 mV. En ambos casos hay una disminución del  $E_i$ , pero es más acentuado para la muestra LC indicando que la pérdida de líquido, como se indicó en las propiedades texturales, influye en la superficie del gel dando origen a menos grupos  $\text{OH}^-$  aislados y, posiblemente, la formación de puentes hidrógenos entre los  $\text{OH}^-$  disminuyendo así la acidez.

A continuación (Figura 3.19) se muestran las curvas de titulación potenciométrica con *n*-butilamina para la muestra LC, no calcinada y calcinada, donde puede observarse el mismo comportamiento para las dos muestras. En 0,2 meq/g comienza el plateau para las dos curvas, aunque los valores de  $E_i$  son diferentes. El espacio debajo de las curvas respecto del plateau es similar para ambas, pero la muestra no calcinada presenta una mayor cantidad de sitios ácidos.

**Tabla 3.5.-** Valores iniciales de potencial  $E_i$  (mV) para las muestras sintetizadas con LC y TEOS como precursor

Muestra LC	$E_i$ (mV)
No Calcinado	271,0
Calcinado	162,2



**Figura 3.19.-** Curvas de titulación potenciométrica de la muestra LC no calcinada y calcinada

## FTIR

La Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) es una de las técnicas espectroscópicas más comunes utilizada para determinar los grupos funcionales químicos de una muestra sólida. En la Figura 3.20 se presentan los espectros de la muestra LC no calcinada y calcinada y en la Tabla 3.6 los espectros de la muestra LC no calcinada y se adicionó el espectro de la muestra SAA no calcinada a modo comparativo.

Los principales picos de absorción que se observan en la Figura 3.20 están asociados con los modos de vibración de los enlaces Si-O-Si: óptico transversal (OT) a  $1179\text{ cm}^{-1}$  y modo de tensión óptico longitudinal (OL) a  $1092\text{ cm}^{-1}$  (Figura 3.21 (a), ampliación de la Figura 3.20, en la región  $2000\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ) y modo de flexión a  $793\text{ cm}^{-1}$  (Figura 3.21 (b), ampliación de la Figura 3.20, en la región  $1000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ), de acuerdo con la literatura<sup>197,198</sup>. Se puede observar que junto al modo de vibración OL de los enlaces de Si-O-Si de la sílice aparecen otros modos de vibración asociados que desplazan y ensanchan la banda principal. Estos modos de vibración asociados pueden corresponder a las impurezas que quedan adsorbidas a la superficie de la muestra, constriñendo los enlaces de Si-O-Si de la superficie y provocando que aparezcan dos bandas asociadas al mismo modo pero que vibran con diferente frecuencia.

En el espectro se puede observar una banda ancha en torno a  $3400\text{ cm}^{-1}$  que puede atribuirse a grupos OH<sup>-</sup> residuales (Figura 3.20, señal 2); en la Tabla 3.6 se establecen en zonas cercanas al

<sup>197</sup> A. Luna-López and J. Carrillo-López. FTIR and photoluminescence of annealed silicon rich oxide films. *Superficies y Vacío*, 22(1):1114, 2009.

<sup>198</sup> Oh Teresa. Comparison between SiOC Thin Film by plasma enhanced chemical vapor deposition and SiO<sub>2</sub> Thin Film by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Journal of the Korean Physical Society*, 56(4):11501155, April 2010.

3500  $\text{cm}^{-1}$ . Otros picos asociados a la vibración de los enlaces Si-OH en modo de tensión se presentan de 946  $\text{cm}^{-1}$ , (Figura 3.21 (b), señal 8).

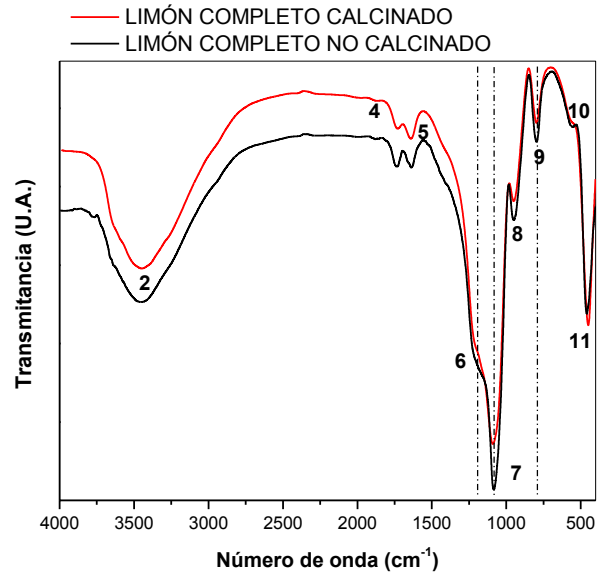
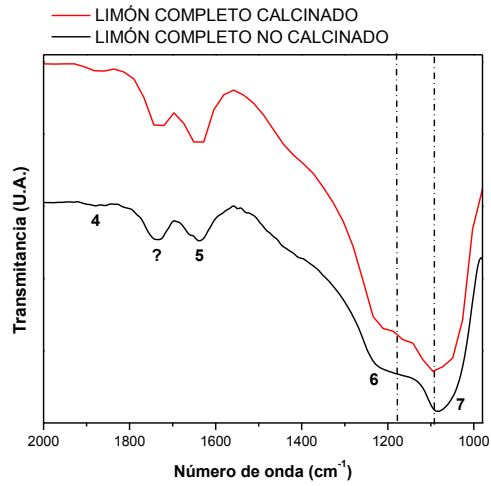
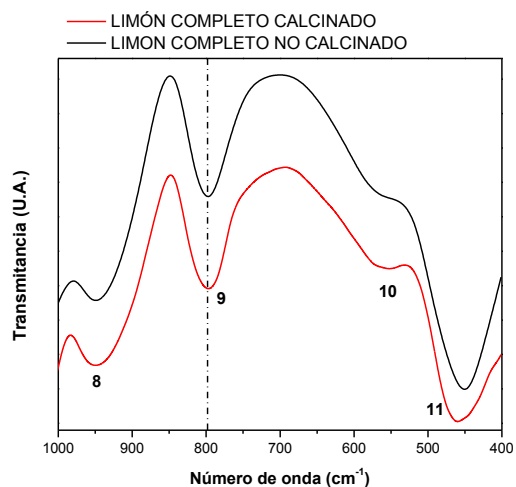


Figura 3.20.- Espectros de FTIR de las muestras de sílice de Limón Completo (LC)



a)



b)

Figura 3.21.- Espectros de FTIR de la muestra LC en dos regiones: a) 2000-1000  $cm^{-1}$  y b) 1000-400  $cm^{-1}$

Tabla 3.6.- Bandas de absorción presentadas para la muestra LC y SAA

Banda	Espectro SAA Número de onda ( $cm^{-1}$ )	Espectro LC Número de onda ( $cm^{-1}$ )	Asignación de bandas	Unidad Estructural
1	3778	-	Si-OH	Si-OH
2	3443	3437	$\nu$ OH	O-H bonded (etanol)
3	2926/2850	-	$\nu_a$ (CH <sub>2</sub> ); $\nu_s$ (CH <sub>3</sub> )	-CH <sub>2</sub> ; -CH <sub>3</sub>
4	1883	1877	$\nu_\beta$ Si-O	Si-OH
-	-	1736	$\nu_s$ C-O	C=O
5	1640	1635	$\delta$ H-O-H	H-O-H
6	1182	1179	$\nu_s$ (Si-O-Si)	Si-O-Si
7	1079	1092	$\nu_{as}$ (Si-O-Si)	Si-O-Si
8	945	946	$\nu_\beta$ (Si-O)	Si-OH
9	797	793	$\nu_s$ (Si-O)	Si-O-Si
10	555	565	$\nu$ (Si-O)	SiO <sub>2</sub> Defectos
11	452	446	$\delta$ (CCO)	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -O

Es observable que los picos correspondientes a la muestra LC calcinada sufren una distorsión en función al tratamiento térmico que se le realiza, por ello aparecen diferentes bandas para las regiones

donde predominan las interacciones de los HO<sup>-</sup> y de las flexiones Si-O-Si. En la Figura 3.21 (a) aparece una banda a 1736 cm<sup>-1</sup> que no aparece en la muestra SAA y puede deberse a un modo de flexión asociado con el agua molecular o quizás a vibraciones de grupos carbonilos propios del tejido vegetal.

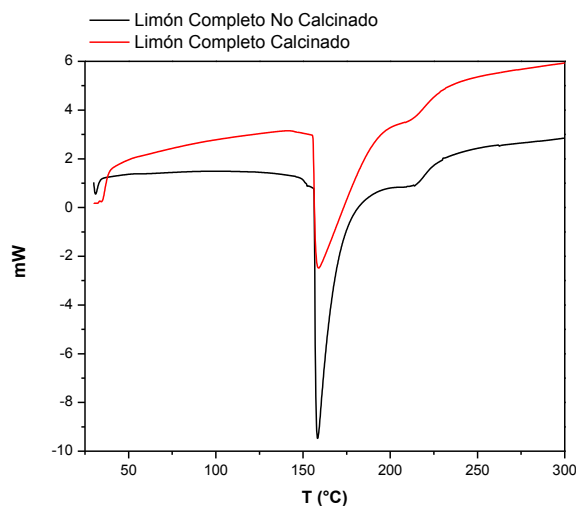
En el espectro de Infrarrojo de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> (Figura 3.20), las bandas de los residuos orgánicos procedentes del TEOS, como son los picos correspondientes a las vibraciones de C-H estarían localizadas en las cercanías a 3000 cm<sup>-1</sup>. En este caso que el sólido caracterizado, muestra LC; que contiene materia orgánica y alrededor de 1300 y 1500 cm<sup>-1</sup>, que son despreciables en relación con el resto de las bandas que se solapan en esa región<sup>199</sup>.

### DSC

Es importante comparar los valores de la muestra obtenida con ácido acético para obtener una mejor conclusión del comportamiento de la muestra LC, sintetizada con limón completo. En la LC no calcinada el agua junto con el líquido orgánico se pierden a partir de los 160 °C y en las cercanías de los 230 °C hay una transición donde se visualiza el comienzo de pérdidas inorgánicas- orgánicas, a diferencia de la muestra obtenida con ácido acético. Para el caso de la muestra calcinada, la pérdida de masa comienza con anterioridad y tiene una pérdida profunda a los 160 °C y se comienza a expandir a temperaturas mayores mostrando el mismo comportamiento de la banda mencionada anteriormente. Estas diferencias de temperaturas pueden deberse a la diferencia entre el líquido orgánico que reacciona con el TEOS y la mezcla de síntesis de sólido-líquido con la cual se forma el gel vítreo LC.

---

<sup>199</sup> H. Yoshino, K. Kamiya, and H. Nasu. IR study on the structural evolution of sol-gel derived SiO<sub>2</sub> gels in the early stage of conversion to glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 126:6878, 1990.



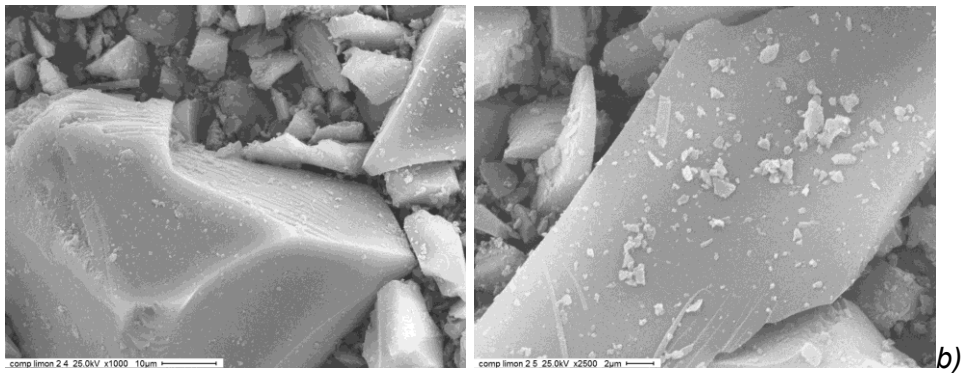
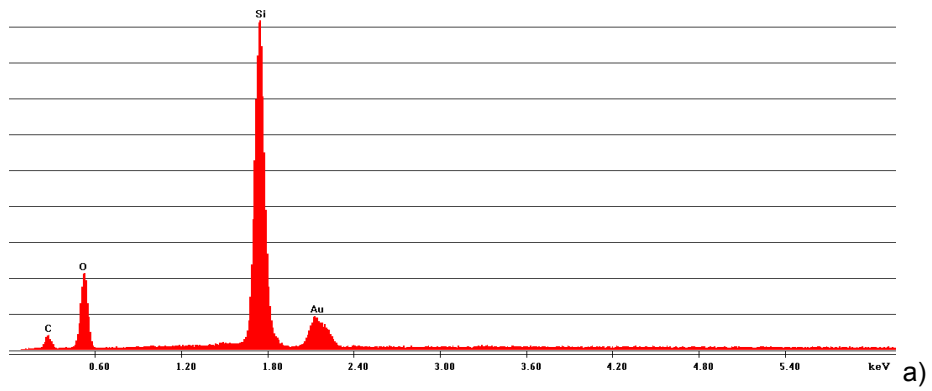
**Figura 3.22.- Perfil calorimétrico por DSC de la muestra LC**

Los resultados de las técnicas aplicadas hasta ahora nos dan resultados coherentes para un inicio de síntesis con un fruto cítrico, lo más importante de esto es la obtención de una sílice, con propiedades distintas a la pura (ácido acético), pero con propiedades que involucran acidez y estabilidad de ésta, incluyendo bandas características de FTIR.

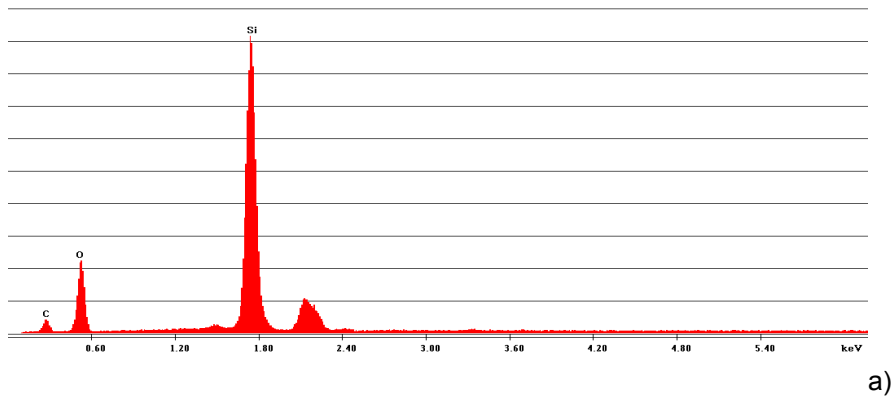
## SEM

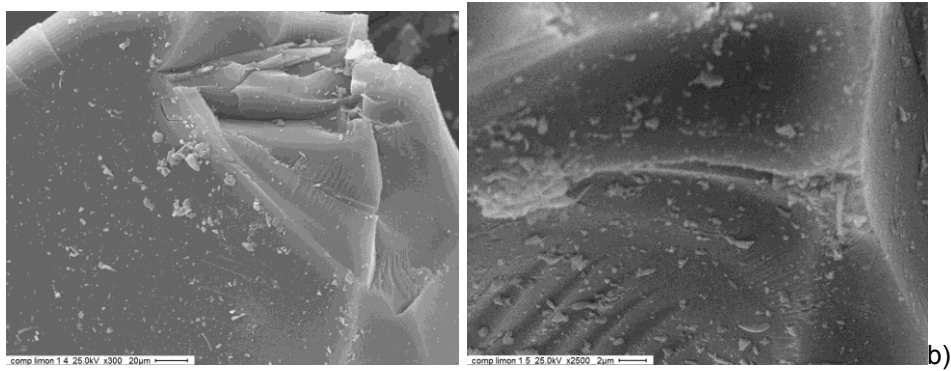
En lo relacionado a la morfología de la muestra LC, no calcinada, en la Figura 3.23 se presenta el análisis EDS (a) y las micrografías obtenidas mediante SEM (b). Para EDS puede observarse el pico de silicio en forma mayoritaria, sin otros elementos que pudiesen constituir el gel y observarse la poca similitud con la sílice pura, ya que no presenta una morfología laminar. Respecto a la muestra LC calcinada, en la Figura 3.24 se presenta el análisis EDS (a) y las micrografías obtenidas mediante SEM (b), estas últimas muestran detalles de láminas semejantes a la sílice pura, pero son bloques de mayor tamaño que la muestra SAA. El análisis EDS presenta la misma cantidad de elementos que la muestra LC no calcinada.





**Figura 3.23.-** a) EDS de la muestra LC no calcinada;  
b) Micrografías SEM de la muestra LC no calcinada;  
x1000 (izq.) y x2500 (der.)

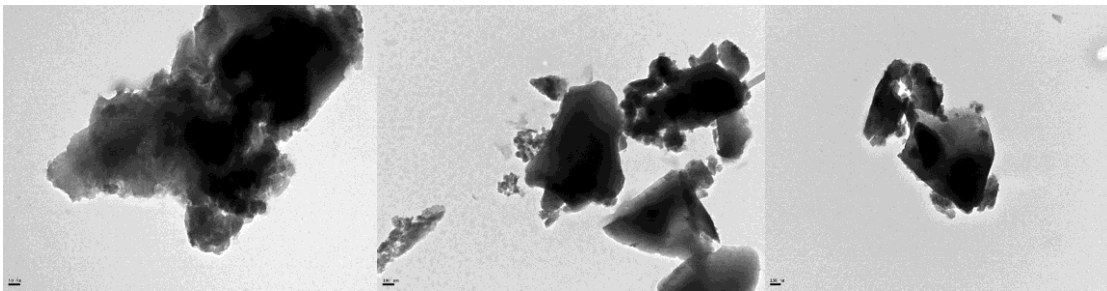




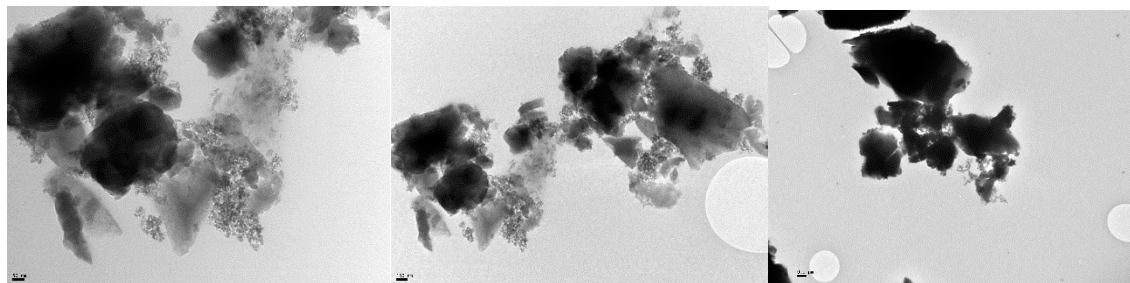
**Figura 3.24.-** a) EDS de la muestra LC calcinada  
 b) Micrografías SEM de la muestra LC calcinada  
 x300 (izq.) y x2500 (der.)

### TEM

En la Figura 3.25, se presentan las micrografías de la muestra LC no calcinada. En la micrografía de la izquierda se visualiza como se van formando las láminas, de más claro a más oscuro, lo que correspondería a los bloques que se visualizaron en la micrografía SEM. Esos bloques se pueden observar en las micrografías correspondientes a 100 nm, donde las partes más claras corresponderían a la sílice de la micrografía de 5 nm.



**Figura 3.25.-** Micrografías TEM de las muestras LC no calcinada  
 Escala: 50 nm (izq); 100 nm (cen) y 150 nm (der)



**Figura 3.26.-** Micrografías TEM de las muestras LC calcinada  
Escala: 50 nm (izq); 100 nm (cen) y 200 nm (der)

## II.2.- Limón Zumo (LZ)

Es importante<sup>200</sup> conocer la composición de un limón fresco porque como se dijo al inicio de la Parte II., los compuestos que componen a este fruto son muchos, pero siempre en estado fresco, recién cortados de la planta, como se muestra en la Tabla 3.7.

**Tabla 3.7.-** Composición de peso fresco comestible por 100 g.  
Valores en formato (mín. - máx. )

**Energía:**19.00-37.00 kcal  
**Lípidos:**0.30-1.00 g  
**Fibras:**4.70-4.70 g

### Minerales

**Calcio:**11.00-85.00 mg  
**Cinc:**0.100-0.106 mg  
**Cloro:**4.50-5.00 mg  
**Fósforo:**16.00-18.00 mg  
**Hierro:**0.450-0.500 mg  
**Magnesio:**12.00-28.00 mg  
**Manganeso:**0.042-0.042 mg  
**Potasio:**149.00-150.00 mg  
**Selenio:**1.00-1.02 µg  
**Sodio:**2.70-5.00 mg  
**Yodo:**1.49-1.49 µg

**Proteínas:**0.50-1.00 kcal  
**Carbohidratos:**1.90-3.20 g

### Vitaminas Liposolubles

**A Retinol:**0.000-0.56667 µg  
**A Carotenoides:**3.40-18.0 µg  
**K o Filoquinona:**0.20-0.20 µg

### Vitaminas Liposolubles

**B1 o Tiamina:**0.037-0.051 mg  
**B2 o Riboflavina:**0.020-0.040 mg  
**B3 o Niacina:**0.20-0.40 mg  
**B5 o Ác. Pantoténico:**0.23-0.23 mg  
**B6 o Piridoxina:**0.060-0.110 mg  
**B9 o Ácido Fólico:**50.68-58.00 mg  
**C o Ác. Ascórbico:**50.68-58.00 mg

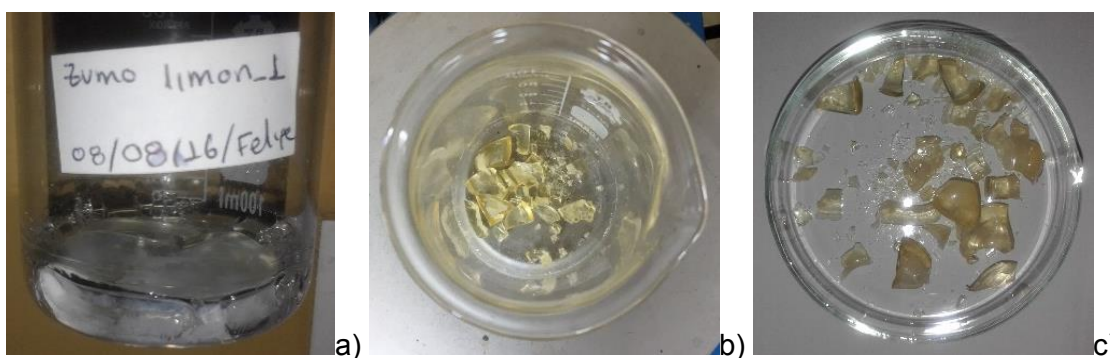
<sup>200</sup> <https://www.frutas-hortalizas.com/Frutas/Presentacion-Limon.html>

En el zumo de limón predomina el ácido cítrico, algo de málico y trazas de oxálico. El ácido cítrico viene a representar el 60-70% de los sólidos solubles. Los ácidos libres representan alrededor del 90% de los ácidos totales<sup>201</sup>.

Lo interesante para recordar es que en esta investigación se usaron los frutos 20 días después de ser cortados de la planta, lo que equivale a una transformación externa e interna del limón pudiendo transformarse algunos de los compuestos frescos por reacciones químicas y eso conlleva a que en las técnicas usada no aparezcan y, por lo tanto, muchas de las propiedades que se vinculan con la salud podrían desaparecer por esta razón.

### Fotografía Digital

En la Figura 3.27 (a, b y c) se presentan los registros fotográficos de los sólidos obtenidos usando TEOS, como precursor y como catalizador el zumo de limón en lugar del ácido acético (Resultados, Parte I.), en concordancia con lo expresado en la Parte Experimental correspondiente. Puede observarse una similitud en la morfología del gel obtenido con zumo de limón (LZ) con el gel obtenido con ácido acético, lo que implica una hidrólisis ácida por el pH de la síntesis (Figura 3.27 (a)). Obviamente, la coloración del gel LZ comparada con la muestra LC es diferente, pero muy similar a la muestra SAA, ya que la LZ es un poco amarillenta manteniendo el color del zumo de limón y la morfología vítrea del SAA y LC, respectivamente.



**Figura 3.27.-** a) Formación del gel húmedo partir del agregado a la mezcla del zumo de limón;  
 b) Formación del gel vítreo con inicio de formación de cristales de la muestra LZ  
 c) Gel vítreo seco LZ

<sup>201</sup> Ángel García Lidón, José Antonio del Río Conesa, Ignacio Porras Castillo, María Dolores Fuster Soler, Ana Ortuño Tomás, El Limón y Sus Componentes Bioactivos Agua y Medio Ambiente, Consejería de Agricultura, Región de Murcia (2003)

En la mayoría de los casos, se emplea un catalizador, un ácido mineral o una base, dado que el agua y el alcóxido no se mezclan suficientemente, el alcohol se usa generalmente como solvente. En este caso el zumo de limón se solubiliza mejor que un alcóxido. En la reacción de hidrólisis, el reemplazo de un grupo alcóxido (OR) tiene lugar por un grupo hidroxilo (OH). Posteriormente, las reacciones de condensación, que involucran los grupos silanol (Si-OH), producen enlaces siloxano (Si-O-Si) y como subproductos alcohol (ROH) o agua<sup>202,203</sup>.

En la mayoría de las condiciones, la condensación comienza tan pronto como los grupos alcoxi se hidrolizan. La velocidad de condensación inicial es muy alta y se forman cadenas cortas (u oligómeros) en esta etapa. En un estado posterior, la condensación adicional es posible solo a través de la reticulación de las cadenas formadas, que está separada una de otra por alcoholes y moléculas de agua.

La reticulación de estas cadenas conduce a la formación de un gel<sup>204</sup>. Inicialmente en el proceso sol-gel, se forman dímeros y trímeros y se condensan rápidamente en unidades de siloxano cíclico (Si-O-Si), que contienen principalmente cuatro o seis átomos de silicio. Las concentraciones de terminal -OH y / o -OR los grupos dependen de la cinética y los mecanismos de hidrólisis y condensación, particularmente determinados por la naturaleza del catalizador aplicado<sup>205</sup>, aquí al no realizarse estudios de la cinética de la hidrólisis del zumo de limón, solo puede compararse con los estudios de una hidrólisis ácida, como cuando se usa el ácido acético y se obtiene el sol-gel de sílice puro.

### Propiedades texturales

Las propiedades texturales de las muestras sintetizadas se presentan en la

---

<sup>202</sup> Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (1990). Sol-Gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing. United States of America: Academic Press INC.

<sup>203</sup> Lange, R. S. A. de, Hekkink, J. H. A., Keizer, H. K., & Burggraaf, A.J. (1995). Formation and characterization of supported microporous ceramic membranes prepared by sol-gel modification techniques. *Journal of Membrane Science*, 99(1), 57-75.

<sup>204</sup> Smirnova, I. (2002). Synthesis of silica aerogels and their application as a drug delivery system. Technische Universität Berlin.

<sup>205</sup> Fidalgo, A., & Ilharco, L. (2004). Correlation between physical properties and structure of silica xerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 347(1-3), 128-137

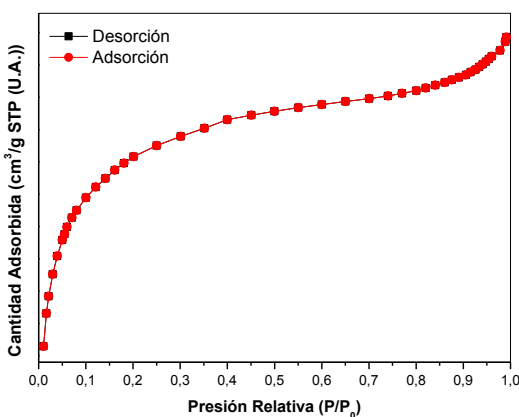
Tabla 3.8. Para cada muestra se presenta  $S_{\text{BET}}$  en  $\text{m}^2/\text{g}$ , el volumen de poros, en  $\text{cm}^3/\text{g}$  y el tamaño medio de poros, en  $\text{Å}$ ; además de los valores obtenidos por el Método BJH (Barret, Joyner y Halenda, (Apéndice II. Análisis de las propiedades texturales mediante adsorción de  $\text{N}_2$ ) y el t-plot de Boer, respectivamente.

**Tabla 3.8.- Propiedades texturales de la muestra LZ sintetizada con TEOS**

Muestra LZ	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poros (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño medio de poros (Å)	Desorción BJH Tamaño medio de poros (Å)	t-plot Boer Volumen de microporos (cm <sup>3</sup> /g)
no calcinada	170,4	0,0	20,6	21,3	0,0
calcinada	246,9	0,0	20,1	20,1	0,0

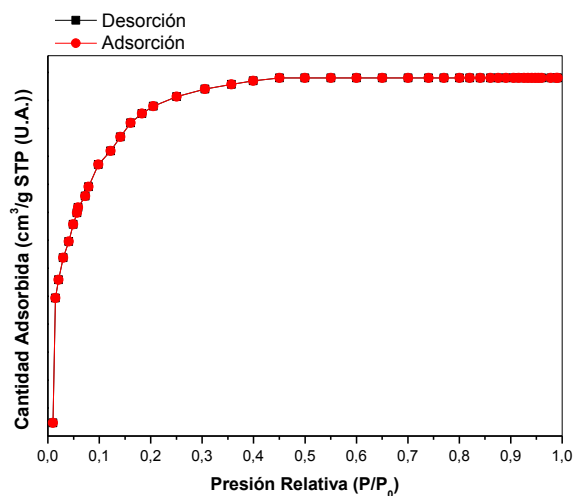
Se han desarrollado numerosos métodos de análisis de los valores representados en las isothermas de adsorción con el objetivo de estimar algunas de las propiedades relacionadas con la porosidad de los sólidos, tales como la superficie específica, el volumen de poros y la distribución de tamaño de poros. Entre ellos, el método Brunauer-Emmet-Teller (BET) es el más utilizado y aceptado como procedimiento standard para la determinación de áreas superficiales de un amplio rango de polvos finos y materiales porosos. En referencia a los valores obtenidos para  $S_{BET}$ , la muestra LZ tiene un comportamiento que podría asimilarse a una mayor pérdida de líquido (zumo de limón), en la muestra calcinada, lo que implica un aumento del área superficial. El tamaño de los poros para ambas muestras, obtenido por diferentes técnicas de medida, presenta un valor 0 cm<sup>3</sup>/g, aunque el valor de los poros para la LZ no calcinada y calcinada, se mantienen en valores semejantes.

En las Figura 3.28 y Figura 3.29 se presentan las curvas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de las muestras de LZ, no calcinadas y calcinada, respectivamente. La muestra LZ no calcinada (Figura 3.28) puede considerarse del Tipo II. Estas isothermas a bajas presiones es cóncava respecto al eje de presión relativa ( $p/p_0$ ), luego aumenta linealmente y finalmente se vuelve convexa. Puede ser interpretada como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor es incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión.

**Figura 3.28.- Isotherma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> obtenida para la muestra LZ no calcinada**

La muestra LZ calcinada (Figura 3.28) puede considerarse una isoterma Tipo II, que es cóncava respecto al eje de presión relativa ( $p/p_0$ ), aumenta rápidamente a baja presión ( $p/p_0 < 10^{-3}$ ) y posteriormente alcanza un plateau de saturación horizontal. Esta clase de isothermas es característica de materiales microporosos (diámetro medio de poros menor de 2 nm).

Aquí puede observarse que ambas isothermas presentan un prolongado plateau, muy similar a la sílice calcinada obtenida con ácido acético. Esto indicaría que el comportamiento de un líquido, ácido acético y zumo de limón, reaccionan en forma similar con el TEOS, como se explicó anteriormente.



**Figura 3.29.-** *Isoterma de adsorción-desorción de  $N_2$  obtenida para la muestra LZ calcinada*

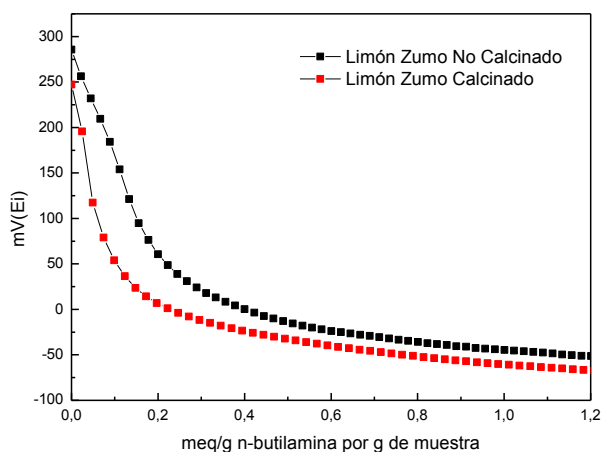


### Titulación Potenciométrica

Para la titulación potenciométrica con *n*-butilamina de la muestra LZ no calcinada, el valor de  $E_i$  es de 287,0 mV y desciende a 247,2 mV cuando la muestra es calcinada. Aquí puede deducirse que solo se pierde agua o etanol de la mezcla en gelificación húmeda en la calcinación. Como se observó en el área superficial, los valores son cercanos como también lo son en este caso los  $E_i$ . Podría suponerse que el zumo de limón necesitaría una temperatura mayor para evidenciar un cambio en la acidez másica del gel obtenido y así habría un indicador de una menor acidez en la muestra LZ calcinada. En la Figura 3.30 puede visualizarse que en el caso de la muestra LZ calcinada disminuye la cantidad de sitios ácidos casi a la mitad de la no calcinada, aunque el plateau respecto de la muestra LC comienza a un valor más alejado (0,8 meq/g), indicando la existencia de sitios con menor acidez en ambas muestras LZ.

**Tabla 3.9.-** Valores iniciales de potencial  $E_i$  (mV) para las muestras sintetizadas con LZ y TEOS como precursor

Muestra LZ	$E_i$ (mV)
No Calcinado	287,0
Calcinado	247,2

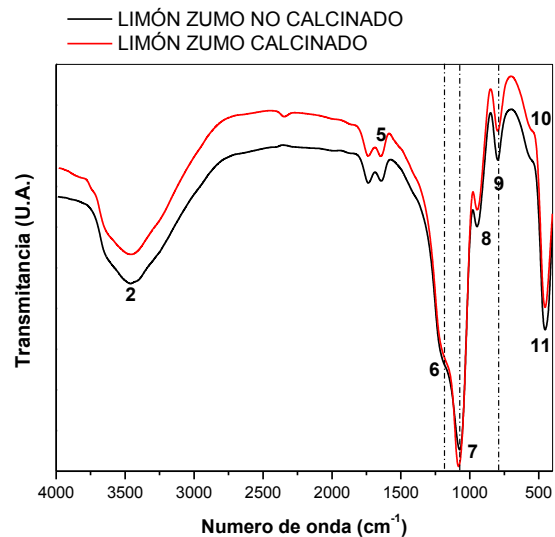


**Figura 3.30.-** Curvas de titulación potenciométrica de las muestras LZ no calcinada y calcinada

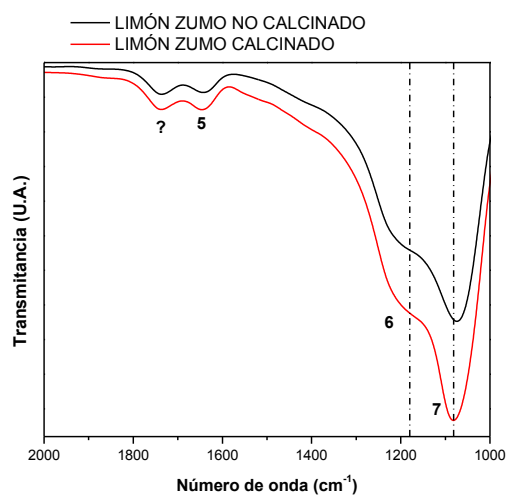
## FTIR

El FT-IR es una de las técnicas espectroscópicas más comunes utilizada para determinar los grupos funcionales químicos de una muestra sólida. En la Figura 3.31 se presentan los espectros de la muestra LZ no calcinada y calcinada y en la Tabla 3.10 los espectros de la muestra LZ no calcinada y se adicionó el espectro de la muestra SAA, no calcinada, a modo comparativo.

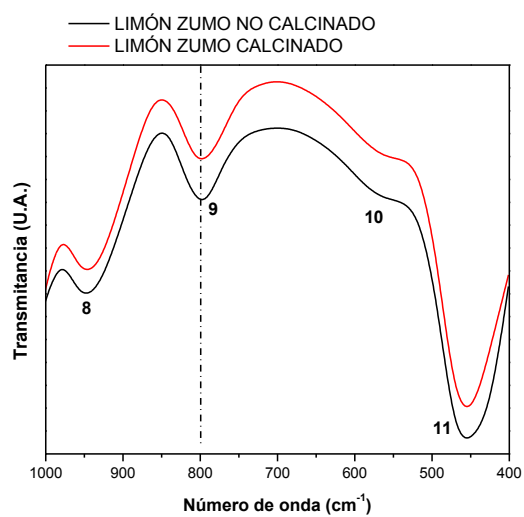
Los principales picos de absorción que se observan en la Figura 3.31 están asociados con los modos de vibración de los enlaces Si-O-Si: óptico transversal (OT) a  $1883\text{ cm}^{-1}$  y modo de tensión óptico longitudinal (OL) a  $1092\text{ cm}^{-1}$  (Figura 3.32 (a), ampliación de la Figura 3.31, en la región  $2000\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ) y modo de flexión a  $804\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 3.31.-** Espectro de FTIR obtenido la muestra de sílice LZ



a)



b)

**Figura 3.32.-** Espectros de FTIR de la muestra LZ en dos regiones:  
a)  $2000\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  y b)  $1000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$

**Tabla 3.10.-** Bandas de absorción presentadas para las muestras LZ y SAA no calcinadas

Banda	Espectro SAA Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Espectro LZ Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación de bandas	Unidad Estructural
1	3778	-	Si-OH	Si-OH
2	3443	3446	$\nu$ OH	O-H bonded (etanol)
3	2926/2850	-	$\nu_a$ (CH <sub>2</sub> ); $\nu_s$ (CH <sub>3</sub> )	-CH <sub>2</sub> ; -CH <sub>3</sub>
4	1883	-	$\nu_\beta$ Si-O	Si-OH
-	-	1740	$\nu_s$ C-O	C=O
5	1640	1652	$\delta$ H-O-H	H-O-H
6	1182	1179	$\nu_s$ (Si-O-Si)	Si-O-Si
7	1079	1083	$\nu_{as}$ (Si-O-Si)	Si-O-Si
8	945	944	$\nu_\beta$ (Si-O)	Si-OH
9	797	804	$\nu_s$ (Si-O)	Si-O-Si
10	555	553	$\nu$ (Si-O)	SiO <sub>2</sub> Defectos
11	452	451	$\delta$ (CCO)	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -O

(Figura 3.32, ampliación de la Figura 3.31, en la región 1000-400 cm<sup>-1</sup>), de acuerdo con la literatura<sup>206,207</sup>. El espectro de FTIR es muy semejante al de la muestra SAA, con variantes que pueden provenir de la diferencia de composición del ácido acético y su interacción con el TEOS.

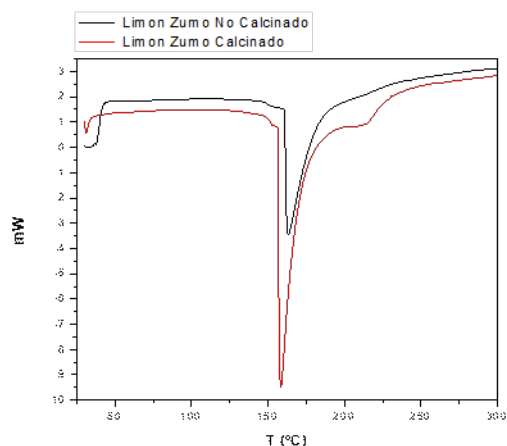
## DSC

Es importante comparar los valores de la muestra obtenida con ácido acético para obtener una mejor conclusión del comportamiento de la muestra LZ, sintetizada con zumo de limón, no calcinada y calcinada (Figura 3.33). En la LZ no calcinada el agua junto con el líquido orgánico se pierden a partir de los 160 °C y en las cercanías de los 190 °C hay una banda donde se visualiza el comienzo de pérdidas inorgánicas- orgánicas, a diferencia de la muestra obtenida con ácido acético. Para el

<sup>206</sup> A. Luna-López and J. Carrillo-López. FTIR and photoluminescence of annealed silicon rich oxide films. *Superficies y Vacío*, 22(1):1114, 2009.

<sup>207</sup> Oh Teresa. Comparison between SiOC Thin Film by plasma enhanced chemical vapor deposition and SiO<sub>2</sub> Thin Film by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Journal of the Korean Physical Society*, 56(4):11501155, April 2010.

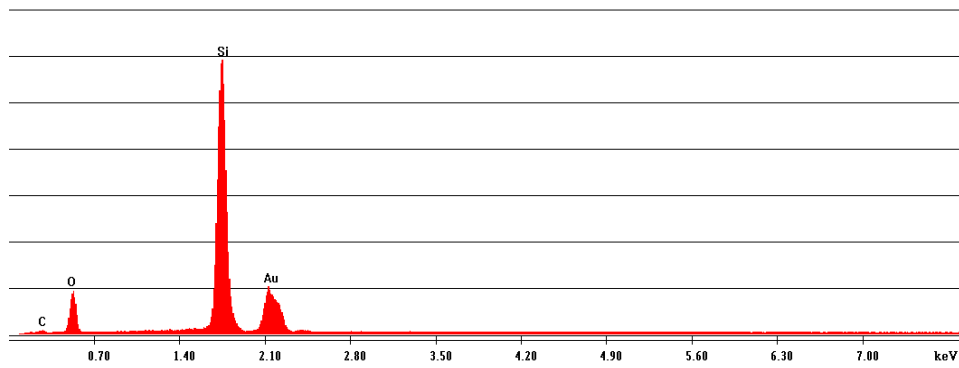
caso de la muestra calcinada, la pérdida de masa de agua de hidratación es muy poco muy profundo y comienza con anterioridad y tiene una pérdida profunda a los 200 °C y se comienza a expandir a temperaturas mayores mostrando el mismo comportamiento de la banda mencionada anteriormente. Estas diferencias de temperaturas pueden deberse a la diferencia entre el líquido orgánico que reacciona con el TEOS, si se compara el LC con el LZ, y la mezcla de síntesis de líquido orgánico con la cual se forma el gel vítreo LZ.



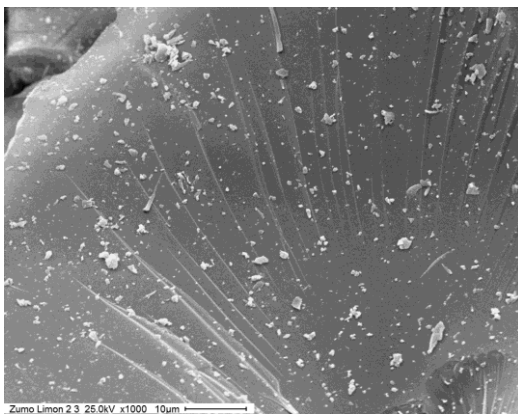
**Figura 3.33.-** Perfil calorimétrico por DSC de la muestra LZ, no calcinada y calcinada

## SEM

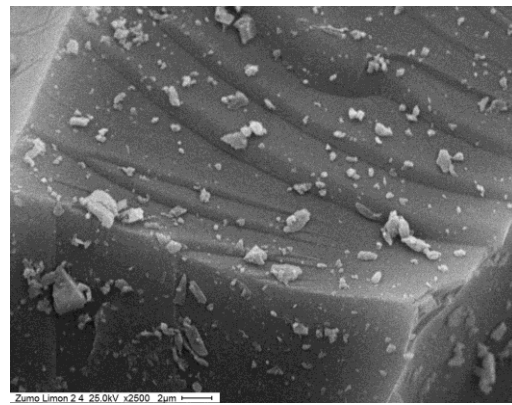
En lo relacionado a la morfología de la muestra LZ, no calcinada, en la Figura 3.34 se presenta el análisis EDS (a) y las micrografías obtenidas mediante SEM (b). Para EDS puede observarse el pico de silicio en forma mayoritaria, sin otros elementos que pudiesen constituir el gel y observarse similitud con la sílice pura, ya que presenta una morfología laminar. Respecto a la muestra LC calcinada, en la Figura 3.35 se presenta el análisis EDS (a) y las micrografías obtenidas mediante SEM (b), estas últimas muestran detalles de láminas semejantes a la sílice pura, pero son bloques de mayor tamaño que la muestra SAA. El análisis EDS presenta la misma cantidad de elementos que la muestra LZ no calcinada.



a)

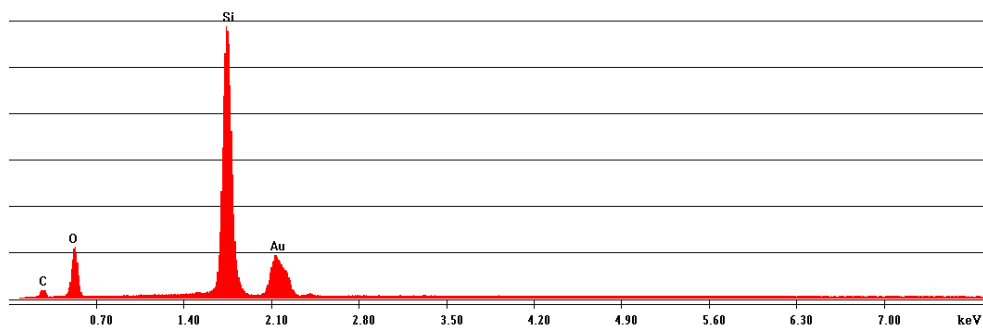


b)

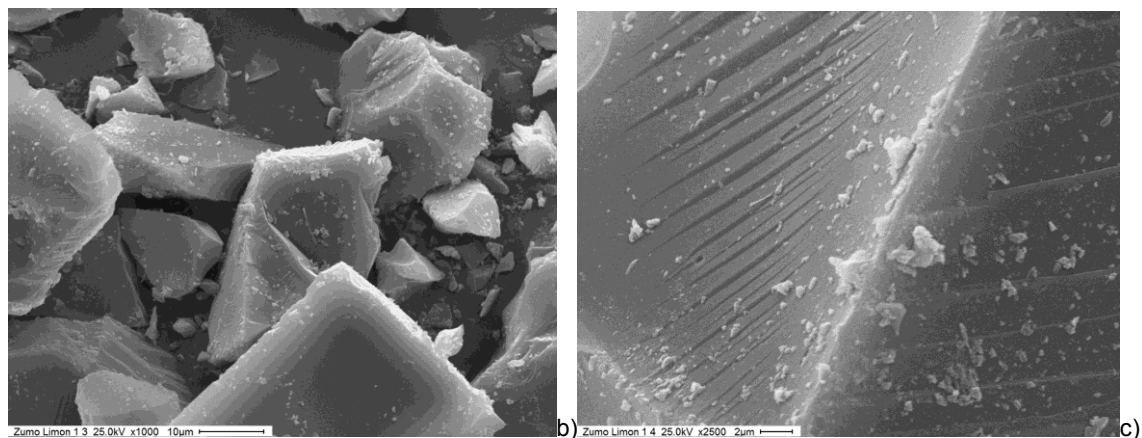


c)

**Figura 3.34.-** a) EDS de la muestra LZ no calcinada;  
b) Micrografías SEM de la muestra LZ no calcinada;  
x1000 (izq.) y x2500 (der.)



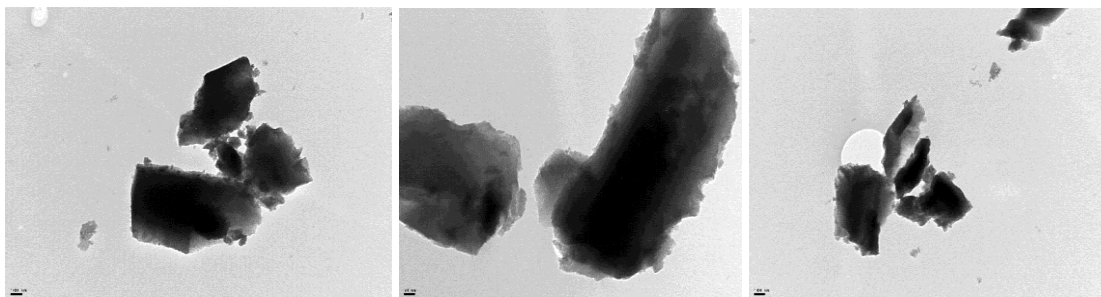
a)



**Figura 3.35.-** a) EDS de la muestra LZ calcinada;  
 b) Micrografías SEM de la muestra LZ calcinada;  
 x1000 (izq.) y x2500 (der.)

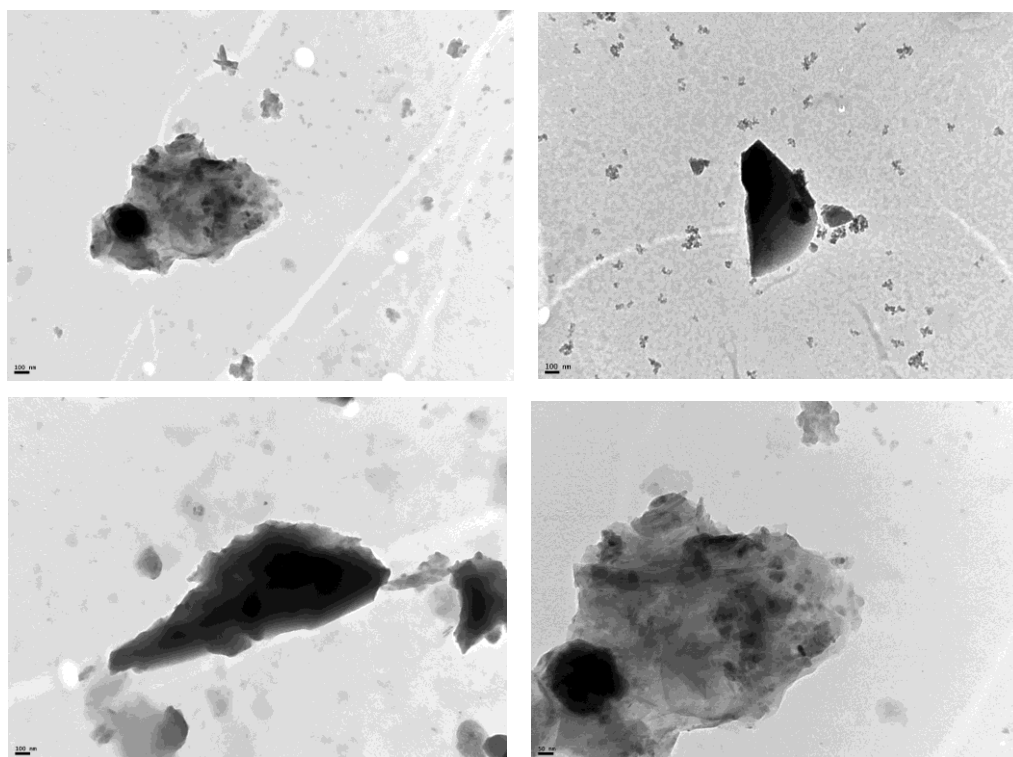
### TEM

En la Figura 3.36 se presentan las micrografías de la muestra LZ no calcinada. En la micrografía se visualiza como se van formando las láminas, de más claro a más oscuro, lo que correspondería a los bloques que se visualizaron en la micrografía SEM. Esos bloques se pueden observar en las micrografías correspondientes a una escala de 100 nm, donde las partes más claras corresponderían a la sílice de láminas menos aglomeradas.



**Figura 3.36.-** Micrografías TEM de las muestras LZ no calcinada

En la Figura 3.37. se presentan las micrografías TEM de la muestra LZ calcinada, con una escala de 100 nm para las dos de arriba y para las dos de abajo, la primera con una escala de 100 nm y la segunda con 50 nm.



**Figura 3.37.-** Micrografías TEM de la muestra LZ calcinadas

La última muestra se condice en morfología con las micrografías de SEM, ambas calcinadas, con una estructura laminar que va de un laminas poco aglomeradas a aglomerados oscuros como en las otras micrografías TEM.



### II.3.- Limón Cáscara (LCa)

#### Fotografías Digitales

En la Figura 3.38 (a, b y c) se presentan los registros fotográficos de los sólidos obtenidos usando TEOS, como precursor y como catalizador la cáscara de limón en lugar del ácido acético (Resultados, Parte I.), en concordancia con lo expresado en la Parte Experimental Capítulo 2 correspondiente. Puede observarse una similitud en la morfología del gel obtenido con zumo de limón (LZ), lo que implica una hidrólisis ácida por el pH de la síntesis (Figura 3.38 (a)), pero hay una diversidad de cristales vítreos y no vítreos, que son semejantes algunos en coloración al LC (cuando se incorpora el limón completo). Obviamente, la coloración del gel LCa comparada con la muestra LC es semejante en diversos trozos del gel. Esto podría deberse a la presencia de compuestos menos ácidos en la cáscara del limón y una diferencia de la hidrólisis ácida en la obtención del gel LCa.



**Figura 3.38.-** a) Formación del gel húmedo partir del agregado a la mezcla de la cáscara de limón (LCa);  
 b) Formación del gel vítreo con inicio de formación de cristales de la muestra LCa  
 c) Gel vítreo seco LCa

#### Propiedades texturales

**Tabla 3.11.-** Propiedades texturales de la muestra LCa

Muestra LCa	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poros (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño medio de poros (Å)	Desorción BJH Tamaño medio de poros (Å)	t-plot Boer Volumen de microporos (cm <sup>3</sup> /g)
No calcinada	121,0	0,1	20,9	0,0	0,0
calcinada	183,4	0,1	25,1	0,1	0,0

Si el esqueleto es manejable, como geles derivados de alcóxidos, el gel se deforma, como se ha dicho anteriormente. Si se comparan las SBET de las muestras SAA con las respectivas del LCa puede observarse que la muestra SAA no calcinada posee un valor de  $1043,6 \text{ m}^2/\text{g}$  que disminuye a  $121,0 \text{ m}^2/\text{g}$  y la calcinada de  $516,7$  baja a  $183,4 \text{ m}^2/\text{g}$ , respectivamente. Este cambio puede deberse a que el agregado licuado de la cáscara de limón a la síntesis para la obtención de la sílice es una mezcla de consistencia sólida-líquida, lo que podría interpretarse como un porcentaje de pérdida de la fase líquida por la incorporación de la cáscara. La poca cantidad de fase líquida puede reubicarse en la red silícea, dando la acidez que proporciona la cáscara para la formación del gel, pero ocluyendo los poros del esqueleto de la sílice cuando comienza la gelificación. Respecto a las otras medidas de volumen y diámetro de poros, puede observarse que el volumen de poros es semejante y casi al borde del error de la medida de la técnica, en tanto el tamaño de poros varía dependiendo de la técnica de medida.

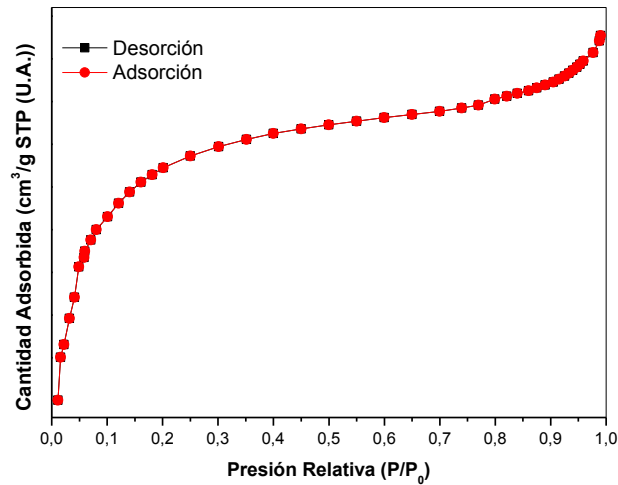
En las Figura 3.39 y Figura 3.40 se presentan las curvas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  de las muestras de LCa, no calcinadas y calcinada, respectivamente. La isoterma correspondiente a la sílice LCa no calcinada es de Tipo I, es cóncava respecto al eje de presión relativa ( $p/p_0$ ), aumenta rápidamente a baja presión ( $p/p_0 < 10^{-3}$ ) y, posteriormente, alcanza un plateau de saturación horizontal. Esta isoterma es semejante a la SAA y es característica de materiales microporosos (diámetro medio de poros menor de 2 nm). En tanto la isoterma correspondiente a la sílice LCa calcinada pertenece a la Tipo IV, a bajas presiones se comporta como la del Tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis.

Hay un comportamiento muy diferente a la muestra de limón completo (LC), donde las isotermas se presentan a la inversa, cuando se podría pensar que al tener sólido en la solución de síntesis podrían tener un esqueleto silíceo semejante. Podría pensarse que la muestra con cáscara conserva suficiente líquido antes de ser calcinada y por ello cuando se calcina tiene el comportamiento de una isoterma de Tipo IV al tener en su estructura mayor cantidad de sólido. El área superficial baja posiblemente se deba a la complejidad operativa de desgasificar muestras lignocelulósicas<sup>208</sup>. Además, el área superficial baja es un rasgo característico de los materiales carbonosos<sup>209</sup>.

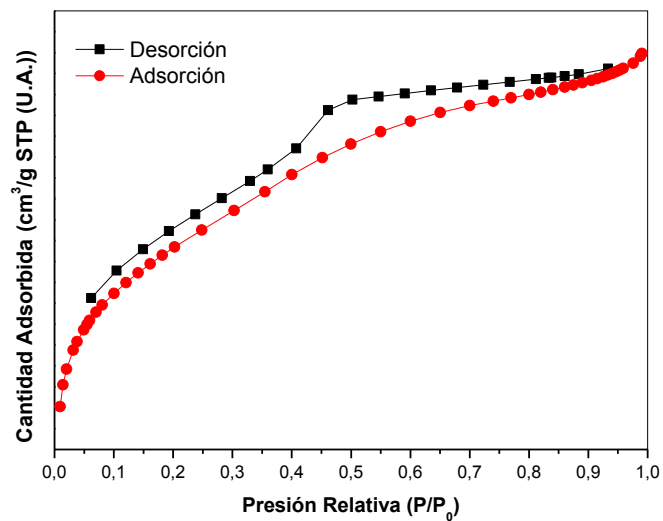
---

<sup>208</sup> Carolyn, P., Elsa, C., Johana, U. and Jesús, M. M., Eco-friendly technologies based on banana peel use for the decolourization of the dyeing process wastewater, *Waste Biomass Valor.*, 2010, 2, 77–86.

<sup>209</sup> Castro, R. S. D. et al., Banana peel applied to the solid phase extraction of copper and lead from river water: preconcentration of metal ions with a fruit waste. *Industr. Eng. Chem. Res.*, 2011, 50, 3446–3451.



**Figura 3.39.-** Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  obtenidas para la muestra LCa no calcinada



**Figura 3.40.-** Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  obtenidas para la muestra LCa calcinada

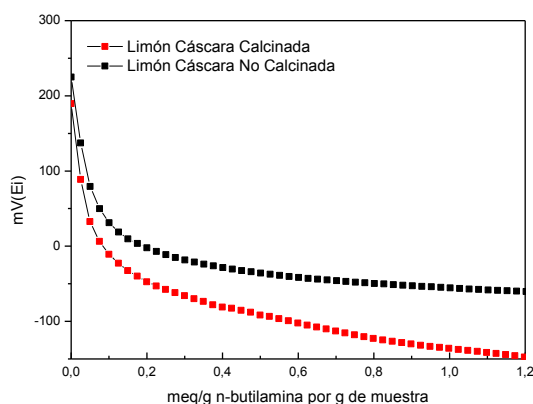
### Titulación Potenciométrica

Para la titulación potenciométrica con *n*-butilamina de la muestra LCa no calcinada, el valor de  $E_i$  es de 225,4 mV y desciende a 191,1 mV cuando la muestra es calcinada. Aquí puede deducirse que solo se pierde agua o etanol de la mezcla en gelificación húmeda en la calcinación. Como se observó en el área superficial, los valores son cercanos como también lo son en este caso los  $E_i$ . En la Figura 3.41 puede visualizarse que en el caso de la muestra LCa calcinada disminuye la cantidad de sitios

ácidos casi a la mitad de la no calcinada, aunque el plateau respecto de la muestra LCa no calcinada comienza a un valor más alejado (0,6 meq/g), pero esto indica la existencia de sitios con menor acidez en ambas muestras.

**Tabla 3.12.-** Valores iniciales de potencial  $E_i$  (mV) para las muestras sintetizadas con LCa y TEOS como precursor

Muestra LCa	$E_i$ (mV)
No Calcinado	225,4
Calcinado	191,1



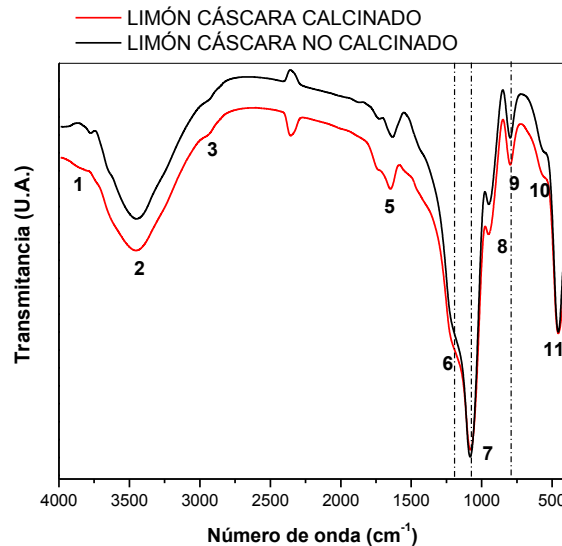
**Figura 3.41.-** Curvas potenciométricas de las muestras no calcinada y calcinada, sintetizadas con TEOS como precursor y Limón Cáscara (LCa) como catalizador

## FTIR

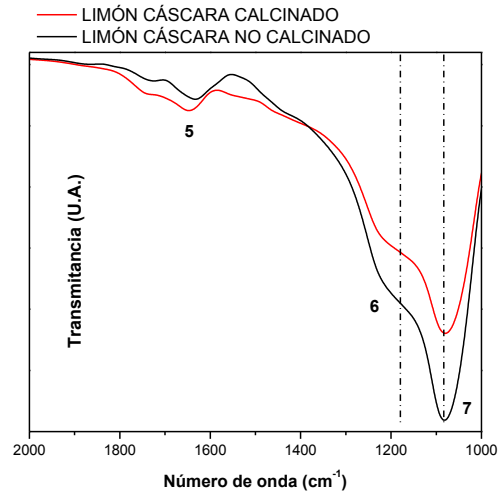
En la Figura 3.42 se presentan los espectros de la muestra LCa no calcinada y calcinada y en la Tabla 3.13 los espectros de la muestra LCa no calcinada y se adicionó el espectro de la muestra SAA, no calcinada, a modo comparativo.

Los principales picos de absorción que se observan en la Figura 3.42 están asociados con los modos de vibración de los enlaces Si-O-Si: óptico transversal (OT) a  $1179\text{ cm}^{-1}$  (señal 6) y modo de tensión óptico longitudinal (OL) a  $1092\text{ cm}^{-1}$  (señal 7) (Figura 3.43 (a), ampliación de la Figura 3.42, en la región  $2000\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ) y modo de flexión a  $800\text{ cm}^{-1}$  (señal 8) (Figura 3.43 (b), ampliación de la Figura 3.42, en la región  $1000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ), de acuerdo con la literatura como se mencionó

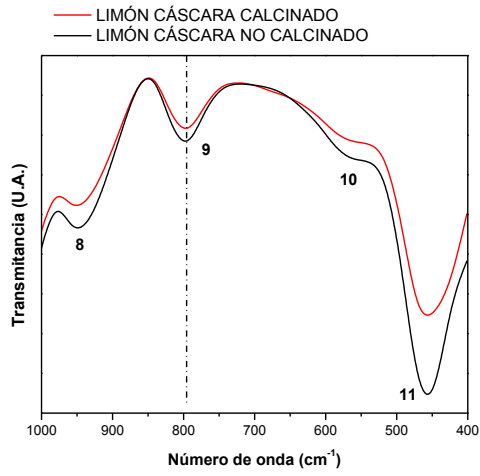
anteriormente. Se puede observar que junto al modo de vibración de los enlaces de Si-O-Si de la sílice aparecen otros modos de vibración asociados que desplazan y ensanchan la banda principal, entre 1700-1500  $\text{cm}^{-1}$ . Estos modos de vibración asociados pueden corresponder a las impurezas que quedan adsorbidas a la superficie de la muestra, constriñendo los enlaces de Si-O-Si de la superficie y provocando que aparezcan dos bandas asociadas al mismo modo pero que vibran con diferente frecuencia (señal 5) (Figura 3.43 (a), ampliación de la Figura 3.42 , en la región 2000-1000  $\text{cm}^{-1}$ ). Otros picos asociados a la vibración de los enlaces Si-O-Si, en modo de tensión, se presentan en la región 1300-1200  $\text{cm}^{-1}$ , (Figura 3.43 (a), ampliación de la Figura 3.42 (señal 6)). En el espectro general (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) se puede observar una banda ancha en torno a 3400  $\text{cm}^{-1}$  que puede atribuirse a grupos OH<sup>-</sup> residuales (Figura 3.42 , señal 2); en la Tabla 3.13 se establecen en zonas cercanas al 3500  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 3.42.-** Espectro de FTIR de las muestras de sílice con Cáscara de Limón (LCa), no calcinada y calcinada



a)



b)

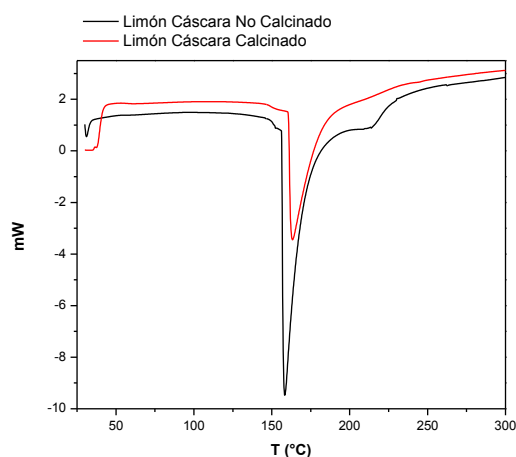
**Figura 3.43.-** a) ampliación de la Figura 3.42, en la región 2000-1000  $cm^{-1}$  y b) ampliación en la región 1000-400  $cm^{-1}$

**Tabla 3.13.- Bandas de absorción presentadas para la muestra LCa sintetizada**

Banda	Espectro SAA Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Espectro LCa Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación de bandas	Unidad Estructural
1	3778	3786	Si-OH	Si-OH
2	3443	3449	$\nu$ OH	O-H bonded (etanol)
3	2926/2850	2919	$\nu_a$ (CH <sub>2</sub> ); $\nu_s$ (CH <sub>3</sub> )	-CH <sub>2</sub> ; -CH <sub>3</sub>
4	1883	-	$\nu_\beta$ Si-O	Si-OH
5	1640	1651	$\delta$ H-O-H	H-O-H
6	1182	1185	$\nu_s$ (Si-O-Si)	Si-O-Si
7	1079	1080	$\nu_{as}$ (Si-O-Si)	Si-O-Si
8	945	954	$\nu_\beta$ (Si-O)	Si-OH
9	797	788	$\nu_s$ (Si-O)	Si-O-Si
10	555	556	$\nu$ (Si-O)	SiO <sub>2</sub> Defectos
11	452	457	$\delta$ (CCO)	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -O

## DSC

Es importante comparar los valores de la muestra obtenida con ácido acético para obtener una mejor conclusión del comportamiento de la muestra LCa, sintetizada con cáscara de limón. En la LCa no calcinada el agua junto con el líquido orgánico se pierden a partir de los 160 °C y en las cercanías de los 230 °C hay una transición donde se visualiza el comienzo de pérdidas inorgánicas- orgánicas, a diferencia de la muestra obtenida con ácido acético. Este comportamiento es semejante a la calorimetría de la sílice obtenida con limón completo. Para el caso de la muestra calcinada, la pérdida de masa comienza con anterioridad y tiene una pérdida a los 160 °C y se comienza a expandir a temperaturas mayores sin mostrar la banda en las cercanías de los 200 °C. Estas diferencias de temperaturas pueden deberse a la diferencia entre el líquido orgánico que reacciona con el TEOS y la mezcla de síntesis de sólido-líquido con la cual se forma el gel vítreo LCa.



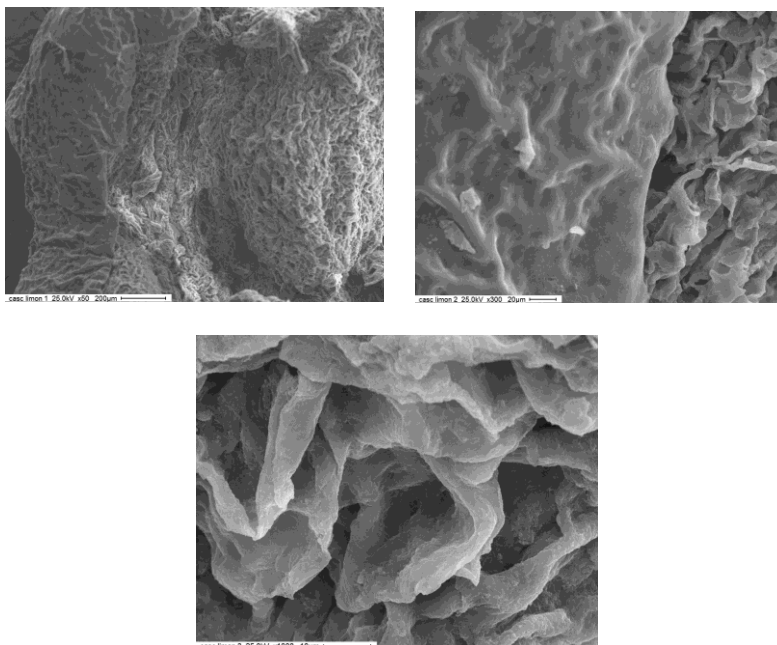
**Figura 3.44.-** Perfil calorimétrico por DSC de las muestras de sílice catalizada por Limón Cáscara (LCa)

## SEM

La capa exterior de la cáscara de limón (*Citrus limon*) se llama flavedo, cuyo color difiere de verde a amarillo, el flavedo es una rica fuente de aceites esenciales, que se ha usado desde tiempos remotos en aromatizantes e industrias de fragancias. El componente principal de la cáscara de limón es el albedo que es una capa esponjosa y celulósica debajo el flavedo y tiene un alto contenido de fibra dietética<sup>210</sup>.

<sup>210</sup> Garcia-Perez, J. V., Carcel, J. A., Clemente, G. and Mulet, A., Water sorption isotherms for lemon peel at different temperatures and isosteric heats. *LWT*, 2008, 41, 18–25.



**Limón cáscara-natural**

**Figura 3.45.-** Micrografías SEM de las muestras de Cáscara de Limón natural

Una observación microscópica muestra la geometría de las partículas y variaciones estructurales de la superficie. La superficie de la cáscara de los cítricos es desigual, rugosa y contiene algunas fibras; Además, la forma y los tamaños de las partículas también son diferentes. Las partículas varían en forma de escamas esféricas a largas. Además, se observan algunos macroporos y microporos en la superficie.

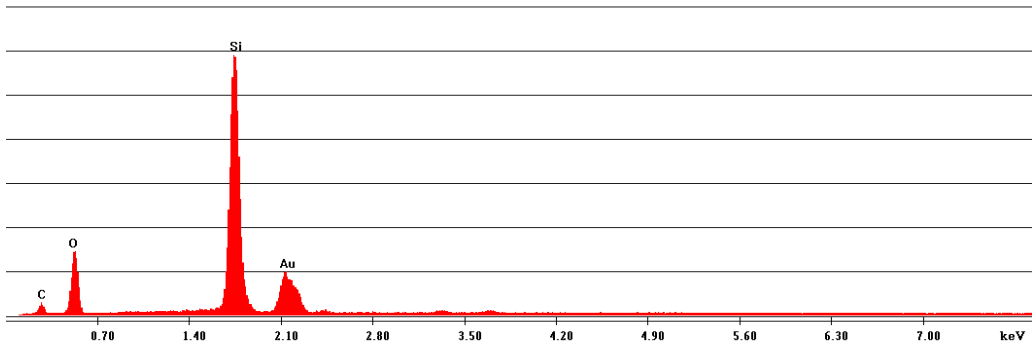
En relación con la cáscara del limón (Figura 3.45) es típicamente asimétrica y altamente porosa. Puede observarse que contiene numerosos poros cuando se compara con otros cítricos<sup>211</sup>.

**LCa no calcinada**

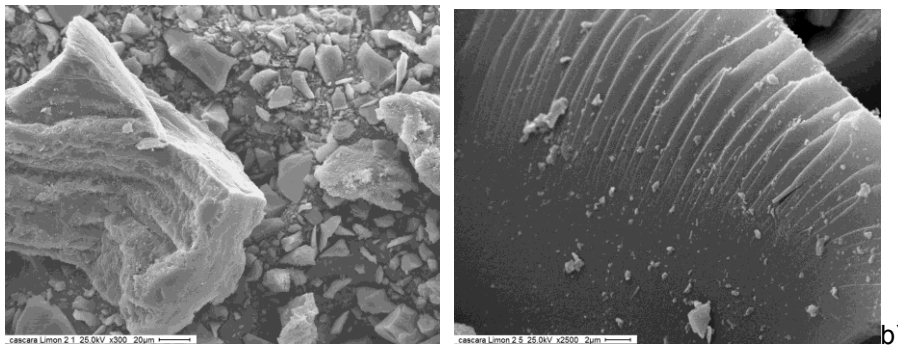
La muestra LCa, no calcinada, en la Figura 3.46 se presenta el análisis EDS (a) y las micrografías obtenidas mediante SEM (b). Para EDS puede observarse el pico de silicio en forma mayoritaria, sin otros elementos que pudiesen constituir el gel y observarse la poca similitud con la sílice pura, ya que no presenta una morfología laminar. Respecto a la muestra LCa calcinada, en la Figura 3.47 se presenta el análisis EDS (a) y las micrografías obtenidas mediante SEM (b), estas últimas muestran

<sup>211</sup> Pranav D. Pathak, Sachin A. Mandavgane and Bhaskar D. Kulkarni, Fruit peel waste: characterization and its potential uses, CURRENT SCIENCE, VOL. 113, NO. 3, 2017

detalles de láminas semejantes a la sílice pura, pero son bloques de mayor tamaño que la muestra SAA. El análisis EDS presenta la misma cantidad de elementos que la muestra LC no calcinada.



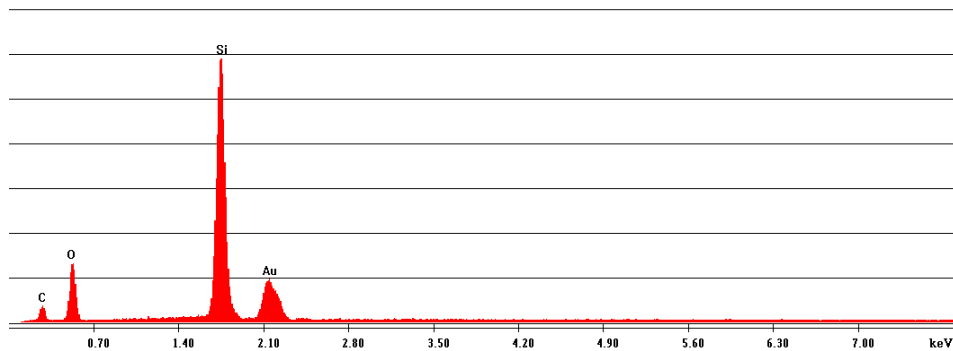
a)



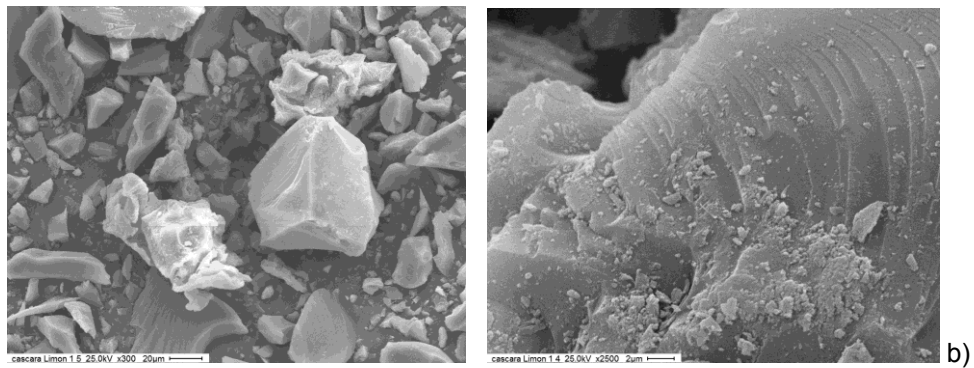
b)

**Figura 3.46.-** Micrografías SEM de la muestra no calcinada LCa

**LCa calcinada**

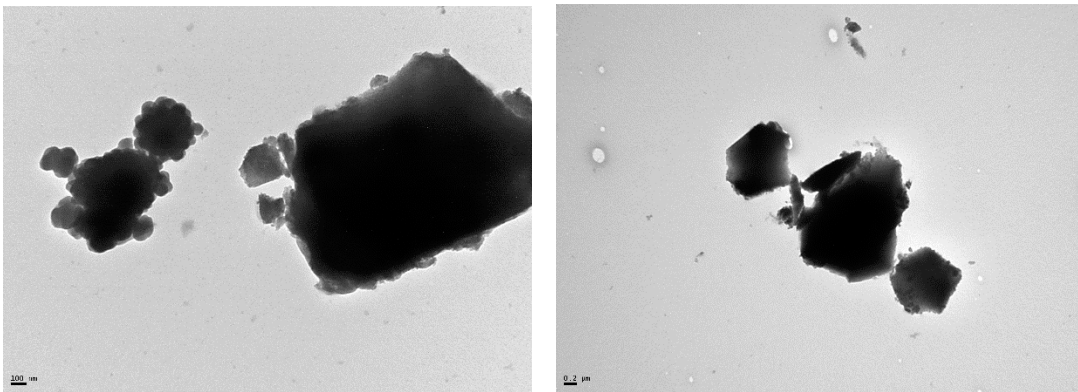


a)



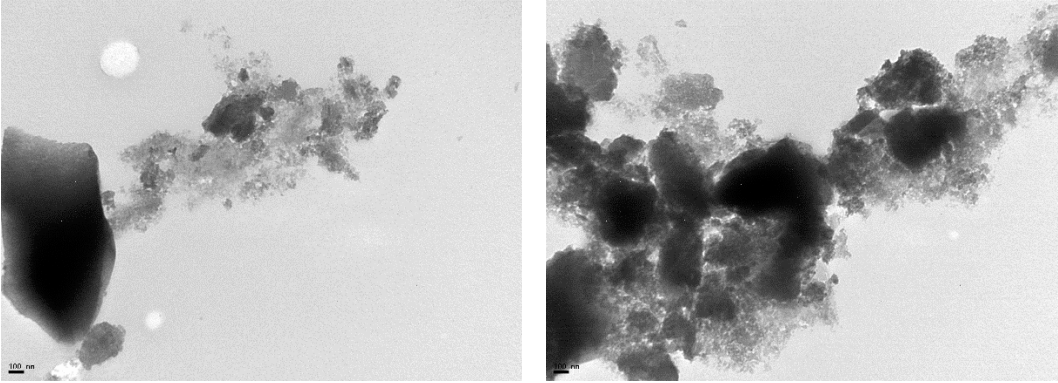
**Figura 3.47.-** Micrografías SEM de la muestra LC calcinada

**TEM**



**Figura 3.48.-** Micrografías TEM de la muestra no calcinadas LCa

El comportamiento de las micrografías de TEM para la muestra LCa es similar a las de SEM, sobre todo puede observarse en la Figura 3.48, la diferencia de solapamiento de las láminas que presenta la sílice pura.



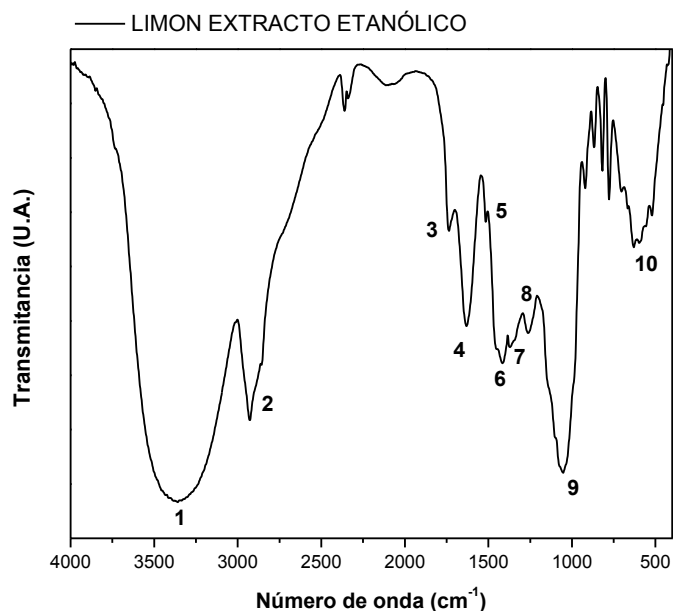
**Figura 3.49.-** Micrografías TEM de la muestra LCa calcinada

#### II.4. Extracto Etanólico de Cáscara de Limón Lixiviada (LEEtCax)

Después de consumir la parte comestible, los frutos cítricos se separan y se arrojan a vertederos municipales o de la región a la que pertenecen. Esto causa serios problemas de contaminación y eliminación (gestión de residuos sólidos). Por lo tanto, la utilización de frutos cítricos para aplicaciones de ingeniería tiene un doble propósito: (i) generar riqueza a partir de residuos y (ii) como una reducción eficiente de residuos sólidos<sup>212</sup>.

Por otro lado, los extractos acuosos de cáscara de limón mostraron la presencia de carbohidratos, alcaloides, taninos, aceites fijos, proteínas, glucósidos cardiotónicos, esteroides, fenoles, flavonoides y aminoácidos.

En el Capítulo 2 Experimental se desarrolla toda la técnica para obtener este extracto con el cual se obtuvo el gel de sílice con lo denominado Extracto Etanólico de Cáscara de Limón Lixiviada, cuya denominación será: LEEtCax. En la Figura 3.50 se encuentra el espectro del extracto etanólico, mencionado anteriormente, para obtener la sílice correspondiente.



**Figura 3.50.- Espectro de FTIR del extracto etanólico**

<sup>212</sup> Pranav Pathak, Sachin Mandavgane and Bhaskar D. Kulkarni, Fruit peel waste: characterization and its potential uses, Current Science, Vol. 113, 444 (3), 2017

En la Tabla 3.14 se presentan las bandas del extracto etanólico y se comparan con las bandas presentadas en el trabajo de Pranav Pathak et.al para su comparación y asignación de bandas. En el espectro de FTIR se asignaron 10 bandas para su comparación con las de la literatura seleccionada.

**Tabla 3.14.- Bandas de absorción presentadas para el extracto etanólico**

Banda	Espectro de referencia Pranav Pathak et al. Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Espectro del extracto etanólico (Figura 3.50) Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación de bandas	Unidad Estructural
1	3352	3376	$\nu_s$ -OH	O-H Alcohol
2	2919	2926-2856	$\nu$ OH	O-H bonded (ácido carboxílico)
3	1739	1736	$\nu_s$ C-O	C=O (aldehído)
4	1603	1631	$\nu_s$ C=C	C=C (Alqueno, aromático, amino ácido)
5	1531	1513	$\delta$ N-H	R <sub>2</sub> NH Amina secundaria
6	1460	1453 (sh)	$\delta_s$ CH <sub>3</sub>	Cadena carbonada
7	1398	1417	$\delta$ C-O	C-O (alcohol, éter, éster)
8	1243	1262	-OH en plano	OH primario, secundario o fenol
9	1074	1051	$\nu_s$ C-O	Alcohol Primario
10	639	612	-OH fuera de plano	-OH Alcohol

Según la Tabla 3.14, en el espectro FTIR del extracto etanólico confirman ampliamente la presencia de fenoles, ácidos carboxílicos, alcoholes, alcanos, haluros de alquilo, aminas, aminoácidos y aromáticos, en general. La banda observada asignada a la señal 2 se asignó a vibraciones de estiramiento de los grupos -CH<sub>3</sub> o -CH<sub>2</sub> en ácido carboxílico y su vibración de flexión se observa alrededor de la señal 7. El pico a 1631 cm<sup>-1</sup> (señal 4), se asigna a C=C tramo de alquenos, aromáticos o aminoácidos. El carbonilo banda de estiramiento de aldehído se observa a 1736 cm<sup>-1</sup>. Los picos a 1262, 1051 y 612 cm<sup>-1</sup>, sugieren la presencia de fenoles o alcoholes terciarios, C-O estiramiento y aminas primarias y estiramientos CN, respectivamente.

Los picos intensos en 3351, 2917, 1741, 1683, 1604, 1533, 1400, 1054 y 609 cm<sup>-1</sup> corresponden a la O-H/C-O estiramiento / C=O/N-H/O-H/estiramiento/C-O/C=C/C-H vibraciones de estiramiento/flexión respectivamente, indicando la presencia de alcoholes, fenoles, grupos

carboxílicos, aminas, amidas, cetonas, ésteres, éteres y aminoácidos como grupos que pertenecen a la cáscara del limón, según la bibliografía que se corresponden con los obtenidos para la muestra aislada del extracto etanólico.

La principal fuente de ácidos carboxílicos<sup>213</sup> es la pectina o celulosa o lignina<sup>214,215</sup>. Aminas, amidas y aminoácidos son los principales grupos en la cáscara de cítricos y los grupos hidroxilos desempeñan un papel vital en la adsorción de impurezas aniónicas, por lo que no muestra ningún pico entre regiones 2220 y 2260  $\text{cm}^{-1}$ , lo que sugiere la ausencia de grupos de cianuros y no contiene sustancias tóxicas<sup>216</sup>.

### Fotografías Digitales

En la Figura 3.51 se presentan los registros fotográficos de los sólidos obtenidos usando TEOS, como precursor y como catalizador el extracto etanólico de Cáscara de Limón Lixiviada en lugar del ácido acético (Resultados, Parte I.), en concordancia con lo expresado en la Parte Experimental Capítulo 2 correspondiente. Puede observarse que hay una diversidad en la formación de cristales, vítreos y no vítreos, en el gel obtenido (imagen izq., Figura 3.51). Posee un fuerte color naranja proveniente del extracto etanólico, pero en la imagen a la derecha, se puede observar que el gel seco posee una estructura vítrea con una mezcla gelatinosa, de color amarillento.

A partir de las próximas caracterizaciones se podrá observar la presencia de sílice o de una mezcla de sílice con un compuesto a base de ésta.

---

<sup>213</sup> Nair, L. D., Sar, S. K., Arora, A. and Mahapatra, D., Fourier transform infrared spectroscopy analysis of few medicinal plants of Chhattisgarh, India. *J. Adv. Pharm. Edu. Res.*, 2013, 3, 196–200.

<sup>214</sup> Schiewer, S. and Iqbal, M., The role of pectin in Cd binding by orange peel biosorbents: a comparison of peels, depectinated peels and pectic acid. *J. Hazard. Mater.*, 2010, 177, 899–907.

<sup>215</sup> Schiewer, S. and Patil, S. B., Pectin-rich fruit wastes as biosorbents for heavy metal removal: equilibrium and kinetics. *Bioresour. Technol.*, 2008, 99, 1896–1903.

<sup>216</sup> Zou, W. H., Zhao, L. and Zhu, L., Efficient uranium(VI) biosorption on grapefruit peel: kinetic study and thermodynamic parameters. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2012, 292, 1303–1315.



**Figura 3.51.-** Gel seco con inicio de formación de cristales de la muestra LEEtCax catalizados a partir de Extracto Etanólico de Cáscara de Limón Lixiviada

### Propiedades texturales

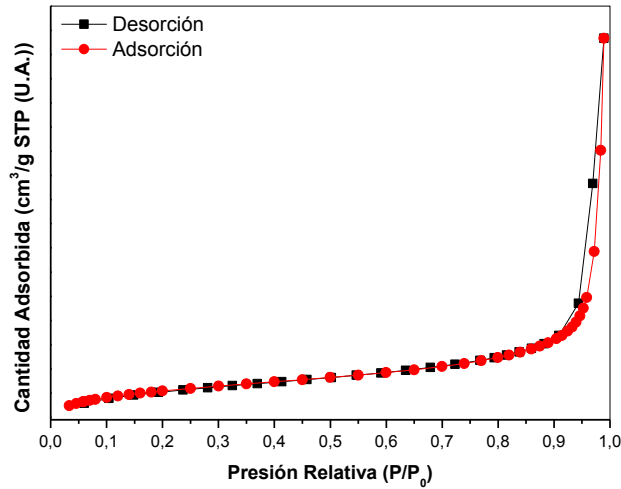
Las propiedades texturales de las muestras sintetizadas se presentan en la Tabla 3.15. Para cada muestra se presenta SBET en  $\text{m}^2/\text{g}$ , el volumen de poros, en  $\text{cm}^3/\text{g}$  y el tamaño medio de poros, en Å; además de los valores obtenidos por el Método BJH (Barret, Joyner y Halenda, Apéndice II. Análisis de las propiedades texturales mediante adsorción de  $\text{N}_2$ ) y el t-plot de Boer, respectivamente. Iniciando el análisis de los valores obtenidos en la Tabla 3.15, el proceso de formación de poros durante la síntesis de sol-gel fue nulo, al evaporar el líquido del gel, el gel inicial se encoge de tal forma que elimina el volumen interno. Estos procesos se observan con los valores obtenidos en la Tabla 3.15.

**Tabla 3.15.-** Propiedades texturales de la muestra LEEtCax

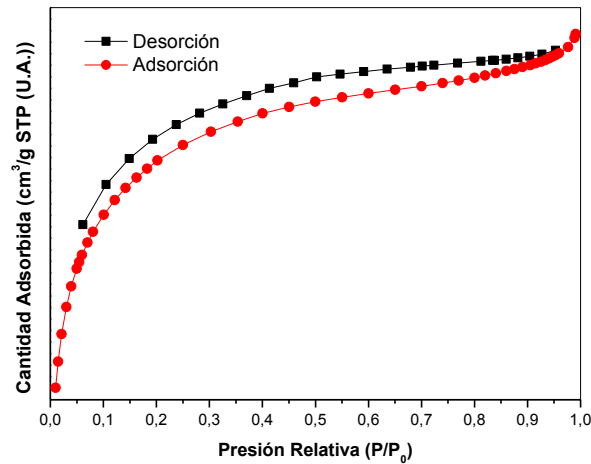
Muestra LEEtCax	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volumen de poros ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Tamaño medio de poros (Å)	Desorción BJH tamaño medio de poros (Å)	t-plot volumen de microporos ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
no calcinada	121,0	0,1	21	0,0	0,0
calcinada	183,4	0,1	25	0,0	0,0

En las Figura 3.52 y Figura 3.53 se presentan las curvas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  de las muestras de LEEtCax, no calcinada y calcinada, respectivamente. La isoterma correspondiente a la sílice LEEtCax no calcinada es de Tipo III: es convexa respecto al eje de presión relativa ( $p/p_0$ ) en todo el rango de presión. Esta característica es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente.





**Figura 3.52.-** Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  obtenidas para la muestra LEETCax no calcinada



**Figura 3.53.-** Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  obtenidas para la muestra LEETCax calcinada

En tanto la isoterma correspondiente a la sílice LEETCax calcinada pertenece a la Tipo I: La isoterma es cóncava respecto al eje de presión relativa ( $p/p_0$ ), aumenta rápidamente a baja presión ( $p/p_0 < 10^{-3}$ ) y posteriormente alcanza un plateau de saturación horizontal. Esta clase de isotermas es característica de materiales microporosos (diámetro medio de poros menor de 2 nm).

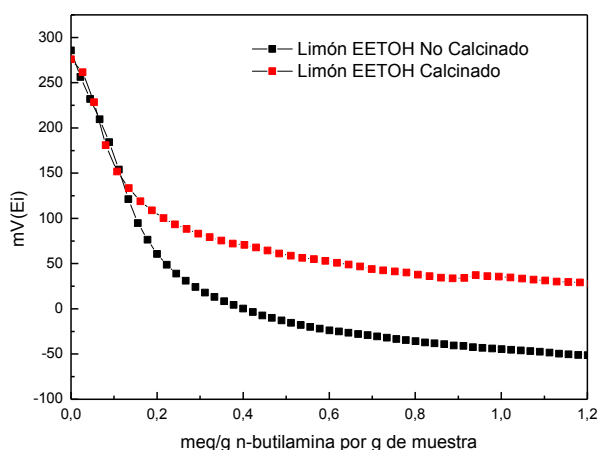
Como conclusión parcial, puede asumirse que el sólido obtenido podría estar parcialmente sintetizado como sílice y conjuntamente otro sólido, parecido a la sílice, pero con una estructura interna diferente.

### Titulación Potenciométrica

Para la titulación potenciométrica con *n*-butilamina de la muestra LEETCax no calcinada, el valor de  $E_i$  es de 285,3 mV y desciende a 227,4 mV cuando la muestra es calcinada. Aquí puede deducirse que se pierde agua o etanol de la mezcla en gelificación húmeda en ambas muestras al inicio, donde presentan la misma acidez, superponiéndose las curvas. Como se observó en el área superficial, los valores son cercanos como también lo son en este caso los  $E_i$ . En la Figura 3.54 puede visualizarse que en el caso de la muestra LEETCax no calcinada disminuye la cantidad de sitios ácidos casi a la mitad de la calcinada, aunque el plateau comienza al mismo valor para ambas curvas (0,1 meq/g), esto indica la existencia de sitios con menor acidez en la muestra no calcinada.

**Tabla 3.16.-** Valores iniciales de potencial  $E_i$  (mV) para las muestras sintetizadas con LEETCax y TEOS como precursor

Muestra LEETCax	$E_i$ (mV)
No Calcinado	285,3
Calcinado	227,4



**Figura 3.54.-** Curvas potenciométricas de las muestras LEETCax no calcinada y calcinada

**FTIR**

En la Figura 3.55 se presentan los espectros de la muestra LEEtCax no calcinada y calcinada. A su vez, en la Tabla 3.17 los espectros de la muestra LEEtCax no calcinada adicionando el espectro de la muestra SAA, no calcinada, a modo comparativo. De acuerdo a literatura<sup>217</sup>, la cáscara del limón presenta bandas a 3342, 2918, 1736, 1603, 1074 y 639  $\text{cm}^{-1}$ , que indican la presencia de alcoholes, fenoles, grupos carboxílicos, aminas, amidas y aminoácidos.

Los principales picos de absorción que se observan en la Figura 3.55 están asociados con los modos de vibración de los enlaces Si-O-Si: óptico transversal (OT) a 1175  $\text{cm}^{-1}$  (señal 6) y modo de tensión óptico longitudinal (OL) a 1097  $\text{cm}^{-1}$  (señal 7) (Figura 3.56 (a), ampliación de la Figura 3.55, en la región 2000-1000  $\text{cm}^{-1}$ ) y modo de flexión a 811  $\text{cm}^{-1}$  (señal 8) (Figura 3.56 (b), ampliación de la Figura 3.55, en la región 1000-400  $\text{cm}^{-1}$ ), de acuerdo con la literatura como se mencionó anteriormente. Se puede observar que junto al modo de vibración de los enlaces de Si-O-Si de la sílice aparecen otros modos de vibración asociados que desplazan y ensanchan la banda principal, entre 1700-1500  $\text{cm}^{-1}$ . Estos modos de vibración asociados pueden corresponder a las impurezas que quedan adsorbidas a la superficie de la muestra, constriñendo los enlaces de Si-O-Si de la superficie y provocando que aparezcan dos bandas asociadas al mismo modo pero que vibran con diferente frecuencia (señal 5) (Figura 3.56 (a), ampliación de la Figura 3.55, en la región 2000-1000  $\text{cm}^{-1}$ ). Otros picos asociados a la vibración de los enlaces Si-O-Si, en modo de tensión, se presentan en la región 1200-1300  $\text{cm}^{-1}$ , (Figura 3.56 (a), ampliación de la Figura 3.55 (señal 6)). En el espectro general (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) se puede observar una banda ancha en torno a 3500  $\text{cm}^{-1}$  que puede atribuirse a grupos OH- residuales (Figura 3.55, señal 2); en la Tabla 3.17 se establecen en 3400  $\text{cm}^{-1}$ .

---

<sup>217</sup> Nair, L. D., Sar, S. K., Arora, A. and Mahapatra, D., Fourier transform infrared spectroscopy analysis of few medicinal plants of Chhattisgarh, India. J. Adv. Pharm. Edu. Res., 2013, 3, 196–200.

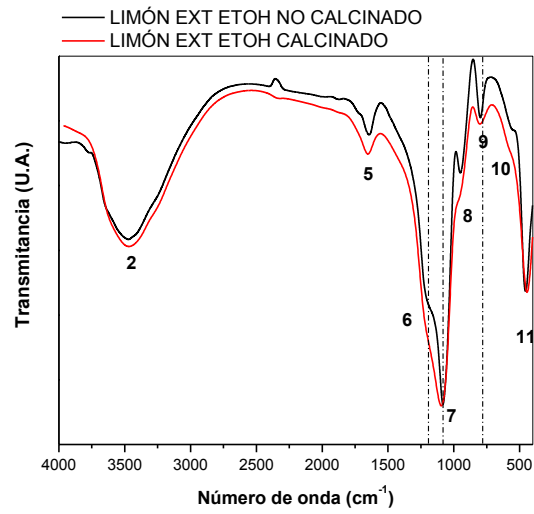
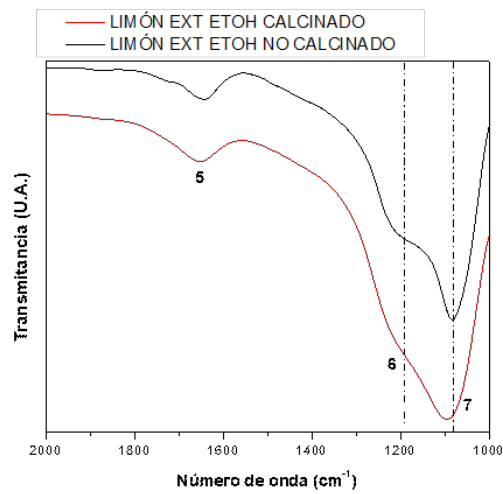
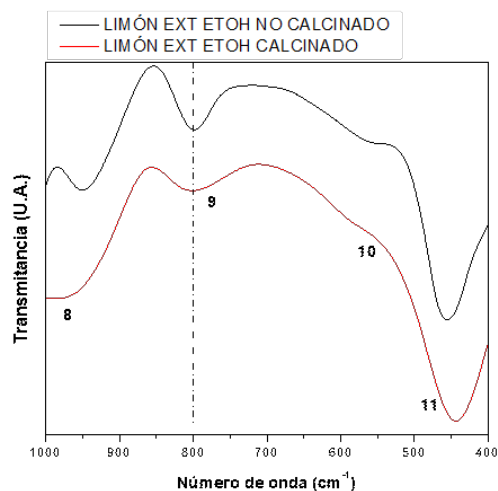


Figura 3.55.- Espectro de FTIR obtenido la muestra LEEtCax no calcinada y calcinada



a)



b)

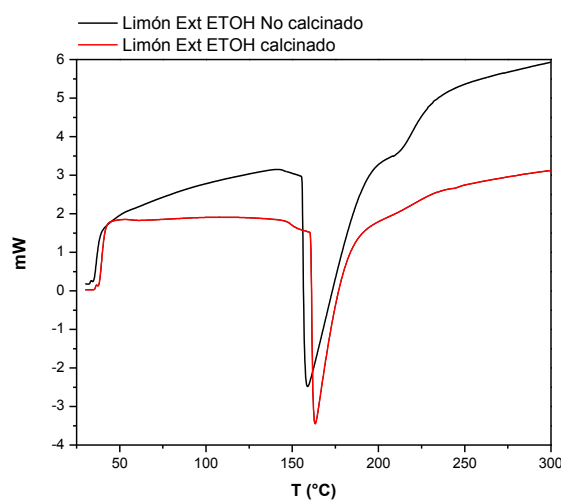
Figura 3.56.- Ampliación de la Figura 3.55: a) en la región 2000-1000  $cm^{-1}$  y b) ampliación en la región 1000-400  $cm^{-1}$

Tabla 3.17.- Bandas de absorción presentadas para la muestra LEEtCax sintetizada

Banda	Espectro SAA Número de onda ( $cm^{-1}$ )	Espectro LEEtCax Número de onda ( $cm^{-1}$ )	Asignación de bandas	Unidad Estructural
1	3778	-	Si-OH	Si-OH
2	3443	3461	$\nu$ OH	O-H bonded (etanol)
3	2926/2850	-	$\nu_a$ ( $CH_2$ ); $\nu_s$ ( $CH_3$ )	$-CH_2$ ; $-CH_3$
4	1883	-	$\nu_\beta$ Si-O	Si-OH
5	1640	1650	$\delta$ H-O-H	H-O-H
6	1182	1175	$\nu_s$ (Si-O-Si)	Si-O-Si
7	1079	1097	$\nu_{as}$ (Si-O-Si)	Si-O-Si
8	945	957	$\nu_\beta$ (Si-O)	Si-OH
9	797	811	$\nu_s$ (Si-O)	Si-O-Si
10	555	573	$\nu$ (Si-O)	SiO <sub>2</sub> Defectos
11	452	447	$\delta$ (CCO)	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -O

## DSC

Es importante comparar los valores de la muestra obtenida con ácido acético para obtener una mejor conclusión del comportamiento de la muestra LEEtCax, sintetizada con extracto etanólico de la cáscara de limón, no calcinada y calcinada (Figura 3.57). En la LEEtCax no calcinada el agua junto con el líquido orgánico se pierden a partir de los 50 °C, hasta llegar a 160 °C y en las cercanías de los 230 °C hay una transición donde se visualiza el comienzo de pérdidas inorgánicas- orgánicas, a diferencia de la muestra obtenida con ácido acético. Para el caso de la muestra LEEtCax calcinada, la pérdida de masa de agua de hidratación es en forma normal (como en una recta), hasta un pico muy profundo que comienza con posterioridad y tiene una pérdida profunda a los 170°C y se comienza a expandir a temperaturas mayores mostrando un comportamiento similar a la banda mencionada anteriormente por encima de 200°C. Estas diferencias de temperaturas pueden deberse a la composición de la LEEtCax entre el líquido orgánico que reacciona con el TEOS, si se comparan las muestras de limón anteriores y sobre todo con la muestra obtenida con ácido acético.



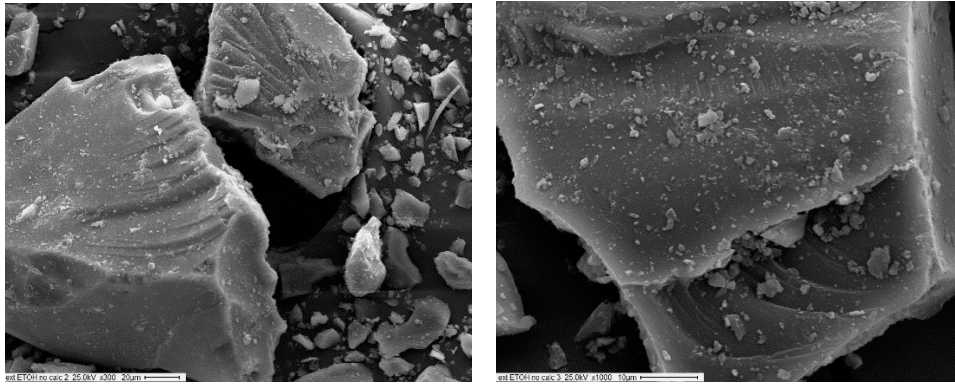
**Figura 3.57.-** Perfil calorimétrico por DSC de las muestras de sílice LEEtCax no calcinada y calcinada

## SEM

### LEEtCax no calcinada

Para la muestra LEEtCax no calcinada, en la Figura 3.58 se presentan las micrográficas obtenidas mediante SEM. Respecto a la muestra LEEtCax esta exhibe detalles de láminas semejantes a la sílice pura, pero son bloques de mayor tamaño que la muestra SAA. Podría indicar que hay una

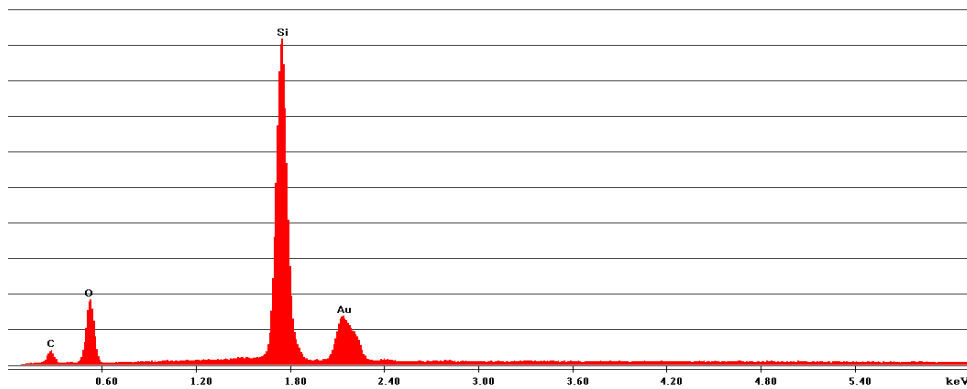
formación de sílice en conjunto con otros sólidos en base silíceo, de acuerdo con los espectros FTIR encontrados.

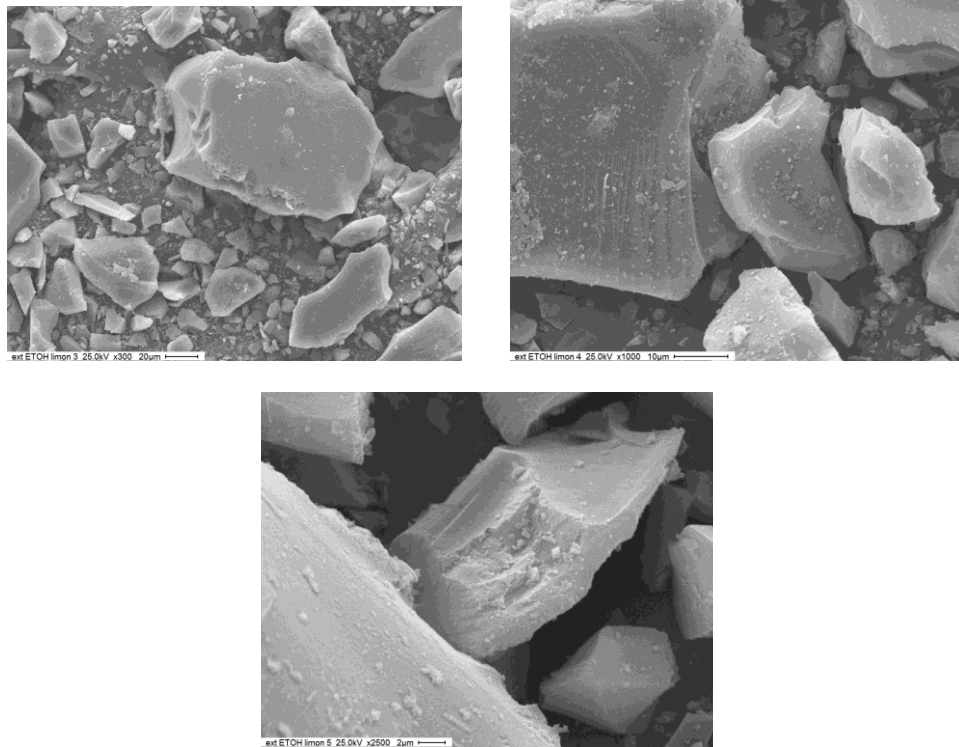


**Figura 3.58.-** Micrografías SEM de la muestra LEEtCax no calcinada  
Magnificación: x300 (izq) y x1000 (der)

#### LEEtCax calcinada

El análisis EDS presenta la misma cantidad de elementos que la muestra SAA, aunque no puede observarse por esta técnica el esqueleto silíceo que podría presentar. En la Figura 3.59 se hace evidente la formación incipiente de sílice (figura centro), pero las otras son bloques en base silíceo, como se ha encontrado anteriormente en las diferentes técnicas.

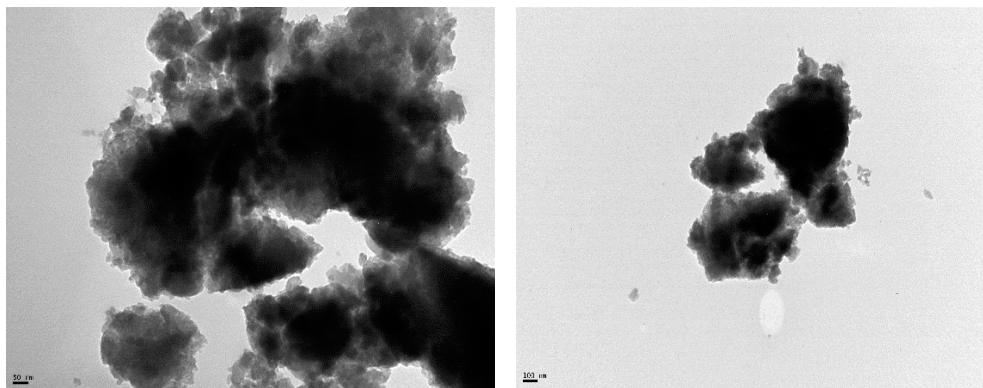




**Figura 3.59.-** Micrografías SEM de la muestra LEEtCax calcinada  
Magnificación: x300 (izq), x1000 (centro) y x2500 (der)

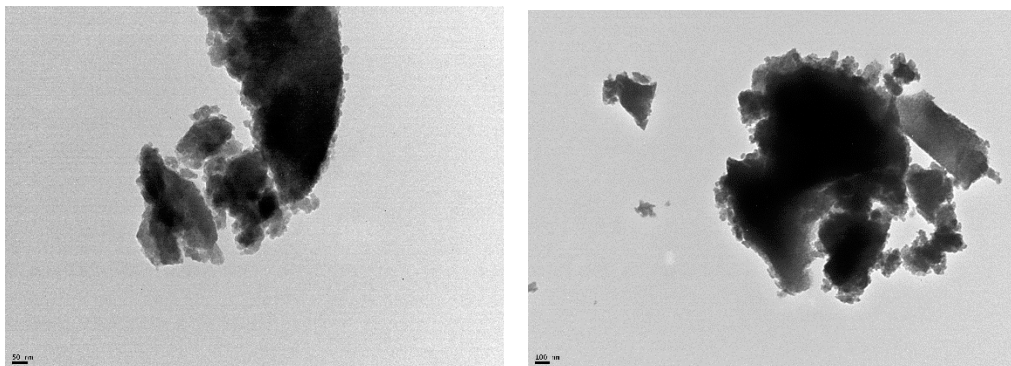
## TEM

Hay zonas de la muestra LEEtCax calcinada (Figura 3.61) que no presentan similitud con las micrografías TEM de las otras sílices obtenidas con partes del limón, lo que indica que hay una mezcla de estructuras síliceas, existiendo una formación de sílice que se funde con los compuestos orgánicos que posee el lixiviado de cáscara de limón.



**Figura 3.60.-** Micrografías TEM de la muestra LEEtCax no calcinada  
Escala: 50 nm (izq) y 100 nm (der)





**Figura 3.61.-** Micrografías TEM de la muestra LEEtCax calcinada  
Escala: 50 nm (izq) y 100 nm (der)

## II.5. Cáscara de Limón Lixiviada (LCax)

### Fotografía Digital

En la Figura 3.62 se presenta la fotografía del sólido obtenido usando TEOS, como precursor y como catalizador Cáscara de Limón Lixiviada en lugar del ácido acético, en concordancia con lo expresado en el Capítulo 2 Experimental (Parte II), correspondiente. Puede observarse una similitud en la morfología del gel obtenido con zumo de limón (LZ) con el gel obtenido con ácido acético, aunque la coloración es mucho más clara pero indica una hidrólisis ácida por el pH de la síntesis.



**Figura 3.62.-** Gel seco con inicio de formación de cristales de la muestra LCax

### Propiedades texturales

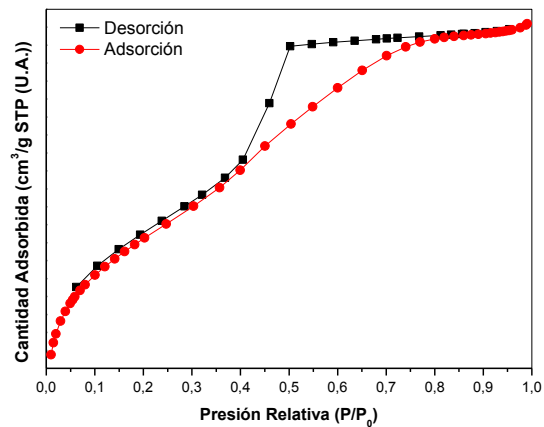
Las propiedades texturales de las muestras sintetizadas se presentan en la Tabla 3.18. Para cada muestra se presenta SBET en  $\text{m}^2/\text{g}$ , el volumen de poros, en  $\text{cm}^3/\text{g}$  y el tamaño medio de poros, en Å; además de los valores obtenidos por el Método BJH (Barret, Joyner y Halenda, Apéndice II.

Análisis de las propiedades texturales mediante adsorción de N<sub>2</sub> ) y el t-plot de Boer, respectivamente.

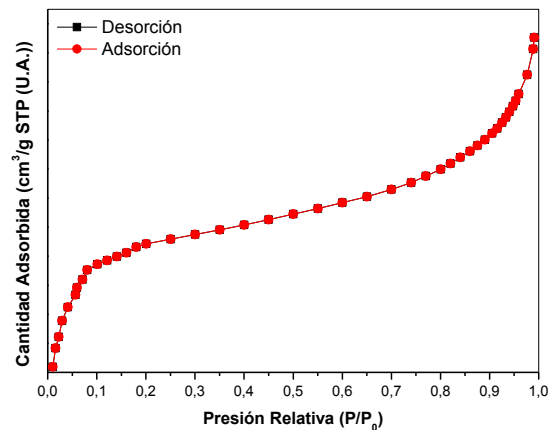
**Tabla 3.18.-** Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> obtenidas para la muestra LCax

Muestra LCax	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poros (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño medio de poros (Å)	Desorción BJH Tamaño medio de poros (Å)	t-plot Volumen de microporos (cm <sup>3</sup> /g)
No Calcinado	323,6	0,2	28,7	32,1	0,0
Calcinado	44,4	0,0	26,6	55,5	0,0

Iniciando el análisis de los valores obtenidos en la Tabla 3.18, el proceso de formación de poros durante la síntesis de sol-gel fue de un valor similar para la muestra no calcinada y calcinada, pero al evaporar el líquido del gel, el gel inicial se encoge de tal forma que elimina el volumen interno, hasta hacerlo nulo. Así la SBET de la no calcinada es de 323,6 m<sup>2</sup>/g y disminuye a 44,4 m<sup>2</sup>/g cuando se calcina. En las Figura 3.63 (a y b), se presentan las curvas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de las muestras de LCax, no calcinada y calcinada, respectivamente. La isoterma correspondiente a la sílice LCax no calcinada es de Tipo IV, a bajas presiones se comporta como la del Tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis, mientras que la calcinada es de Tipo I, es cóncava respecto al eje de presión relativa (p/p<sub>0</sub>), aumenta rápidamente a baja presión (p/p<sub>0</sub><10<sup>-3</sup>) y, posteriormente, alcanza un plateau de saturación horizontal. Hay un comportamiento muy diferente a la muestra de limón completo, donde las isotermas se presentan a la inversa, cuando se podría pensar que al tener sólido en la solución de síntesis podrían tener un esqueleto silíceo semejante. Podría pensarse que la muestra con cáscara conserva suficiente líquido antes de ser calcinada y por ello cuando se calcina tiene el comportamiento de una isoterma de Tipo IV. El área superficial baja posiblemente se deba a la complejidad operativa de desgasificar muestras lignocelulósicas.



a)



b)

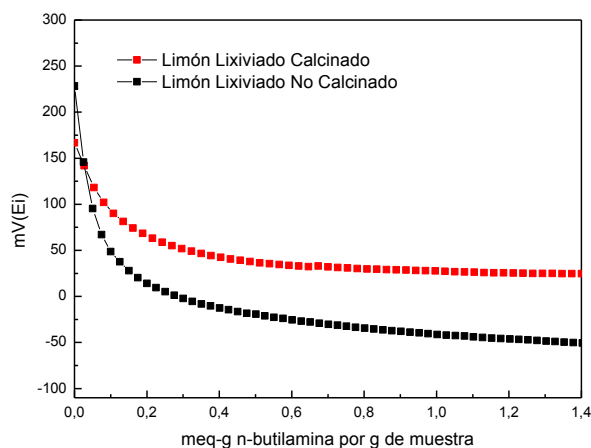
**Figura 3.63.-** Isotermas de adsorção-desorção de  $N_2$  obtidas para a amostra LCax não calcinada (a) e calcinada (b)

### Titulação Potenciométrica

Para a titulação potenciométrica com *n*-butilamina de a amostra LCax não calcinada, o valor de  $E_i$  é de 271,0 mV e desce para 167,1 mV quando a amostra é calcinada. Aqui pode deduzir-se que se perde água ou etanol da mistura em gelificação húmida em ambas amostras no início, onde apresentam a mesma acidez, superpondo-se as curvas. Na Figura 3.64 pode visualizar-se que no caso da amostra LCax não calcinada diminui a quantidade de sítios ácidos quase à metade da calcinada, embora o plateau começa no mesmo valor para ambas curvas (0,4 meq/g), isto indica a existência de sítios com menor acidez na amostra calcinada. Apresenta um comportamento semelhante à amostra do item anterior.

**Tabla 3.19.-** Valores iniciales de potencial  $E_i$  (mV) para las muestras sintetizadas con LCax y TEOS como precursor

Muestra LCax	$E_i$ (mV)
No Calcinado	271,0
Calcinado	167,1



**Figura 3.64.-** Curvas potenciométricas de las muestras LCax no calcinada y calcinada

## FTIR

En la Figura 3.65 se presentan los espectros de la muestra LCax no calcinada y calcinada, mostrándose en la Tabla 3.20 los espectros de la muestra LCax no calcinada y se adicionó el espectro de la muestra SAA, no calcinada, a modo comparativo. De acuerdo a literatura, la cáscara del limón presenta bandas a 3342, 2918, 1736, 1603, 1074 y 639  $\text{cm}^{-1}$ , que indican la presencia de alcoholes, fenoles, grupos carboxílicos, aminas, amidas y aminoácidos, como se indicó en el párrafo anterior. Las principales bandas de absorción que se observan en la Figura 3.65 son las siguientes: 3432 (señal 2), 1870 (señal 4), 1628 (señal 5), 1186 (señal 6), 1091 (señal 7), 953 (señal 8), 791 (señal 9), 558 (señal 10) y 463 (señal 11)  $\text{cm}^{-1}$ . Claro que estas bandas son las más sobresalientes de un espectro que no se parece a la sílice pura, ni a la no calcinada o calcinada. El espectro de la LCax no calcinada tiene ruido en su obtención mientras que el calcinado, solo permanece similar en la zona de 400 a 1000  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 3.66 (a y b), ampliación de la Figura 3.65). Estos resultados indican que no se logró obtener sílice, solo un sólido en base sílicea con los componentes que fueron mencionado en el párrafo anterior.

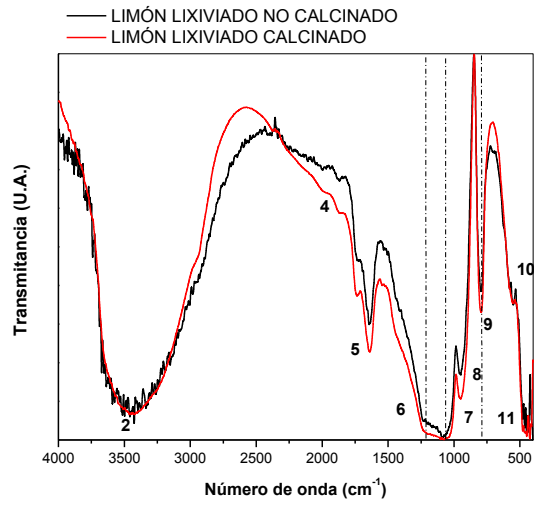
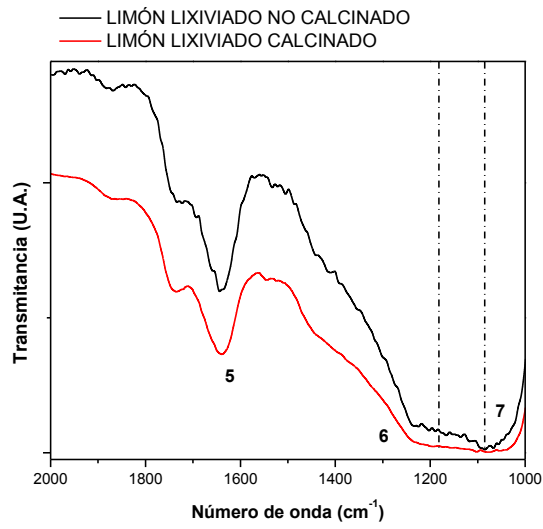
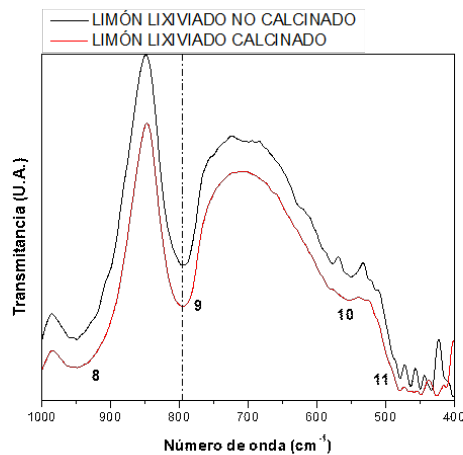


Figura 3.65.- Espectro de FTIR obtenido a partir de la muestra LCaX



a)



b)

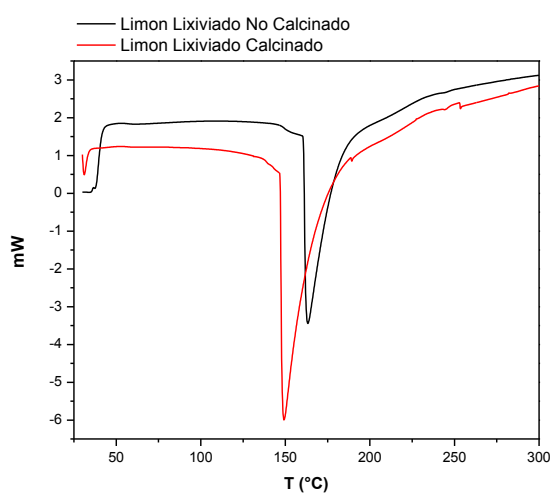
Figura 3.66.- a) ampliación de la Figura 3.65, en la región 2000-1000  $\text{cm}^{-1}$  y b) ampliación en la región 1000-400  $\text{cm}^{-1}$

Tabla 3.20.- Bandas de absorción presentadas para la muestra LCax sintetizada

Banda	Espectro SAA Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Espectro LCax Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación de bandas	Unidad Estructural
1	3778	-	Si-OH	Si-OH
2	3443	3432	$\nu$ OH	O-H bonded (etanol)
3	2926/2850	-	$\nu_a$ ( $\text{CH}_2$ ); $\nu_s$ ( $\text{CH}_3$ )	$-\text{CH}_2$ ; $-\text{CH}_3$
4	1883	1870	$\nu_\beta$ Si-O	Si-OH
5	1640	1628	$\delta$ H-O-H	H-O-H
6	1182	1186	$\nu_s$ (Si-O-Si)	Si-O-Si
7	1079	1091	$\nu_{as}$ (Si-O-Si)	Si-O-Si
8	945	953	$\nu_\beta$ (Si-O)	Si-OH
9	797	791	$\nu_s$ (Si-O)	Si-O-Si
10	555	558	$\nu$ (Si-O)	$\text{SiO}_2$ Defectos
11	452	463	$\delta$ (CCO)	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$

## DSC

Es importante comparar los valores de la muestra obtenida con ácido acético para obtener una mejor conclusión del comportamiento de la muestra LCax, no calcinada y calcinada (Figura 3.67). En la LCax no calcinada el agua junto con el líquido orgánico se pierden a partir de los 160 °C y comienza una transición de pérdidas inorgánicas-orgánicas, a diferencia de la muestra obtenida con ácido acético. Para el caso de la muestra calcinada, la pérdida de masa de agua de hidratación es un pico muy profundo comenzando con anterioridad la cual tiene una pérdida profunda a los 160 °C comenzado a expandirse a temperaturas mayores mostrando el mismo comportamiento de la banda mencionada anteriormente, con una pequeña transición a 250 °C. Estas diferencias de temperaturas pueden deberse a la diferencia entre el líquido-sólido orgánico que reacciona con el TEOS.



**Figura 3.67.-** Perfil calorimétrico por DSC de las muestras de sílice LCax

## SEM

Para la muestra LCax no calcinada, en la Figura 3.68 y Figura 3.69 se presentan las micrografías obtenidas mediante SEM. Respecto a la muestra LCax esta exhiben detalles de láminas semejantes a la sílice pura, pero son bloques de mayor tamaño que la muestra SAA. Podría indicar que hay una formación de sílice en conjunto con otros sólidos en base silíceo, de acuerdo con los espectros FTIR encontrados.

LCax no calcinada

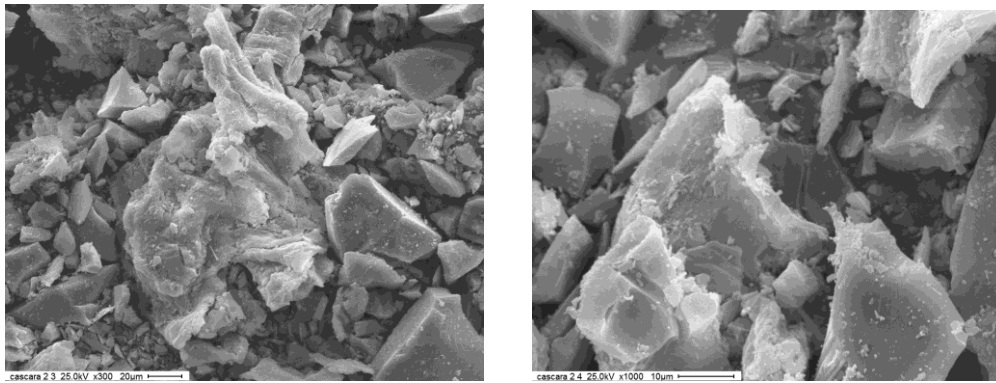
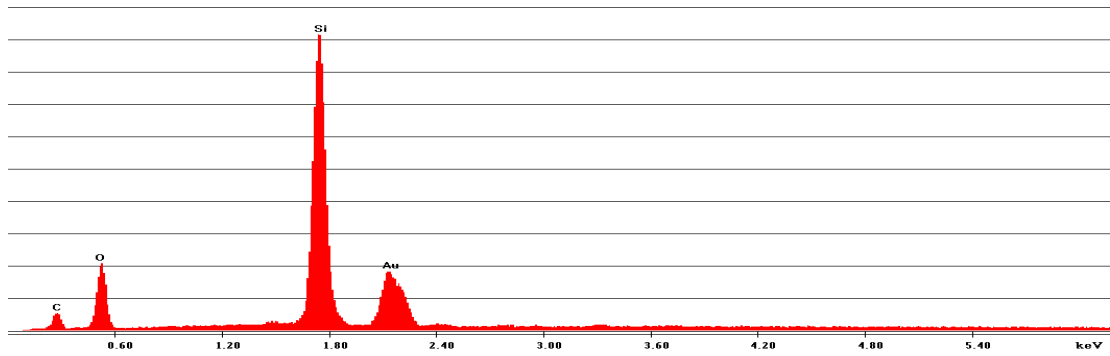
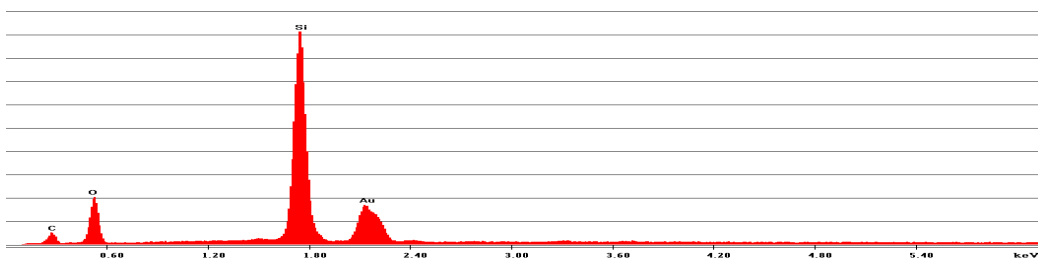
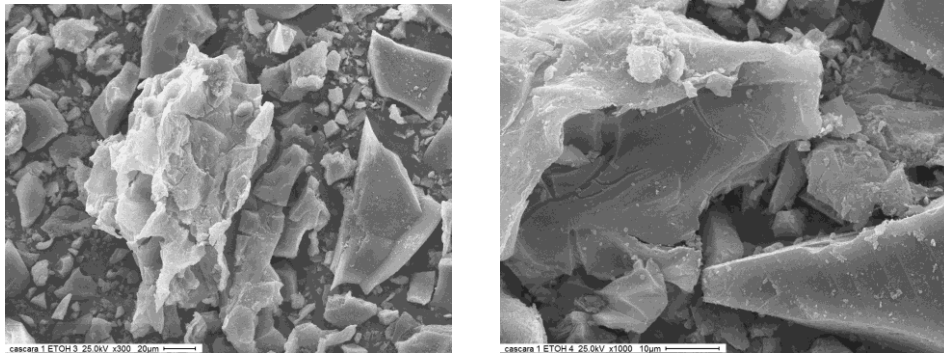


Figura 3.68.- Micrografías SEM de la muestra LCax no calcinada

LCax calcinada



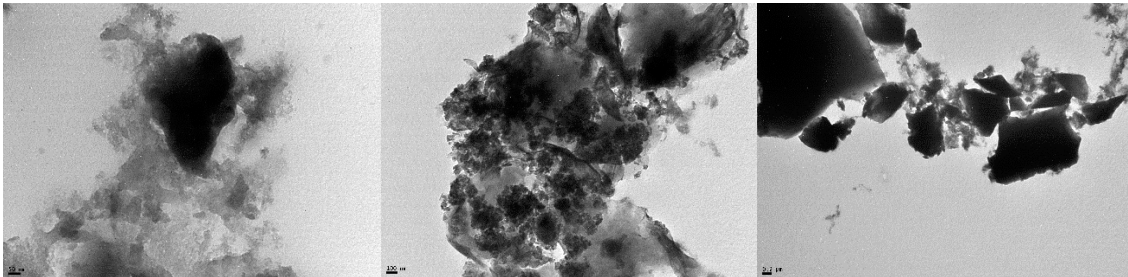




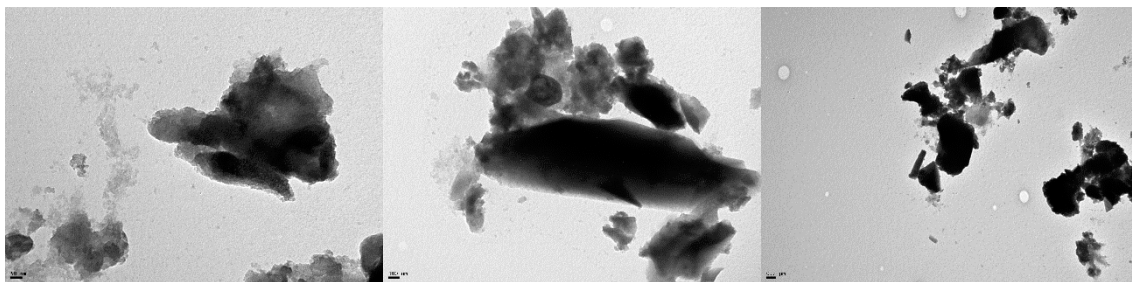
**Figura 3.69.-** Micrografías SEM de la muestra LCax calcinada

## TEM

Hay zonas de la muestra LCax no calcinada (Figura 3.70) y calcinada (Figura 3.71) que no presentan similitud con las micrografías TEM de las otras sílices obtenidas con partes del limón (sólido-líquido), lo que indica que hay una mezcla de estructuras silíceas. Podría explicarse que existen formaciones de sílice que se funde con compuestos orgánicos que posee el lixiviado de cáscara de limón.



**Figura 3.70.-** Micrografías TEM de la muestra LCax no calcinada  
Escala: 50 nm (izq), 100 nm (centro) y 200 nm (der)



**Figura 3.71.-** Micrografías TEM de la muestra LCax calcinada  
Escala: 50 nm (izq), 100 nm (centro) y 200 nm (der)

## Parte III.

### III. Naranja (*Citrus sinensis*)



En la actualidad, los procesos industriales aplicados a la transformación de muchos compuestos utilizados en el campo de las fragancias y los aromas ofrecen bajos rendimientos y generan una enorme cantidad de residuos peligrosos, que requieren varias etapas de segregación y tratamiento de estos durante el proceso<sup>218</sup>. En este contexto “eco-amigable”, existe un interés creciente para el

<sup>218</sup> Alfonso Caballero Martínez, Víctor Manuel González de la Cruz, Rosa Pereñíguez Rodríguez, Gerardo Colón Ibáñez, Desarrollo de nuevos procesos industriales basados en sistemas catalíticos para la obtención sostenible de ingredientes base en fragancias y aromas, IPT-2011-1553-420000, Organismo Financiador: Ministerio de Economía y Competitividad 2014

uso en sistemas de catálisis heterogénea, es decir, obtener nuevos catalizadores. Obviamente uno de los mayores retos que presentan las reacciones basadas en sistemas catalíticos es lograr el máximo rendimiento con objeto de reducir el consumo de reactivos y minimizar los procesos de separación y eliminación de subproductos no deseados fruto de la ineficacia del proceso. En este tipo de reacciones, con compuestos principalmente orgánicos y de origen natural, el catalizador es fundamental en la conversión, pero dado que estos compuestos presentan múltiples funcionalidades, el reto se centra en la obtención de una alta selectividad. Los soportes o catalizadores se han seleccionado para procesos de interés en la industria tecnológica sustentable basados en sistemas de catálisis heterogénea, con soportes o catalizadores que se sintetizan en la Tesis para la obtención de compuestos intermedios de gran valor añadido en el mercado.

En las fotografías digitales de la naranja (Esquema 3.2) se presentan la fotografía de la naranja cosechada de la planta (Día 1) y cómo comienza la pérdida de agua lentamente a los 10 días. A los 20 días se nota la disminución del brillo y se marca la reducción de volumen en relación con el primer día desprendida del árbol. En este rango entre 15 y 20 días, en su mayoría a los 20 días se trabajó con las naranjas. Se presenta la fotografía al mes (fotografías comparativas abajo), donde se visualizan marcas que podrían provenir no solo de la pérdida de volumen (poros grandes), si no también que las manchas se hicieron más grandes, las que pueden deberse a puntos de transpiración que involucran hongos del aire, pueden ser por golpes de las ramas debido vientos o lluvias, los causales son muy inciertos.

*Seguimiento fotográfico de la Naranja (Citrus sinensis)*

1 día (desprendido de la planta)



10 días



20 días

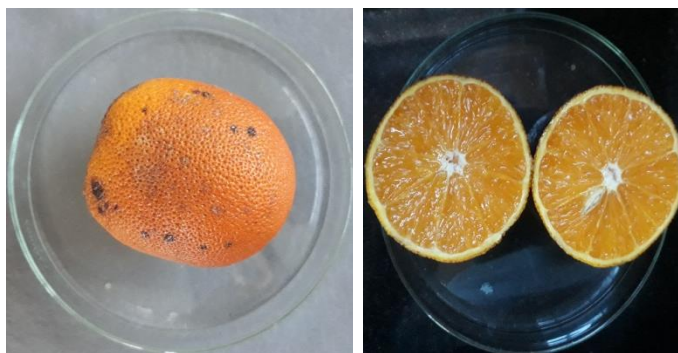


30 días



**Esquema 3.2.-** Fotografías digitales de la naranja

La fotografía de la naranja partida a la mitad, si se mira con detalle, puede observarse que el grosor de la cáscara varía alrededor de su diámetro, lo que podría deberse a que la naranja tiene una porosidad variable (como se ve en la Figura 3.72) y si se compara con la foto de la Parte Experimental se notará la diferencia de ambos estados (Figura 2.19).



**Figura 3.72.-** Apariencia externa e interna de la naranja deshidratada

Como señalamos para el limón, a los 20 días la naranja es un bio-residuo y es por ello por lo que los consideramos como tales desde el punto de vista comercial como de su modificación interna.

Por otra parte, se debe recordar que en la Parte II del Capítulo 2 Experimental se describió qué tipo de naranja se usaba, con las características propias de las hojas, las flores, la forma del fruto y lo que se consideró necesario para tener un amplio conocimiento del producto que se estaba tratando.

A continuación, se desarrollarán los diferentes puntos, cada uno de los cuales con las respectivas técnicas de caracterización:

- III.1.- Naranja Completa (NC)

- III.2.- Naranja Zumo (NZ)
- III.3.- Naranja Cáscara (NCa)
- III.4.- Extracto Etanólico de Cáscara de Naranja Lixiviada (NEEtCax)
- III.5.- Naranja Cáscara Lixiviada (LCax)

### III.1.- Naranja Completa (NC)

#### Fotografía Digital

Comenzando con la caracterización, en la Figura 3.73, a y b, se presentan los registros fotográficos de los sólidos obtenidos usando TEOS como precursor y como catalizador sólido el molido de la naranja completa, en lugar del ácido acético (Resultados, Parte I.), muestra que se denominará NC. Puede observarse una combinación de morfología del obtenido, una parte blanquecida opaca y otra un gel vítreo similar al obtenido con LC, lo que implica una hidrólisis ácida (pero con mayor acidez) por el pH de la síntesis mixta (Figura 3.74, a, b y c). Obviamente, la coloración del gel LC comparada con el SAA es diferente debido a la coloración del limón (cáscara y pulpa, fundamentalmente), que otorgan una coloración amarillo naranja, con sectores transparentes, pero sin perder la coloración de tintes naranjas durante la gelificación. En tanto, la NC presenta geles vítreos de un naranja brillante que no se identifica con el gel del LC, que podría asignarse a la coloración naranja de la cáscara y la pulpa de la naranja usada para la síntesis.



**Figura 3.73.-** a) Formación del gel húmedo partir del agregado a la mezcla de naranja completa;  
b) Formación del gel vítreo con inicio de formación de cristales de la muestra de Naranja Completa (NC)



**Figura 3.74.- Gel vítreo seco: a) SAA; b) LC y c) NC**

En la mayoría de las aplicaciones mencionadas la eficiencia de los materiales está dada por el tamaño de partículas y de los poros del material y el control de la estructura es clave para el desarrollo de materiales más específicos<sup>219</sup>. Las características de los materiales porosos obtenidos a partir de geles húmedos dependen de la estructura de los geles precursores<sup>220</sup>, y la optimización de sus propiedades requiere un buen conocimiento de las distintas etapas de síntesis.

Por otra parte, las propiedades del gel y su respuesta al tratamiento térmico son muy sensibles a la estructura de las partículas que componen el sol que, dependiendo de las condiciones iniciales abarcan desde polímeros aleatoriamente ramificados hasta partículas coloidales cristalinas. Esta propiedad puede ser adjudicada a la formación de gel final con morfología mixta de la muestra NC. En este caso, como en el caso del limón completo, los soles preparados tienen viscosidades muy bajas debido a su alto contenido en disolvente, por lo que el tiempo de gelificación será mucho mayor que el reflejado en la bibliografía<sup>221,222</sup>.

### Propiedades Texturales

Las propiedades texturales de las muestras sintetizadas se presentan en la Tabla 3.21. Para cada muestra se presenta  $S_{BET}$  en  $m^2/g$ , el volumen de poros, en  $cm^3/g$  y el tamaño medio de poros, en  $\text{Å}$ ; además de los valores obtenidos por el Método BJH (Barret, Joyner y Halenda, Apéndice II. Análisis de las propiedades texturales mediante adsorción de  $N_2$ ) y el t-plot de Boer, respectivamente<sup>223</sup>.

<sup>219</sup> Pileni, M.I., J.Phys. Chemistry (1993), 97, 6961

<sup>220</sup> De, TK; Maitra, A., Adv. Colloids Interf. Science (1995), 59, 95.

<sup>221</sup> B.S. Shukla and G.P. Johari. Effect of ethanol on the density and morphology of monolithic  $SiO_2$  glass prepared by the sol-gel method. Journal of Non-Crystalline Solids, 101:263270, 1988.

<sup>222</sup> S.Y. Chang and T.A. Ring. Map of gel times for three phase region tetraethoxysilane, ethanol and water. Journal of Non-Crystalline Solids, 148&148:5661, 1992

<sup>223</sup> Hernández, M.A., Velasco, J.A., Rojas, F., Lara, V.H., Salgado, M.A., Tamariz, V., Evaluación de mesoporos y caracterización de arcillas del estado de Puebla, México. Rev. Int. Contam. Amb., 19 (2003) 183-190.

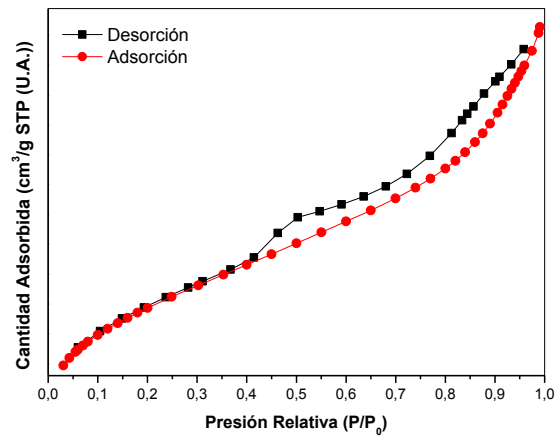


**Tabla 3.21.- Propiedades texturales de la muestra NC**

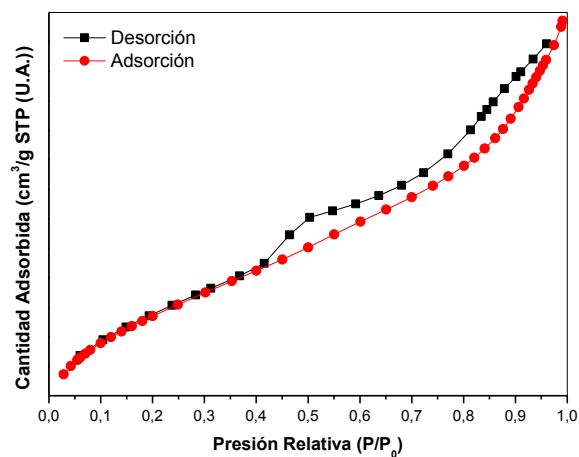
Muestra NC	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poros (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño medio de poros (Å)	Desorción BJH Tamaño medio de poros (Å)	t-plot Volumen de microporos (cm <sup>3</sup> /g)
No Calcinado	206,9	0,23	46,3	46,0	0,0
Calcinado	212,5	0,23	43,0	46,0	0,0

Si el esqueleto es manejable, como geles derivados de alcóxidos, el gel se deforma, como se ha dicho anteriormente. Si se comparan las SBET de las muestras SAA con las respectivas del NC puede observarse que la muestra SAA no calcinada posee un valor de 1043,6 m<sup>2</sup>/g que disminuye a 206,9 m<sup>2</sup>/g y la calcinada de 516,7 baja a 212,5 m<sup>2</sup>/g, respectivamente. Este cambio entre la sílice pura y la naranja completa puede deberse a que el agregado licuado de la de naranja completa en la síntesis para la obtención de la sílice es una mezcla de consistencia sólida-líquida, lo que podría interpretarse como un porcentaje de pérdida de la fase líquida por la incorporación de la masa de la naranja. La poca cantidad de fase líquida puede reubicarse en la red silíceo, dando la acidez que proporciona la masa de naranja completa para la formación del gel, pero ocluyendo los poros del esqueleto de la sílice cuando comienza la gelificación. Respecto a las otras medidas de volumen y diámetro de poros, puede observarse que el tamaño de poros es semejante para las técnicas de medida y el volumen de poros es semejante y casi al borde del error de la medida de las técnicas. En las Figura 3.75 y Figura 3.76 se presentan las curvas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de las muestras de NC, no calcinadas y calcinada, respectivamente. Ambas isotermas correspondientes a la sílice NC pertenecen a la Tipo IV, a bajas presiones se comporta como la del Tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis.





**Figura 3.75.-** Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  obtenidas para la muestra NC no calcinada



**Figura 3.76.-** Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  obtenidas para la muestra NC calcinada

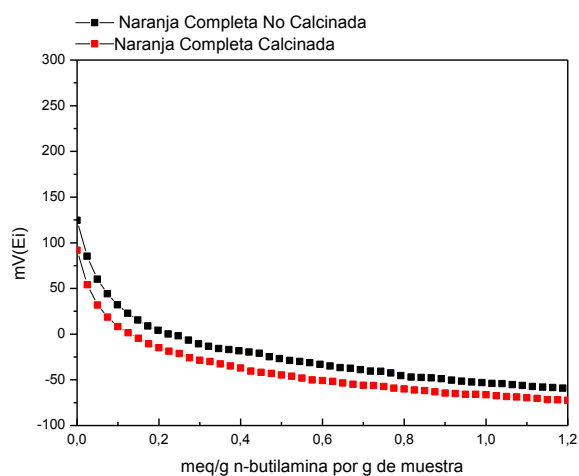
Hay un comportamiento de las isotermas muy diferente a la muestra de limón completo, cuando se podría pensar que al tener sólido en la solución de síntesis lograrían tener un esqueleto silíceo semejante. El área superficial baja posiblemente se deba a la complejidad operativa de desgasificar muestras lignocelulósicas<sup>224</sup>. Además, el área superficial baja es un rasgo característico de los materiales carbonosos<sup>225</sup>.

<sup>224</sup> Carolyn, P., Elsa, C., Johana, U. and Jesús, M. M., Eco-friendly technologies based on banana peel use for the decolourization of the dyeing process wastewater, *Waste Biomass Valor.*, 2010, 2, 77–86

<sup>225</sup> Castro, R. S. D. et al., Banana peel applied to the solid phase extraction of copper and lead from river water: preconcentration of metal ions with a fruit waste. *Industr. Eng. Chem. Res.*, 2011, 50, 3446–3451

### Titulación Potenciométrica

Para la titulación potenciométrica con *n*-butilamina de la muestra NC no calcinada, el valor de  $E_i$  es de 125,0 mV y desciende a 98,5 mV cuando la muestra es calcinada. Aquí puede deducirse que solo se pierde muy poca agua de la mezcla en gelificación húmeda en la calcinación y las curvas son casi paralelas. Como se observó en el área superficial, los valores son cercanos como también lo son en este caso los  $E_i$ . En la Figura 3.77 puede visualizarse que en el caso de la muestra NC calcinada disminuye la cantidad de sitios ácidos casi a la misma altura que la NC no calcinada y el plateau comienza a un valor de 0,2 meq/g, esto indica la existencia de sitios con igual acidez en ambas muestras.



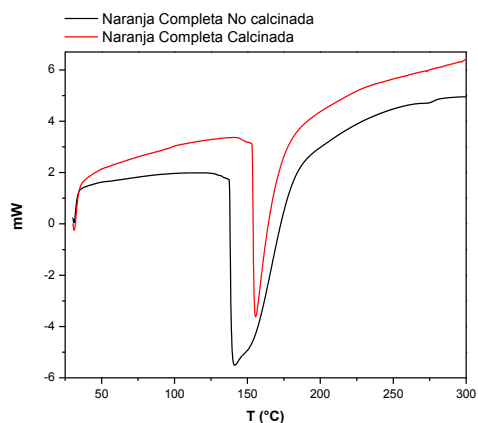
**Figura 3.77.-** Curvas potenciométricas de la muestra NC no calcinada y calcinada

### DSC

Es importante comparar los valores de la muestra obtenida con ácido acético para obtener una mejor conclusión del comportamiento de la muestra NC, sintetizada con naranja completa.

En la NC no calcinada el agua junto con el líquido orgánico se pierden a partir de los 140 °C (Figura 3.78) y continua con una banda donde se visualiza el comienzo de pérdidas inorgánicas–orgánicas, a diferencia de la muestra obtenida con ácido acético. Para el caso de la muestra calcinada, la pérdida de masa comienza con anterioridad y tiene una reducción profunda cercana a los 160 °C, y a los 200 °C y se comienza a expandir a temperaturas mayores sin mostrar transiciones características. Estas diferencias de temperaturas pueden deberse a la sustracción entre el líquido

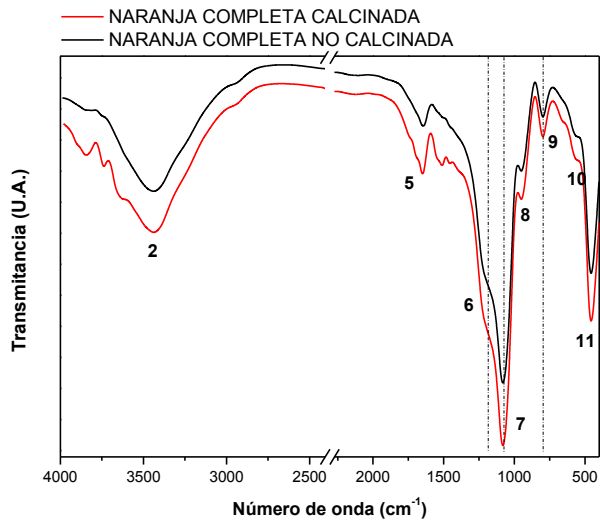
orgánico que reacciona con el TEOS y la mezcla de síntesis de sólido-líquido con la cual se forma parte del gel vítreo NC.



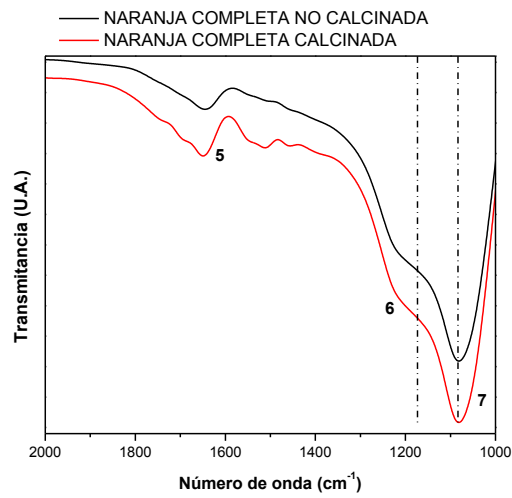
**Figura 3.78.-** Perfil calorimétrico por DSC de las muestras de sílice NC, no calcinada y calcinada

#### FT-IR

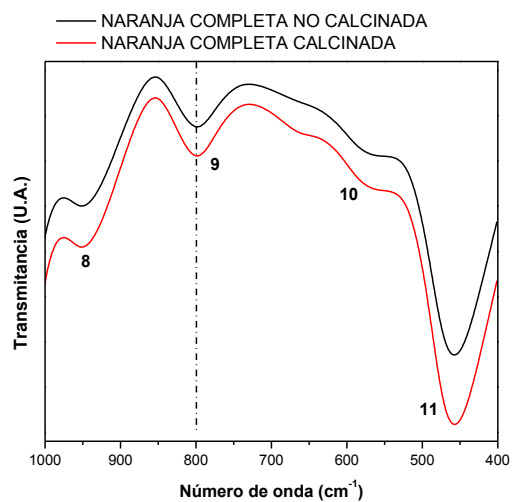
En la Figura 3.79 se presentan los espectros de la muestra NC no calcinada y calcinada y en la Tabla 3.22 los espectros de la muestra NC no calcinada y se adicionó el espectro de la muestra SAA, no calcinada, a modo comparativo. Los principales picos de absorción que se observan en la Figura 3.79 están asociados con los modos de vibración de los enlaces Si-O-Si: óptico transversal (OT) a  $1186\text{ cm}^{-1}$  (señal 6) y modo de tensión óptico longitudinal (OL) a  $1086\text{ cm}^{-1}$  (señal 7) (Figura 3.80 (a), ampliación de la Figura 3.79, en la región  $2000\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ) y modo de flexión a  $956\text{ cm}^{-1}$  (señal 8) (Figura 3.80 (b), ampliación de la Figura 3.79, en la región  $1000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ), de acuerdo con la literatura como se mencionó anteriormente. Si se comparan con los modos de vibración de la SAA son similares, aunque hay bandas que no se encuentran en la síntesis con ácido acético. Se puede observar que junto al modo de vibración de los enlaces de Si-O-Si de la sílice aparecen otros modos de vibración asociados que desplazan y ensanchan la banda principal, entre  $1700\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ , para SAA  $1640\text{ cm}^{-1}$  y NC  $1637\text{ cm}^{-1}$  (señal 5), respetivamente. Estos modos de vibración asociados pueden corresponder a las impurezas que quedan adsorbidas a la superficie de la muestra, juntando los enlaces de Si-O-Si de la superficie y provocando que aparezcan dos bandas asociadas al mismo modo pero que vibran con diferente frecuencia (señal 5) (Figura 3.80 (a), ampliación de la Figura 3.79).



**Figura 3.79.-** Espectro de FTIR de las muestras de sílice con Naranja Completa (NC), no calcinada y calcinada



a)



b)

**Figura 3.80.-** a) ampliación de la Figura 3.79, en la región 2000-1000  $\text{cm}^{-1}$  y b) ampliación en la región 1000-400  $\text{cm}^{-1}$

**Tabla 3.22.- Bandas de absorción presentadas para la muestra NC sintetizada**

Banda	Espectro SAA Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Espectro NC Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación de bandas	Unidad Estructural
1	3778	-	Si-OH	Si-OH
2	3443	3430	$\nu$ OH	O-H bonded (etanol)
3	2926/2850	-	$\nu_a$ (CH <sub>2</sub> ); $\nu_s$ (CH <sub>3</sub> )	-CH <sub>2</sub> ; -CH <sub>3</sub>
4	1883	-	$\nu_\beta$ Si-O	Si-OH
5	1640	1637	$\delta$ H-O-H	H-O-H
6	1182	1186	$\nu_s$ (Si-O-Si)	Si-O-Si
7	1079	1086	$\nu_{as}$ (Si-O-Si)	Si-O-Si
8	945	956	$\nu_\beta$ (Si-O)	Si-OH
9	797	798	$\nu_s$ (Si-O)	Si-O-Si
10	555	555	$\nu$ (Si-O)	SiO <sub>2</sub> Defectos
11	452	462	$\delta$ (CCO)	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -O

Otros picos asociados a la vibración de los enlaces Si-O-Si, en modo de tensión, se presentan en la región 1200-1300 cm<sup>-1</sup>, (Figura 3.80, ampliación de la Figura 3.79 (señal 6)). En el espectro general (4000-400 cm<sup>-1</sup>) se puede observar una banda ancha en torno a 3400 cm<sup>-1</sup> que puede atribuirse a grupos OH- residuales (Figura 3.79, señal 2).

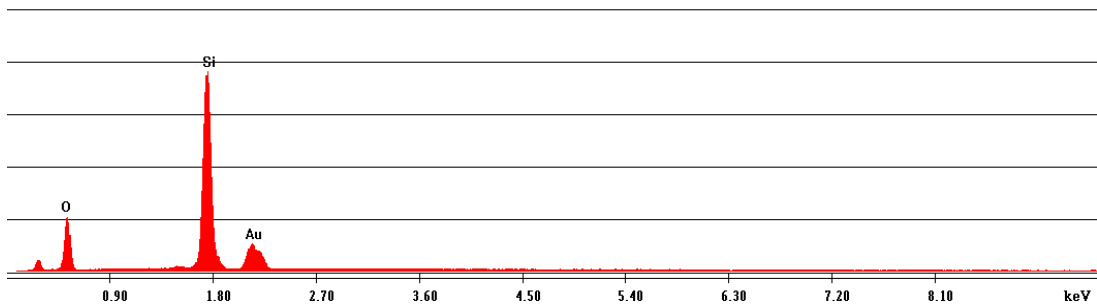
## SEM

### Naranja Completa-no calcinada

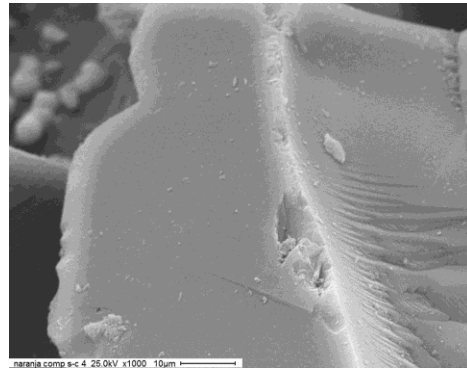
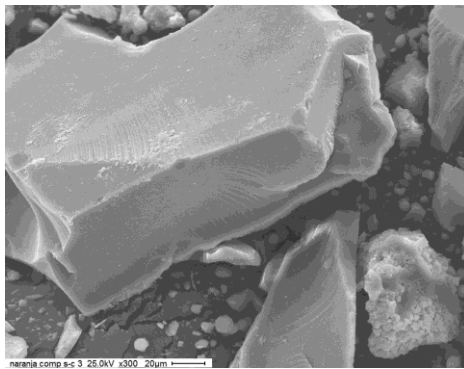
Para la muestra NC no calcinada en la Figura 3.81 se presentan las micrográficas obtenidas mediante SEM. Respecto a la muestra expone pequeños detalles de láminas semejantes a la sílice pura, pero son bloques de mayor tamaño que la SAA. Podría indicar que hay una formación de sílice en conjunto con otros sólidos en base silíceo, de acuerdo con los espectros FTIR encontrados. Para el análisis EDS presenta la misma cantidad de elementos que la muestra SAA, aunque no puede observarse por esta técnica el esqueleto silíceo que podría presentar.

En la Figura 3.81 se encuentra un EDS similar a la NC no pudiendo obtenerse ningún elemento distinto posterior a la calcinación.

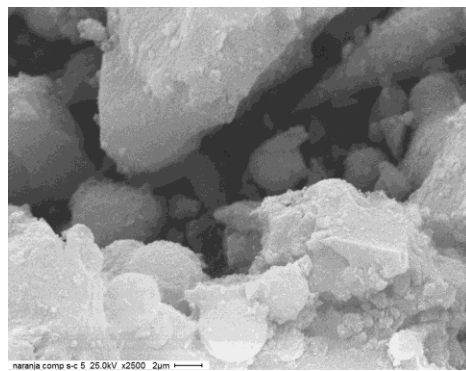
En las micrografías se hace evidente la formación incipiente de compuestos porosos perdiendo la morfología silícea pura que se insinúa en la segunda micrografía de arriba. Puede que los otros sean bloques en base silícea, con estructura más blanquecina, induciendo a una formación vítrea por la formación laminar.



a)



b)

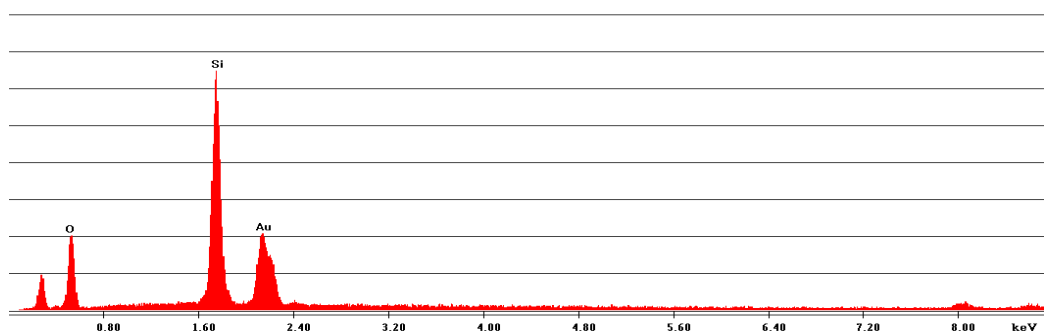


b)

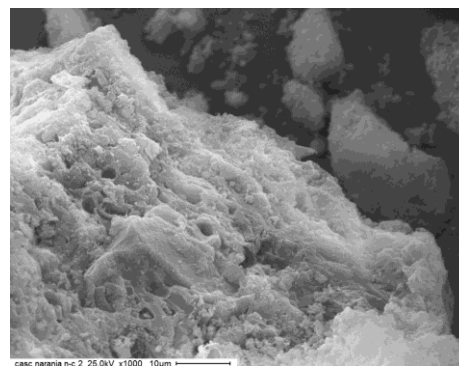
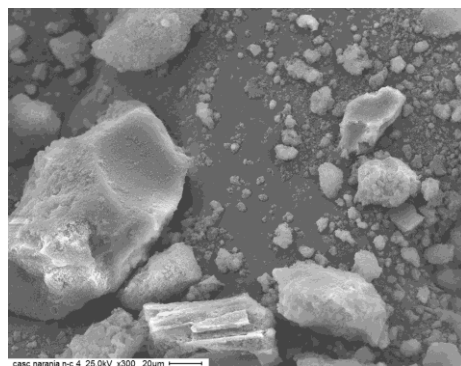
**Figura 3.81.-** a) EDS de la muestra NC no calcinada  
b) Micrografías SEM de las muestras NC no calcinada

**Naranja completa calcinada**

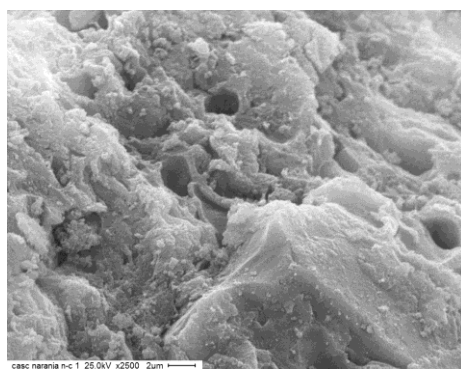
No hay presencia de morfología silícea, pero la similitud es muy parecida a la sílice blanquecina que se obtiene, que podría ser por la diferente cantidad de compuestos orgánicos en la mezcla.



a)



b)



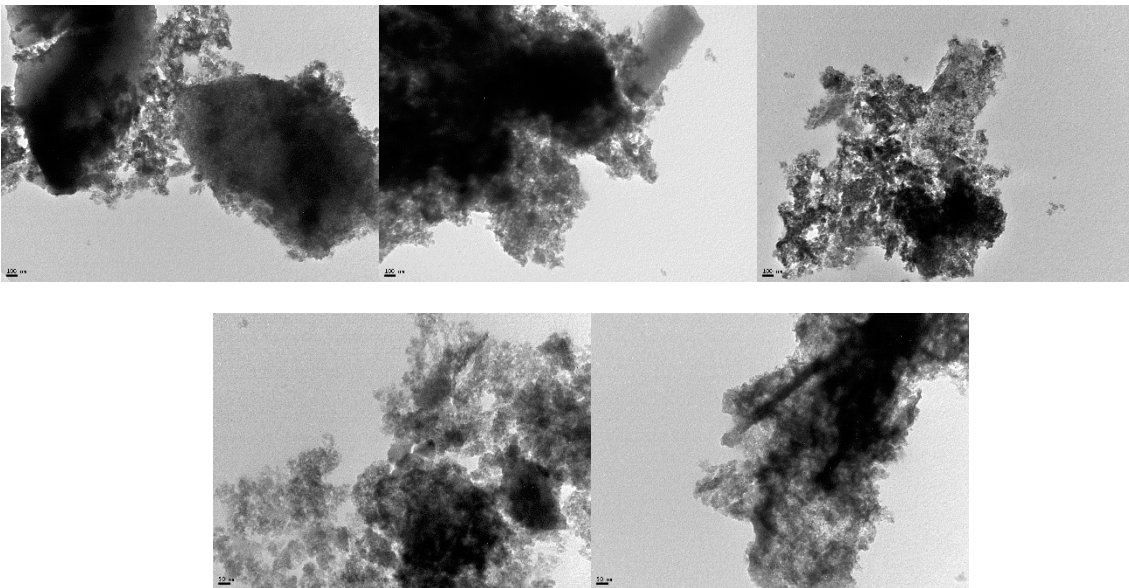
b)

**Figura 3.82.-** a) EDS de la muestra NC calcinada  
b) Micrografías SEM de las muestras NC calcinadas

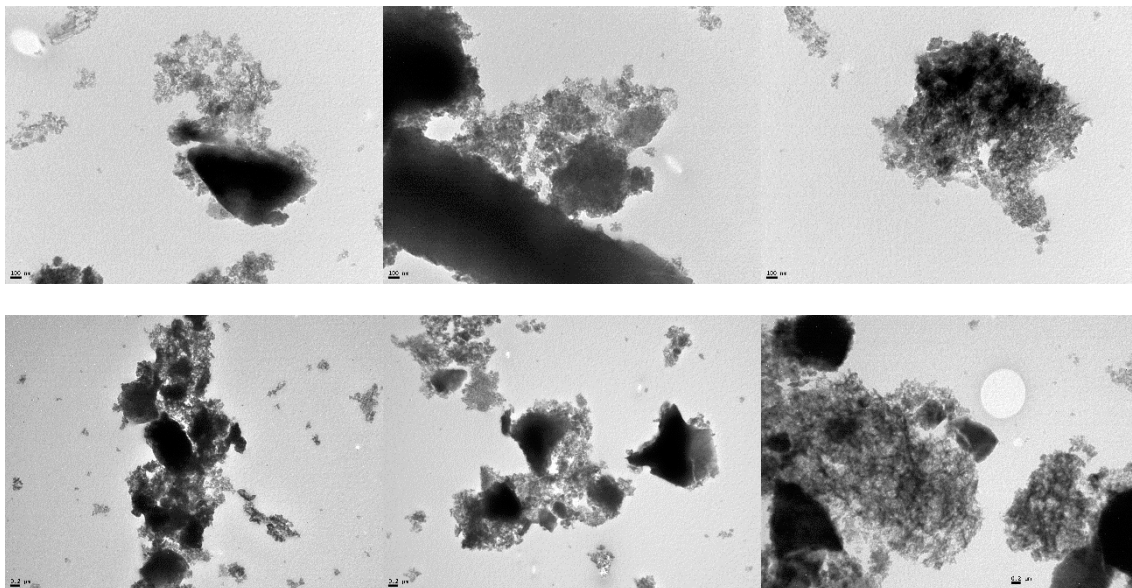


**TEM**

Hay zonas de la muestra NC no calcinada (Figura 3.83) que presentan similitud con las micrografías SEM y TEM de la muestra SAA, lo que indica que hay una mezcla de estructuras silíceas, existiendo una formación de sílice que se funde con los compuestos orgánicos que posee la naranja completa. Mientras que la NC calcinada (Figura 3.84), al perder algo de líquido concentra la acidez del sólido y se puede observar la formación de los cristales vítreos, semejantes a la SAA y al LC, respectivamente.

**Naranja Completa no calcinada**

**Figura 3.83.-** Micrografías TEM de la muestra NC no calcinada  
Escala: 100 nm (izq) y 50 nm (der)



**Figura 3.84.-** Micrografías TEM de la muestra NC calcinada  
Escala: 100 nm (arriba) y 0,2 nm (abajo)

### III.2.- Naranja Zumo (NZ)

Es importante<sup>226</sup> conocer la composición de un limón fresco porque como se dijo al inicio de la Parte II del presente capítulo los compuestos que componen a este fruto son muchos, pero siempre en estado fresco, recién cortados de la planta, como se muestra en la Tabla 3.23.

**Tabla 3.23.-** Composición de peso fresco comestible por 100 g.  
Valores en formato (mín. - máx.)

**Energía:** 37.00-51.00 kcal  
**Lípidos:** 0.10-0.40 g  
**Fibras:** 1.60-1.70 g

#### Minerales

**Calcio:** 34.00-47.00 mg  
**Cinc:** 0.10-0.14 mg  
**Cloro:** 3.00-4.00 mg  
**Fósforo:** 20.00-23.00 mg

**Proteínas:** 0.90-1.10 kcal  
**Carbohidratos:** 8.25-10.20 g

#### Vitaminas Liposolubles

**A Retinol:** 0.00-10.99 µg  
**A Carotenoides:** 28.00-1220.00 µg  
**E o Tocoferol:** 0.240-0.320 mg  
**K o Filoquinona:** 3.75-3.75 µg

<sup>226</sup> <https://www.frutas-hortalizas.com/Frutas/Presentacion-Limon.html>

**Hierro:** 0.100-0.400 mg  
**Magnesio:** 10.00-14.00 mg  
**Manganeso:** 0.025-0.038 mg  
**Potasio:** 150.00-177.00 mg  
**Selenio:** 1.00-1.19 µg  
**Sodio:** 1.40-5.00 mg  
**Yodo:** 1.20-3.50 µg

### Vitaminas Liposolubles

**B1 o Tiamina:** 0.079-0.110 mg  
**B2 o Riboflavina:** 0.040-0.053 mg  
**B3 o Niacina:** 0.400-0.500 mg  
**B5 o Ác. Pantoténico:** 0.240-0.370 mg  
**B6 o Piridoxina:** 0.100-0.104 mg  
**B9 o Ácido Fólico:** 49.35-58.00 mg  
**C o Ác. Ascórbico:** 49.35-58.00 mg

En el zumo de naranja predomina el ácido fólico (casi 50 mg) y ácido ascórbico (otros 50 mg), y 0,3 mg de ácido pantoténico (Vitamina B5). A diferencia del limón, no contiene ácido cítrico. Las vitaminas liposolubles (B1, B2, B3, B5, B6, B9 y C) representan alrededor de 100 mg entre la B5, B9 y C, respectivamente.

Lo interesante para recordar es que en esta investigación se usaron los frutos 20 días después de ser cortados de la planta, lo que equivale a una transformación externa e interna de la naranja pudiendo transformarse algunos de los compuestos frescos por reacciones químicas y eso conlleva a que en las técnicas usadas no aparezcan y, por lo tanto, muchas de las propiedades que se vinculan con la salud podrían desaparecer por esta razón.

### **Fotografía Digital**

Antes de continuar con las siguientes caracterizaciones es importante recordar algunas propiedades de los geles de sílice. Es una forma porosa, granular y vítrea del óxido de silicio, preparada sintéticamente a partir de silicato de sodio o alcóxidos de silicio. Son más fuertes y consistentes que el resto de los geles. Su estructura consiste en tetraedros de  $\text{SiO}_4$  unidos mediante puentes siloxano (Si-O-Si) en su interior constituyendo un material con características amorfas, además de resistente y poroso. En condiciones normales, su superficie está cubierta por grupos hidroxilo (grupos silanol: Si-OH) que ejercen una labor importante en los procesos de adsorción, mientras que el interior del sólido presenta conexiones de tipo siloxano. La reactividad de estos grupos silanol con compuestos tanto orgánicos como inorgánicos es lo que hace que la sílice sea uno de los adsorbentes más utilizados. Por último, hay que destacar que a partir de estos tipos de geles se sintetizan los aerogeles<sup>227</sup>, que son el tipo de material más ligero conocido hasta la fecha<sup>228</sup> y que en este proyecto se han intentado llevar a cabo.

<sup>227</sup> <http://aerogel.org> (acceso 01/04/2014) perteneciente a <http://wordpress.org> (acceso 01/04/2014)

<sup>228</sup> Hubbaed, A. T. Encyclopedia of Surface and Colloid Science Vol. 1; Santa Barbara Science Project, California, 2002.

Lo más importante de este método es su gran versatilidad. Permite la producción de geles a temperatura ambiente, además de la distribución homogénea de los precursores, la introducción de aditivos y el diseño de las propiedades finales del material mediante el control de parámetros específicos (como la relación molar entre reactivos, el disolvente, los alcóxidos precursores, etc.). Algunas de las propiedades más destacadas de los materiales sol-gel son la estabilidad mecánica, flexibilidad, transparencia óptica e inactividad química.

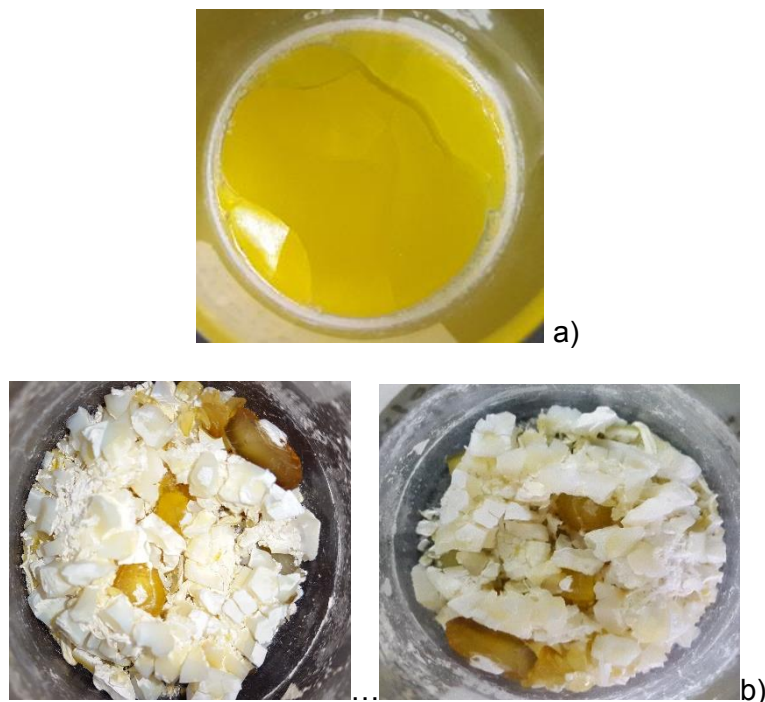
Las formas de procesado de los materiales preparados mediante este método son variadas: películas delgadas, piezas monolíticas o partículas de diferentes tamaños y fibras<sup>229</sup>. Por lo general, los precursores empleados en la preparación de un coloide inorgánico consisten de un elemento metálico o metaloide rodeado de varios ligandos. Centrándonos en los óxidos de sílice, se pueden sintetizar a partir de la hidrólisis de tetraalcóxidos de silicio, empleando como catalizador un ácido mineral, HCl, o una base, NH<sub>3</sub>, ocurriendo reacciones distintas. Un parámetro importante de control es el pH, el cual influye en la cinética de reacción y en la estructura del producto. La polimerización en medio básico tiende a precipitar partículas o formar geles coloidales que se caracterizan por una estructura frágil y opaca. En cambio, en medio ácido se obtiene un gel polimérico que es elástico cuando se encuentra húmedo, y rígido cuando está seco, además de ser translúcido<sup>230</sup>.

En las fotografías digitales puede observarse que el color de la mezcla de síntesis con zumo de naranja al principio es de un color amarillo a), que se conserva en algunos geles vítreos que se forman en la parte b) conjuntamente con otros de color naranja y formación de compuestos silíceos, de color blanquecino. Todo esto debido a los diferentes pH que se mencionaron anteriormente y están presentes en la naranja en toda su composición (Figura 3.85, a y b).

---

<sup>229</sup> Albella, J. M.; Láminas delgadas y recubrimientos: Preparación propiedades y aplicaciones; Consejo Superior de Investigaciones científicas; Madrid, 2003, pp.326-327

<sup>230</sup> Gomez, J. R. Aplicación de la técnica Sol-Gel; Universidad de Colima; Mexico, 2003, pp. 25-28.



**Figura 3.85.-** a) Formación del gel húmedo a partir del agregado a la mezcla el zumo de naranja, b) Formación del gel vítreo con inicio de formación de cristales de la muestra NZ

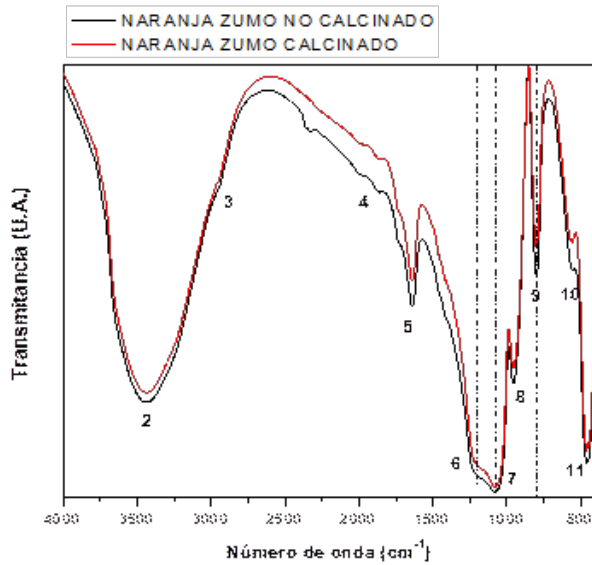
### FTIR

Los principales picos de absorción que se observan en la Figura 3.86 están asociados con los modos de vibración de los enlaces Si-O-Si: óptico transversal (OT) a  $1071\text{ cm}^{-1}$  (señal 7) y modo de tensión óptico longitudinal (OL) a  $1186\text{ cm}^{-1}$  (señal 6) (Figura 3.87 (a), ampliación de la Figura 3.86, en la región  $2000\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ) y modo de flexión a  $793\text{ cm}^{-1}$  (señal 9) (Figura 3.87 (b), ampliación de la Figura 3.86, en la región  $1000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ), de acuerdo con la literatura<sup>231,232</sup>. Se puede observar que junto al modo de vibración OL de los enlaces de Si-O-Si de la sílice aparecen otros modos de vibración asociados que desplazan y ensanchan la banda principal. Estos modos de vibración asociados pueden corresponder a las impurezas que quedan adsorbidas a la superficie de la muestra, constriñendo los enlaces de Si-O-Si de la superficie y provocando que aparezcan dos bandas asociadas al mismo modo pero que vibran con diferente frecuencia. En el espectro se puede

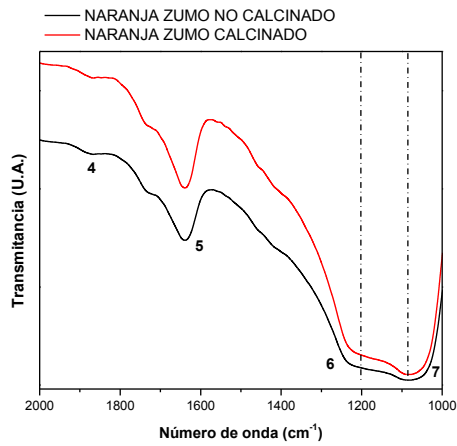
<sup>231</sup>A. Luna-López and J. Carrillo-López. FTIR and photoluminescence of annealed silicon rich oxide lms. *Superficies y Vacío*, 22(1):1114, 2009.

<sup>232</sup> Oh Teresa. Comparison between SiOC Thin Film by plasma enhance chemical vapor deposition and SiO<sub>2</sub> Thin Film by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Journal of the Korean Physical Society*, 56(4):11501155, April 2010.

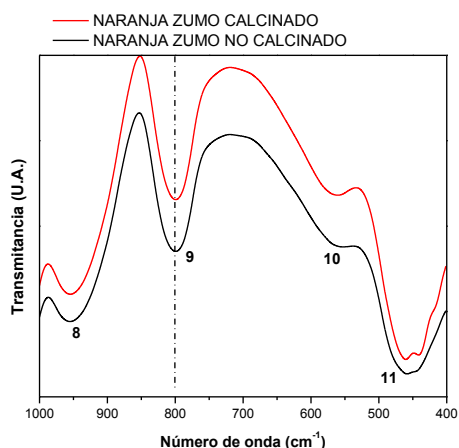
observar una banda ancha en torno a  $3400\text{ cm}^{-1}$  que puede atribuirse a grupos OH- residuales (Figura 3.86, señal 2); en la Tabla 3.24 se establecen en zonas cercanas al  $3500\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 3.86.-** Espectros de FTIR de las muestras de sílice de Zumo de Naranja (NZ)



a)



b)

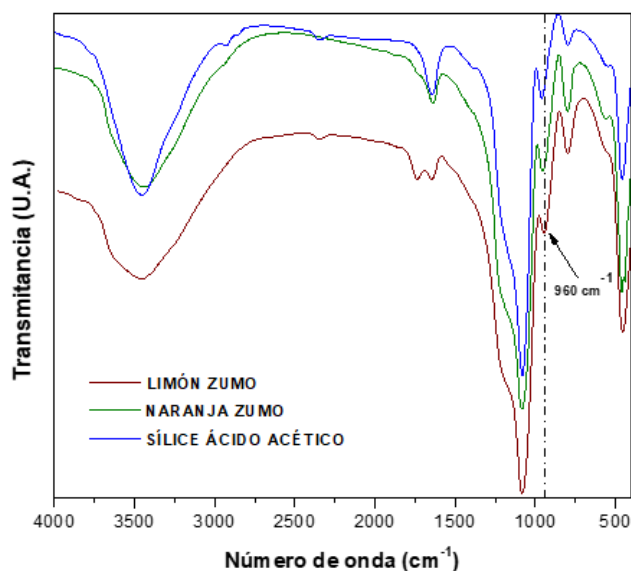
**Figura 3.87.-** Espectros de FTIR de las muestras de sílice de Zumo de Naranja (NZ) en dos regiones: a) 2000-1000  $\text{cm}^{-1}$  y b) 1000-400  $\text{cm}^{-1}$

**Tabla 3.24.-** Bandas de absorción presentadas para la muestra NZ sintetizada

Banda	Espectro SAA Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Espectro NZ Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación de bandas	Unidad Estructural
1	3778	-	Si-OH	Si-OH
2	3443	3430	$\nu$ OH	O-H bonded (etanol)
3	2926/2850	2942	$\nu_a$ ( $\text{CH}_2$ ); $\nu_s$ ( $\text{CH}_3$ )	$-\text{CH}_2$ ; $-\text{CH}_3$
4	1883	1866	$\nu_\beta$ Si-O	Si-OH
5	1640	1637	$\delta$ H-O-H	H-O-H
6	1182	1186	$\nu_s$ (Si-O-Si)	Si-O-Si
7	1079	1071	$\nu_{as}$ (Si-O-Si)	Si-O-Si
8	945	950	$\nu_\beta$ (Si-O)	Si-OH
9	797	798	$\nu_s$ (Si-O)	Si-O-Si
10	555	540	$\nu$ (Si-O)	$\text{SiO}_2$ Defectos
11	452	462	$\delta$ (CCO)	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$

Respecto a la señal 8, se presenta en la Figura 3.88 la comparación de sílice obtenida con ácido acético (SAA), con zumo de limón (LN) y la sílice obtenida con zumo de naranja (NC), respectivamente. Este pico está asociado a la vibración de los enlaces Si-OH en modo de tensión

$\nu\beta$  (Si-O) Si-OH y se encuentra en  $945\text{ cm}^{-1}$  para la sílice pura (SAA, color azul),  $950\text{ cm}^{-1}$  para la sílice NZ (color verde) y para la LZ el valor es de  $960\text{ cm}^{-1}$  (color rojo).



**Figura 3.88.-** Espectros de FTIR de las muestras de sílice SAA, LZ y NZ, no calcinadas

Al contrastar las muestras con la de una matriz pura, se encontró que esta banda aumenta en su posición, con la presencia de lo que podríamos decir hetero-átomos o sustancias orgánicas, evidenciando así claramente que puede interpretarse en términos de la superposición de las vibraciones de estiramiento de Si-O en los grupos Si-O-H y Si O-Si<sup>233, 234, 235, 236</sup>.

### TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA

Para la titulación potenciométrica con *n*-butilamina de la muestra NZ no calcinada, el valor de  $E_i$  es de 210 mV y desciende a 130 mV cuando la muestra es calcinada, puede deducirse que se pierde agua o soluciones orgánicas de la mezcla en gelificación húmeda en la calcinación. Si se compara con el comportamiento del zumo de limón, el valor de LZ no calcinada  $E_i$  es de 287,0 mV y desciende a 247,2 mV cuando la muestra es calcinada. Como se dijo, podría suponerse que el zumo de limón necesitaría una temperatura mayor para evidenciar un cambio en la acidez másica del gel obtenido

<sup>233</sup> E. Vaschetto, G. Monti, E. Herrero, S. Casuscelli, G. Eimer. Appl. Catal. 453 5 (2013) 39-1402.

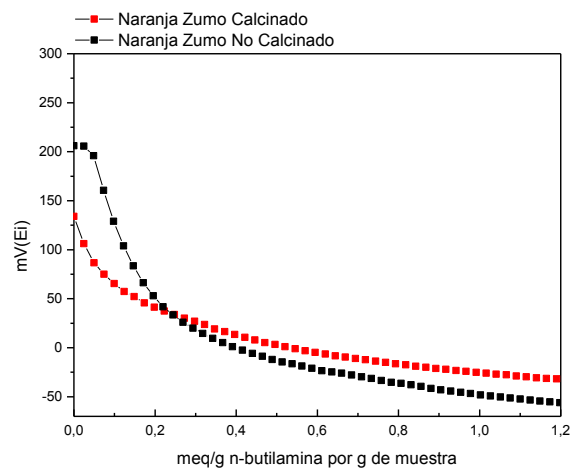
<sup>234</sup> E. Vaschetto, G. Pecchi, S. Casuscelli, G. Eimer. Microporous and Mesoporous 7 Mater. 258 (2018) 269-276

<sup>235</sup> E. Vaschetto, G. Pecchi, S. Casuscelli, G. Eimer. Microporous and 16 Mesoporous Mater. 268 (2018) 170-177.

<sup>236</sup> E. Vaschetto, J. Fernández, S. Casuscelli, G. Eimer. Catal. Lett. 143 (2013) 18 333-338



y así habría un indicador de una menor acidez en la muestra LZ calcinada. En la Figura 3.89 puede visualizarse que en el caso de la muestra NZ calcinada disminuye la cantidad de sitios ácidos a la no calcinada, con un entrecruzamiento a un valor de 0,2 meq/g y el plateau comienza para las dos muestras a un valor de 0,00 mV.



**Figura 3.89.-** Curvas de titulación potenciométrica de las muestras NZ no calcinada y calcinada

### Propiedades texturales

Las propiedades texturales de las muestras sintetizadas se presentan en la Tabla 3.25. Para cada muestra se presenta SBET en  $\text{m}^2/\text{g}$ , el volumen de poros, en  $\text{cm}^3/\text{g}$  y el tamaño medio de poros, en Å; además de los valores obtenidos por el Método BJH (Barret, Joyner y Halenda, (Apéndice II. Análisis de las propiedades texturales mediante adsorción de  $\text{N}_2$ ) y el t-plot de Boer, respectivamente.

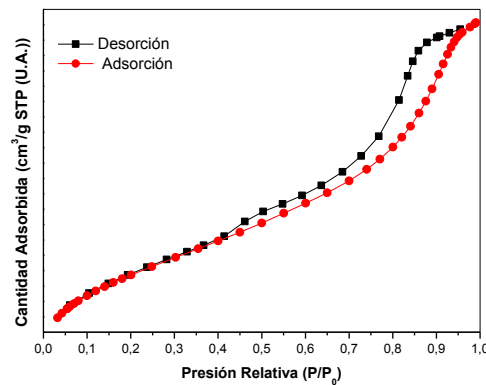
**Tabla 3.25.-** Propiedades texturales de las muestras NZ

Muestra NZ	SBET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volumen de poros ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Tamaño medio de poros (Å)	Desorción BJH Tamaño medio de poros (Å)	t-plot Volumen de microporos ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
No Calcinada	274,7	0,4	46,3	53	0
Calcinada	315,8	0,4	49,1	50	0

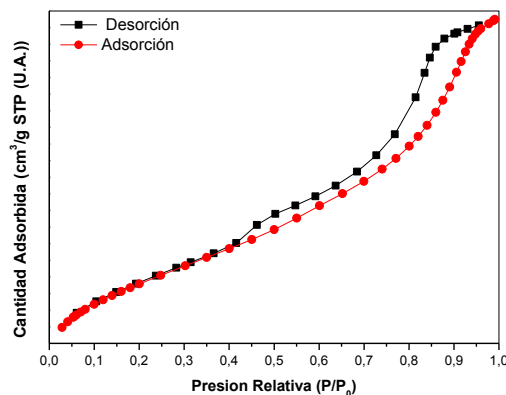
En referencia a los valores obtenidos para SBET, la muestra NZ calcinada tiene un comportamiento que podría asimilarse a una mayor pérdida de líquido (zumo de naranja y otros solubles orgánicos), lo que implica un aumento del área superficial. El tamaño medio de los poros para ambas muestras,

obtenido por diferentes técnicas de medida, presentan un valor medio de 47 Å y valor del volumen de poros para la NZ no calcinada y calcinada es de 0,00 cm<sup>3</sup>/g.

En las Figura 3.90 y Figura 3.91 se presentan las curvas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de las muestras de NZ, no calcinadas y calcinada, respectivamente. Para ser diferentes mezclas de síntesis, las Figura 3.75 y Figura 3.76 de las muestras de NC, naranja completa, no calcinadas y calcinada, respectivamente, presentan las cuatro el mismo tipo de isothermas, correspondientes al Tipo IV, a bajas presiones se comporta como la del Tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis. Esto implica que la cantidad de zumo de naranja es relativamente poca comparada con la cantidad de sólido orgánico y por ello hay una mezcla de sílice obtenida por catálisis ácida y básica.



**Figura 3.90.-** Isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> obtenida para la muestra NZ no calcinada



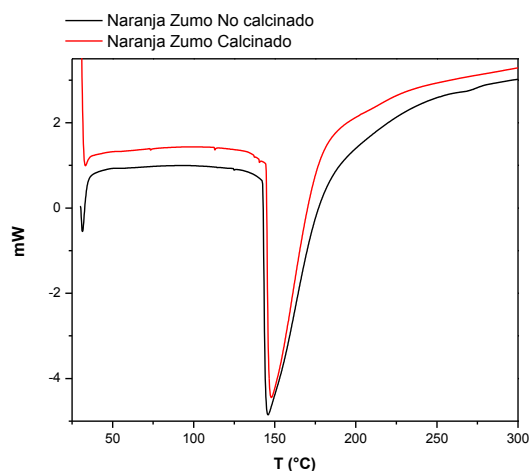
**Figura 3.91.-** Isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> obtenida para la muestra NZ calcinada

## DSC

En la NC no calcinada el agua junto con el líquido orgánico se pierden a partir de los 140 °C y en las cercanías de los 160 °C comienza una transición donde se visualiza las pérdidas inorgánicas- orgánicas que podrían producirse (Figura 3.92).

Para el caso de la muestra NZ calcinada, la pérdida de masa de agua de hidratación corresponde a un pico muy profundo, como el anterior, comienza a una temperatura previa, pero el máximo lo obtiene a 140 °C, como la anterior. La muestra NZ calcinada comienza su transición de pérdida de inorgánicos-orgánicos muy cerca del máximo del pico, en las cercanías de 155 °C.

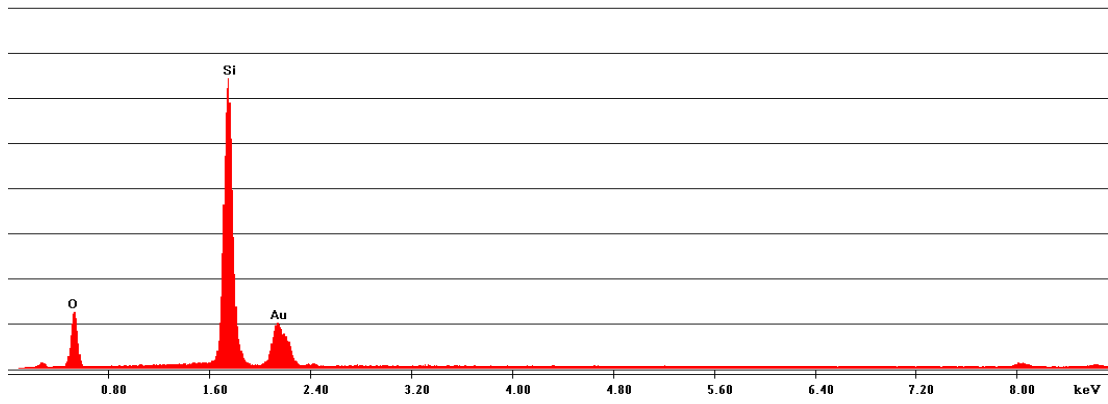
Estas diferencias de temperaturas entre la sílice obtenida con zumo de limón y la obtenida con zumo de naranja pueden deberse a la diferencia en la cantidad de líquido (zumo de limón), que reacciona con el TEOS, y la mezcla de síntesis de líquido orgánico con la cual se forma el gel vítreo LZ y el poco gel vítreo NL.



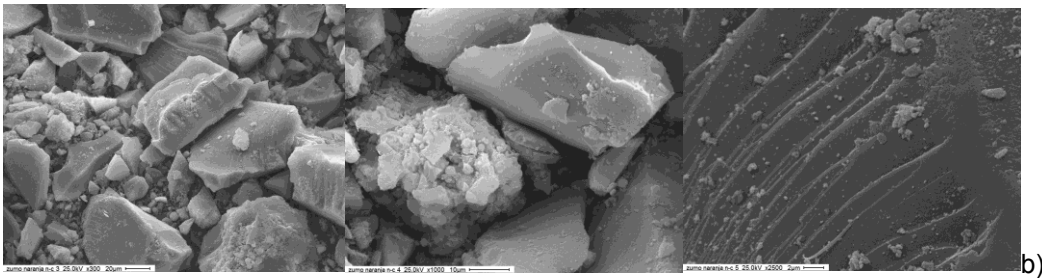
**Figura 3.92.-** Perfil calorimétrico por DSC de la muestra NZ, no calcinada y calcinada

## SEM

Hay zonas de la muestra NZ no calcinada (Figura 3.93, a y b) que presentan similitud con las micrografías SEM y TEM de la muestra SAA (Figura 3.10 a la 3.13), lo que indica que hay una mezcla de estructuras silíceas, existiendo una formación de sílice que se funde con los compuestos orgánicos que posee la naranja completa. Mientras que la NC calcinada (Figura 3.82 a y b), al perder algo de líquido concentra la acidez del sólido y se puede observar la formación de los cristales vítreos, semejantes a la SAA y al LC, respectivamente.

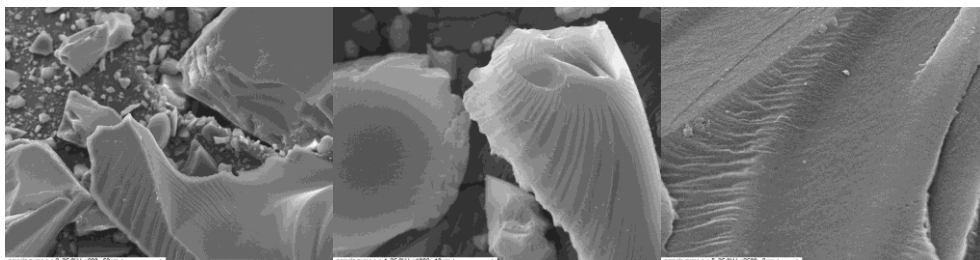
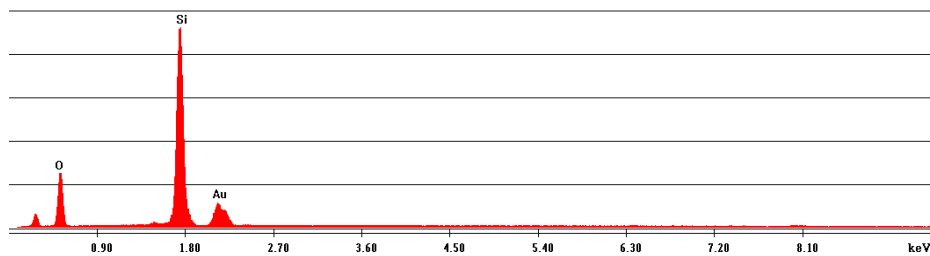


a)



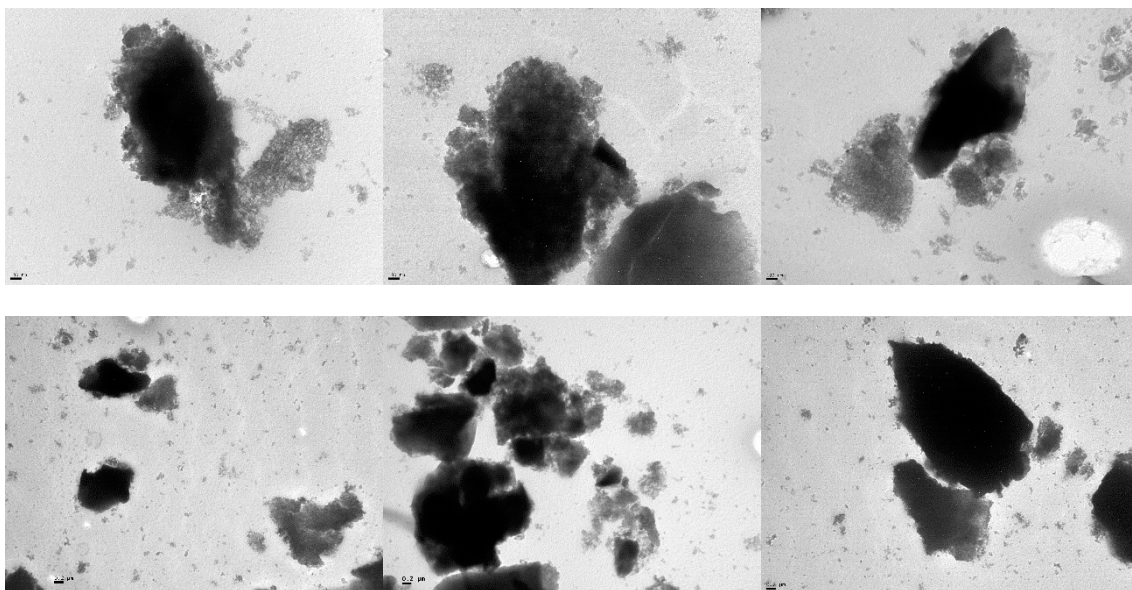
b)

**Figura 3.93.-** Micrografías SEM de las muestras no calcinadas NZ  
Magnificación: x200(izq), x1000(centro) y x2500 (der.)

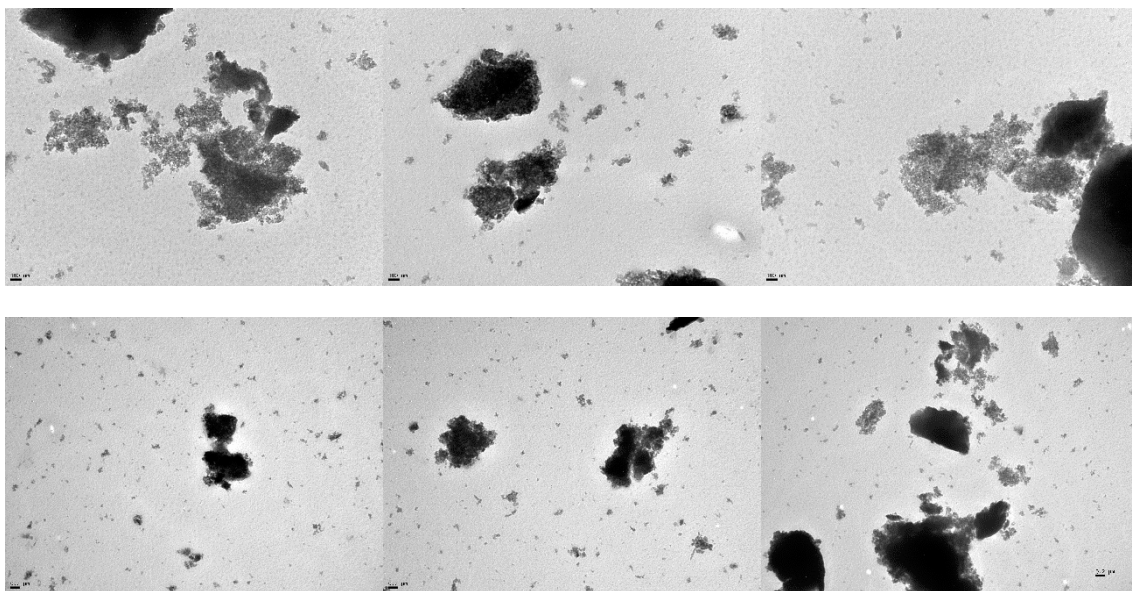


**Figura 3.94.-** Micrografías SEM de las muestras NZ calcinadas  
Magnificación: x200(izq), x1000(centro) y x2500 (der.)

TEM



**Figura 3.95.-** Micrografías TEM de la muestra NZ no calcinada  
Escala: 0,2 nm para izq., centro y der.

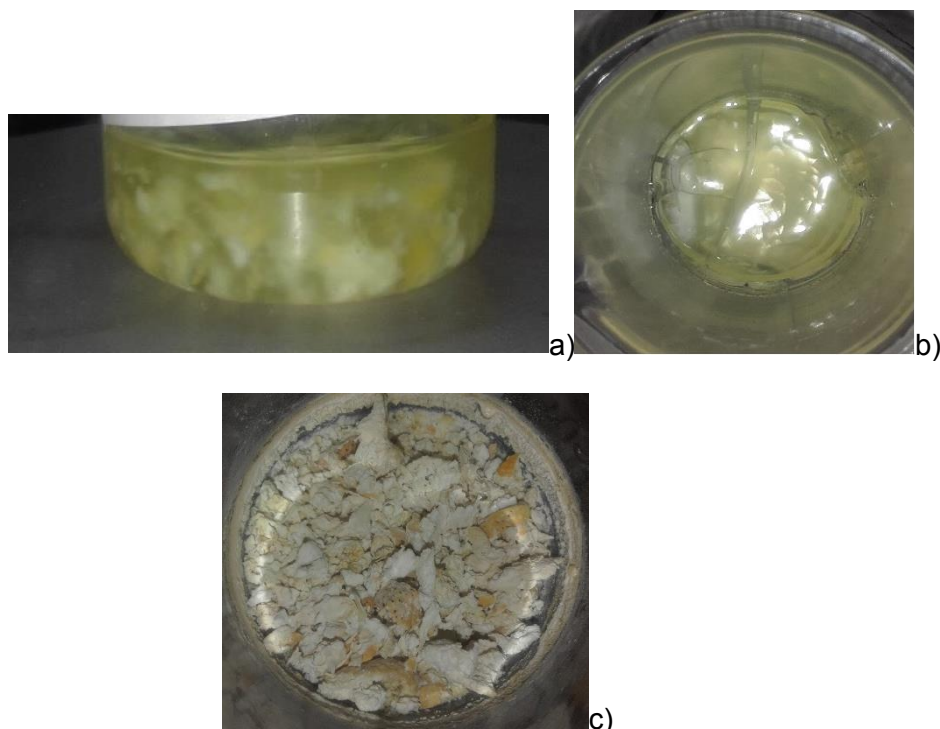


**Figura 3.96.-** Micrografías TEM de la muestra NZ calcinada  
Escala: arriba: 100 nm; abajo: 0,2 nm

### III.3.- Naranja Cáscara (NCa)

#### Fotografías Digitales

En la Figura 3.97 (a, b y c) se presentan los registros fotográficos de los sólidos obtenidos usando TEOS, como precursor y como catalizador la cáscara de naranja en lugar del ácido acético (Resultados, Parte I.), en concordancia con lo expresado en la Parte Experimental Capítulo 2 correspondiente. Puede observarse una similitud en la morfología del gel obtenido con zumo de limón (LZ), lo que implica una hidrólisis ácida por el pH de la síntesis (Figura 3.27 (a)), pero hay una diversidad de sólidos blanquecinos y anaranjados, que no llegan a ser vítreos, son semejantes a algunos, en morfología, a los obtenidos con el zumo de naranja.



**Figura 3.97.-** a) Mezcla a partir del agregado a la mezcla de la cáscara de naranja (NCa);  
 b) Formación del gel vítreo con inicio de formación de cristales de la muestra NCa  
 c) Gel vítreo seco NCa

#### Propiedades texturales

Si se comparan las SBET de las muestras SAA (sílice pura), con las respectivas de la NCa puede observarse que la muestra SAA no calcinada posee un valor de 1043,6 m<sup>2</sup>/g que disminuye a 68,4 m<sup>2</sup>/g para la NCa y la calcinada de la SAA baja a 516,7, mientras que la NCa aumenta a 75,6 m<sup>2</sup>/g,

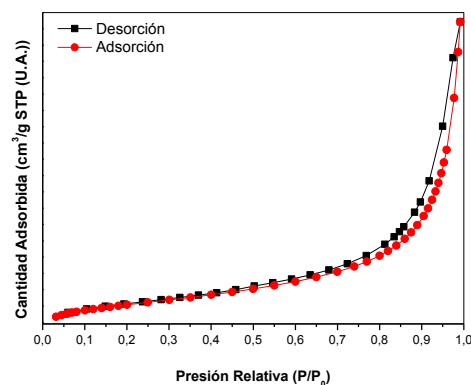
respectivamente. Este cambio puede deberse a que el agregado licuado de la cáscara de naranja a la síntesis para la obtención de la sílice es una mezcla de consistencia más sólida que líquida, lo que podría interpretarse como un porcentaje de pérdida de la fase líquida de la mezcla por las reacciones al incorporar de la cáscara. La poca cantidad de fase líquida puede reubicarse en la red silícea, dando la acidez que proporciona la cáscara para la formación del gel, pero ocluyendo los poros del esqueleto de la sílice cuando comienza la gelificación. Respecto a las otras medidas de volumen y diámetro de poros, puede observarse que el volumen de poros es 0,00 cm<sup>3</sup>/g para las técnicas usadas y el tamaño de poros varía dependiendo de la técnica de medida en un valor entre 140 y 150 Å.

En las Figura 3.98 y Figura 3.99 se presentan las curvas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de las muestras de NCa, no calcinadas y calcinada, respectivamente. Las isothermas correspondientes a la sílice NCa no calcinada y calcinada son de Tipo III: Es convexa respecto al eje de presión relativa ( $p/p_0$ ) en todo el rango de presión. Esta característica es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente.

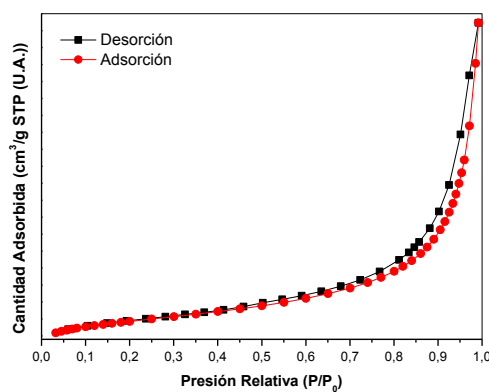
Hay un comportamiento muy diferente a la muestra de limón completo (LC), donde las isothermas se presentan a la inversa, cuando se podría pensar que al tener sólido en la solución de síntesis podrían tener un esqueleto silíceo semejante. Podría pensarse que la muestra con cáscara no conserva suficiente líquido antes de ser calcinada y por ello cuando se calcina tiene el mismo comportamiento al tener en su estructura mayor cantidad de sólido.

**Tabla 3.26.- Propiedades texturales de la muestra sintetizada con Cáscara de Naranja, NCa**

Muestra NCa	SBET (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poros (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño medio de poros (Å)	Desorción BJH Tamaño medio de poros (Å)	t-plot Volumen de microporos (cm <sup>3</sup> /g)
No Calcinada	68,4	0,3	154,4	143,0	0
Calcinada	75,6	0,3	143,8	137,0	0



**Figura 3.98.-** Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> obtenidas para la muestra NCa no calcinada

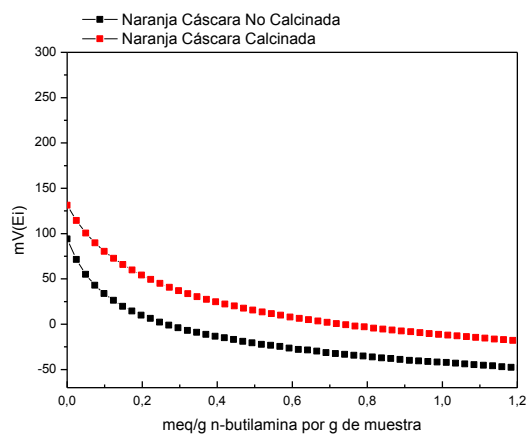


**Figura 3.99.-** Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> obtenidas para la muestra NCa calcinada

### Titulación potenciométrica

Para la titulación potenciométrica con *n*-butilamina de la muestra NCa no calcinada, el valor de E<sub>i</sub> es de 95 mV y aumenta a 130 mV cuando la muestra es calcinada. Aquí puede deducirse que solo se pierde agua o etanol de la mezcla en gelificación húmeda en la calcinación. Como se observó en el área superficial, los valores son cercanos como también lo son en este caso los E<sub>i</sub>, con la misma tendencia. En la Figura 3.100 puede visualizarse que en el caso de la muestra NCa calcinada aumenta la cantidad de sitios ácidos en unos 40 mV, aunque el plateau de ambas muestras comienza a un valor de 0,2 meq/g, esto indica la existencia de sitios con baja acidez en ambas muestras.

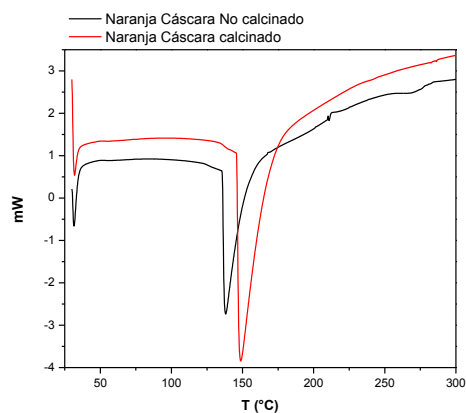




**Figura 3.100.-** Curvas potenciométricas de la muestra NCa, no calcinada y calcinada

### DSC

Es importante comparar los valores de la muestra obtenida con ácido acético para obtener una mejor conclusión del comportamiento de la muestra NCa, sintetizada con cáscara de naranja. En la NCa no calcinada el poco líquido orgánico se pierden a partir de los 130 °C y a partir de allí comienza un evento térmico en las cercanías de los 230 °C donde se visualiza el comienzo de pérdidas inorgánicas- orgánicas, a diferencia de la muestra obtenida con ácido acético (SAA). Para el caso de la muestra calcinada, la pérdida de masa comienza con posterioridad y tiene un pico profundo a 150 °C y se da inicio a una expansión a temperaturas mayores sin mostrar la transición en las cercanías de los 200 °C. Estas diferencias de temperaturas pueden deberse a la diferencia entre el líquido orgánico que reacciona con el TEOS y la mezcla de síntesis de sólido con la cual se forma el sólido silíceo de la muestra NCa.

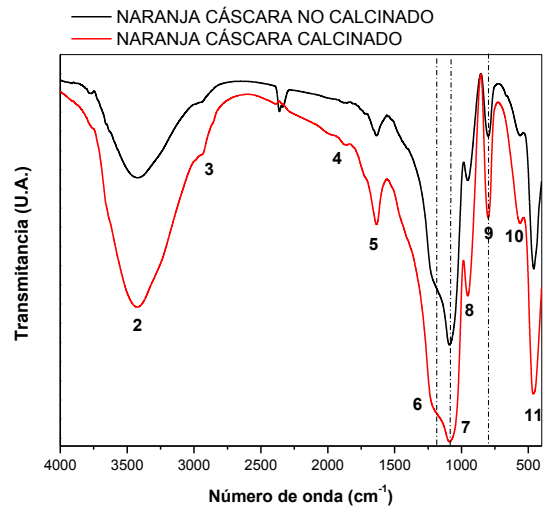


**Figura 3.101.-** Perfil calorimétrico por DSC de las muestras de sílice catalizada por Cáscara de Naranja (NCa)

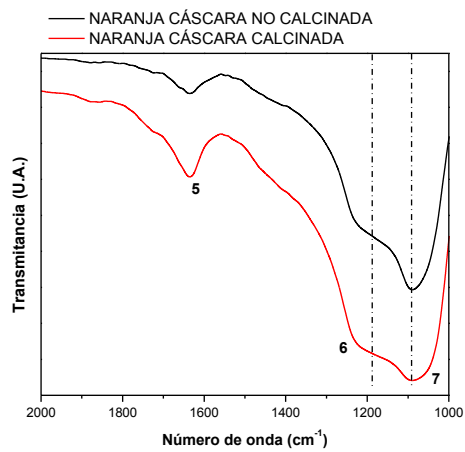
## FTIR

En la Figura 3.102 se presentan los espectros de la muestra NCa no calcinada y calcinada que a su vez se presenta en la Tabla 3.27 los espectros de la muestra NCa no calcinada y se adicionó el espectro de la muestra SAA, no calcinada, a modo comparativo.

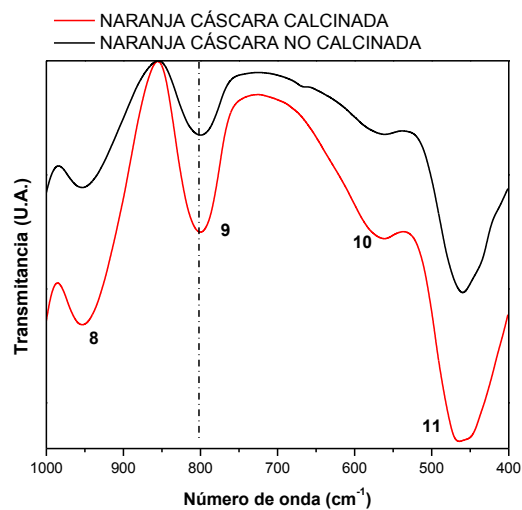
Los principales picos de absorción que se observan en la Figura 3.102 están asociados con los modos de vibración de los enlaces Si-O-Si: óptico transversal (OT)  $1182\text{ cm}^{-1}$  (SAA) y  $1185\text{ cm}^{-1}$  (señal 6) para NCa y modo de tensión óptico longitudinal (OL) a  $1079\text{ cm}^{-1}$  (señal 7) (Figura 3.103 (a), ampliación de la Figura 3.102, en la región  $2000\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ) y  $1084$  para SAA y modo de flexión a  $942\text{ cm}^{-1}$  (señal 8) (Figura 3.103 (b), ampliación de la Figura 3.102, en la región  $1000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ), de acuerdo con la literatura como se mencionó anteriormente.



**Figura 3.102.-** Espectro de FTIR de las muestras de sílice con Cáscara de Naranja (NCa), no calcinada y calcinada



a)



b)

**Figura 3.103.-** a) ampliación de la Figura 3.102, en la región 2000-1000 cm<sup>-1</sup> y b) ampliación en la región 1000-400 cm<sup>-1</sup>

**Tabla 3.27.-** Bandas de absorción presentadas para la muestra NCa sintetizada

Banda	Espectro SAA Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Espectro NCa Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación de bandas	Unidad Estructural
1	3778	-	Si-OH	Si-OH
2	3443	3414	$\nu$ OH	O-H bonded (etanol)
3	2926/2850	2920	$\nu_a$ (CH <sub>2</sub> ); $\nu_s$ (CH <sub>3</sub> )	-CH <sub>2</sub> ; -CH <sub>3</sub>
4	1883	1872	$\nu_\beta$ Si-O	Si-OH
5	1640	1629	$\delta$ H-O-H	H-O-H
6	1182	1185	$\nu_s$ (Si-O-Si)	Si-O-Si
7	1079	1084	$\nu_{as}$ (Si-O-Si)	Si-O-Si
8	945	942	$\nu_\beta$ (Si-O)	Si-OH
9	797	798	$\nu_s$ (Si-O)	Si-O-Si
10	555	553	$\nu$ (Si-O)	SiO <sub>2</sub> Defectos
11	452	460	$\delta$ (CCO)	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -O

Se puede observar que junto al modo de vibración de los enlaces de Si-O-Si de la sílice aparecen otros modos de vibración asociados que desplazan y ensanchan la banda principal, entre 1700-1500  $\text{cm}^{-1}$ . Estos modos de vibración asociados pueden corresponder a las impurezas que quedan adsorbidas a la superficie de la muestra, exigiendo a los enlaces de Si-O-Si de la superficie y provocando que aparezcan dos bandas asociadas al mismo modo pero que vibran con diferente frecuencia (señal 5) (Figura 3.103 (a), ampliación de la Figura 3.102, en la región 2000-1000  $\text{cm}^{-1}$ ). Otros picos asociados a la vibración de los enlaces Si-O-Si, en modo de tensión, se presentan en la región 1200-1300  $\text{cm}^{-1}$ , (Figura 3.103 (a), ampliación de la Figura 3.102 (señal 6)) y la señal 8 como se dijo anteriormente disminuye por la falta de porosidad se va corriendo a valores más bajos (Figura 3.103 (b), ampliación de la Figura 3.102, en la región 1000-400  $\text{cm}^{-1}$ ).

En el espectro general (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) se puede observar una banda ancha en torno a 3400  $\text{cm}^{-1}$  que puede atribuirse a grupos OH<sup>-</sup> residuales (Figura 3.102, señal 2); en la Tabla 3.27 se establecen en zonas cercanas al 3500  $\text{cm}^{-1}$ .

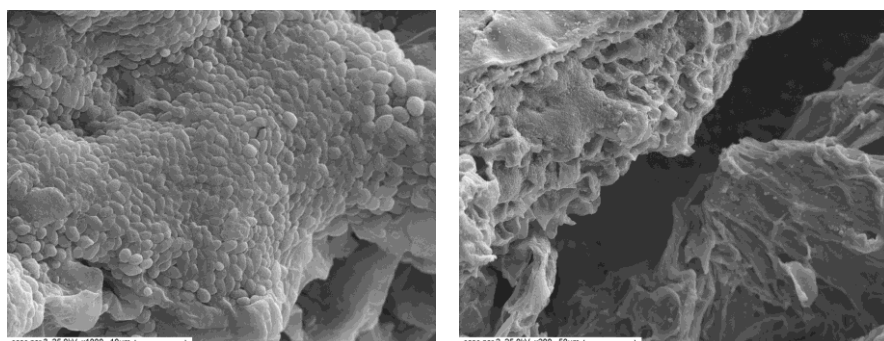
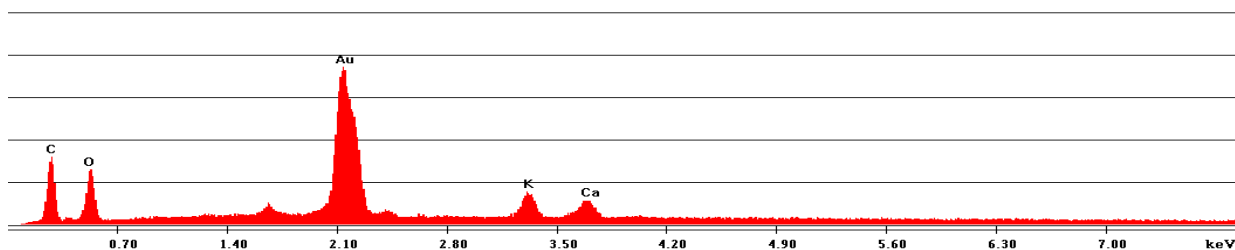
### SEM

#### Naranja Natural

El SEM es utilizado habitualmente para generar imágenes de alta resolución de formas de especímenes y para mostrar espaciales variaciones en las composiciones químicas de la cáscara de la naranja<sup>237</sup>. En la Figura 3.104 se pueden ver formas irregulares, con presencia de porosidad y una superficie no uniforme en ambas figuras.

---

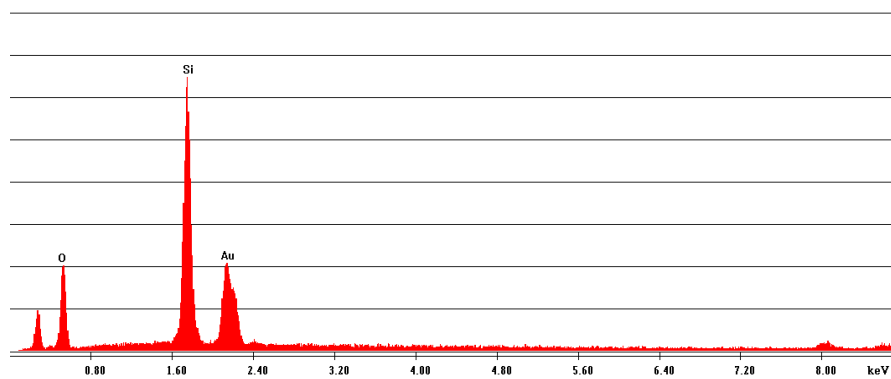
<sup>237</sup> Mamta Bhagat, Anil Yadav, Virender Yadav, Removal of Pb (II) ions from Aqueous Solution using Natural Orange Peel and Activated Orange Peel, International Journal of Research in Advent Technology, Vol.6, No.5, May 2018 E-ISSN: 2321-9637



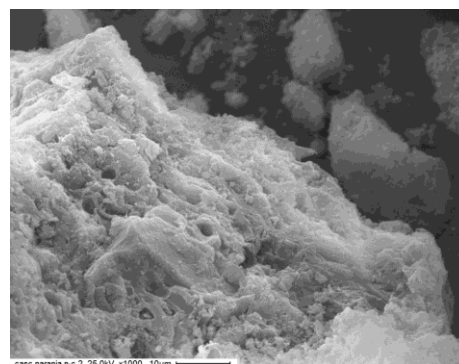
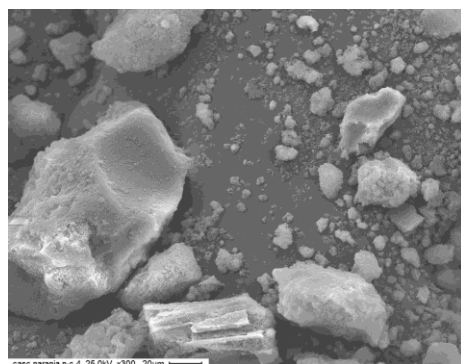
**Figura 3.104.-** Micrografías SEM de la Cáscara de Naranja natural.  
Magnificación: x1000 (der) y x200 (izq)

### **NCa no calcinada**

Se puede apreciar que las partículas se tornan de morfología redondeadas y es más visible en la muestra NCa calcinada. Dichas partículas forman racimos de tamaño variable, y esto puede deberse a la acción un medio básico, lo que disminuye la estabilidad de la sílice obtenida con TEOS, generando una pronunciada disminución del área específica en relación con la catálisis ácida.



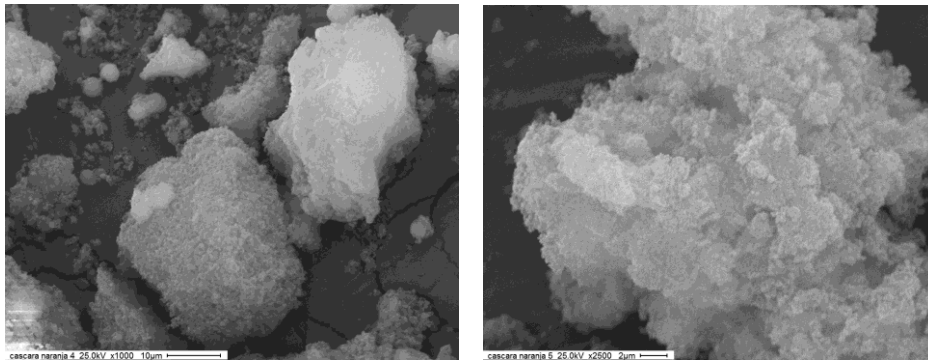
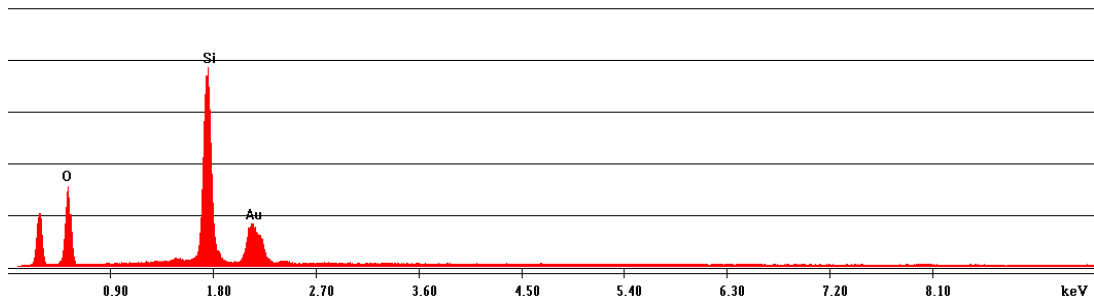
a)



b)

**Figura 3.105.-** a) EDS de la muestra NCa no calcinada  
b) Micrografías SEM de la muestra NCa no calcinada  
Magnificación: x500 (der) y x1000 (izq)

## NCa Calcinada

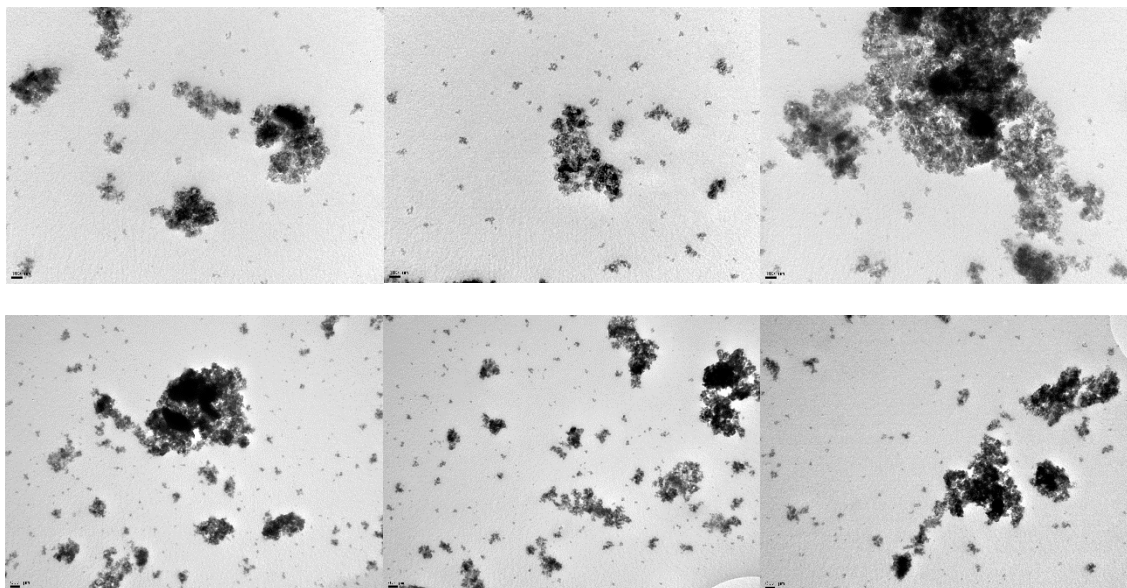


**Figura 3.106.-** Micrografías SEM de la muestra NCa calcinada  
Magnificación: x1000 (der) y x2500 (izq)

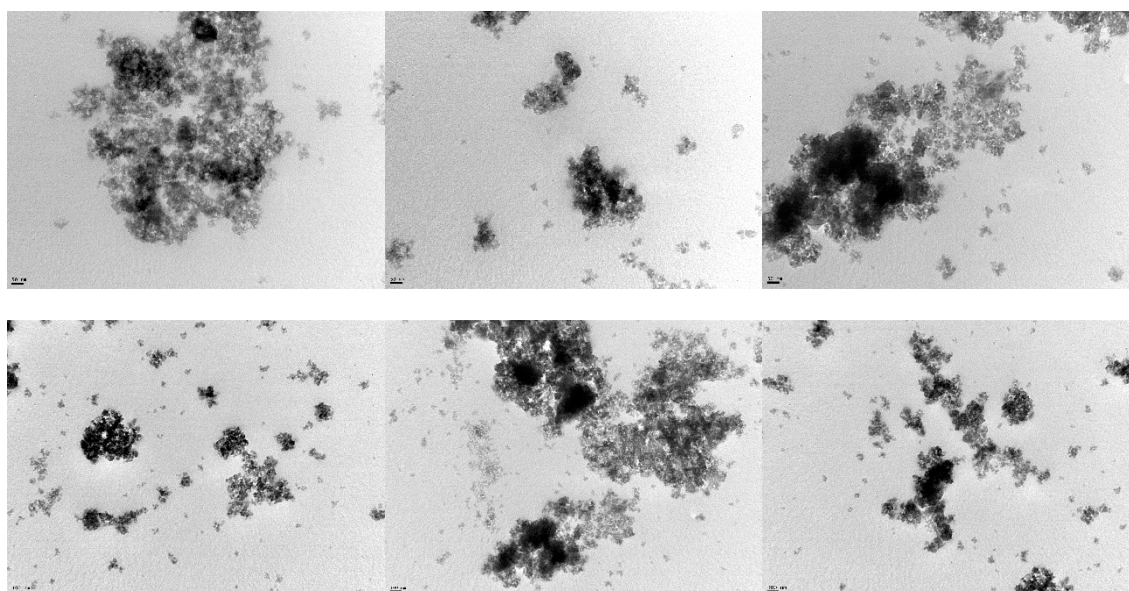
## TEM

Los racimos de la muestra NCa se visualizan en forma muy parecida a las micrografías SEM, dando una forma aislada y muy parecida entre la no calcinada y calcinada, observando unos puntos que semejan a la sílice vítrea obtenida en medio de catálisis acida.





**Figura 3.107.-** Micrografías TEM de la muestra NCa no calcinada  
Escala: 50 nm (izq), 100 nm (centro) y 200 nm (der)

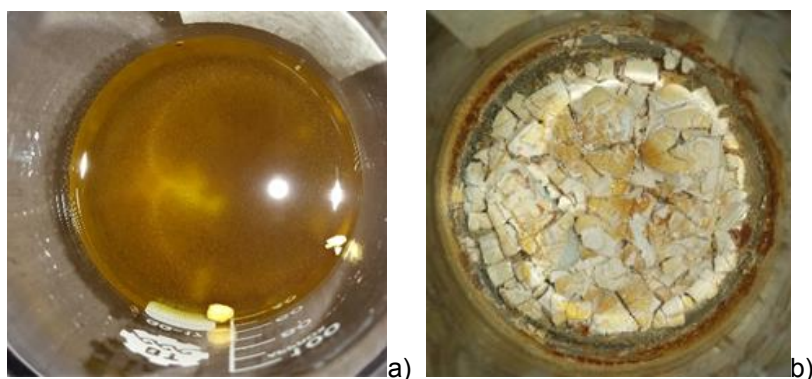


**Figura 3.108.-** Micrografías TEM de la muestra NCa calcinada  
Escala: 50 nm (izq), 100 nm (centro) y 200 nm (der)

### III. 4 Extracto Etanólico de Cáscara de Naranja Lixiviada (NEEtCax) y Cáscara de Naranja Lixiviada (NCax)

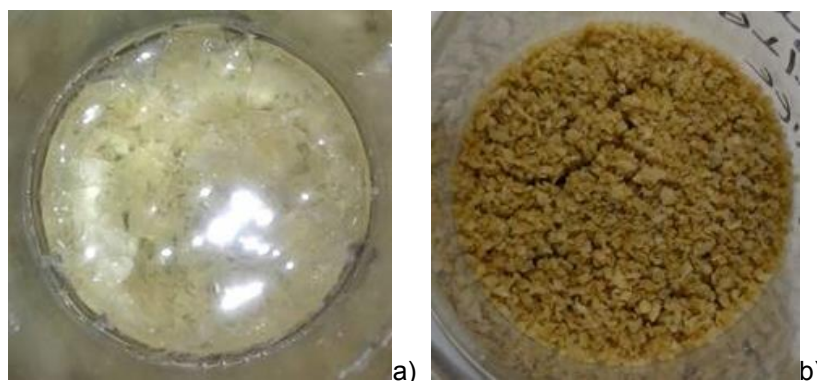
#### Fotografías Digitales

En la Figura 3.109 se presentan los registros fotográficos de los sólidos obtenidos usando TEOS, como precursor y como catalizador el extracto etanólico de Cáscara de Naranja Lixiviada en lugar del ácido acético (Resultados, Parte I.). En a) puede observarse que hay una coloración de amarillo fuerte, pero en b) no ha formación de cristales vítreos, solo diversidad en la formación de sólidos no vítreos, blancuzcos parecidos a los sólidos de sílice obtenidos mediante catálisis básica.



**Figura 3.109.-** a) Gel húmedo con inicio de formación de cristales catalizados a partir de Extracto Etanólico de Cáscara de Naranja Lixiviada (NEEtCax), b) Gel seco (NEEtCax)

En la Figura 3.110 se presentan los sólidos obtenidos usando TEOS, como precursor y como catalizador la Cáscara de Naranja Lixiviada (NCax). La a) presenta una mezcla blanquecina indicativa de que no existe reacción entre el TEOS y los demás constituyentes de la mezcla. En tanto, la imagen b) muestra un fuerte color naranja proveniente de la síntesis de la mezcla, que podría decirse que es en su mayoría cáscara lixiviada de color naranja.



**Figura 3.110.-** a) Gel húmedo con inicio de formación de cristales catalizados a partir de Cáscara de Naranja Lixiviada (NCax), b) Gel seco NCax

### Propiedades Texturales

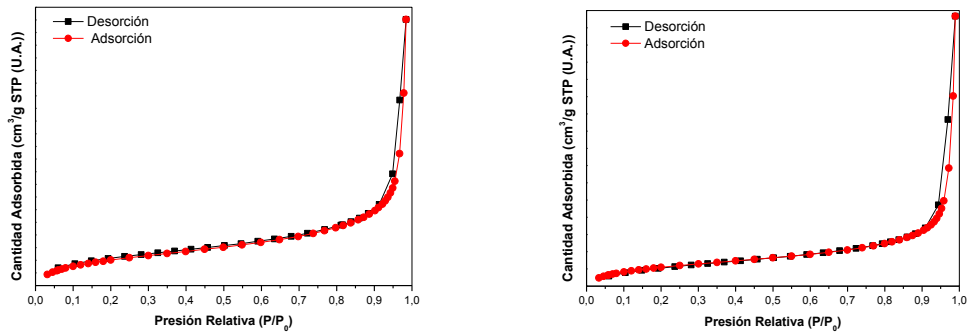
Propiedades de los sólidos NEEtCax y NCax obtenidos con la cáscara de naranja tratada por lixiviación. Las propiedades texturales son muy semejantes en todas las muestras, aunque la diferencia se encuentra en que el área superficial de NEEtCax es mayor que el de NCax. El volumen de poros para todas las muestras es 0,00 cm<sup>3</sup>/g y los tamaños de poros están en la misma región. Las isotermas de adsorción son todas de Tipo III.

**Tabla 3.28.-** Propiedades texturales de la muestra NEEtCax

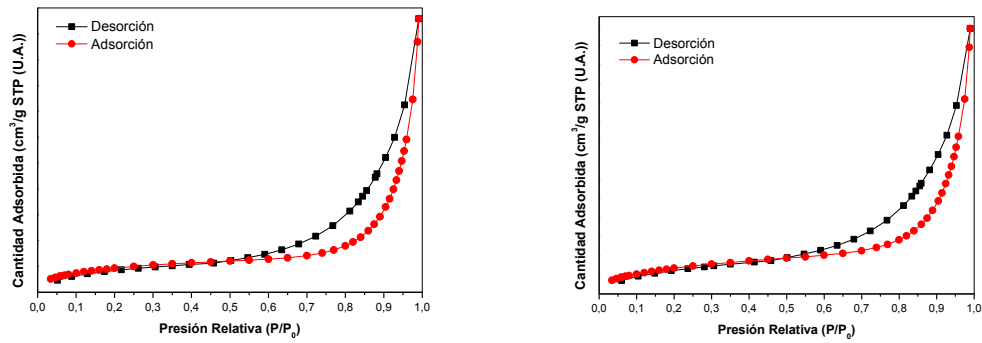
Muestra NEEtCax	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poros (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño medio de poros (Å)	Desorción BJH Tamaño medio de poros (Å)	t-pot Volumen de microporos (cm <sup>3</sup> /g) (
No Calcinada	22,2	0	15,3	17,7	0
Calcinada	17,5	0	11,5	16,1	0

**Tabla 3.29.-** Propiedades texturales de la muestra NCax

Muestra NCax	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poros (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño medio de poros (Å)	Desorción BJH Tamaño medio de poros (Å)	t-pot Volumen de microporos (cm <sup>3</sup> /g)
No Calcinada	0,52	0	15,3	12,7	0
Calcinada	3,2	0	16,8	13,7	0



**Figura 3.111.-** *Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> obtenidas para la muestra NEETCaX no calcinada (der) y calcinada (izq)*



**Figura 3.112.-** *Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> obtenidas para la muestra NCaX no calcinada (der) y calcinada (izq)*

## FTIR

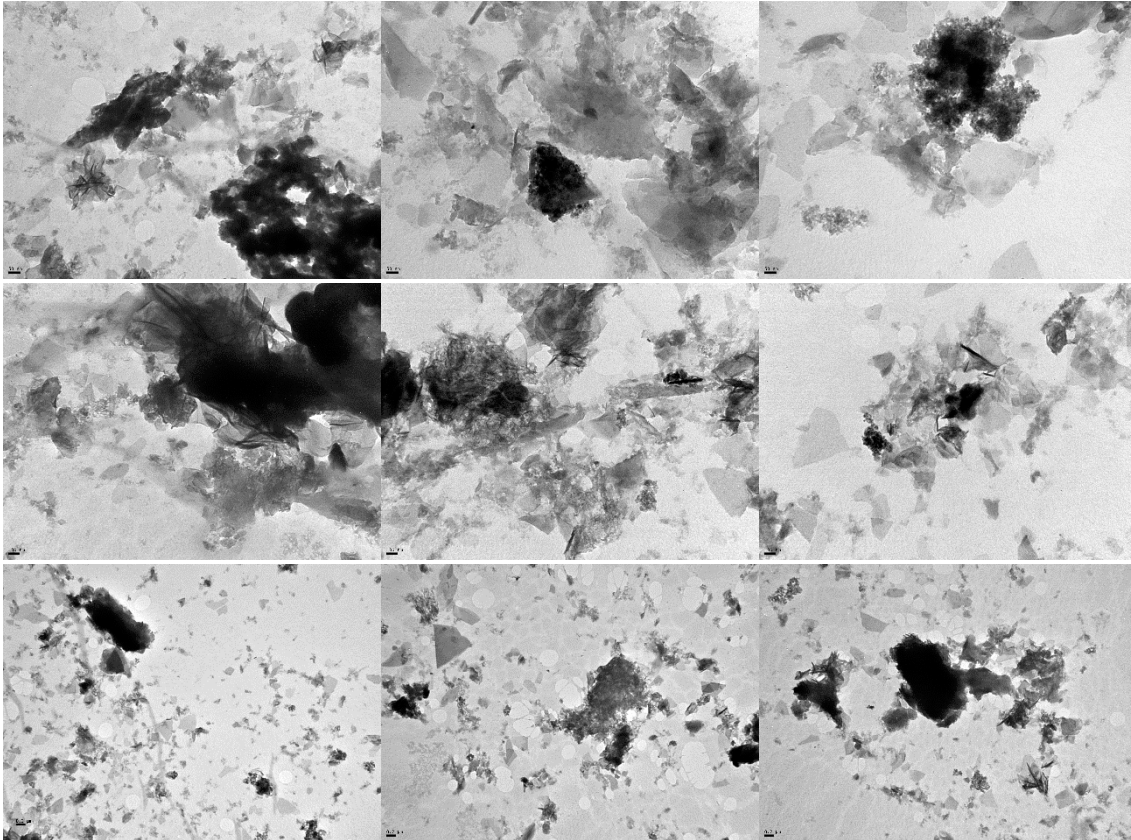
En la Tabla 3.30 se pueden observar las bandas características de la sílice pura en la columna de SAA y luego en las dos columnas siguiente aparecen y desaparecen algunas de estas bandas, sobre todo en el caso de la muestra NCax, en este espectro casi el 50% de las bandas no se encuentran presentes. Dando como resultado que lo que se obtiene en ambos casos es un aerogel en base silicea, pero no es sílice.

**Tabla 3.30.-** Bandas de absorción de FTIR para las muestras SAA, NEETCax y NCax sintetizadas

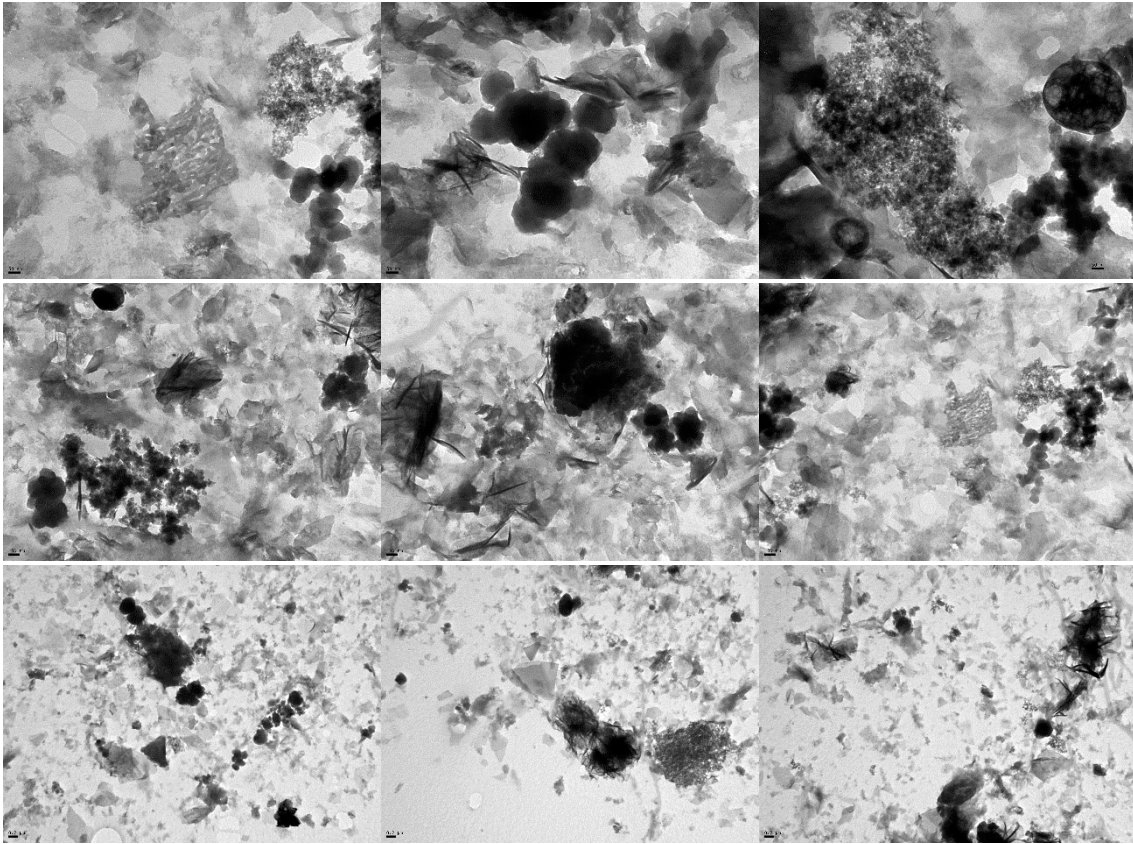
Banda	Espectro SAA Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Espectro NEETCax Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Espectro NCax Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación de bandas	Unidad Estructural
1	3778	-	-	Si-OH	Si-OH
2	3443	3401	3437	$\nu$ OH	O-H bonded (etanol)
3	2926/2850	2920/2856	2928/2864	$\nu_a$ (CH <sub>2</sub> ); $\nu_s$ (CH <sub>3</sub> )	-CH <sub>2</sub> ; -CH <sub>3</sub>
4	1883	1872	-	$\nu_\beta$ Si-O	Si-OH
-	-	1737	1738	-	-
5	1640	1637	1631	$\delta$ H-O-H	H-O-H
-	-	1407	1429	-	-
6	1182	1193	-	$\nu_s$ (Si-O-Si)	Si-O-Si
7	1079	1084	1086	$\nu_{as}$ (Si-O-Si)	Si-O-Si
8	945	948	-	$\nu_\beta$ (Si-O)	Si-OH
9	797	783	-	$\nu_s$ (Si-O)	Si-O-Si
10	555	567	-	$\nu$ (Si-O)	SiO <sub>2</sub> Defectos
11	452	460	433	$\delta$ (CCO)	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -O

**TEM**

Las micrografías TEM de la muestra NCax, no calcinada (Figura 3.113) y calcinada (Figura 3.114), presentan una gran similitud morfológica en consonancia con las propiedades obtenidas en las diferentes técnicas.



**Figura 3.113.-** Micrografías TEM de la muestra NCax no calcinada  
Escala: 50 nm (izq), 100 nm (centro) y 200 nm (der)



**Figura 3.114.-** Micrografías TEM de la muestra NCax calcinada  
Escala: 50 nm (izq), 100 nm (centro) y 200 nm (der)



## Parte IV.

### IV Mandarina (*Citrus nobilis*)

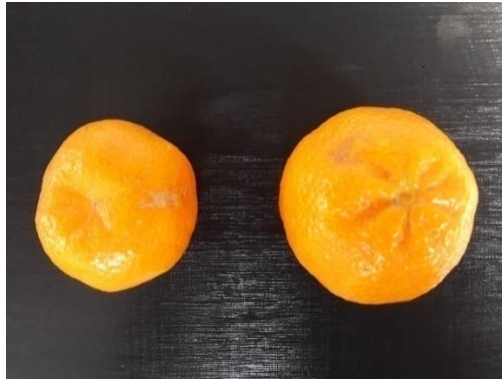
En las fotografías digitales de la mandarina (Esquema 3.3) se presentan las fotografías de la mandarina cosechada de la planta (Día 1) y como comienza la pérdida de agua lentamente a los 10 días. A los 20 días se nota la pérdida de brillo y se marca la disminución de volumen en relación con el primer día desprendida del árbol. En este rango entre 15 y 20 días, en su mayoría a los 20 días se trabajó con las mandarinas. Se presenta la fotografía al mes (fotografías comparativas Esquema 3.3), donde se visualizan marcas que podrían provenir no solo de la pérdida de volumen (poros grandes), si no también que las manchas se hicieron más grandes, las que pueden deberse a puntos de transpiración que involucran hongos del aire, pueden ser por golpes de las ramas debido vientos o lluvias, los causales son muy inciertos.

#### Seguimiento Mandarinas (*Citrus Nobilis*)



1 día (desprendido de la planta)





10 días



20 días



30 días



**Esquema 3.3.- Fotografías digitales de la mandarina**

La fotografía de la mandarina partida a la mitad, si se mira con detalle, puede observarse que el grosor de la cáscara varía alrededor de su diámetro, lo que podría deberse a que la mandarina tiene una porosidad variable (como se ve en la Figura 3.115) y si se compara con la foto de la Parte Experimental Capítulo 2 se notará la diferencia de ambos estados.



**Figura 3.115.- Apariencia interna de las mandarinas deshidratadas**

Desde el momento de su recolección hasta su posterior comercialización, los cítricos pueden verse afectados por algún tipo de hongo que devalúe su calidad. Estos agentes patógenos son los principales causantes de las enfermedades de los cítricos en postcosecha. Por ello, gran parte de los esfuerzos durante el proceso de almacenamiento deben ir destinados a combatir este tipo de daños. Las principales enfermedades de los cítricos en postcosecha: *Penicillium digitatum* (moho verde) y *Penicillium italicum* (moho azul) son las afecciones más comunes y reconocidas en los almacenes. Provocan un podrido sobre la corteza de los frutos que, en función del hongo, es de color

verde o azul. Pese a que las lesiones que causan se dan en la piel de los cítricos, estas pueden afectar a la fruta si existe alguna lesión en la corteza. La contaminación de los cítricos se produce por esporas que se instalan en la piel y, una vez allí, segregan una enzima que deshace la lignina de la corteza ablandándola. *Geotrichum*: Este agente patógeno provoca una de las principales enfermedades de los cítricos, atacando a los frutos a través de heridas que puedan tener en la corteza. Se da sobre todo en frutas que ya llevan algún tiempo almacenadas y están bastante maduras. Si, además, estos frutos también están afectados por *Penicillium*, la descomposición será mucho más acelerada. *Geotrichum* produce un podrido blando que desprende un olor agrio y fuerte<sup>238</sup>.

Cualquier tipo de cítrico puede verse afectado por una de estas dos variedades de hongos en cualquier época del año. *Penicillium italicum* puede desarrollarse a temperaturas entre 3 y 32°C y humedad relativa, mientras que *Penicillium digitatum* crece a 20°C y humedad relativa. Es fácil identificar cuando un cítrico ha sido afectado por uno de estos agentes patógenos, ya que aparecerá sobre la piel una zona blanda cubierta por moho blanco que se irá extendiendo y adquiriendo tonalidades verdosas o azuladas (Figura 3.116).

Los hongos más comunes en cítricos durante la postcosecha son *Penicillium digitatum* (moho verde), *Penicillium italicum* (moho azul), *Alternaria Citri*, *Rhizopus* y *Geotrichum*.

---

<sup>238</sup> <https://www.deccoiberica.es/enfermedades-de-los-citricos-postcosecha/>



**Figura 3.116.-** *Mandarina siendo atacada por un agente fúngico*

El moho verde es muy conocido en todos los hogares ya que se presenta en los alimentos maduros si no son consumidos a tiempo, y es una de las causas que genera mayores pérdidas económicas. Este hongo es el causante de casi el 90% de las pérdidas por putrefacción de los cítricos y únicamente afecta a este tipo de frutas.

#### IV.1.- Mandarina Completa (MC)

##### Fotos digitales

Comenzando con la caracterización, en la Figura 3.117 se presenta el sólido mixto obtenido usando TEOS ( $\text{Si}(\text{OEt})_4$ ), como precursor, y como catalizador el molido de la mandarina completa, en lugar del ácido acético (Resultados, Parte I.), muestra que se denominará MC. Puede observarse una similitud en la morfología con el gel obtenido con ácido acético en determinados sólidos vítreos de color naranja, lo que implica una hidrólisis ácida por el pH de la síntesis. Y un sólido blanquecino que corresponde a la hidrólisis básica dada por los diferentes compuestos que posee la mandarina. Obviamente, la coloración del gel MC comparada con el SAA es diferente debido a la coloración de la mandarina y de los diferentes pH del sólido incorporados a la mezcla de síntesis.



**Figura 3.117.-** Gel seco con inicio de formación de cristales catalizados a partir de Mandarina Completa (MC)

##### Propiedades Texturales

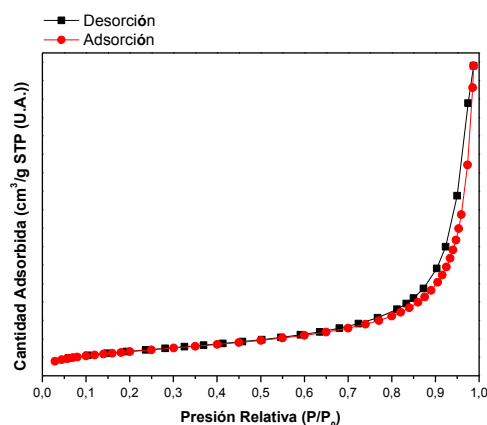
Las propiedades texturales de las muestras sintetizadas se presentan en la Tabla 3.31. Para cada muestra se presenta  $S_{\text{BET}}$  en  $\text{m}^2/\text{g}$ , el volumen de poros, en  $\text{cm}^3/\text{g}$  y el tamaño medio de poros, en Å; además de los valores obtenidos por el Método BJH (Barret, Joyner y Halenda, Apéndice II. Análisis de las propiedades texturales mediante adsorción de  $\text{N}_2$ ) y el t-plot de Boer, respectivamente<sup>239</sup>

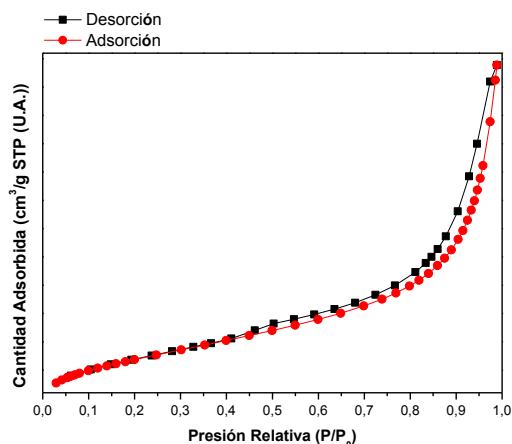
<sup>239</sup> Hernández, M.A., Velasco, J.A., Rojas, F., Lara, V.H., Salgado, M.A., Tamariz, V., Evaluación de mesoporos y caracterización de arcillas del estado de Puebla, México. Rev. Int. Contam. Amb., 19 (2003) 183-190.

**Tabla 3.31.- Propiedades texturales de la muestra MC**

Muestra MC	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poros (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño medio de poros (Å)	Tamaño medio de poros (Å) Desorción BJH	Volumen de microporos (cm <sup>3</sup> /g) (t-pot)
No Calcinada	48,1	0,3	20,0	17,8	0
Calcinada	215,3	0,5	8,7	0,4	0

Iniciando el análisis de los valores obtenidos en la Tabla 3.31, si se comparan las SBET de las muestras SAA (Tabla 3.31) con las respectivas del MC puede observarse que la muestra SAA no calcinada posee un valor de 1043,6 m<sup>2</sup>/g y la MC no calcinada disminuye a 48,1 m<sup>2</sup>/g y la SAA calcinada de 516,7 m<sup>2</sup>/g, la MC calcinada aumenta a 215,3 m<sup>2</sup>/g, respectivamente. Este cambio puede deberse a que el agregado licuado de la mandarina completa a la síntesis de la sílice es una mezcla de consistencia sólida en su mayoría con algo de líquido en la muestra no calcinada, lo que podría interpretarse como un porcentaje de pérdida de la fase líquida en la muestra calcinada por la pérdida del porcentaje de líquido. No en su totalidad ya que la mandarina completa posee diferentes compuestos y la fase líquida puede reubicarse en la red sílicea, dando la acidez del zumo para la formación del gel, pero ocluyendo los poros del esqueleto de la sílice cuando comienza la gelificación. Respecto a las otras medidas de volumen y diámetro de poros, puede observarse que el volumen de poros es semejante en la otras técnicas y el tamaño de poros varía para la muestra MC calcinada, disminuyendo su diámetro. En las Figura 3.118 y Figura 3.119 se presentan las curvas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de las muestras MC, no calcinadas y calcinada. Las isothermas pertenecen a la Tipo III.

**Figura 3.118.- Isotherma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> obtenida para la muestra MC no calcinada**

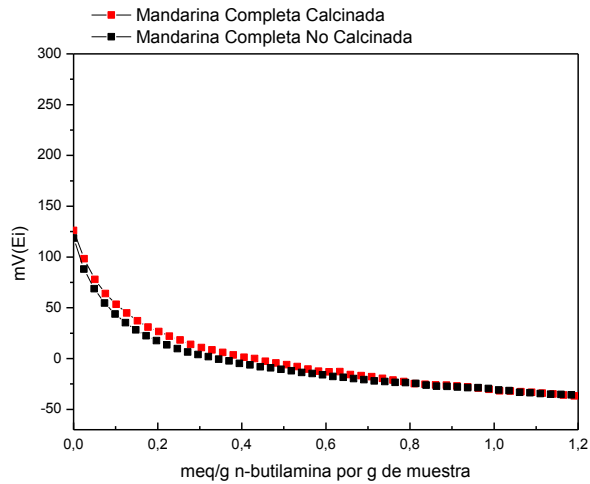


**Figura 3.119.-** Isotherma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> obtenida para la muestra MC calcinada

### Titulación Potenciométrica

Para este caso, la muestra de mandarina completa (MC) introduce a la mezcla de síntesis diferentes compuestos que indican un  $E_i$  de la MC no calcinada de 119,2 mV en comparación con la obtenida con ácido acético que fue de 123,1 mV (Tabla 3.2), dejando la posibilidad de interaccionar los grupos OH<sup>-</sup> aislados en la superficie del gel de sílice obtenido. Cuando la muestra MC calcinada es titulada el  $E_i$  es de 125,4 mV mientras que la obtenida con ácido acético es de 113,8 mV. En ambos casos hay una disminución del  $E_i$ , pero es más acentuado para la muestra MC calcinada indicando que la pérdida de líquido, como se indicó en las propiedades texturales, influye en la superficie del gel dando origen a menos grupos OH<sup>-</sup> aislados y, posiblemente, la formación de puentes hidrógenos entre los OH<sup>-</sup> disminuyendo así la acidez.

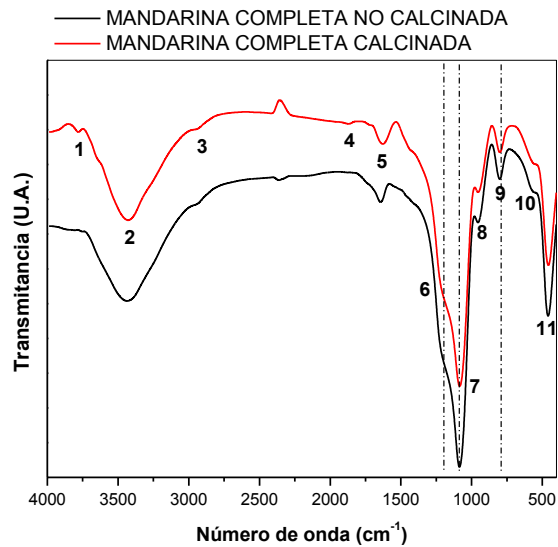
A continuación (Figura 3.120) se muestran las curvas de titulación potenciométrica con *n*-butilamina para la muestra MC, no calcinada y calcinada, donde puede observarse el mismo comportamiento para las dos muestras. En 0,2 meq/g comienza el plateau para las dos curvas, aunque los valores de  $E_i$  son diferentes. El espacio debajo de las curvas respecto del plateau es similar para ambas.



**Figura 3.120.-** Curvas de titulación potenciométrica de la muestra MC no calcinada y calcinada

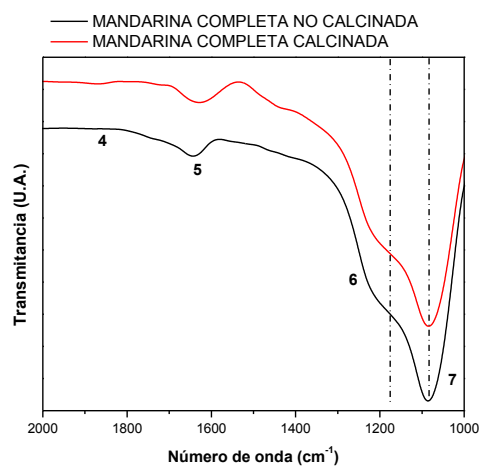
**FTIR**

En la Figura 3.121 se presentan los espectros de la muestra MC no calcinada y calcinada y en la Tabla 3.32 los espectros de la muestra MC no calcinada y se adicionó el espectro de la muestra SAA no calcinada a modo comparativo.

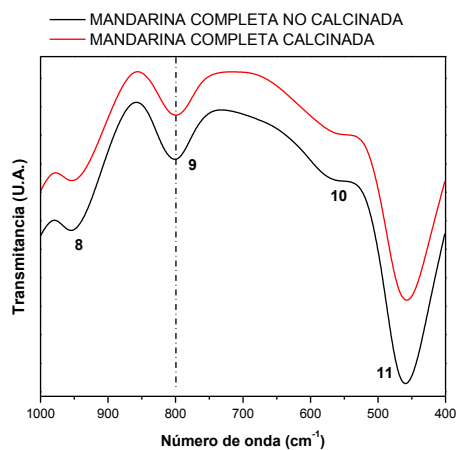


**Figura 3.121.-** Espectros de FTIR de las muestras de sílice de Mandarina Completa (MC)





a)



b)

**Figura 3.122.- Espectros de FTIR de la muestra MC en dos regiones:**  
 a) 2000-1000  $\text{cm}^{-1}$  y b) 1000-400  $\text{cm}^{-1}$

**Tabla 3.32.- Bandas de absorción presentadas para la muestra MC sintetizada**

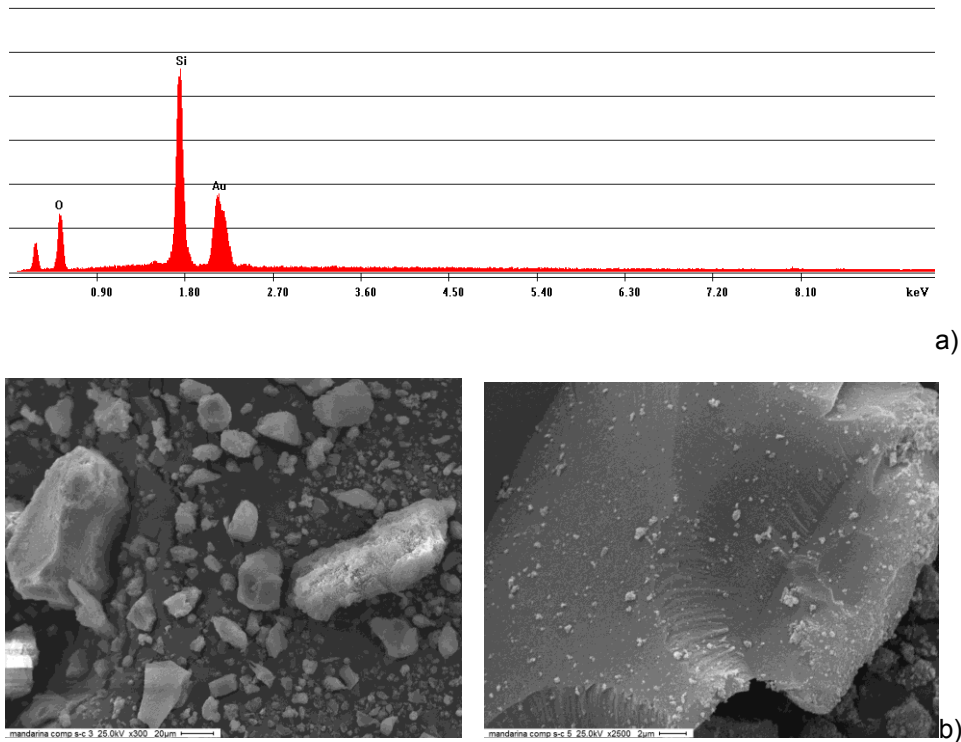
Banda	Espectro SAA Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Espectro MC Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación de bandas	Unidad Estructural
1	3778	3789	Si-OH	Si-OH
2	3443	3428	$\nu$ OH	O-H bonded (etanol)
3	2926/2850	2945	$\nu_s$ (CH <sub>2</sub> ); $\nu_s$ (CH <sub>3</sub> )	-CH <sub>2</sub> ; -CH <sub>3</sub>
4	1883	1853	$\nu_{\beta}$ Si-O	Si-OH
-	1739	1736	$\nu_s$ C-O	C=O (aldehído)
5	1640	1630	$\delta$ H-O-H	H-O-H
6	1182	1190	$\nu_s$ (Si-O-Si)	Si-O-Si
7	1079	1081	$\nu_{as}$ (Si-O-Si)	Si-O-Si
8	945	944	$\nu_{\beta}$ (Si-O)	Si-OH
9	797	792	$\nu_s$ (Si-O)	Si-O-Si
10	555	561	$\nu$ (Si-O)	SiO <sub>2</sub> Defectos
11	452	460	$\delta$ (CCO)	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -O

Los principales picos de absorción que se observan en la Figura 3.121 están asociados con los modos de vibración de los enlaces Si-O-Si: óptico transversal (OT) a 1190 cm<sup>-1</sup> y modo de tensión óptico longitudinal (OL) a 1081 cm<sup>-1</sup> (Figura 3.122 (a), ampliación de la Figura 3.121, en la región 2000-1000 cm<sup>-1</sup>) y modo de flexión a 792 cm<sup>-1</sup> (Figura 3.122 (b), ampliación de la Figura 3.121, en la región 1000-400 cm<sup>-1</sup>).

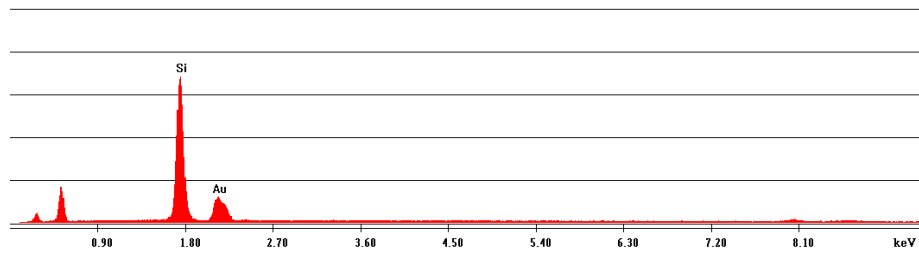
Se puede observar que junto al modo de vibración OL de los enlaces de Si-O-Si de la sílice aparecen otros modos de vibración asociados que desplazan y ensanchan la banda principal. Estos modos de vibración asociados pueden corresponder a las impurezas que quedan adsorbidas a la superficie de la muestra, constriñendo los enlaces de Si-O-Si de la superficie y provocando que aparezcan dos bandas asociadas al mismo modo pero que vibran con diferente frecuencia.

## SEM

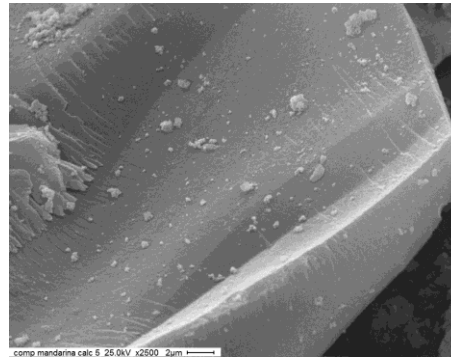
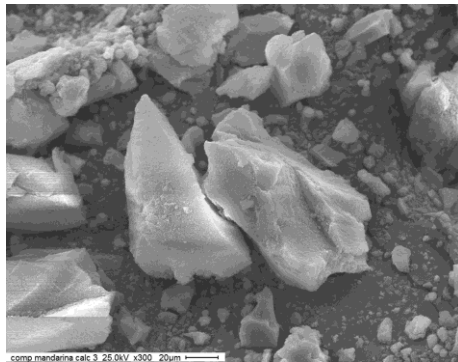
En lo relacionado a la morfología de la muestra MC, no calcinada, en la Figura 3.123 se presenta el análisis EDS (a) y las micrografías obtenidas mediante SEM (b). Para EDS puede observarse el pico de silicio en forma mayoritaria, sin otros elementos que pudiesen constituir el gel y observarse similitud con la sílice pura, ya que presenta una morfología laminar incipiente. Respecto a la muestra MC calcinada, en la Figura 3.124 se presenta el análisis EDS (a) y las micrografías obtenidas mediante SEM (b), estas últimas muestran detalles de láminas semejantes a la sílice pura, pero son bloques de mayor tamaño que la muestra SAA (Figura 3.10 y Figura 3.11). El análisis EDS presenta la misma cantidad de elementos que la muestra MC no calcinada.



**Figura 3.123.-** a) EDS de la muestra MC no calcinada;  
 b) Micrografías SEM de la muestra MC no calcinada;  
 x300 (izq.) y x2500 (der.)

**Mandarina Completa Calcinada:**

a)

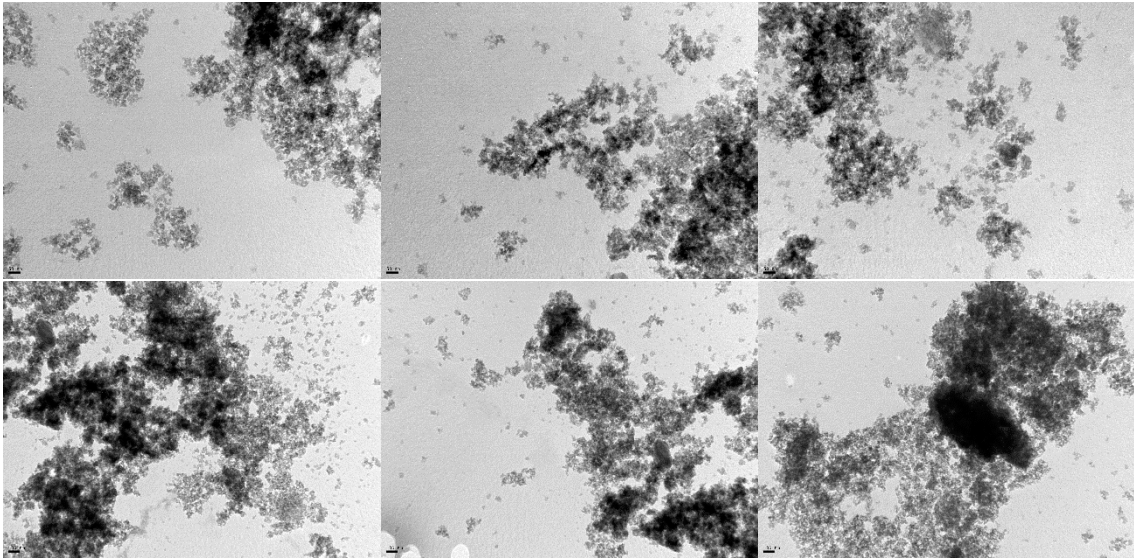


b)

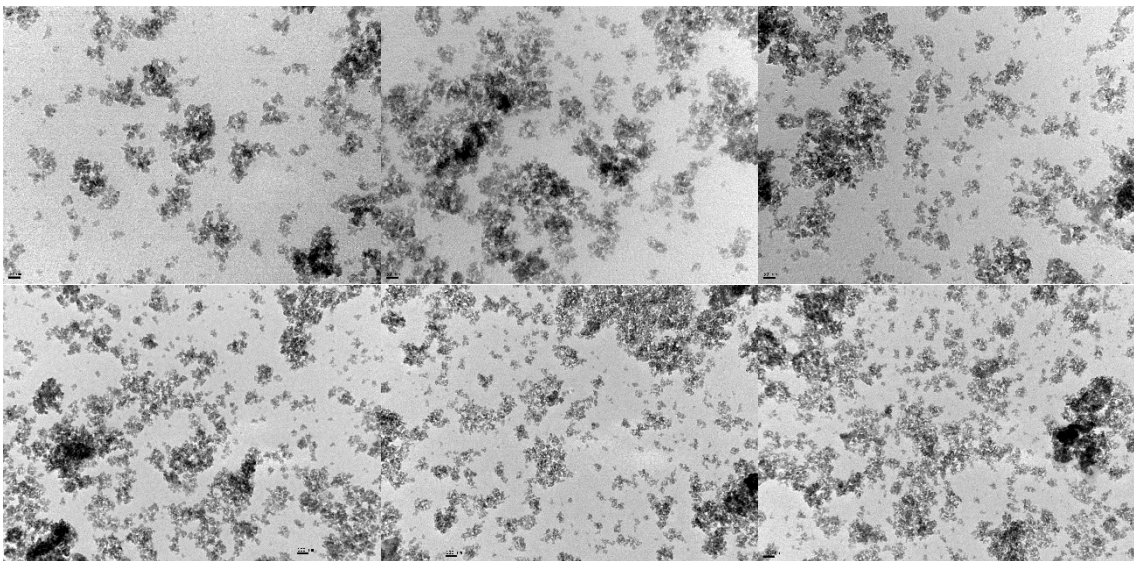
**Figura 3.124.-** a) EDS de la muestra MC no calcinada;  
 b) Micrografías SEM de la muestra MC no calcinada;  
 x300 (izq.) y x2500 (der.)

**TEM**

Hay zonas de la muestra MC no calcinada (Figura 3.125) que presentan similitud con las micrografías SEM y TEM de la muestra SAA (Figura 3.10 a la Figura 3.13), lo que indica que hay una mezcla de estructuras silíceas, existiendo una formación de sílice que se funde con los compuestos orgánicos que posee la mandarina completa. Mientras que la MC calcinada (Figura 3.126), al perder algo de líquido concentra la acidez del sólido y se puede observar la formación de los cristales vítreos, semejantes a la SAA y al MC, respectivamente.



**Figura 3.125.-** Micrografías TEM de la muestra MC calcinada  
Escala: 50 nm (izq), 100 nm (centro) y 200 nm (der)



**Figura 3.126.-** Micrografías TEM de la muestra MC calcinada  
Escala: 50 nm (izq), 100 nm (centro) y 200 nm (der)

## IV.2.- Mandarina Cáscara (MCa)

### Fotografías Digitales

En la Figura 3.127 (a, b y c) se presentan los registros fotográficos de los sólidos obtenidos usando TEOS, como precursor y como catalizador a) la cáscara de mandarina en lugar del ácido acético (Resultados, Parte I); b) MEETCax y c) MCax en concordancia con lo expresado en la Parte Experimental Capítulo 2 correspondiente. Puede observarse una similitud en la morfología de los sólidos obtenidos con cáscara de mandarina (MCa) y con el sólido obtenido con el extracto etanólico de la cáscara de mandarina (MEETCax), lo que implica una hidrólisis básica y se expresa en toda su forma en el sólido MCax. La diversidad de sólidos blanquecinos y anaranjados o amarillentos, que no llegan a ser vítreos, puede decirse que se obtuvieron por hidrólisis básica, por ejemplo, si se hubiese realizado la síntesis con una base.



**Figura 3.127.-** Gel seco con inicio de formación de cristales de las muestras:  
a)MCa; b) MEETCax y c) MCax

### FTIR

El FTIR es una de las técnicas espectroscópicas más comunes utilizada para determinar los grupos funcionales químicos de una muestra sólida. En la Tabla 3.33 se presentan las bandas de los espectros de las muestras MCa; MEETCax y MCax no calcinadas y se adicionó el espectro de la muestra SAA no calcinada a modo comparativo. En las Figura 3.128, Figura 3.129 y Figura 3.130 se presentan los espectros de las muestras MCa; MEETCax y MCax no calcinadas y calcinadas.

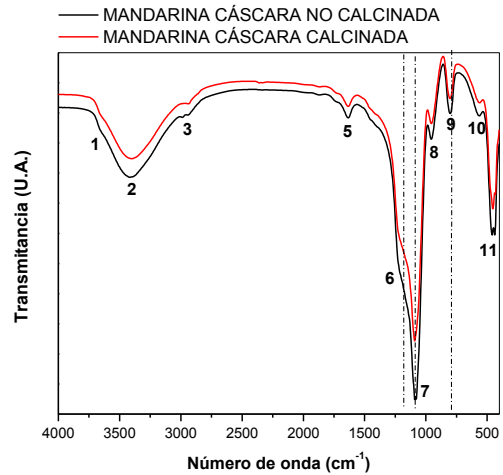
**Tabla 3.33.- Bandas de absorción presentadas para la muestra MC sintetizada**

Banda	Espectro SAA Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Espectro MCA Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Espectro MEETCax Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Espectro MCax Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación de bandas	Unidad Estructural
1	3778	3659	-	-	Si-OH	Si-OH
2	3443	3421	3399	3430	$\nu$ OH	O-H bonded (etanol)
3	2926/2850	2958	2937	2928/2850	$\nu_a$ (CH <sub>2</sub> ); $\nu_s$ (CH <sub>3</sub> )	-CH <sub>2</sub> ; -CH <sub>3</sub>
4	1883	-	1645	1745	$\nu_\beta$ Si-O	Si-OH
5	1640	1630	1421	1637	$\delta$ H-O-H	H-O-H
6	1182	1175	1103	1436	$\nu_s$ (Si-O-Si)	Si-O-Si
7	1079	1081	1088	-	$\nu_{as}$ (Si-O-Si)	Si-O-Si
8	945	951	965	1086	$\nu_\beta$ (Si-O)	Si-OH
9	797	792	799	-	$\nu_s$ (Si-O)	Si-O-Si
10	555	561	568	-	$\nu$ (Si-O)	SiO <sub>2</sub> Defectos
11	452	453	460	-	$\delta$ (CCO)	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -O
-	-	-	-	454	-	-

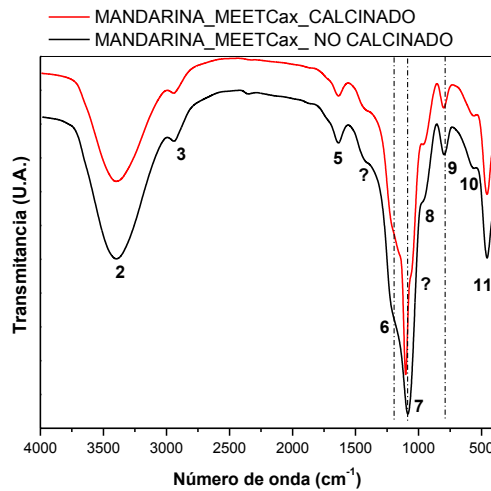
Se puede observar que junto al modo de vibración OL para SAA 1079 cm<sup>-1</sup>, para MCA 1081 cm<sup>-1</sup>, para MEETCax 1088 cm<sup>-1</sup> y para MCax no existe la banda, dado que por diferentes técnicas no se estaría en presencia de una sílice apareciendo los enlaces de Si-O-Si de la sílice en otros modos de vibración asociados que desplazan y ensanchan la banda principal. Estos modos de vibración asociados pueden corresponder a las impurezas que quedan adsorbidas a la superficie de la muestra, constriñendo los enlaces de Si-O-Si de la superficie y provocando que aparezcan dos bandas asociadas al mismo modo pero que vibran con diferente frecuencia.

En los espectros de Infrarrojo, de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, las bandas de los residuos orgánicos procedentes del TEOS, como son los picos correspondientes a las vibraciones de C-H estarían localizadas en las cercanías a 3000 cm<sup>-1</sup> (señal 2). En estos casos los sólidos caracterizados, muestran que contienen materia orgánica alrededor de 1300 y 1500 cm<sup>-1</sup> (señal 5 y 6), que son variables en intensidad en relación con el resto de las bandas que se solapan en esa región, por ejemplo SAA y MCax. Respecto a la señal 8, se presenta en la Figura 3.131 la comparación de sílice obtenida con ácido acético

(SAA), la sílice obtenida con zumo de limón (LN), la sílice obtenida con zumo de naranja (NC) y la obtenida con zumo de mandarina (ML), respectivamente.

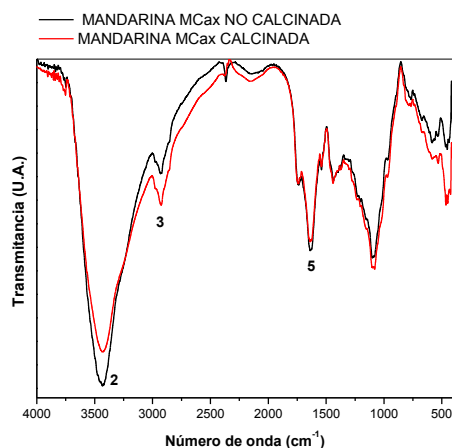


**Figura 3.128.-** Espectro de FTIR de las muestras de sílice MCa no calcinada y calcinada



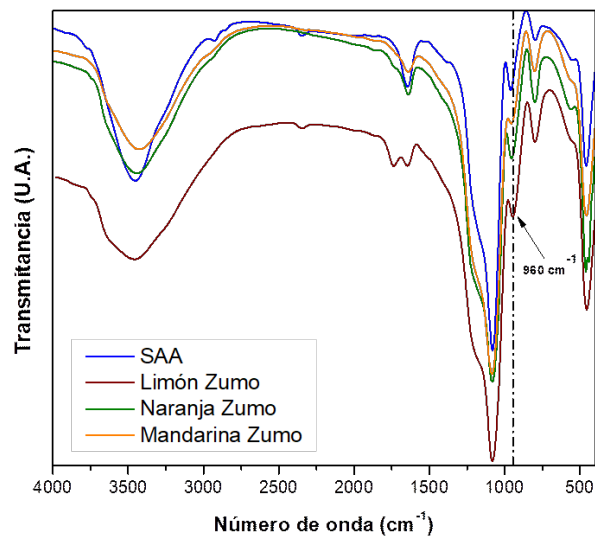
**Figura 3.129.-** Espectro de FTIR de las muestras de sílice MEETCax no calcinada y calcinada





**Figura 3.130.-** Espectro de FTIR de las muestras de sílice MCax no calcinada y calcinada

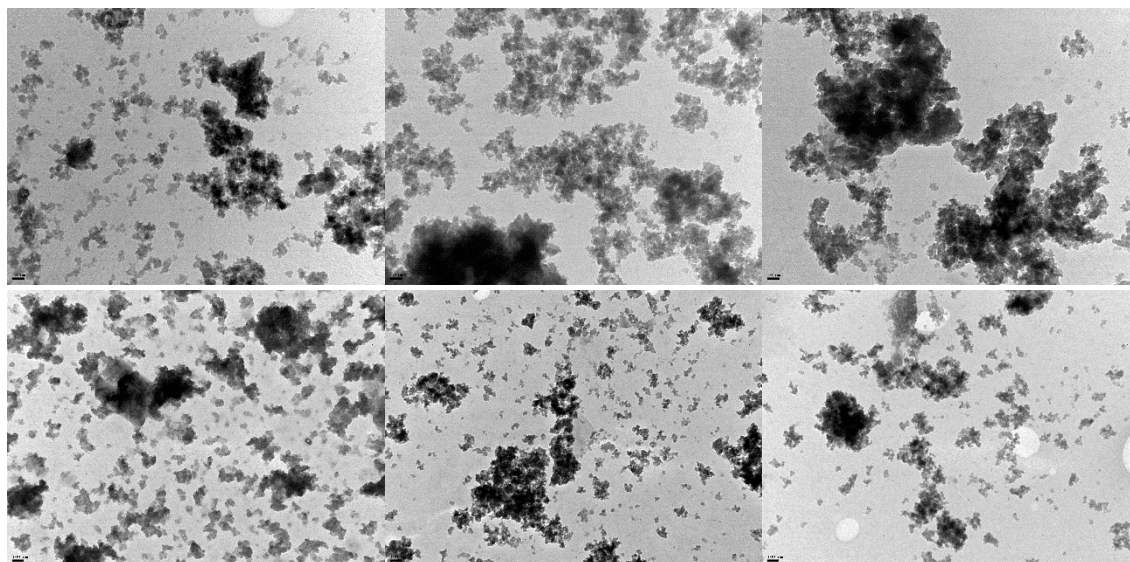
Este pico está asociado a la vibración de los enlaces Si-OH en modo de tensión  $\nu\beta$  (Si-O) Si-OH y se encuentra en  $945\text{ cm}^{-1}$  para la sílice pura (SAA, color azul),  $950\text{ cm}^{-1}$  para la sílice NZ (color verde), para la LZ el valor es de  $960\text{ cm}^{-1}$  (color rojo) y  $1086\text{ cm}^{-1}$ . Al contrastar las muestras con la de una matriz pura, se encontró que esta banda aumenta en su posición, con la presencia de lo que podríamos decir hetero-átomos o sustancias orgánicas, evidenciando así claramente que puede interpretarse en términos de la superposición de las vibraciones de estiramiento de Si-O en los grupos Si-O-H y Si O-Si. En el caso del sólido MCax el valor de  $1086\text{ cm}^{-1}$  demuestra que el sólido obtenido es un sólido con base silícea pero no es sílice.



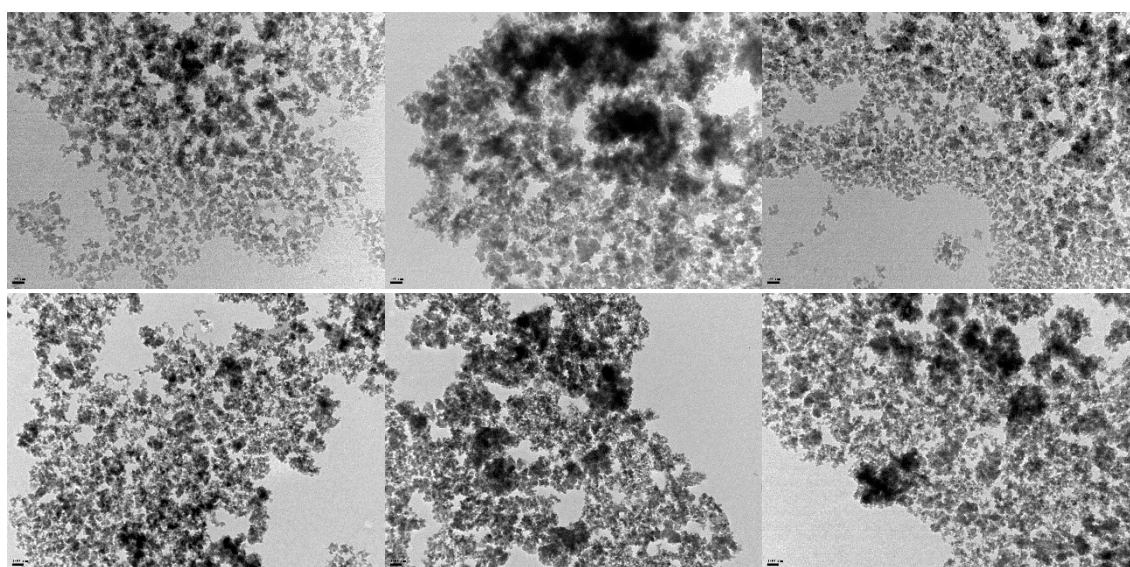
**Figura 3.131.-** Espectros de FTIR de las muestras de sílice SAA, LZ, NZ y MZ no calcinadas

## TEM

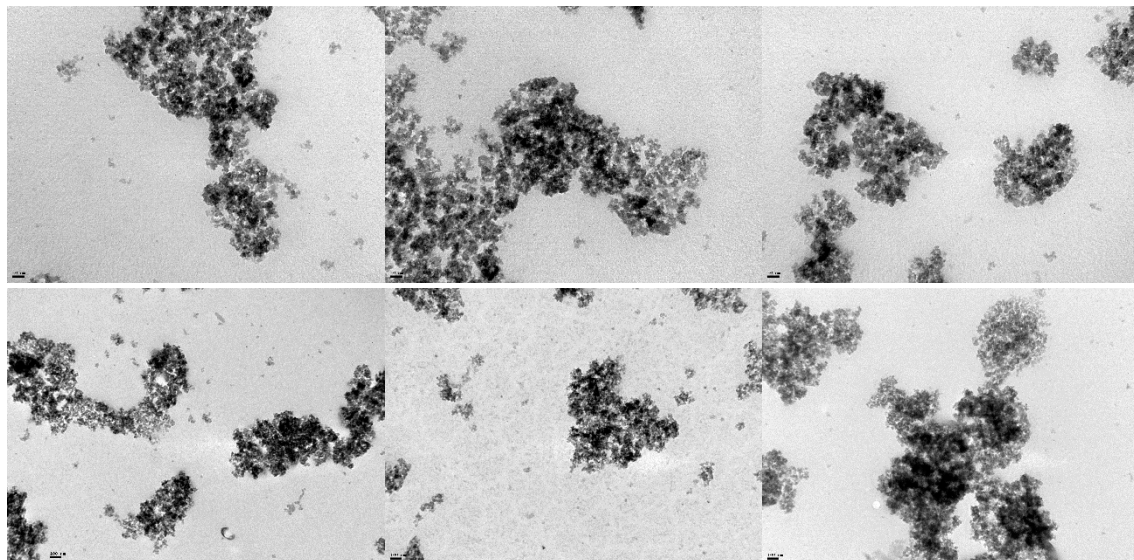
En la Figura 3.132 y Figura 3.133 se presentan las micrografías de la muestra MCa no calcinada y calcinada. En la Figura 3.134 y Figura 3.135 se presentan las micrografías de la muestra MEETCax no calcinada. y calcinada. En las micrografías se visualiza como se van formando las láminas, de más claro a más oscuro, lo que correspondería a los bloques que se visualizaron en la micrografía SEM, mostradas en otras muestras. Esos bloques se pueden observar en las micrografías correspondientes a 100 nm, donde las partes más claras corresponderían a la sílice de la micrografía de 5 nm.



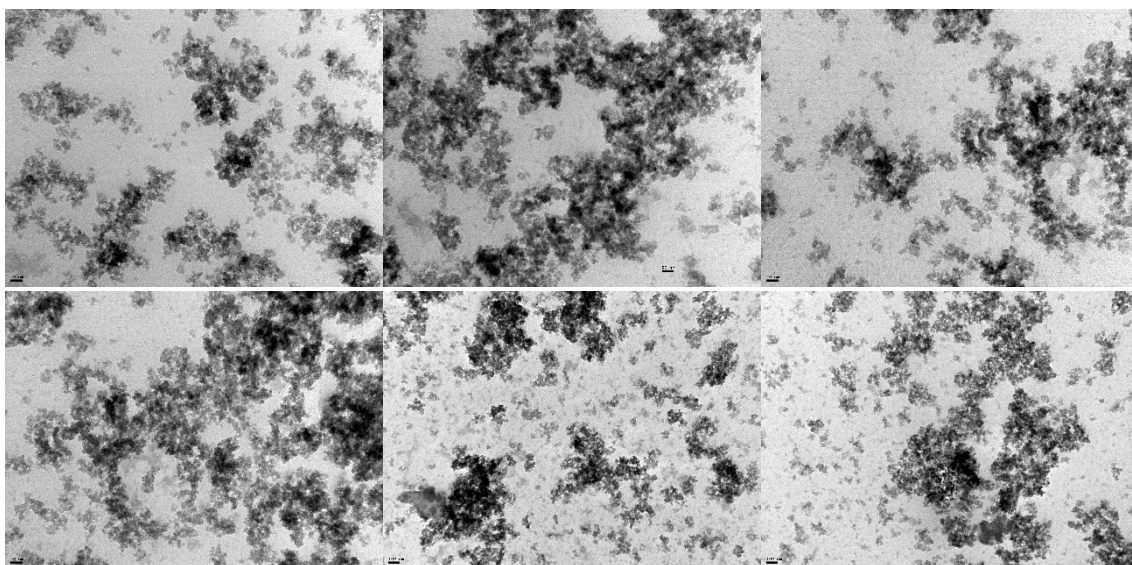
**Figura 3.132.-** Micrografías TEM de la muestra MCa no calcinada  
Escala: 50 nm (izq), 100 nm (centro) y 200 nm (der)



**Figura 3.133.-** Micrografías TEM de la muestra MCa calcinada  
Escala: 50 nm (izq), 100 nm (centro) y 200 nm (der)



**Figura 3.134.-** Micrografías TEM de la muestra MEETCax no calcinada  
Escala: 50 nm (izq), 100 nm (centro) y 200 nm (der)



**Figura 3.135.-** Micrografías TEM de la muestra MEETCax calcinada  
Escala: 50 nm (izq), 100 nm (centro) y 200 nm (der)

### Conclusiones parciales

Para resumir lo que se presentó en este capítulo con los distintos cítricos es importante recordar la importancia del método sol-gel y sus cualidades, para luego introducir los resultados más interesantes hasta ahora obtenidos. El método sol-gel permite obtener nuevos materiales híbridos orgánicos-inorgánicos que no existen naturalmente, se pueden obtener compuestos con alta homogeneidad y pureza óptimas mediante hidrólisis y condensación de alcóxidos a temperatura ambiente. La síntesis de geles de sílice por el método sol-gel implica tres pasos generales: preparación del gel, envejecimiento y secado. El sol se prepara por hidrólisis de una solución precursora de sílice. El gel se logra después de la reacción de condensación del sol formado. A continuación, el gel obtenido se envejece con el objetivo de hacerse más fuerte, para evitar la contracción y el colapso de la estructura del gel durante el proceso de secado. Finalmente, en el último paso (secado), el líquido de los poros se elimina del gel en condiciones específicas, para evitar el colapso de la estructura del gel.

Para una descripción más detallada del proceso sol-gel es necesario distinguir entre procesos en condiciones ácidas y básicas, ya que el pH de la solución afecta el proceso sol-gel modificando las velocidades relativas de hidrólisis y condensación, así como los mecanismos de reacción. El valor del pH, en el cual el proceso bajo condiciones ácidas cruza al básico, es cercano a 2, correspondiente al punto isoeléctrico de la sílice.

En este capítulo se realizó la síntesis de sílice, por el método sol-gel, mediante hidrólisis ácida, fundamentalmente, reemplazando el ácido acético por la acidez que presentan los cítricos: limón, naranja y mandarina, con el objetivo primario de obtener un sólido con que cumpla con las propiedades de un catalizador bifuncional dadas las propiedades de la sílice pura y los componentes de los cítricos. Este es un método limpio que cumple con los diferentes principios de la Química Verde, pero sobre todo usa residuos no-comestibles, es decir, los cítricos después de veinte días de ser desprendidos de la planta. La metodología experimental es comprobar las distintas partes del fruto cuando se incorporan a la mezcla del alcóxido con agua y etanol: primero se ensaya el fruto completo triturado; en un segundo ensayo solo la cáscara, en un tercero el zumo, en un cuarto ensayo el lixiviado etanólico de la cáscara y, por último, el quinto ensayo fue con la cáscara lixiviada.

Como referencia se sintetizó la sílice con ácido acético (SAA), hidrólisis ácida, y se pudo evidenciar que la acidez disminuye cuando los sólidos obtenidos se someten a calcinación, esto se puede observar en la tabla de acidez, con los valores de todos los sólidos sintetizados, tanto no calcinados como calcinados (Tabla 3.34). Al observar los resultados para los sólidos obtenidos utilizando las distintas partes del limón, se puede observar que la acidez no solo es superior a los obtenidos con

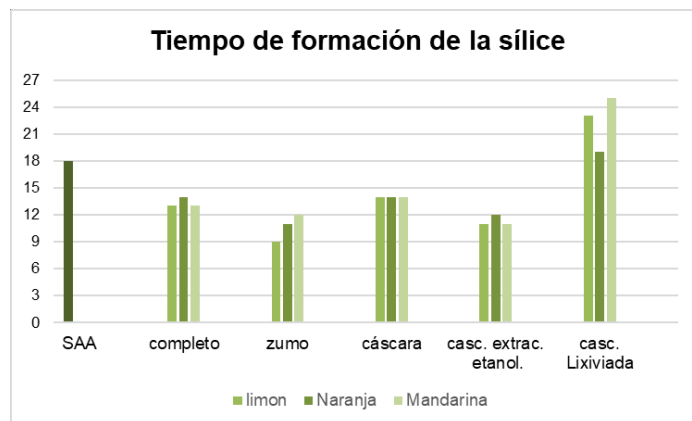
ácido acético, sino que disminuye al ser sometida cada parte (cáscara, cáscara lixiviada, junto a las otras partes), a calcinación. Solo en algunos casos particulares se observó que la acidez incrementaba al someter a las sílices al proceso de calcinación, por ejemplo, en alguna parte de la naranja y de la mandarina.

**Tabla 3.34.- Resumen de valores iniciales de potencial  $E_i$  (mV) para las muestras sintetizadas usando TEOS como precursor**

Muestra	$E_i$ (mV)
<b>SAA</b>	
No Calcinado	123,1
Calcinado	113,8
<b>Limón</b>	
LC- No Calcinado	271,0
LC- Calcinado	162,2
LZ- No Calcinado	287,0
LZ- Calcinado	247,2
LCa- No Calcinado	225,4
LCa- Calcinado	191,1
LEETCax- No Calcinado	285,3
LEETCax- Calcinado	227,4
LCax- No Calcinado	271,0
LCax- Calcinado	167,1
<b>Naranja</b>	
NC- No Calcinado	124,5
NC- Calcinado	94,0
NZ- No Calcinado	207,1
NZ- Calcinado	135,0
NCa- No Calcinado	95,7
NCa- Calcinado	132,3
NEETCax- No Calcinado	232,7
NEETCax- Calcinado	122,5
NCax- No Calcinado	99,4
NCax- Calcinado	57,5
<b>Mandarina</b>	
MC- No Calcinado	119,2
MC- Calcinado	125,4
MZ- No Calcinado	85,9
MZ- Calcinado	134,0
MCa- No Calcinado	124,5
MCa- Calcinado	99,4
MEETCax- No Calcinado	202,3
MEETCax- Calcinado	115,1
MCax- No Calcinado	122,3
MCax- Calcinado	88,5

Continuando con la técnica de titulación potenciométrica con *n*-butilamina y considerando que el potencial de acidez de los sólidos sintetizados con limón fueron superiores a los de la SAA, se pudo apreciar que el tiempo de formación de la sílice catalizada por ácido acético (SAA) se tardó alrededor de 18 días, un periodo superior al que necesitaron los otros órganos del limón para catalizar la

obtención de sílice. Se realizó un gráfico de obtención de los días que se necesitaron para obtener la sílice o los compuestos silíceos, como se aclaró oportunamente.



**Figura 3.136.-** Tiempo de formación de sílice en días según el órgano de cítrico usado

En rigor, el tiempo que se tarda para la formación de la sílice usando naranja y mandarina son ligeramente diferentes, pero conservan un patrón similar al del limón, tardando menos tiempo de formación en comparación con la SAA. Pero para la formación de NCax y MCax (19 y 25 días, respectivamente), en concordancia con la acidez.

Si la acidez acelera la formación de la sílice por sol gel, para el limón, el sólido que se formó más rápido fue el catalizado por el zumo; solo transcurrieron 9 días, casi la mitad de lo transcurrido para SAA, dicho sólido presentó un potencial de acidez ( $E_i$ ) de 287 mV siendo la más alta para la familia de dicho fruto seguido por el catalizado por su correspondiente extracto etanólico. Aplicando este razonamiento, la naranja presentó mayor acidez para el zumo siendo superado ligeramente por el extracto etanólico. No obstante, estos dos sólidos se obtuvieron casi que con el mismo número de días (11 y 12 días, respectivamente), superando considerablemente a la SAA.

Analizando el caso de la mandarina, se pudo observar una situación muy similar a la del limón y la naranja siendo más rápida la obtención de los sólidos catalizados por el zumo y el extracto etanólico.

Otro factor importante para la formación de la sílice fue la disponibilidad de biomoléculas presentes en esta matriz vegetal la cual fue confirmada por los diferentes espectros de FTIR obtenidos donde se evidenciaron la presencia de grupos hidroxilos, carbonilos, ácidos carboxílicos, aminoácidos, polifenoles, etc la cual ayudaban a condensar y generar la red polimérica de la sílice. Teniendo en cuenta que el LCax es un tejido pobre en biomoléculas y pese a que la acidez es superior a la SAA,

el tiempo que se tarda para la obtención de la sílice catalizada por LCax, NCax y MCax tardó 23, 19 y 25 días, respectivamente.

Hay que destacar que los cítricos completos (LC, NC y MC) tienen un tiempo de formación de sólido muy similar a los catalizados por la fracción de cáscara (LCa, NCa y MCa). Con lo que se podría afirmar que no solo la acidez ayudó a la formación de los sólidos, sino que también, el efecto sinérgico de poseer una rica disponibilidad de biomoléculas la que hizo que se generaran los sólidos.

El envejecimiento del gel húmedo en soluciones alcohólicas que contienen el precursor de sílice provoca la hidrólisis, condensación y precipitación de los monómeros / oligómeros añadidos en la red de gel. Este proceso aumenta la rigidez de la red de sílice al agregar nuevos monómeros y mejorar el grado de reticulación de siloxano, sin modificaciones drásticas en el tamaño de poro. El envejecimiento del gel húmedo en una solución acuosa puede promover la disolución y la re-precipitación de sílice pequeña en el punto de contacto de las partículas, lo que aumentará el área del cuello y, por lo tanto, mejorará la resistencia esquelética del gel de sílice. Aumenta la estabilidad mecánica de los geles de sílice y conduce a la disminución de la superficie externa y microporosa. Cabe señalar que la alta concentración de agua en las soluciones de envejecimiento causa una contracción y endurecimiento más rápido de los geles, esto puede observarse en las áreas superficiales de las sílices que contienen mayor cantidad de compuestos sólidos orgánicos.

Se ha determinado que el tiempo de envejecimiento y la temperatura de envejecimiento influyen en las propiedades del material final. Prolongar el tiempo de envejecimiento puede aumentar la resistencia esquelética del gel de sílice, mientras que aumentar la temperatura de envejecimiento puede acortar el período de envejecimiento. Los tiempos de envejecimiento cortos provocan la formación de geles agrietados. Los tiempos de envejecimiento más largos hacen que todo el proceso de síntesis de sílice sea menos factible económicamente.



*“Dios no tiene derecha ni izquierda, ni se mueve ni está parado, ni se halla en un lugar, sino que es absolutamente infinito y contiene en sí todas las perfecciones.”*

*(Baruch Spinoza)*



## **4. Yerba Mate**

## Algo de historia...

El «mate» (Figura 4.1), procedente de la planta *Ilex paraguariensis*, es la principal infusión consumida actualmente en Argentina, sudeste brasileño, Paraguay, Uruguay, sur de Chile y oriente de Bolivia. Su cultivo se circunscribe al territorio de Paraguay, dos provincias del noreste argentino y cuatro estados del sur de Brasil. En el caso argentino, fue la actividad económica que inició el poblamiento de la provincia de Misiones, donde hoy se genera el 90% de la producción nacional, para un mercado doméstico que representa el 50% del consumo mundial del producto, con un promedio por habitante de 6,5 kg/año. El consumo de Yerba Mate se remonta a los pueblos originarios americanos de la cuenca del Plata, fue asimilado por los españoles que se establecieron en la región del Paraguay a partir de la tercera década del siglo XVI y se difundió desde entonces por toda la población del territorio del entonces virreinato del Perú<sup>240</sup>.



**Figura 4.1.-** Yerba mate de paquete y mate servido con agua tibia

Hasta entonces, la producción y consumo se limitaban a los nativos de la zona, quienes extraían las hojas de los matorrales silvestres que crecen en el sotobosque de la selva paranaense. La utilización tenía más bien un carácter ritual y la planta y su origen divino eran parte de la mitología guaraní. La leyenda le asignaba propiedades benéficas como estimulante nervioso y complemento dietético, corroboradas siglos más tarde por la ciencia. Compartir la infusión tenía también un significado social de hospitalidad y camaradería que perdura hasta hoy. Si bien la economía aborígen era básicamente de subsistencia, mantuvieron esporádicos intercambios con otras comunidades lo que difundió el consumo de yerba mate hasta los contrafuertes andinos en las regiones de predominio incaico. La

---

<sup>240</sup> Javier Gortari, *Maldita Yerba Mate: Explotación de la Mano de Obra en las Minas Yerbateras del Paraguay Colonial*, Universidad nacional de Misiones (2017)

denominación autóctona de la infusión, *caá-mate*, es precisamente la conjunción de una voz guaraní (*caá*: planta/selva) y otra quechua (*mati*: calabaza utilizada como recipiente para beber la infusión)<sup>241</sup>. Al ver solo el producto elaborado que los indios llamaban «*caá*», a los españoles se les ocurrió traducir «*hierba*» en lugar de «planta». Décadas más tarde se manifestaría el error: en 1620 un jesuita anónimo anota «*yerba*, llamándola así los españoles, pero impropriamente porque es una hoja de un árbol que se parece al naranjo y el indio la llama *caá*». Recién en 1653, el padre Cobo explica que «los españoles, como no han visto el árbol sino la hoja, la llaman comúnmente hierba del Paraguay, siendo como es, hoja de árbol» (...). Tampoco el mate conservó el nombre que tenía entre los «*avá*», que lo llamaban «*caá i guá*»: planta-agua-recipiente<sup>242</sup>. «*Mate*» es una palabra derivada de la voz quechua «*mati*»—calabaza—, que a su vez deriva del náhuatl «*tecomatl*» (...). Por su parte, la «*tacuapi*» de los guaraníes se convirtió pronto, entre los españoles, en un artículo imprescindible al que, metalizado, llamarían *bombilla*.



**Figura 4.2.-Yerba mate servido en calabaza con agua tibia y bombilla de caña**

Los conquistadores instalados en Asunción establecieron una alianza inicial con los guaraníes, que les permitió a ambos grupos consolidar una posición dominante en relación con otras comunidades aborígenes vecinas. En el marco de esa alianza los españoles aportaron su supremacía militar — armas de fuego, acero y caballos— y los nativos sus conocimientos del terreno, alimentos y mujeres. Se construyó a partir de entonces una relación de mestizaje que incorporó a la cultura española los hábitos de consumo nativos, incluido el de yerba mate, pero despojándole del carácter ceremonial. Con la organización política del Virreinato del Perú (1550) y la Gobernación del Río de la Plata con capital en Asunción, se estableció un tráfico regular administrativo y comercial desde Lima al Paraguay, recorriendo el territorio actual de Bolivia, Salta, Tucumán, Córdoba y Santa Fé. Este último

<sup>241</sup> Linhares, T. (1969) Historia Económica do Mate. Livraria José Olympio. Editora. Río de Janeiro.

<sup>242</sup> Navajas P, Caá Porá: el espíritu de la yerba mate. Una historia del Plata. Las Marías. Gdor. Virasoro. Corrientes, (2013)

puerto se convirtió en el principal centro de distribución comercial de la producción azucena, en la que la yerba mate fue adquiriendo una preeminencia notable.

El consumo de yerba se expandió por toda la zona de influencia española del occidente americano: a través de Mendoza se comercializó en Chile y desde los puertos del Pacífico llegó hasta los asentamientos del Virreinato de Nueva España (México y Centroamérica). Al contrario de otros productos americanos que lograron rápida aceptación en Europa, como el tabaco y el cacao, la yerba mate no pudo posicionarse en ese continente porque competía con otra infusión que ya había alcanzado un desarrollo comercial relevante: el té. De acuerdo a escritos<sup>243</sup>: «Los españoles experimentaron que los Indios del Paraguay, tomando el agua con la yerba, como aquí se toma el té, les fortificaba para el trabajo, y que en las necesidades les servía de alimento; y así se extendió al Perú y al Chile, y los ingleses después del año de 1714, con el motivo de tener allá casa para la venta de los negros que llevan de África, viendo que aún en los negros obraba lo que en los Indios, y que a ellos les hacía más bien el uso de ella que el del té, trajeron cantidad. Y con la novedad la tomaron en Londres como el té y todos convinieron en que era mejor que el té por lo que convendría dejar éste y usar de la yerba del Paraguay y que cuesta menos que aquel, y es más provechosa y barata que el té; y se trató en forma de ello, en cuyo examen convinieron que la yerba era como queda dicho más provechosa que el té; pero como dependía únicamente de los Jesuitas, y pocos españoles, y no lo había en otra parte que allí, luego que estos supiesen que por ella habían dejado el té la subirían de precio, y les dejarían sin ella, sin dejar de perderse lo mucho que les vale el comercio de él, y por esto la dejaron».

La fundación de San Pablo en Brasil (1543) y el posterior tráfico de mano de obra esclava para las plantaciones de azúcar, cacao y algodón, alentaron las incursiones de los banderines portugueses sobre las poblaciones indígenas del sur. Junto con los cautivos, trasladaron al litoral brasileño el hábito de la yerba mate, que se proyectó con particularidades propias hasta nuestros días.

La rápida difusión del consumo generó la consiguiente demanda comercial, que debió ser atendida por una producción restringida ecológicamente a la región selvática entre los ríos Paraná, Paraguay y Uruguay. Aceleró también la masiva esclavización de mano de obra guaraní para la recolección de la yerba selva adentro, con su secuela de mortandad de la población aborigen diezmada por el esfuerzo agotador del trabajo, la mala alimentación y las enfermedades, o la represión de los que se rebelaron. La creación de la Compañía de Jesús, en latín: *Societas Iesu*,<sup>244</sup> cuyos miembros son comúnmente conocidos como jesuitas, es una orden religiosa de clérigos regulares de la Iglesia

---

<sup>243</sup> Valladares de Sotomayor A. (1788): *Semanario erudito que comprehende varias obras inéditas, críticas, morales, instructivas, políticas, históricas, satíricas, y jocosas de nuestros mejores autores antiguos y modernos*. Volumen 8: p. 110 Blas Román, Madrid.

<sup>244</sup> *Archivum Romanum Societatis Iesu* fecha de acceso: 16 de marzo de 2013

católica fundada en 1534 por el español Ignacio de Loyola<sup>245,246</sup> junto con Francisco Javier, Pedro Fabro, Diego Laínez, Alfonso Salmerón, Nicolás de Bobadilla, Simão Rodrigues, Juan Coduri, Pascasio Broët y Claudio Jayo en la ciudad de Roma. Fue aprobada por el papa Paulo en 1540 y la autorización para el establecimiento de la Provincia Jesuítica del Paraguay (en el año 1604, abarcando parte del Mato Grosso, sur de Brasil, y los actuales territorios de Argentina, Paraguay y Uruguay), significó un fuerte impulso a la producción de yerba mate.

Los jesuitas se opusieron inicialmente al consumo de yerba en las misiones por considerarlo un vicio. Cuando conocieron mejor la cultura guaraní y las virtudes de la infusión, reconsideraron esa postura, aprendieron de los nativos el proceso de elaboración y obtuvieron de la Corona Española el privilegio de la explotación, convirtiéndose en los principales exportadores de yerba mate. Obtuvieron una Cédula Real que los autorizaba a la explotación de los yerbales y un cupo de la Audiencia de Buenos Aires para comercializar 12 mil arrobas anuales. A fin de evitar las durísimas condiciones de trabajo y las pérdidas humanas que implicaban las expediciones al interior de la selva para llegar a los yerbales silvestres, estudiaron y desarrollaron el proceso de germinación de las semillas e iniciaron el cultivo de la yerba mate.



**Figura 4.3.-** Yerba mate servido con agua y bombilla metálica

### La yerba mate en Argentina

La yerba mate Argentina se produce y cultiva en Misiones y nordeste de Corrientes. La Argentina es el principal productor y exportador mundial de yerba mate. Los suelos rojos, con alto contenido de hierros, y el clima subtropical sin estación seca, son ideales para el cultivo de la yerba mate. En el año 2019, la producción de yerba mate molida y envasada para el mercado interno fue de casi 277.332.014 kg, lo que implica cosechar alrededor de 837.256.020 kg de hoja verde, para producir

<sup>245</sup> Krebs, Ricardo (2006). Breve historia universal (hasta el año 2000) (24ª edición). Santiago de Chile: Editorial Universitaria. p. 258. ISBN 978-956-11-1805-8.

<sup>246</sup> Hinrichs, Ernst (2001). Introducción a la historia de la Edad Moderna. Madrid: Ediciones Akal. p. 97. ISBN 978-84-460-1570-3

1 kg de yerba mate, se necesitan 3 kg de hojas verdes, porque durante el secado, el producto pierde agua y peso.



**Figura 4.4.- Zona de producción de yerba mate en Argentina**

En base a los datos del último censo, son 41 millones de argentinos los que consumen en promedio 6,4 kg por habitante por año. Según una investigación de mercados realizada en toda la Argentina<sup>247</sup> la yerba mate está presente en más del 90% de los hogares argentinos.

## Yerba Barbacúa<sup>248</sup>

Corrían ya las postrimerías de un tormentoso Siglo XIX donde una Europa devastada por la guerra, la hambruna y las debacles de una inestabilidad política, social y económica hacen que el viejo continente, ya en los albores del Siglo XX, se vea inmerso en dos guerras mundiales cuyo cataclismo de la razón humana motiva así a una nueva movilización de un gran número de campesinos a un éxodo desbordado hacia el extremo sur del nuevo mundo. Inicialmente, la Argentina acoge a dicha industriosa sociedad instalándola en colonias a lo largo y ancho del país con el objeto de aprovechar la generosa fertilidad de su extenso territorio originando así una alianza con el pueblo nativo motivándolos al desarrollo de una actividad agrícola bajo los valores de mano de obra fuerte, de una ética laboral férrea y una visión frugal de la vida campesina basada a su vez en los valores cristianos

<sup>247</sup> Fuentes: INYM (Informe del Sector Yerbatero), (1) Voices & Research 2017

<sup>248</sup> Ings. Agrs. Luis E. Barbaro y Osvaldo C. Sforza, Rescate y valorización de la yerba mate de "barbacúa" 2016 INTA Ediciones

como unión cultural teniendo a la familia como eje institucional. En la región del noreste argentino, donde el cultivo y el consumo de la endémica yerba mate derivaba en una de las principales actividades económicas de la zona y de la cual dichas colonias europeas sustentaban su establecimiento agrícola, se incorpora así al proyecto una antigua y tradicional forma de transformación del producto ya implementada en la zona desde hacía unos 400 años atrás por otra extinta, pero ejemplar alianza indígena-jesuítica. En rigor, el proceso era referido por los lugareños como “*Secado Barbacué*” integrando no solo un método de producción y transformación de una materia prima sino también como la amalgama de saberes ancestrales transmitidos de padres a hijos y traducidas en coaliciones familiares o vecinos minifundistas. Efectivamente, desde el crisol cultural denominado proceso Barbacué, se obtenía un producto amigable al paladar, con fuerte amargor y un aroma ahumado producto del variado aporte aromático de las plantas que intervienen en dicho proceso sin perder los beneficios estimulantes y nutricionales aportados por los complejos y numerosos metabolitos propios de la yerba. Es así como las pequeñas granjas no solo acopian el vegetal cultivado, sino que también intervienen en la molienda, canchado, secado y madurado de la tradicional yerba erigiéndose un número importante de secaderos de tipo Barbacué en la región.

Décadas más adelante, una ávida e insipiente nación argentina enfoca sus esfuerzos y anhelos en pro del ingreso a la aldea global y establecerse en la escena de la industrialización con lo cual buscaría adoptar, a finales de los años `90, lineamientos para que los procedimientos fueran más rentables, sistematizados y tecnificados incluyendo a la manufactura de la yerba mate develando que el método Barbacué debería ser reemplazado y erradicado teniendo en cuenta que la secansa del material conllevaba en sí un mayor número de recursos materiales y humanos. En consecuencia, los hornos fueron clausurados obligando a que las granjas se dedicaran únicamente al cultivo y cosecha de la yerba dejándolas dependientes de aquellos establecimientos de secado regulados por un estado que velaba por el cumplimiento de buenas prácticas de manufactura y producción. La implementación de dichas políticas locales y el cierre sistemático de los secaderos Barbacué motivan a una nueva generación de colonos cultivadores de yerba a migrar a las urbes en búsqueda de un sustento alternativo, desencadenando así una problemática a nivel laboral, sanitario, alimentaria, etc. Sin mencionar además el incremento de la mendicidad, la delincuencia y la desocupación en la región.

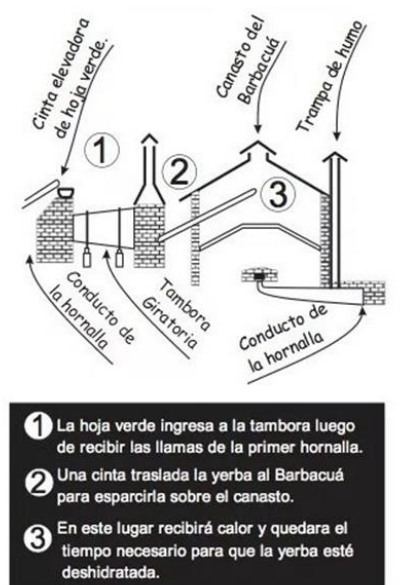
Recientemente, con el ánimo de mitigar las consecuencias negativas generadas por desmantelamiento de los secaderos Barbacué, el gobierno nacional de la mano de entidades e instituciones oficiales tales como el INTA-NEA, Las Facultades de Ingeniería Química de las Universidades regionales, el INTI, el UCAR, entre otros organismos han dispuesto un plan denominado “Sistema Barbacué” con el objeto de restablecer los secaderos desmantelados, instrumentando asistencia técnica para la sistematización del proceso, reducir cualquier impacto medio ambiental que derive del proceso (cuidado de las cuerpos afluentes de agua y los recurso



madereros como fuente energética) y, lo más importante, atraer a la población vulnerable como mano de obra con posibilidad de vincularse a un puesto de trabajo la cual pueda acceder a instrucción y capacitación en el proceso de manufactura y manejo empresarial, cobertura bajo leyes laborales, acceso a servicios médicos y la posibilidad de llevar un sustento digno a cada uno de sus hogares. Sin duda, la implementación del programa antes mencionado ha enfrentado un importante desafío en relación al costo que el Sistema Barbacué involucra y a los márgenes de ganancia que de éste se derivan teniendo en cuenta la sustancial diferencia y competencia impuesta en relación a otros procesos sistematizados de manufactura de la yerba mate. Lo anterior implica que se busquen alternativas, mejoras y manejos que inclinen la balanza de manera positiva hacia la gestión efectiva del Sistema Barbacué. Es por eso por lo que en el presente trabajo se busca incorporar un valor agregado al desecho originado desde el consumo de la yerba mate obtenido como producto final a partir del mencionado Sistema Barbacué como una alternativa a un posible futuro ingreso. Desde esta arista, la incorporación de los residuos de yerba mate como una matriz de compuestos orgánicos para la generación de soportes de catalizadores basados en sílice por medio del proceso sol-gel se plantea aquí como otro objetivo del presente proyecto.

### Proceso para obtención de Yerba Barbacué

En la Figura 4.5 se presenta el resumen del proceso de secado en Barbacué, así se llega a obtener el inconfundible sabor, la personalidad robusta y el refinado de su herencia.



**Figura 4.5.- Resumen del proceso de secado en Barbacué**

El proceso de transformación de la hoja verde de yerba mate por medio del secado en Barbacuá se caracteriza por ser un proceso natural, artesanal y particularmente lento.

Se sabe que durante el proceso de deshidratación se han seguido lineamientos de rendimientos entendiéndose que los productores chicos alcanzan a procesar cerca de  $10 \times 10^3$  kg/día de producto seco y que un establecimiento grande podría llegar hasta  $150 \times 10^3$  kg/día de material seco.

Con lo anterior, se han reconocido en la región del Noreste argentino, identificando que la zona de Misiones contiene en su territorio una buena fertilidad para el óptimo crecimiento y desarrollo de la yerba mate, cerca de 14 diferentes marcas y que a su vez se ha impulsado la actividad turística como una alternativa de divulgación y reconocimiento de este tipo de secado<sup>249</sup>.

En rigor, el secado en Barbacuá se realiza a base de madera o leña, no se transmite el humo sino solo el aroma durante un periodo de 10 a 12 h de deshidratación. Posterior a eso, para que el material absorba su sabor característico, se somete a un largo periodo de estacionamiento de 24 o 18 meses.

### Proceso de secado en Barbacuá

El proceso fue desarrollado en primera instancia por los indios guaraní que sapecaban la yerba a mano (secado del material). Luego, empezó el proceso Barbacuá<sup>250</sup> propiamente dicho:

**1. Tarafeado:** el material vegetal se cosecha, se corta, se poda y se pesa en la chacra principalmente en épocas de invierno (la mayoría entre mayo y agosto) donde el nivel de los cuerpos de agua se encuentra bajo, se debe dejar al menos el 30 % de la planta en pie para que posteriormente el sol no la queme o seque. Se recomienda que el cultivo se encuentre cerca del secadero ya que así se dispone de material fresco para el proceso de canchada.

**2. Recepción de hoja verde:** se hace una medida del peso de materia prima recibida como medida de control del rendimiento.

**3. Planchada:** se descarga el material sobre una superficie plana y limpia dejándose allí unos 45 minutos, luego con la ayuda de un montacarga se transporta la hoja verde en una cinta transportadora junto con chips de madera proveniente de aserradoras locales para iniciar el proceso de sapecado.

**4. Motor:** Un componente vital del sistema es el motor cuyo engranaje mueve todas las instalaciones del edificio, desde las cintas transportadoras, el tambor de sapecado y demás instrumentos.

**5. Tambora de sapecado:** consiste en un cilindro giratorio metálico ubicado de manera horizontal el cual es calentado hasta temperaturas de alrededor de  $100^\circ\text{C}$  cuyo interior consta de una serie de

<sup>249</sup> <https://yerbamateargentina.org.ar/yerba-mate/ruta-de-la-yerba-mate/>

<sup>250</sup> <http://isondu.com.ar/sistemabarbacua/>

aletas con la finalidad de despegar el material vegetal. Básicamente, durante el movimiento las hojas se elevan en su interior cayendo a la base del tubo lo que hace que sufran una importante deshidratación con la ayuda del calor al que es sometido el sistema, esta etapa es importante ya que ayuda a descontaminar el material. Cuando al inicio se agregan las hojas verdes a la boquilla del tambor giratorio se incluye, como se mencionó antes, los chips de aserrín entendiéndose como un material obtenido a partir de aserraderos locales y que a su vez le otorga poder combustible al sistema.

**6. Canchada:** la yerba mate luego de ser secada en el canasto Barbacué, se somete a una molienda donde se tritura el material y se hace pasar por un conducto tipo malla de forma cilíndrica y giratoria con el objeto de dejarle la cantidad óptima de palos y polvo.

**7. Depósito o Noque,** es el lugar de almacenado de la yerba mate canchada con un periodo de estacionamiento de 2 años donde el material vegetal finalmente adquiere un gusto sazonado que lo distingue de los demás. Es de vital importancia mantener dicho periodo de maduración ya que allí se definen caracteres como el olor, color, sonido de ruptura y contenido de palo en relación porcentual. Algunos productores muelen el material nuevamente con el fin de controlar el contenido de palo en el producto.

**7. Envasado:** en la región misionera, hay alrededor de una veintena de establecimientos en Barbacué y cerca de 14 marcas diferentes con las que se distribuye el producto final. Dichas marcas han envasado su material de forma manual y artesanal en paquetes plásticos o de papel en paquetes de medio kg, presentación reconocida en los mercados nacionales e internacionales.

El exclusivo sistema de secado tipo Barbacué revive una técnica utilizada por los guaraníes hace más de 400 años e incorpora nuevas tecnologías en los sistemas de combustión para obtener un producto libre de humo, pero con el sabor y el aroma inconfundible de este tipo de yerba.

Se trata de un lento y dedicado proceso de deshidratación en el que las hojas son expuestas al calor del fuego de leña durante 10 o 12 h, tomando así las esencias de un selecto grupo de maderas. Estas especies son implantadas en su ecosistema y allí se regeneran de forma natural. Todas las características que hacen una gran diferencia a la hora de tomarse unos buenos mates.

## **Parte V. Experimental Yerba Mate**

### **Árbol y características**

Se trata de un árbol de hojas perennes que no caen en otoño, hojas que duran unos 3 años en la planta. Las ramas salen del árbol en ángulo recto, dando lugar a una copa apicada con hojas verdes

de margen dentado con nervaduras de color amarillento muy marcadas. De sus hojas y ramas secas molidas se obtiene la bebida de mate.



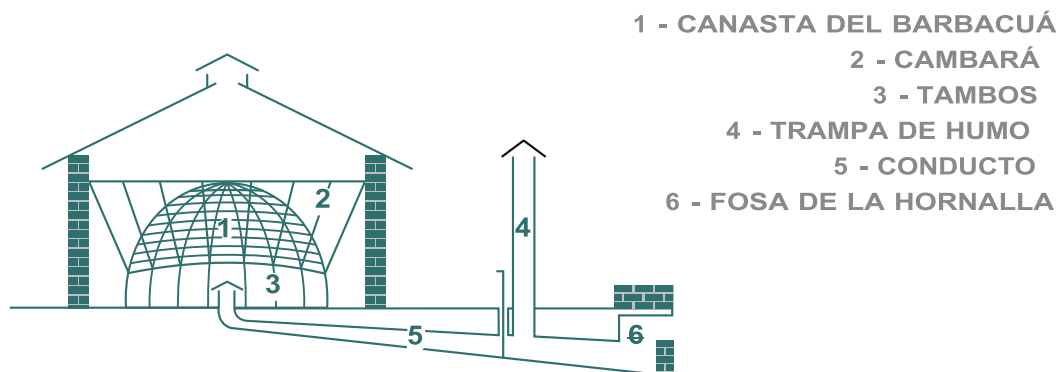
**Figura 4.6.-** Planta de *Ilex paraguariensis* en estado de florecimiento

Es un árbol propio de clima tropical con temperaturas cálidas (media de 20°C), elevada humedad ambiental, frecuentes precipitaciones, necesitando abundante agua durante la floración. Tolera bien la sombra y también soporta bien las heladas. En zonas de cultivo la yerba mate presenta las características de un arbusto. La yerba mate prefiere suelos ligeramente ácidos, arcillosos o arenosos, además de sitios bajos, con profundidad y buen drenaje. Necesita la tierra colorada típica de su hábitat, rica en minerales que le aportan los nutrientes necesarios para desarrollarse. En la época de floración (octubre-noviembre) produce flores blanquecinas; al ser dioico hay yerba mate: masculinos que presentan grupos de 3-11 flores y femeninos con grupos de tres o flores solitarias. Entre enero y marzo se produce la maduración del fruto, que será de color violáceo, rojizo o negruzco en su madurez. La cosecha de la yerba mate se realiza de forma manual, comienza en enero-mayo y se prolonga hasta septiembre. Tras la cosecha, el árbol de yerba mate producirá más hojas.

### **Secadero Barbacuá**

El proceso de secado en Barbacuá se diferencia de los demás métodos de manufactura ya que la gran cantidad de material que ingresa al secadero se lo expone a una absorción prolongada de aromas a partir de distintas leñas locales tales como el Anchico, el Alecrín, la María Preta, la Canela de Venado, el Engico, el Laurel, y entre otras maderas de monte que no libere humo excesivo. Los demás procesos de elaboración de yerba no contemplan esta etapa. El secadero (Figura 4.7) es básicamente un gran canasto de madera en forma de hongo que está conectado a una cinta elevadora en la parte superior de éste que lo alimenta con el material vegetal proveniente de la tambora de sapecado y que a su vez se comunica por medio de un conducto el cual se encuentra

conectado con el horno donde se liberan por combustión todos los aromas vegetales ya mencionados, dicho artefacto se encuentra en el nivel inferior del secadero.



**Figura 4.7.-** Esquema de un secadero tipo Barbacué

Así pues, luego de que la yerba mate se ha sapecado en la tambora, ésta ingresa al Barbacué para así dar inicio al proceso manual de secansa, el cual se dejará entre 8 a 12 h a fuego lento, el circuito es cíclico durante toda una noche preferiblemente, se va separando con horquilla las hojas secas de las húmedas. Es aquí donde interviene el Urú (Figura 4.8) quien es la persona encargada del secadero, es el responsable y jefe del canasto el cual determina el grado de maduración del producto, percibe el nivel de temperatura del lugar (regula el fuego avivándolo o disminuyéndolo), olfatea la condición de la madera y las hierbas que sufren combustión en el horno (verifica el tipo de madera a utilizar, si ésta se encuentra húmeda o verde) y percibe el sonido de los juncos que, al ser fracturados con sus manos, determinan su nivel de deshidratación.



**Figura 4.8.-** El Urú, responsable del secado en Barbacué<sup>251</sup>

<sup>251</sup> <https://www.telam.com.ar/notas/201911/412863-procesos-productivos-paso-a-paso-yerba-mate-zapicado-barbacua-sistema-mecanico-sis-moringa-feria-matear.html>

Antes de dar inicio a la combustión de la madera desde el horno, se le da apertura a un sistema de purga o trampa de humo para evitar que el exceso de éste llegue al canasto y no deteriore el material que se alberga allí. Una vez transcurrido el periodo de secansa, el Urú picanea la yerba seca con una horquilla para asegurar la uniformidad de secado del producto. Esta labor implica que el Urú conviva con la yerba durante todo su proceso, incluso duerme en el interior del canasto (Figura 4.9).



**Figura 4.9.- Horno y trampa de humo, ubicación lateral al Barbacú<sup>252</sup>**

Después de una exhaustiva explicación de lo que se denomina comercialmente La Merced “yerba barbacú”, con el objeto de obtener sílice por la técnica de sol-gel, mediante hidrólisis ácida o básica, aprovechando la compleja disponibilidad de biomoléculas y el diverso nivel de acidez de los tejidos vegetales presentes en la yerba mate, se procedió a utilizar este tipo de yerba que representa un porcentaje de los residuos de yerba usada, cuyo peso seco medio oscilaba entre los 400 y 500 g.



**Figura 4.10.- Paquete comercial de la yerba La Merced<sup>253</sup>**

Para conseguir diferentes variables en la hidrólisis de las muestras de sílice a sintetizar, se decidió la obtención de éstas con contenidos de distintas fracciones de yerba mate que reemplazasen al

<sup>252</sup> <http://isondu.com.ar/sistemabarbacua/>

<sup>253</sup> <https://www.yerbalamerced.com.ar/>

ácido acético, para comparar con los resultados obtenidos por los residuos de los frutos cítricos. Se llevó a cabo la siguiente clasificación:

V.1. Yerba Mate Nuevo (MaN)

V.2. Yerba Mate Zumo (MaZ)

V.3. Yerba Mate Usado (MaU)

V.4. Extracto Etanólico de Yerba Mate Lixiviada (MaEEt)

V.5. Yerba Mate Lixiviada (Maax)

### **V.1.- Yerba Mate Nuevo (MaN)**

Alrededor de 200 g de Yerba Mate comercial (La Merced variedad Barbacué<sup>254</sup>) fue pulverizado utilizando una trituradora eléctrica sin agregado de agua, se procesó la totalidad del material vegetal incluyendo palos y hojas, durante 10 min, con periodos intermitentes para evitar que el calor producido durante el proceso desnaturalice la matriz vegetal (Figura 4.11).



**Figura 4.11.- Yerba Mate completo y pulverizado**

De este procedimiento se obtuvo un material pulverizado y heterogéneo conteniendo la totalidad del tejido vegetal presente en la yerba mate. Una parte de dicho material se sometió a extracción utilizando un tamiz, con el fin de determinar su acidez utilizando un pH-metro digital.

El procedimiento de síntesis se realizó dentro de una cámara con atmósfera controlada de nitrógeno (Atmosbag glove bag®), a temperatura ambiente. En primer lugar, se colocó dentro de un vaso de precipitado una porción del solvente, etanol absoluto (30 mL) y luego 3,0 g de MaN, respectivamente. Se agregó a continuación TEOS (34 mL), la última porción del solvente (13,5 mL) y, en último lugar, se adicionó el agua destilada (10 mL). Posteriormente, la mezcla de reacción se retiró de la cámara

---

<sup>254</sup> <http://isondu.com.ar/sistemabarbacua/>

y se continuó trabajando bajo campana de gases en condiciones ambiente. La síntesis se colocó en una platina con agitación magnética durante 2 h a 500 rpm.

Finalmente, el gel húmedo se dejó envejecer en el mismo medio a temperatura ambiente y presión atmosférica, hasta obtener partículas de sílice seca (Figura 4.12). Una vez seca la muestra se calcinó a 150 °C durante 1 h y luego se colocó en un frasco color caramelo para su almacenamiento.

Los reactivos usados para la síntesis de la muestra de sílice usando ácido acético, son los presentados en la Tabla 2.1 (Parte I), mientras que los usados en esta síntesis se presentan en la Tabla 4.1. La nomenclatura utilizada para identificar la muestra de acuerdo con la síntesis realizada fue la siguiente: S: sílice; T: TEOS; MaN: Yerba Mate Nuevo (STMaN).



**Figura 4.12.-** Gel seco con cristales de sílice formados

**Tabla 4.1.-** Cantidad de MaN y reactivos usados

Reactivo	Cantidad
EtOH Primer agregado	30 mL
Yerba Mate Nuevo (MaN)	3,0 g
TEOS	34 mL
EtOH Segundo agregado	13,5 mL
H <sub>2</sub> O	10 mL

## V.2.- Yerba Mate Zumo (MaZ)

Se toma alrededor de 150 g de Yerba Mate comercial para ser introducidos en un embudo de decantación de 100 mL presionándolo hacia el fondo de éste con una varilla de vidrio con el objeto de compactar el material vegetal y hacer filtrar 200 mL de agua ultra pura a 70°C extrayendo un zumo emanado desde la yerba mate. Durante esta última etapa, se obtuvo un líquido homogéneo de color verde oscuro el cual no presenta hojas, palos u otros sólidos (membranas, semillas, etc.). Dicho zumo fue envasado y conservado en una botella de 500 mL de color caramelo. La acidez fue



determinada utilizando un pH-metro digital, como se realizó en el ítem anterior correspondiente al ítem V.1.- Yerba Mate Nuevo (MaN).



**Figura 4.13.-** Yerba Mate Zumo (MaZ) sometido a filtración con agua por gravedad

El procedimiento de síntesis se realizó dentro de una cámara con atmósfera controlada de nitrógeno (Atmosbag glove bag®), a temperatura ambiente. En primer lugar, se colocó dentro de un vaso de precipitado una porción del solvente, etanol absoluto (30 mL) y luego 2,9 g de MaZ, respectivamente. Se agregó a continuación TEOS (34 mL), la última porción del solvente (13,5 mL) y, en último lugar, se adicionó el agua destilada (10 mL). Posteriormente, la mezcla de reacción se retiró de la cámara y se continuó trabajando bajo campana de gases en condiciones ambiente. La síntesis se colocó en una platina con agitación magnética durante 2 h a 500 rpm.

Finalmente, el gel húmedo se dejó envejecer en el mismo medio a temperatura ambiente y presión atmosférica, hasta obtener partículas de sílice seca (Figura 4.14). Una vez seca la muestra se calcinó a 150°C durante 1 h y luego se colocó en un frasco color caramelo para su almacenamiento.



**Figura 4.14.-** Gel seco con cristales de sílice en formación

Los reactivos usados para la síntesis de la muestra de sílice usando ácido acético, son los presentados en la Tabla 2.1 (Parte I), mientras que los usados en esta síntesis se presentan en la

Tabla 4.2. La nomenclatura utilizada para identificar la muestra de acuerdo con la síntesis realizada fue la siguiente: S: sílice; T: TEOS; MaZ: Yerba Mate Zumo (STMaZ).

**Tabla 4.2.- Cantidad de MaZ y reactivos usados**

Reactivo	Cantidad
EtOH Primer agregado	30 mL
Yerba Mate Zumo (MaZ)	2,9 g
TEOS	34 mL
EtOH Segundo agregado	13,5 mL
H <sub>2</sub> O	10 mL

### V.3. Yerba Mate Usado (MaU)

Los 150 g de yerba mate comercial obtenidas del proceso de obtención del ítem V.2.- Yerba Mate Zumo (MaZ), fue extraído utilizando una espátula ubicando dicho material en una bandeja metálica para después ser sometido a un proceso de secado en un horno de marca MEMMERT a 40°C por 72 h con el fin de eliminar el exceso de agua presente en la matriz vegetal. Posteriormente, el material vegetal seco se envasa en un contenedor de plástico con tapa.

El procedimiento de síntesis se realizó dentro de una cámara con atmósfera controlada de nitrógeno (Atmosbag glove bag®), a temperatura ambiente. En primer lugar, se colocó dentro de un vaso de precipitado una porción del solvente, etanol absoluto (30 mL) y luego los 3,0 g de MaU. A continuación, se agregó TEOS (34 mL), la última porción del solvente (13,5 mL) y, en último lugar, se adicionó el agua destilada (10 mL). Posteriormente, la mezcla de reacción se retiró de la cámara y se continuó trabajando bajo campana de gases en condiciones ambiente. La síntesis se colocó en una platina con agitación magnética durante 2 h a 500 rpm.

Finalmente, el gel húmedo se dejó envejecer en el mismo medio a temperatura ambiente y presión atmosférica, hasta obtener partículas de sílice seca (Figura 4.15). Una vez seca la muestra se calcinó a 150 °C durante 1 h y luego se colocó en un frasco color caramelo para su almacenamiento.

Los reactivos usados para la síntesis de la muestra de sílice usando ácido acético, son los presentados en la Tabla 2.1 (Parte I), mientras que los usados en esta síntesis se presentan en la Tabla 4.3. La nomenclatura utilizada para identificar la muestra de acuerdo con la síntesis realizada fue la siguiente: S: sílice; T: TEOS; MCa: Cáscara de Mandarina (STMCa).



**Figura 4.15.-** Gel seco con cristales de sílice en formación

**Tabla 4.3.-** Cantidad de MaU y reactivos usados

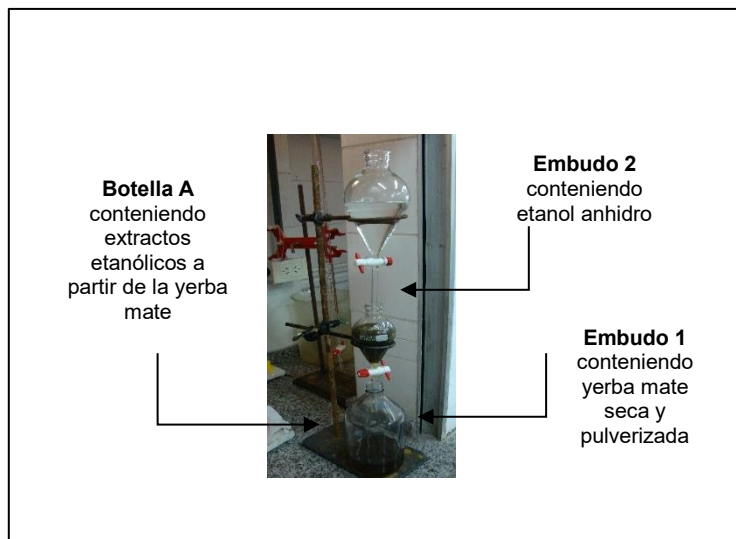
Reactivo	Cantidad
EtOH Primer agregado	30 mL
Yerba Mate Usado (MaU)	3,0 g
TEOS	34 mL
EtOH Segundo agregado	13,5 mL
H <sub>2</sub> O	10 mL

#### V.4. Extracto Etanólico de Yerba Mate Lixiviada (MaEEt)

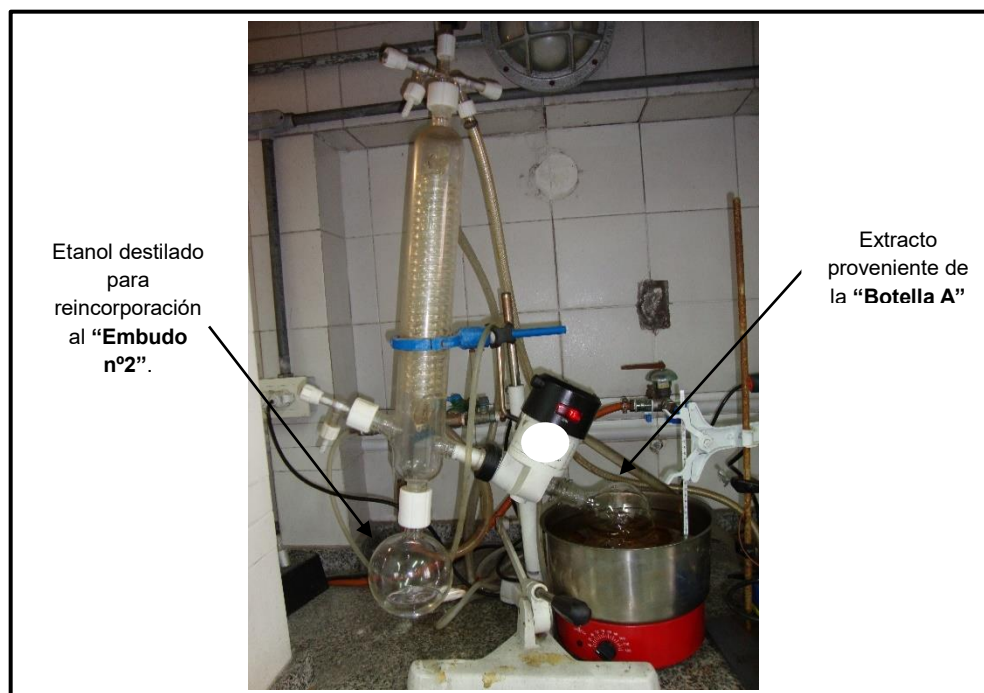
Se tomaron 200 g de yerba mate comercial incluyendo palos y hojas para ser dispersadas uniformemente en una bandeja metálica para ser sometidas a un proceso de secado en un horno marca MEMMERT, con recirculación de aire a 40 °C, por 15 días. Se eligió esta temperatura, la cual permaneció constante durante dicho periodo, para evitar cualquier desnaturalización, actividad enzimática o descomposición de las biomoléculas presentes en el tejido vegetal y, a su vez, eliminar toda la humedad presente. El material vegetal pierde una importante cantidad de peso en el proceso de secado (aproximadamente el 50%) y, posteriormente, fueron sometidas a trituración, obteniéndose 100 g de material vegetal seco pulverizado, denominadas MaS.

El polvo de dicho material seco y pulverizado se empacó en un embudo de decantación de 500 mL (se denominará Embudo 1), el cual fue apoyado en un soporte universal. En la boca superior del Embudo 1 se instaló un segundo embudo de decantación de 500 mL (se denominará Embudo 2), conteniendo etanol absoluto, del mismo se fue dosificando gota a gota al Embudo 1 que contenía el pulverizado del material vegetal seco (MaS), con el objeto de que se hiciera una lixiviación líquido-sólido de todas las sustancias que pudieran ser eluidas por el etanol anhidro. A la salida del vástago del Embudo 1 se ubicó una botella de vidrio de 1000 mL (Botella A), para hacer la recolección de los extractos etanólicos resultantes (Figura 4.16). Posteriormente, se inició una destilación rotativa a presión reducida (rotavapor), del líquido lixiviado resultante del Embudo 1 al llenarse completamente la Botella A (Figura 4.17). La destilación de este líquido se llevó a cabo usando un baño de aceite

(de corte ligero), a 50 °C, con rotación de 70 r.p.m., vacío de 12 mmHg y baño de alcohol isopropílico a 4 °C. El etanol destilado y obtenido del rotavapor, se incorporó al sistema de lixiviación, por segunda vez, llenando nuevamente el Embudo 2 haciendo que el procedimiento de extracción fuera un proceso cíclico y repetitivo. Ésto se llevó a cabo durante 15 días o hasta que el líquido emanado del Embudo 1 no tuviese coloración.



**Figura 4.16.-** Sistema de extracción por lixiviación líquido-sólido de la yerba mate seca y pulverizada.



**Figura 4.17.-** Sistema de rotavaporación para obtención de extractos etanólicos a partir de yerba mate seca y pulverizada

Las fracciones del líquido lixiviado, que fueron recolectadas durante cada etapa en el rotavapor, se colocaron en una botella de vidrio (Botella B), hasta que finalizara el proceso de extracción. A continuación, las fracciones de lixiviados agrupados en esta Botella B se vertieron en una cápsula de porcelana de 500 mL y se sometieron a baño maría durante 8 h para evaporar, a presión ambiente, la totalidad del etanol presente en el extracto, procurando que el baño maría no excediera los 50 °C. Una vez obtenida una pasta viscosa, libre de etanol, se envasó en otra botella de vidrio (Botella C), de color caramelo con capacidad de 200 mL. El sólido obtenido, el cual va a contener la totalidad de las sustancias extraídas con etanol a partir de la yerba mate seca y pulverizada fue denominado MaEEt.

El procedimiento de síntesis se realizó dentro de una cámara con atmósfera controlada de nitrógeno (Atmosbag glove bag®), a temperatura ambiente. En primer lugar, se colocó dentro de un vaso de precipitado una porción del solvente, etanol absoluto (30 mL) y luego los 3,0 g de MaEEt. A continuación, se agregó TEOS (34 mL), la última porción del solvente (13,5 mL) y, en último lugar, se adicionó el agua destilada (10 mL). Posteriormente, la mezcla de reacción se retiró de la cámara y se continuó trabajando bajo campana de gases en condiciones ambiente. La síntesis se colocó en una platina con agitación magnética durante 2 h a 500 rpm.

Finalmente, el gel húmedo se dejó envejecer en el mismo medio a temperatura ambiente y presión atmosférica, hasta obtener partículas de sílice seca. Una vez seca la muestra se calcinó a 150 °C durante 1 h y luego se colocó en un frasco color caramelo para su almacenamiento.

Los reactivos usados para la síntesis de la muestra de sílice usando ácido acético, son los presentados en la Tabla 2.1 (Parte I), mientras que los usados en esta síntesis se presentan en la Tabla 4.4. La nomenclatura utilizada para identificar la muestra de acuerdo con la síntesis realizada fue la siguiente: S: sílice; T: TEOS; Extracto Etanólico de Yerba Mate Lixiviada (STMaEEt).



**Figura 4.18.-** Gel seco con cristales de sílice en formación

**Tabla 4.4.-** Cantidad de MaEEt y reactivos usados

Reactivo	Cantidad
EtOH Primer agregado	30 mL
Extracto Etanólico de Yerba Mate Lixiviada	3,0 g
TEOS	34 mL
EtOH Segundo agregado	13,5 mL
H <sub>2</sub> O	10 mL

### V.5. Yerba Mate Lixiviada (Maax)

El material vegetal resultante de la etapa de obtención del Extracto Etanólico de la yerba mate seca y pulverizada que se encontraban en el Embudo 1 de decantación (Figura 4.16), se extrajo del mismo con la ayuda de una espátula de acero inoxidable y se dispersó sobre una plancha metálica para ser sometido nuevamente a secado en estufa, a 40°C por 3 días. El material resultante de dicho secado ha perdido una importante carga de biomoléculas que fueron extraídas por el etanol en la fase anterior, sería un material vegetal empobrecido, a la que se denominará Yerba Mate Lixiviada (Maax). El material es almacenado en un recipiente plástico con cierre hermético en heladera a 4°C. El procedimiento de síntesis se realizó dentro de una cámara con atmósfera controlada de nitrógeno (Atmosbag glove bag®), a temperatura ambiente. En primer lugar, se colocó dentro de un vaso de precipitado una porción del solvente, etanol absoluto (30 mL) y luego los 3,0 g de Yerba Mate

Lixiviada (Maax). A continuación, se agregó TEOS (34 mL), la última porción del solvente (13,5 mL) y, en último lugar, se adicionó el agua destilada (10 mL). Posteriormente, la mezcla de reacción se retiró de la cámara y se continuó trabajando bajo campana de gases en condiciones ambiente. La síntesis se colocó en una platina con agitación magnética durante 2 h a 500 rpm.

Finalmente, el gel húmedo se dejó envejecer en el mismo medio a temperatura ambiente y presión atmosférica, hasta obtener partículas de sílice seca. Una vez seca la muestra se calcinó a 150°C durante 1 h y luego se colocó en un frasco color caramelo para su almacenamiento.

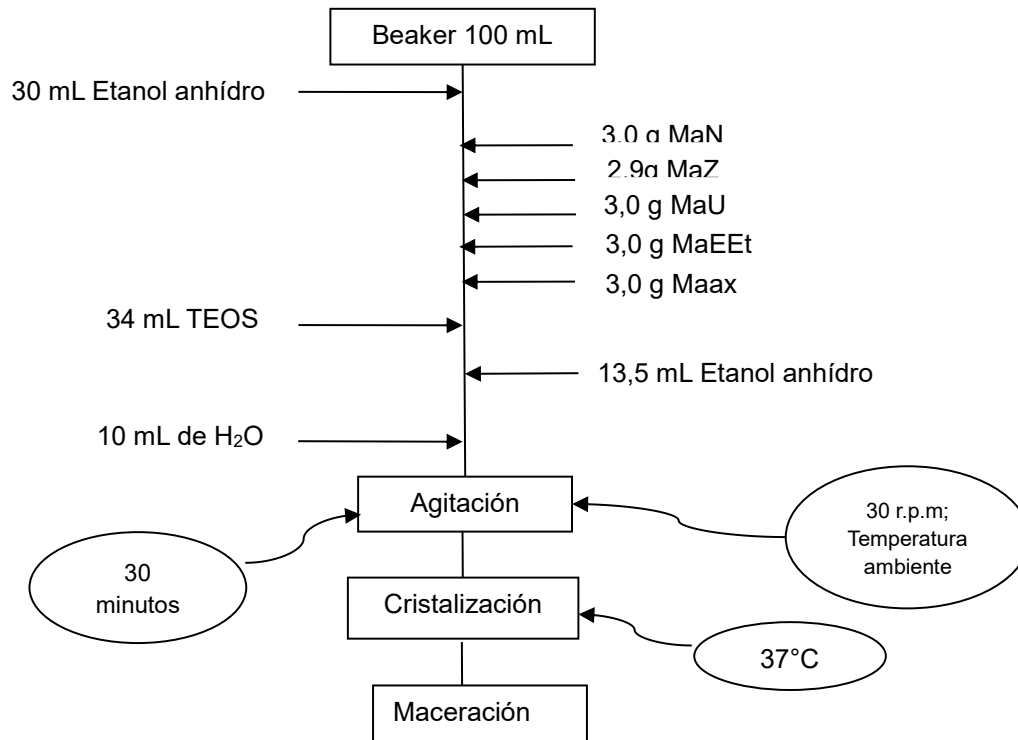
Los reactivos usados para la síntesis de la muestra de sílice usando ácido acético, son los presentados en la Tabla 2.1 (Parte I), mientras que los usados en esta síntesis se presentan en la Tabla 4.5. La nomenclatura utilizada para identificar la muestra de acuerdo con la síntesis realizada fue la siguiente: S: sílice; T: TEOS; Yerba Mate Lixiviada (Maax) (STMaax).



**Figura 4.19.-** Gel seco con cristales de sílice en formación

**Tabla 4.5.-** Cantidad de Maax y reactivos usados

Reactivo	Cantidad
EtOH Primer agregado	30 mL
Yerba Mate Lixiviada (Maax)	3,0 g
TEOS	34 mL
EtOH Segundo agregado	13,5 mL
H <sub>2</sub> O	10 mL



**Esquema 4.1.-** Etapas de la síntesis empleada para la obtención de la sílice a partir de las distintas matrices de la yerba mate.



## Resultados y Discusión Yerba Mate

### V.1.- Yerba Mate Nuevo (MaN)

#### Fotografía Digital

Comenzando con la caracterización, en la Figura 4.20 se presentan los sólidos obtenidos usando TEOS ( $\text{Si}(\text{OEt})_4$ ), como precursor, usando como catalizador la yerba del paquete molida en el lugar del ácido acético. Se observa la obtención de un sólido que se denominara MaN de características muy diferentes al de la sílice vítrea, una mezcla de yerba mate con posible obtención de algún compuesto silíceo. La diferencia en el tamaño de las partículas obtenidas, ya secas, está directamente ligada con la gelificación del sólido.



*Figura 4.20.- Gel seco de Mate Nuevo (MaN)*

#### Propiedades Texturales

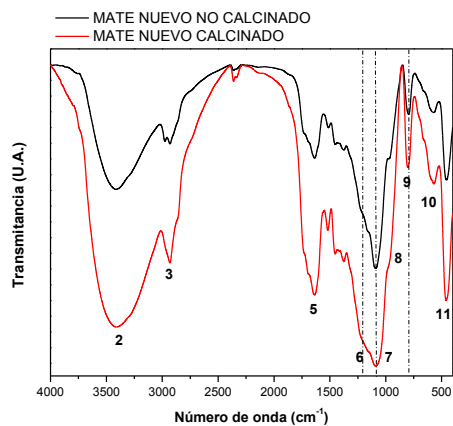
Siguiendo con la caracterización del sólido MaN una manera de determinar el área superficial, tamaño y volumen de poros en materiales porosos es utilizando la adsorción de nitrógeno (Apéndice II. Análisis de las propiedades texturales mediante adsorción de  $\text{N}_2$ ). Cualquier átomo o molécula que se aproxime a una superficie experimenta un potencial neto atractivo debido a la deficiencia de enlaces que presenta la superficie con respecto al bulk.

En la Tabla 4.6 se presentan los valores de  $S_{\text{BET}}$ , donde el sólido calcinado presenta una mayor área superficial debida posiblemente a la pérdida de líquido, pero los valores de volumen de poros y diámetro medio de poros es similar para las diferentes técnicas.

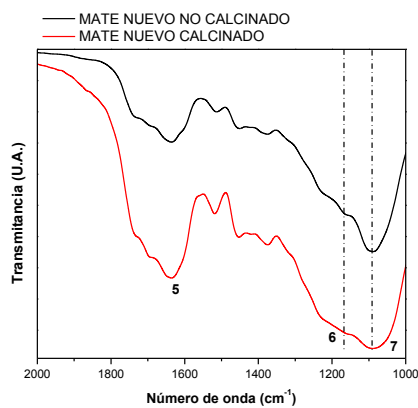
**Tabla 4.6.- Propiedades texturales del solido MaN**

Muestra MaN	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poros (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño medio de poros (Å)	Desorción BJH Tamaño medio de poros (Å)	t-plot Volumen de microporos (cm <sup>3</sup> /g)
No Calcinado	4,7	0,0	6,6	0,0	0,0
Calcinado	17,1	0,0	17,0	16,9	0,0

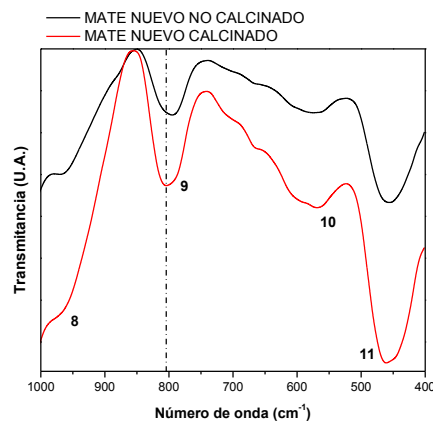
**FTIR**



**Figura 4.21.- Espectros de FTIR de la muestra MaN**



(a)



(b)

**Figura 4.22.-** Espectros de FTIR de la muestra MaN en dos regiones: a) 2000-1000  $\text{cm}^{-1}$  y b) 1000-400  $\text{cm}^{-1}$

**Tabla 4.7.-** Bandas de absorción presentadas para el sólido MaN

Banda	Espectro MaN Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación de bandas	Unidad Estructural
1	-	Si-OH	Si-OH
2	3408	$\nu$ OH	O-H bonded (etanol)
3	2928	$\nu_a(\text{CH}_2)$ ; $\nu_s(\text{CH}_3)$	$-\text{CH}_2$ ; $-\text{CH}_3$
5	1637	$\delta$ H-O-H	H-O-H
-	1516	$\delta$ N-H	$\text{R}_2\text{NH}$ Amina secundaria
-	1450	$\delta_s \text{CH}_3$	Cadena carbonada
-	1372	$\delta$ C-O	C-O (alcohol, éter, éster)
6	1185	$\nu_s$ (Si-O-Si)	Si-O-Si
7	1092	$\nu_{as}$ (Si-O-Si)	Si-O-Si
8	970	$\nu_\beta$ (Si-O)	Si-OH
9	798	$\nu_s$ (Si-O)	Si-O-Si
10	569	$\nu$ (Si-O)	$\text{SiO}_2$ Defectos
11	462	$\delta$ (CCO)	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$

La banda centrada a  $3408 \text{ cm}^{-1}$  posee una forma aguda e intensa, la pérdida del ensanchamiento (ver bandas en cítricos), se debe posiblemente a un rompimiento covalente a nivel intermolecular

que sufren los núcleos polifenólicos al ser abiertas sus cadenas debido a la prolongada exposición al calor o a la luz solar considerando la alta fotosensibilidad de los agentes tánicos.

A su vez, otras investigaciones<sup>255</sup> han enfocado su asignación molecular a la presencia en cantidades importantes de metabolitos con esqueletos del tipo ácido clorogénico (condensación entre ácido caféico y ácido quínico), precursor de la biosíntesis de lignina en diversos vegetales. Ésto se puede visualizar principalmente en las vibraciones ubicadas a  $1637\text{ cm}^{-1}$  donde los dobles enlaces de los carbonos aromáticos se conjugan para dar dicha interacción inducidos a su vez por el carbonilo vecinal (aceptores de Michael).

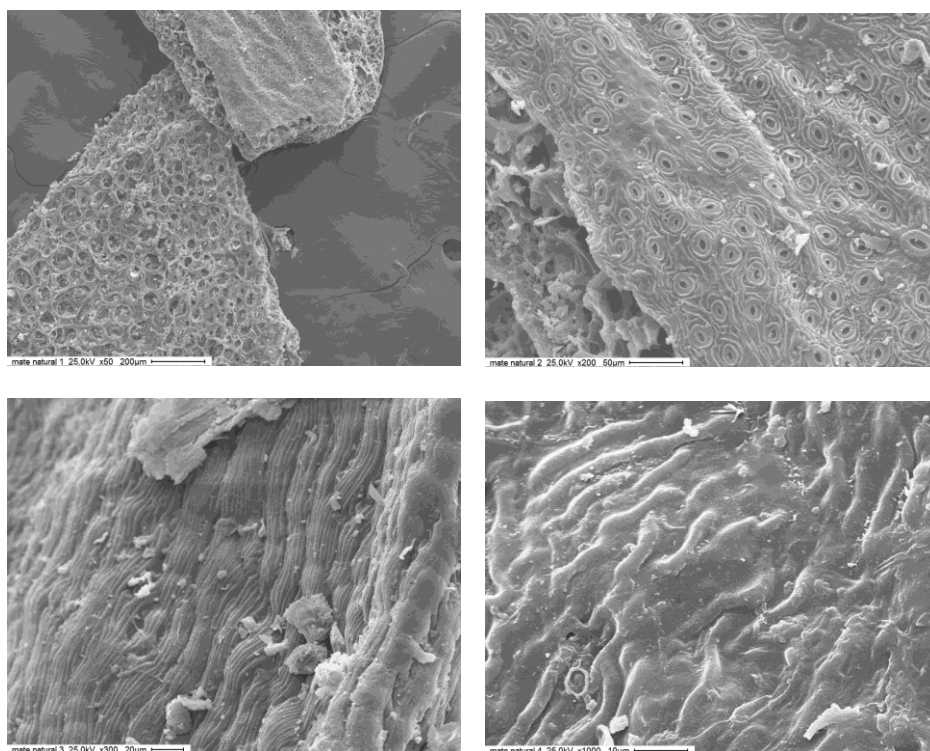
---

<sup>255</sup> Pablo S. Anbinder et al, Yerba Mate Extract Encapsulation with Alginate and Chitosan Systems: Interactions between Active Compound Encapsulation Polymers.

## SEM

## Yerba mate natural

Diferentes partes de la yerba mate exhibieron características morfológicas similares, caracterizadas por partículas con formas irregulares y complejas combinadas con fibras, en algunas zonas hay un entramado de fibras más evidente que en otro. Esto puede ser por que se sometió a un proceso de molienda no homogéneo<sup>256</sup>.



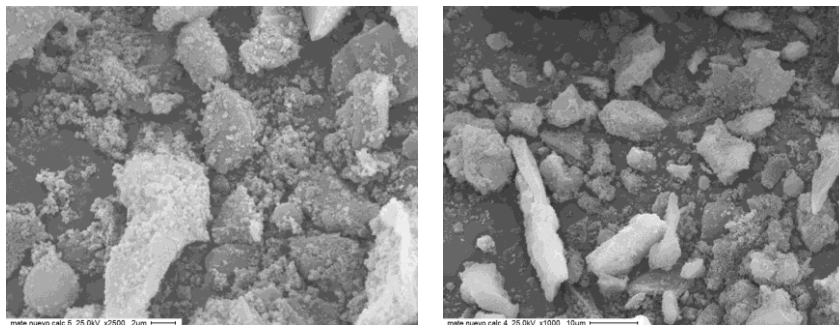
**Figura 4.23.-** Micrografías SEM de las muestras de Yerba Mate Pura

## Mate nuevo calcinado

En la Figura 4.24 se puede observar una granulometría de diferente tipo, lo que podría concluirse en comparación con los SEM de la yerba mate natural que existiría una reacción del TEOS con

<sup>256</sup> Irene Bavasso Maria P. Bracciale Francesca Sbardella Jacopo Tirillò Fabrizio Sarasini Luca Di Palma, Effect of yerba mate (*Ilex paraguariensis*) residue and coupling agent on the mechanical and thermal properties of polyolefin-based composites, *Polymer Composites*. 2020;41:161–173. [wileyonlinelibrary.com/journal/pc](https://www.wileyonlinelibrary.com/journal/pc) © 2019 Society of Plastics Engineer.

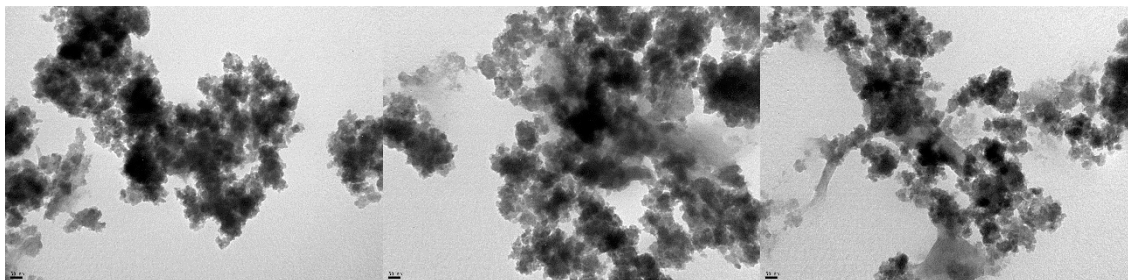
alguna porción ácida o básica de los compuestos de la yerba mate. Esto se evidencia por las diferentes formas que recubren a lo que podría ser parte de las hojas o palos de la yerba mate usada.



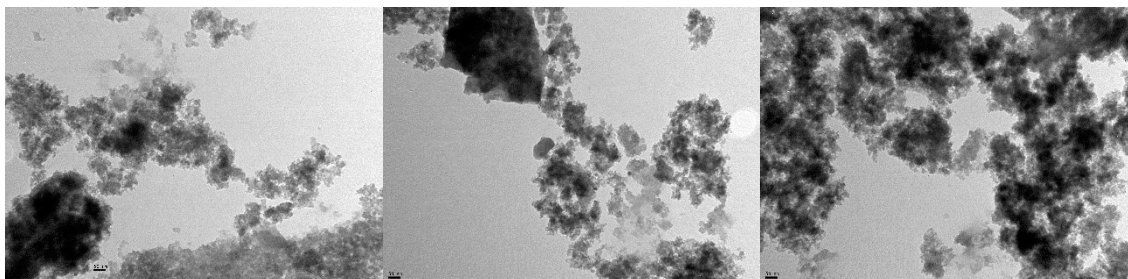
**Figura 4.24.-** Micrografías SEM de la muestra MaN calcinada

### TEM

Las micrografías de las Figura 4.25 y Figura 4.26 son muy similares entre sí, ya que el único cambio fue la pérdida de líquido que se observa en FTIR por diferentes bandas y aquí con menos aglomerados.



**Figura 4.25.-** Micrografías TEM de la muestra MaN no calcinada



**Figura 4.26.-** Micrografías TEM de la muestra MaN calcinada

## V.2. y V.3.- Yerba Mate Zumo (MaZ) y Yerba Mate Usado (MaU)



**Figura 4.27.-** Gel seco a partir del Zumo de Mate Nuevo (MaZ)



**Figura 4.28.-** Gel seco con Mate Usado (MaU)

### Titulación Potenciométrica

**Tabla 4.8.-** Valores iniciales de potencial  $E_i$  (mV) para las muestras sintetizadas usando TEOS como precursor

<b>Muestra MaZ</b>	<b><math>E_i</math> (mV)</b>
No Calcinado	117,4
Calcinado	137,9
<b>Muestra MaU</b>	<b><math>E_i</math> (mV)</b>
No Calcinado	92,4
Calcinado	162,3

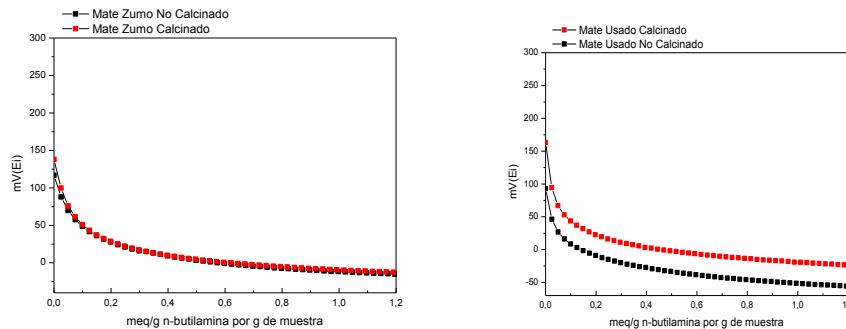


Figura 4.29.- Curvas potenciométricas de las muestras no calcinado y calcinado de MaZ y MaU

FTIR

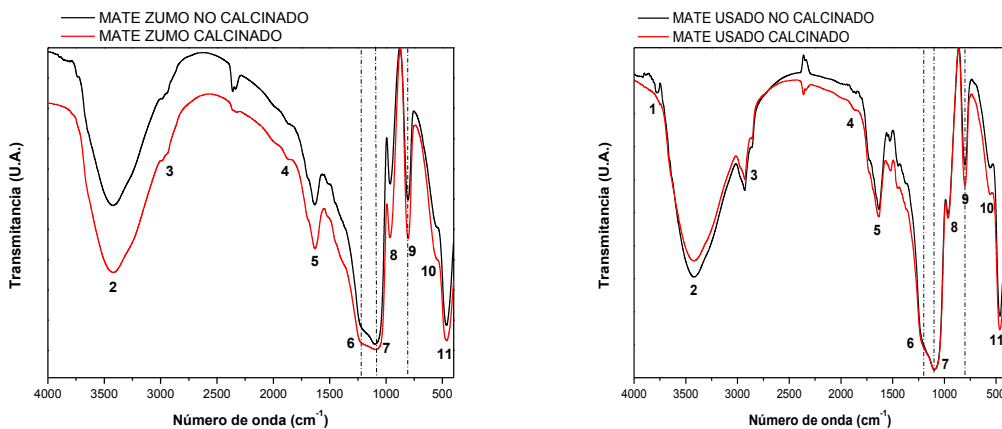
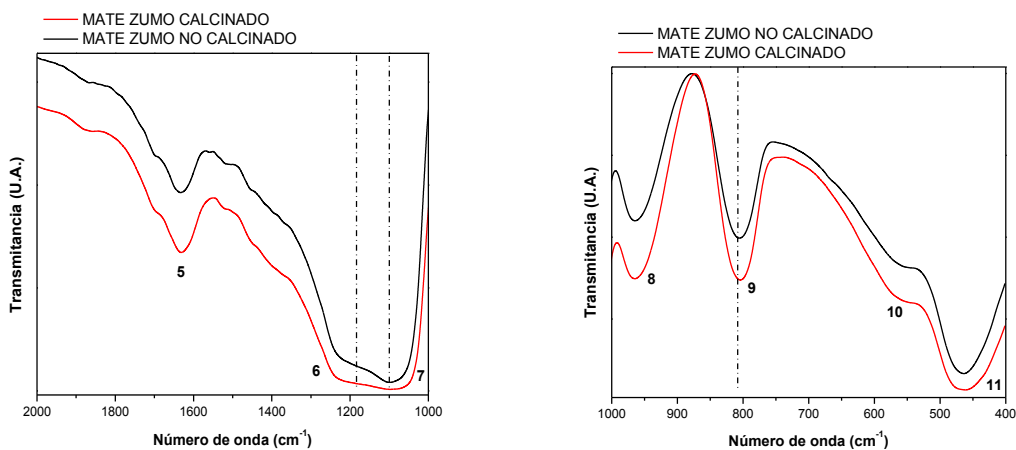
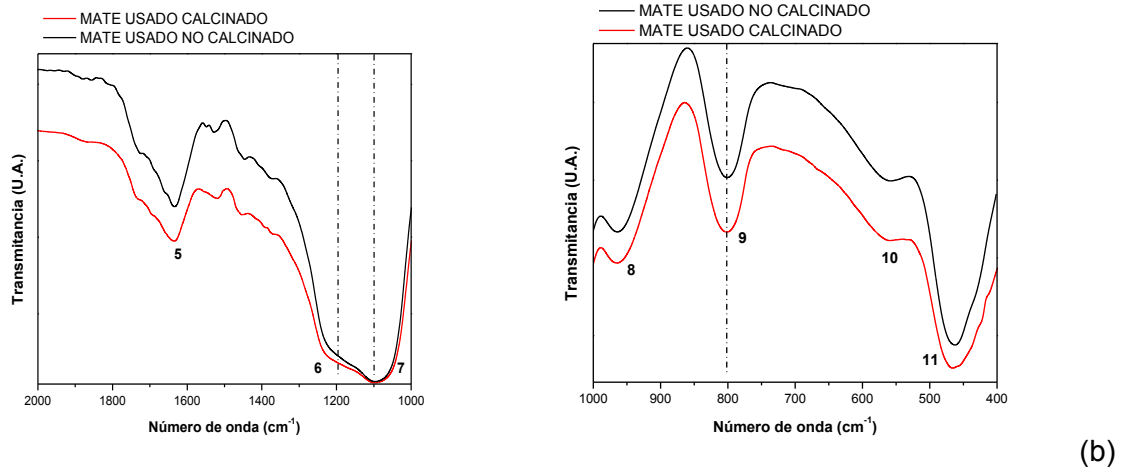


Figura 4.30.- Espectros de FTIR de las MaZ y MaU



(a)





**Figura 4.31.-** Espectros de FTIR de las muestras MaZ (a) y MaU (b) en dos regiones: 2000-1000  $cm^{-1}$  y 1000-400  $cm^{-1}$

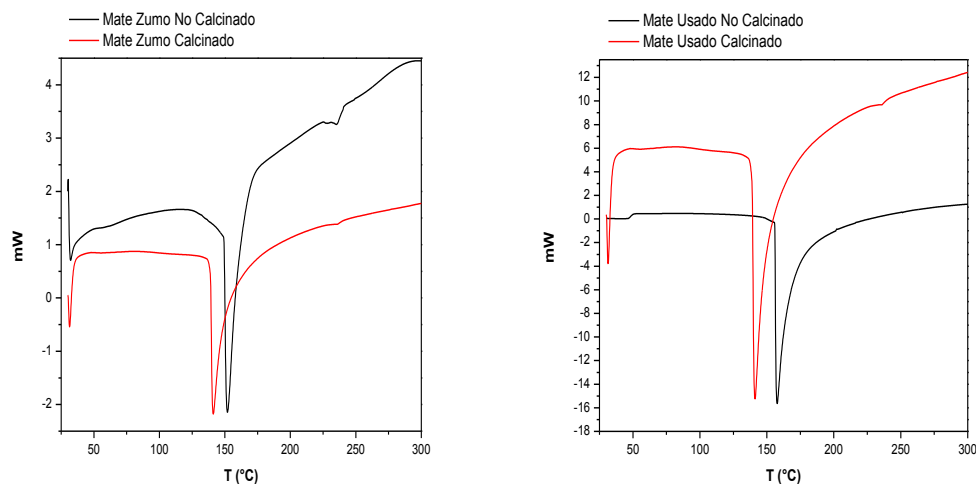
**Tabla 4.9.- Bandas de absorción presentadas para la muestra MaZ y MaU**

Banda	Número de onda (cm <sup>-1</sup> ) Espectro MaZ	Número de onda (cm <sup>-1</sup> ) Espectro MaU	Asignación de bandas	Unidad Estructural
1	-	3782	Si-OH	Si-OH
2	3424	3430	$\nu$ OH	O-H bonded (etanol)
3	2986/2936	2928	$\nu_a$ (CH <sub>2</sub> ); $\nu_s$ (CH <sub>3</sub> )	-CH <sub>2</sub> ; -CH <sub>3</sub>
4	1860	1874	$\delta$ H-O-H	H-O-H
5	1631	1637	$\delta$ N-H	R <sub>2</sub> NH Amina secundaria
6	1186	1516	$\delta_s$ CH <sub>3</sub>	Cadena carbonada
7	1086	1452	$\delta$ C-O	C-O (alcohol, éter, éster)
8	964	1365	$\nu_s$ (Si-O-Si)	Si-O-Si
9	799	1178	$\nu_{as}$ (Si-O-Si)	Si-O-Si
10	555	1094	$\nu_\beta$ (Si-O)	Si-OH
11	462	942	$\nu_s$ (Si-O)	Si-O-Si
-	-	791	$\nu$ (Si-O)	SiO <sub>2</sub> Defectos
-	-	555	$\delta$ (CCO)	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -O
-	-	462	-	-

De todas las técnicas de caracterización presentadas es difícil hacer una discusión de los datos obtenidos por no tener certeza del compuesto obtenido. Respecto al espectro infrarrojo del residuo de yerba mate exhibe las bandas características de un material lignocelulósico. La banda ancha observada en la región de 3700 a 3000 cm<sup>-1</sup> puede atribuirse a la vibración de estiramiento de los grupos OH<sup>-</sup> presentes en los compuestos como la lignina y la celulosa. Las dos bandas en 2986 y 2936 cm<sup>-1</sup> pueden atribuirse a la vibración de estiramiento de los grupos -CH, -CH<sub>2</sub> y -CH<sub>3</sub> en restos alifáticos de celulosa, lignina y hemicelulosa. Las bandas entre 1800 y 1540 cm<sup>-1</sup> se deben al estiramiento de carbonilo en ésteres, amidas, ácidos y otros compuestos como xantinas y saponinas. Las bandas de 1500 a 1290 cm<sup>-1</sup> pertenecen a la vibración de anillo aromático C-C, flexión simétrica -CH<sub>2</sub>, flexión -CH de celulosa y vibraciones -CH<sub>2</sub> en lignina, celulosa y hemicelulosa, respectivamente. Además, las bandas en el rango de 1300 a 950 cm<sup>-1</sup> se asignan al estiramiento de

C-O-C y C-C desde los componentes de polisacárido (principalmente celulosa) y al estiramiento de C-OH en celulosa y hemicelulosa<sup>257</sup>.

## DSC



**Figura 4.32.- Perfil calorimétrico por DSC de las muestras MaZ y MaU**

El comportamiento de degradación térmica del residuo de yerba mate se caracteriza por una tendencia degradativa de varios pasos que es consistente con la literatura sobre materiales lignocelulósicos<sup>258</sup>.

## SEM

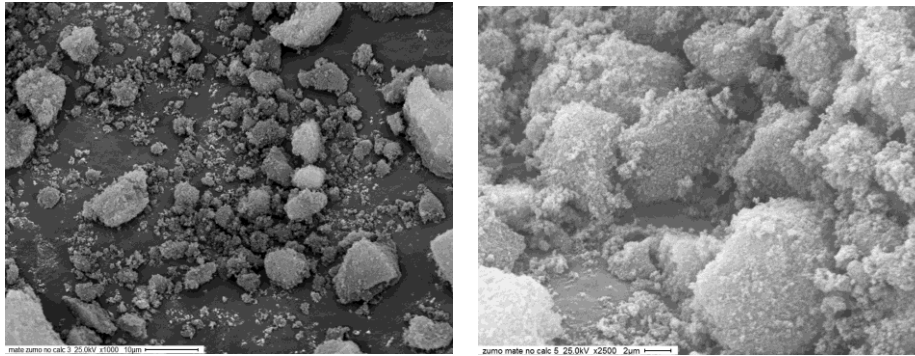
La morfología del sólido obtenido es similar entre las dos muestras comparadas tanto para SEM como para TEM.

Es similar a las muestras presentadas previamente, pero sin tener un conocimiento químico de los enlaces se puede suponer que hay una mezcla de yerba mate que no ha reaccionado y una parte de algún compuesto de la yerba que reaccionó con el TEOS para dar unas pequeñas aglomeraciones. Esto se visualiza en las micrografías de TEM coincidiendo con lo dicho previamente.

<sup>257</sup> Irene Bavasso Maria P. Bracciale Francesca Sbardella Jacopo Tirillò Fabrizio Sarasini Luca Di Palma, Effect of yerba mate (*Ilex paraguariensis*) residue and coupling agent on the mechanical and thermal properties of polyolefin-based composites, *Polymer Composites*. 2020;41:161–173. [wileyonlinelibrary.com/journal/pc](https://www.wileyonlinelibrary.com/journal/pc) © 2019 Society of Plastics Engineer.

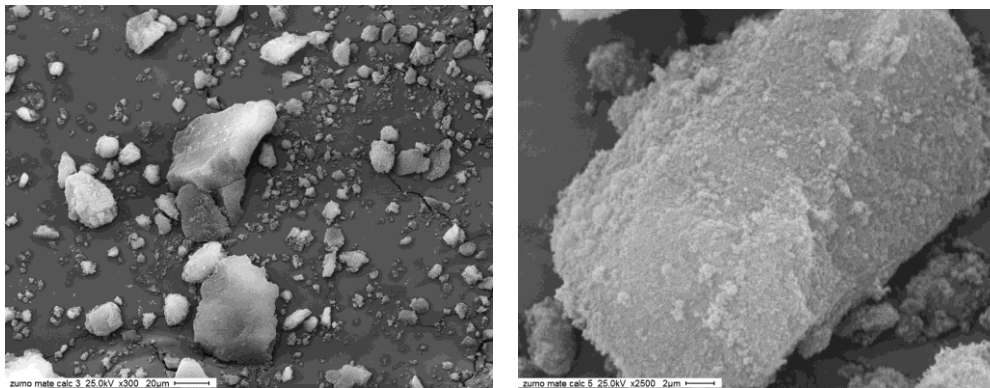
<sup>258</sup> Irene Bavasso Maria P. Bracciale Francesca Sbardella Jacopo Tirillò Fabrizio Sarasini Luca Di Palma, Effect of yerba mate (*Ilex paraguariensis*) residue and coupling agent on the mechanical and thermal properties of polyolefin-based composites, *Polymer Composites*. 2020;41:161–173. [wileyonlinelibrary.com/journal/pc](https://www.wileyonlinelibrary.com/journal/pc) © 2019 Society of Plastics Engineer.

**Mate zumo no calcinado**



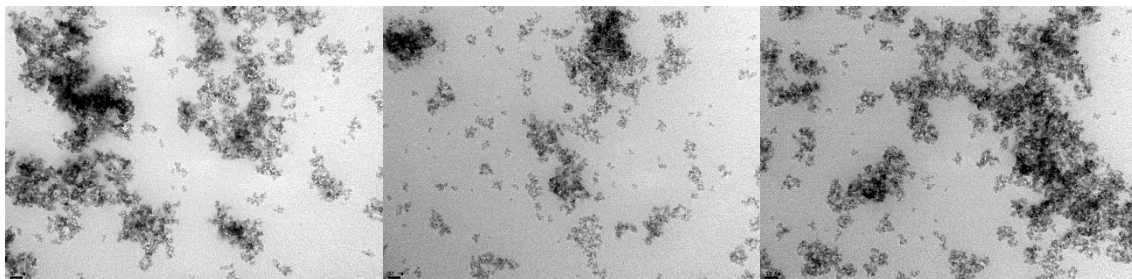
**Figura 4.33.-** Micrografías SEM de las muestras no calcinadas sintetizadas por Mate Zumo (MaZ) como catalizador

**Mate zumo calcinado**

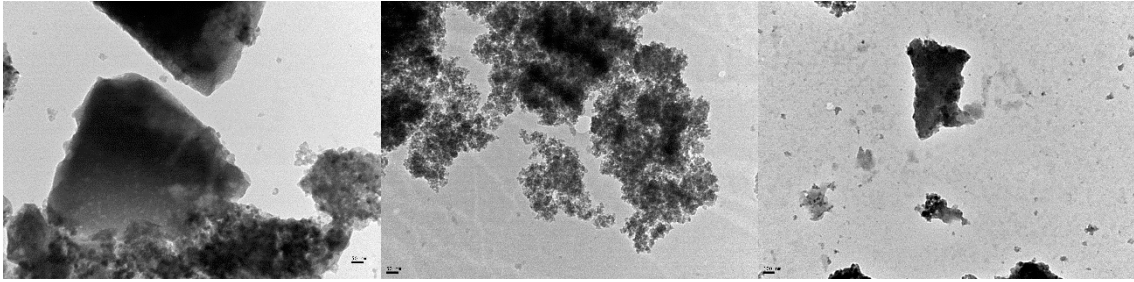


**Figura 4.34.-** Micrografías SEM de MaZ calcinada

**TEM**



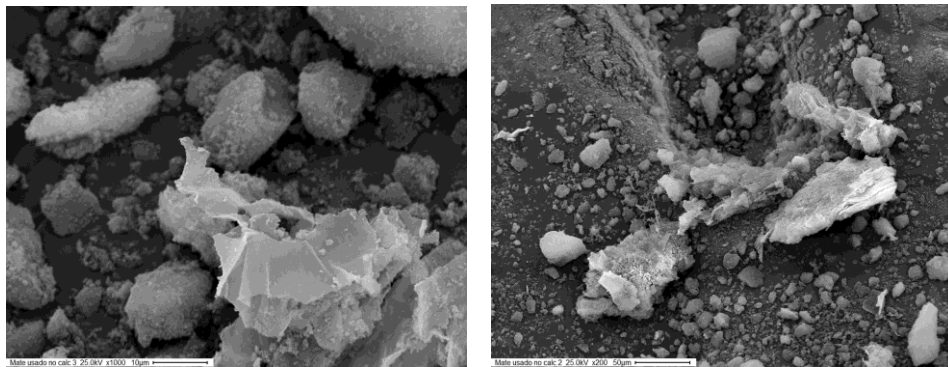
**Figura 4.35.-** Micrografías TEM de la muestra MaZ no calcinada  
Escala: 50 nm (izq), 100 nm (centro) y 200 nm (der)



**Figura 4.36.-** Micrografías TEM de la muestra MaZ no calcinada  
Escala: 50 nm (izq), 100 nm (centro) y 200 nm (der)

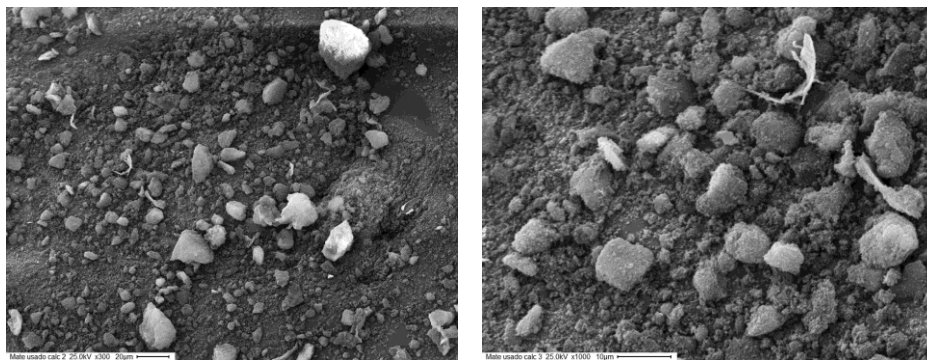
**SEM**

**Mate usado no calcinado**



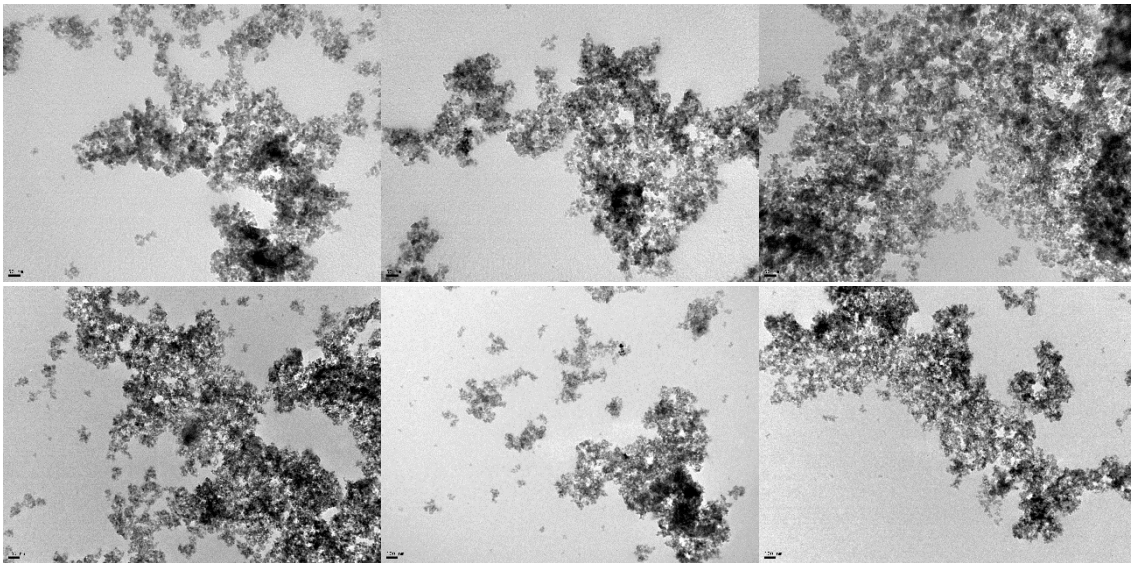
**Figura 4.37.-** Micrografías SEM de las muestras MaU no calcinada

**Mate usado calcinado**

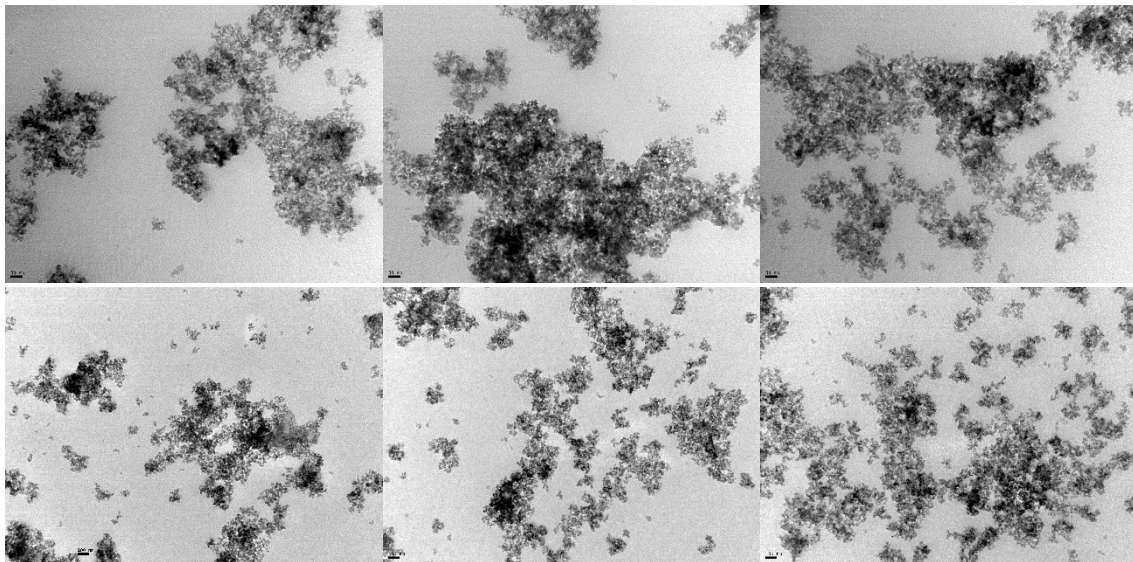


**Figura 4.38.-** Micrografías SEM de la muestra MaU calcinada

TEM



**Figura 4.39.-** Micrografías TEM de la muestra MaU no calcinada  
Escala: 50 nm (izq), 100 nm (centro) y 200 nm (der)



**Figura 4.40.-** Micrografías TEM de la muestra MaU calcinada  
Escala: 50 nm (izq), 100 nm (centro) y 200 nm (der)

**V.4 y V.5. Extracto Etanólico de Yerba Mate Lixiviada (MaEEt) y Yerba Mate Lixiviada (MaCax)**

Siguiendo la caracterización del sólido que se formó usando el líquido del extracto etanólico y la yerba mate que es el residuo de tal proceso se presentan los resultados. Las técnicas de caracterización dan resultados parecidos a los previos, es decir, yerba natural y mate usado. Se presentan para completar el cuadro experimental que se esquematizó en la Parte Experimental y dar por concluido lo referente a este capítulo.

**Fotografías digitales**

**Figura 4.41.-** Gel seco de la muestra de sílice (MaEEt) a partir de Extracto Etanólico de Yerba Mate Lixiviada

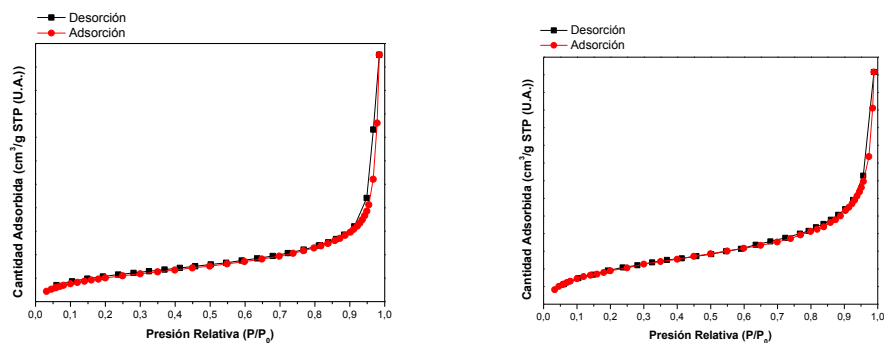
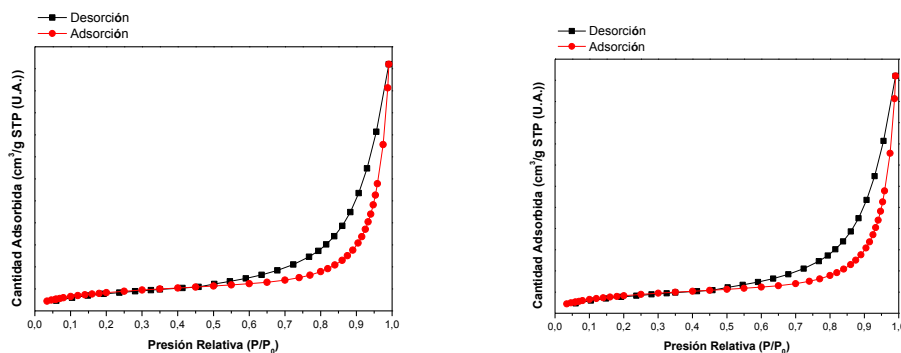


**Figura 4.42.-** Gel seco de la muestra de sílice (MaCax) a partir de Yerba Mate Lixiviada

## Propiedades texturales

Tabla 4.10.- Propiedades texturales de las muestras de MaEET y MaCax sintetizadas con TEOS

Muestra MaEET	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volumen de poros ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Tamaño medio de poros ( $\text{\AA}$ )	Desorción BJH Tamaño medio de poros ( $\text{\AA}$ )	t-plot Volumen de microporos ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
No Calcinado	20,4	0,0	11,5	15,3	0,0
Calcinado	7,6	0,0	8,9	11,2	0,0
Muestra MaCax	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volumen de poros ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Tamaño medio de poros ( $\text{\AA}$ )	Desorción BJH Tamaño medio de poros ( $\text{\AA}$ )	t-plot Volumen de microporos ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
No Calcinado	3,20	0,0	19,5	14,1	0,0
Calcinado	3,25	0,0	17,9	14,4	0,0

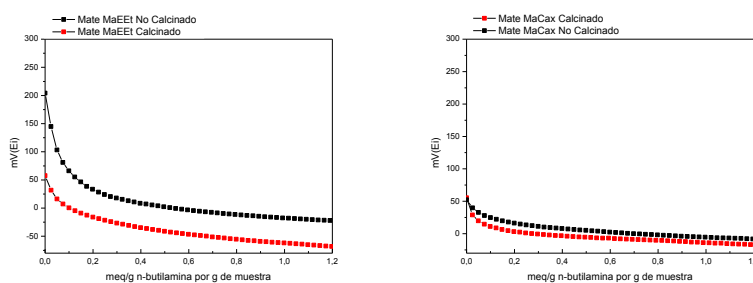
Figura 4.43.- Isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  obtenidas para la muestra MaEET no calcinada (izq) y calcinada (der)Figura 4.44. Isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  obtenidas para la muestra MaCax no calcinada (izq) y calcinada (der)



## Titulación Potenciométrica

**Tabla 4.11.-** Valores iniciales de potencial  $E_i$  (mV) para las muestras sintetizadas usando TEOS como precursor

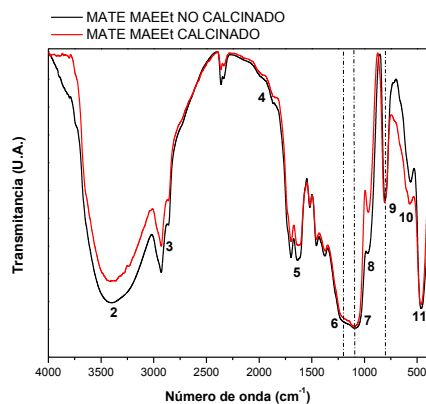
Muestra MaEEt	$E_i$ (mV)
No Calcinado	203,1
Calcinado	58,4
Muestra Maax	$E_i$ (mV)
No Calcinado	53,1
Calcinado	55,7



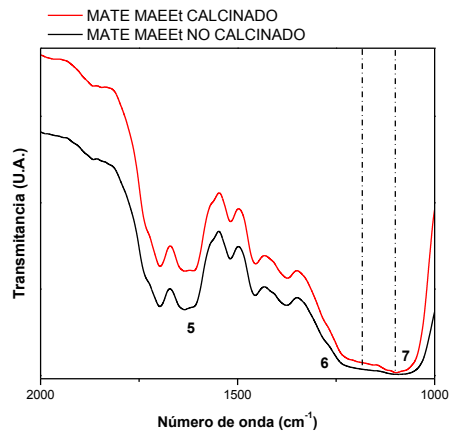
**Figura 4.45.-** Curvas potenciométricas de las muestras MaEEt no calcinado y MaEEt calcinado (izquierda) y curvas potenciométricas de las muestras MaCax no calcinado y MaCax calcinado (derecha)

## FTIR

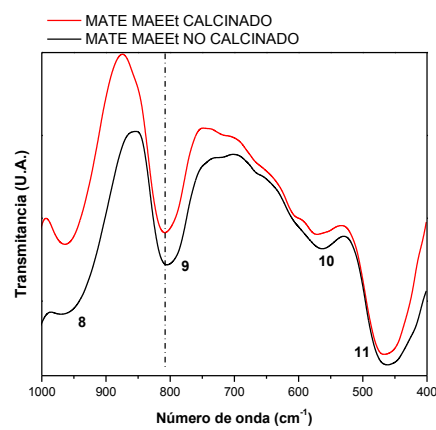
## Extracto Etanólico de Yerba Mate Lixiviada (MaEEt) y Yerba Mate Lixiviada (MaCax)



**Figura 4.46.-** Espectros de FTIR de las muestras MaEEt



(a)



(b)

**Figura 4.47.-** Espectros de FTIR de la muestra MaEEt en dos regiones:  
a) 2000-1000  $\text{cm}^{-1}$  y b) 1000-400  $\text{cm}^{-1}$

Yerba Mate Lixiviada (MaCax)

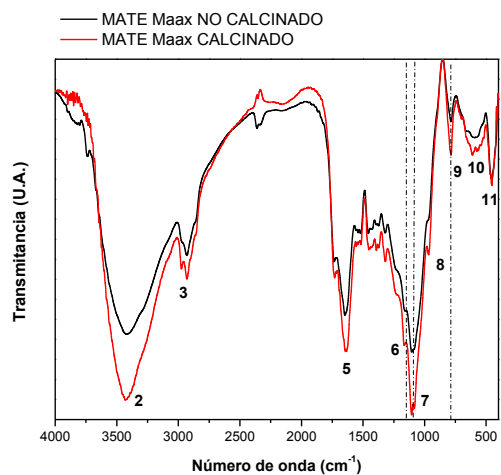


Figura 4.48.- Espectros de FTIR de las muestras de sílice de Yerba Mate Lixiviada (MaCax)

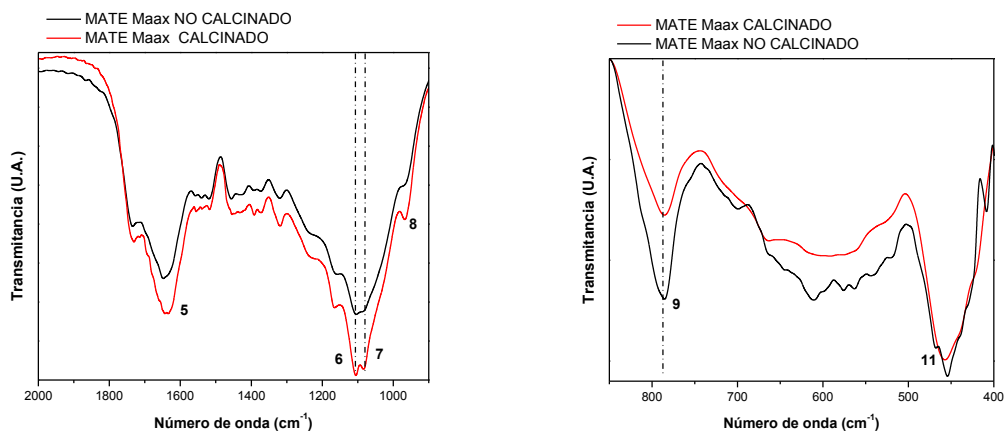
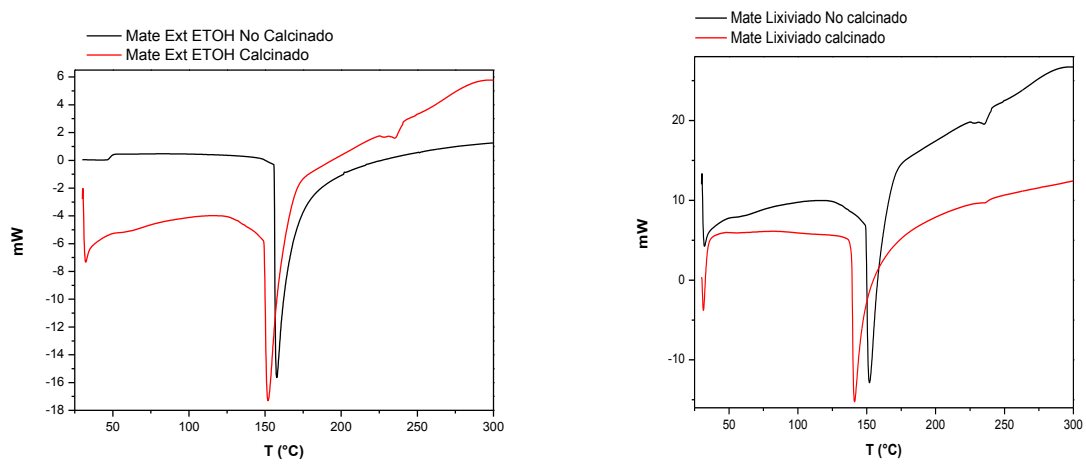


Figura 4.49.- Espectros de FTIR de la muestra MaCax en dos regiones:  $2000\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  (izquierda) y  $1000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  (derecha)

**Tabla 4.12.- Bandas de absorción presentadas para la muestra MaEEt y MaCax**

Banda	Espectro MaEEt Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Espectro MaCax Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación de bandas	Unidad Estructural
1	-	-	Si-OH	Si-OH
2	3408	3430	$\nu$ OH	O-H bonded (etanol)
3	2928	2986/2922	$\nu_a$ (CH <sub>2</sub> ); $\nu_s$ (CH <sub>3</sub> )	-CH <sub>2</sub> ; -CH <sub>3</sub>
4	1866	1866	$\nu_\beta$ Si-O	Si-OH
-	1701	1724	$\nu_s$ C-O	C=O (tanino)
5	1629	1637	$\delta$ H-O-H	H-O-H
-	1522	1429	$\delta$ N-H	R <sub>2</sub> NH Amina secundaria
-	1458	1380	$\delta_s$ CH <sub>3</sub>	Cadena carbonada
-	1380	1158	$\delta$ C-O	C-O (alcohol, éter, éster)
6	1193	1100	$\nu_s$ (Si-O-Si)	Si-O-Si
7	1092	964	$\nu_{as}$ (Si-O-Si)	Si-O-Si
8	956	785	$\nu_\beta$ (Si-O)	Si-OH
9	798	583	$\nu_s$ (Si-O)	Si-O-Si
10	561	454	$\nu$ (Si-O)	SiO <sub>2</sub> Defectos
11	454	-	$\delta$ (CCO)	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -O

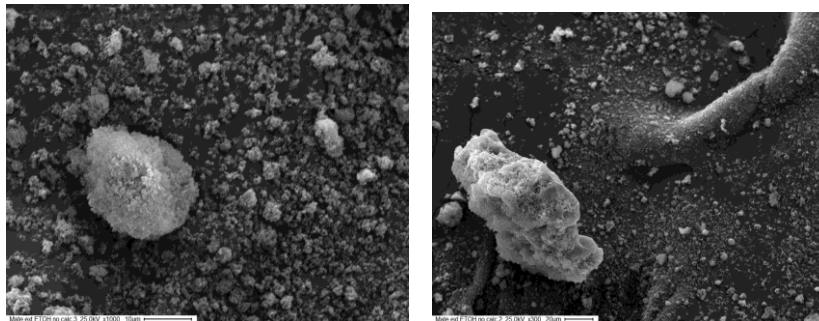
## DSC



**Figura 4.50.-** Perfil calorimétrico por DSC de las muestras MaEEt y MaCax

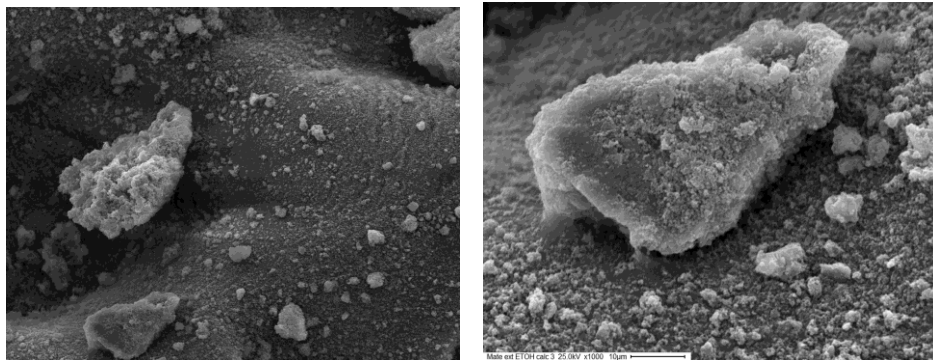
## SEM

## Extracto etanólico no calcinado



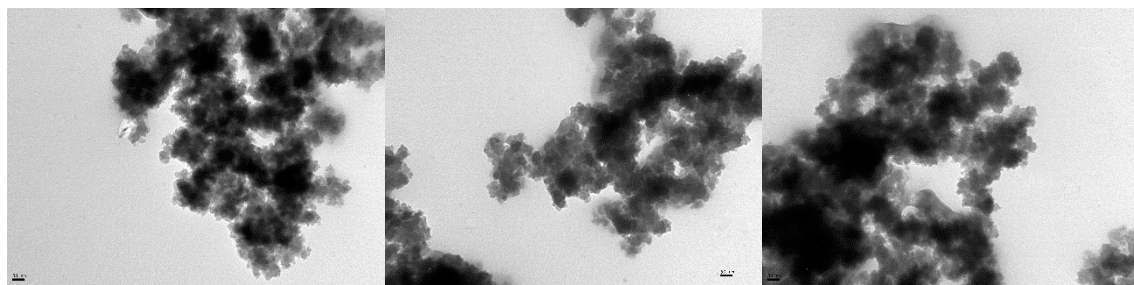
**Figura 4.51.-** Micrografías SEM de la muestra MaEEt no calcinada

Extracto etanólico calcinado

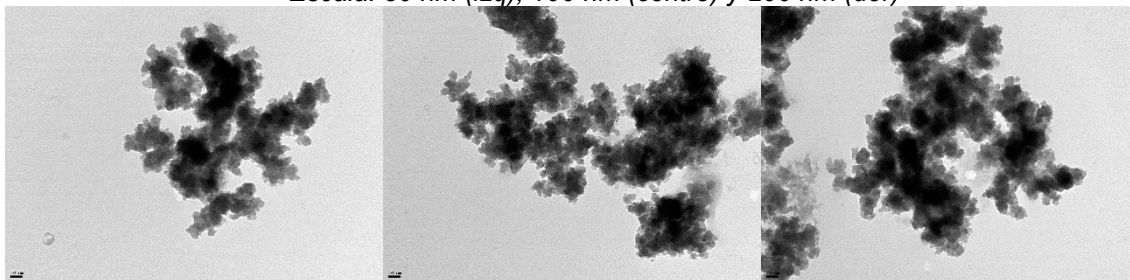


*Figura 4.52.- Micrografías SEM de la muestra MaEEt calcinada*

TEM



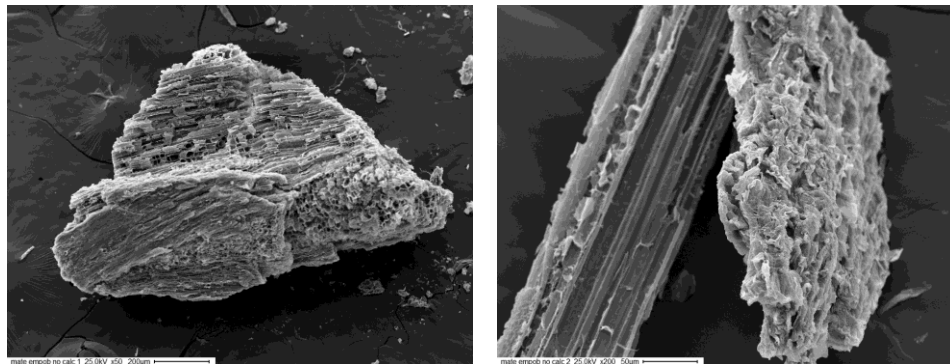
*Figura 4.53.- Micrografías TEM de la muestra MaEEtCax no calcinada  
Escala: 50 nm (izq), 100 nm (centro) y 200 nm (der)*



*Figura 4.54.- Micrografías TEM de la muestra MaEEtCax calcinada  
Escala: 50 nm (izq), 100 nm (centro) y 200 nm (der)*

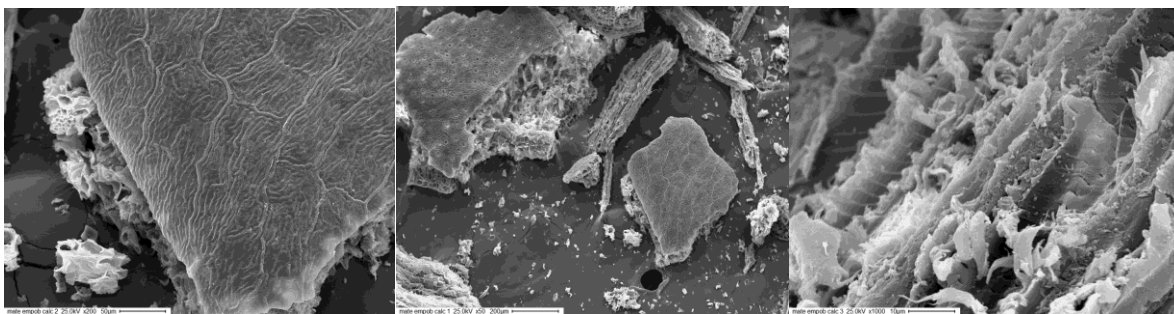
**SEM**

**Mate empobrecido no calcinado**



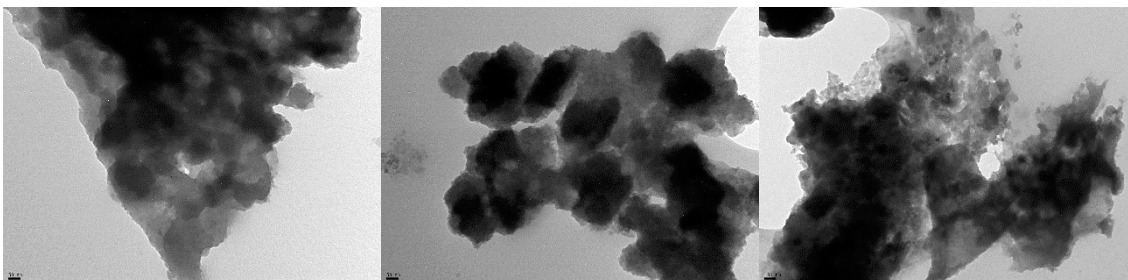
*Figura 4.55.- Micrografías SEM de la muestra MaEEt calcinada*

**Mate empobrecido calcinado**

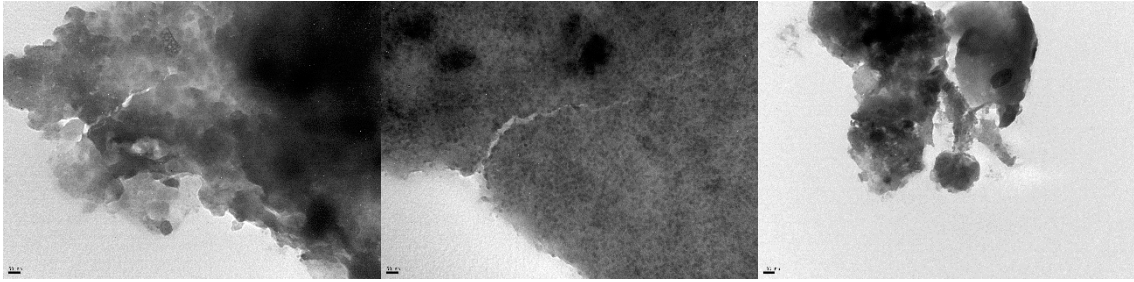


*Figura 4.56.- Micrografías SEM de la muestra MaEEt calcinada*

**TEM**



*Figura 4.57.- Micrografías TEM de la muestra MaCax no calcinada  
Escala: 50 nm (izq), 100 nm (centro) y 200 nm (der)*



**Figura 4.58.-** Micrografías TEM de la muestra MaCax calcinada  
Escala: 50 nm (izq), 100 nm (centro) y 200 nm (der)

Como conclusión de este capítulo puede decirse que son diferentes las variables a cambiar para obtener sílice con la acidez de la yerba mate, eso podría ser reemplazando la yerba usada por una sin tratamiento (que no haya pasado por un proceso tipo Barbacué) y verificar que lo obtenido es sílice en la mayoría del sólido que se forma. Además, es posible que cambiando el precursor de la sílice sea otra fuente que ayude a obtener mediante hidrólisis ácida un cristal vítreo.



*“La vida no es la que uno vivió, sino la que uno recuerda y cómo la recuerda para contarla”*

*(Gabriel Garcia Márquez)*



## **5. Conclusiones**

En este trabajo de Tesis se estudia la factibilidad de utilización de diversos residuos agroindustriales (o bioresiduos), como materiales incluidos en la síntesis de soportes de ecocatalizadores. En esta investigación se buscó diseñar un catalizador bifuncional en base sílice, obtenida por sol-gel, donde el catalizador de la técnica en su forma acida, los ácidos minerales y fundamentalmente el ácido acético, fuese reemplazado por la acidez orgánica de los residuos provenientes de los cítricos, como se describió en el Capítulo 3 y en comparación con un residuo masivo como la yerba mate en el Capítulo 4.

Los residuos o subproductos agroindustriales se generan en cualquier proceso productivo y usualmente no son de utilidad posterior como materia prima para la cadena de producción<sup>259</sup>. El sector agroindustrial no es la excepción, así que genera residuos que pueden ser definidos, según Salvat y col.<sup>260</sup>, como materiales en estado sólido o líquido obtenidos a partir del consumo directo de productos primarios o de su industrialización, que ya no son de utilidad para el proceso que los generó, pero sí se pueden aprovechar o transformar para obtener otro producto con valor económico, comercial o social. Cada subsector de la agroindustria genera residuos específicos. En su mayoría, estos presentan características óptimas para su aprovechamiento en otra cadena de producción o como alternativa de tratamiento o recuperación de algún medio contaminado. Los residuos agroindustriales más utilizados para estos fines, según recientes investigaciones, son los provenientes de las frutas<sup>261</sup>; el bagazo de agave, un residuo de la producción de tequila<sup>262</sup>; entre otros.

Las características o composición química y biológica de los residuos agroindustriales dependen del proceso de transformación y de la materia prima utilizada. Sin embargo, los residuos agroindustriales son materiales lignocelulósicos; es decir, los contenidos de celulosa, hemicelulosa y lignina representan sus mayores porcentajes de composición. A su vez, Murillo y col.<sup>263</sup> establecen que las frutas son alimentos ricos en compuestos fenólicos, especialmente pigmentos antocianicos de demostrada actividad antioxidante; por ende, sus residuos también presentarán estos compuestos. Por otra parte, según Alzate y col.<sup>264</sup> los residuos de cítricos, mango, banano, uva, tomate, zanahoria y remolacha presentan en su composición ingredientes bioactivos. De igual forma, los residuos del café y cítricos comparten como característica en común su alto contenido en pectinas.

---

<sup>259</sup> Rosas D, Ortiz H, Herrera J y Leyva O. 2016. Revalorización de algunos residuos agroindustriales y su potencial de aplicación a suelos agrícolas. *Agroproductividad*, 9(8):18-23

<sup>260</sup> Saval S. 2012. Aprovechamiento de residuos agroindustriales: pasado, presente y futuro. *Bio-Tecnología*, 16(2):14-16.

<sup>261</sup> Murillo E, Sánchez W y Méndez J. 2010. Potencial antioxidante de residuos agroindustriales de tres frutas de alto consumo en el Tolima. *Scientia et Technica*, 17(46):138-143.

<sup>262</sup> Alonso J, Domínguez H, Garrote G, González M, Gullón B, Moure A, Santos V, Vila C y Yáñez R. 2011. Biorefinery processes for the integral valorization of agroindustrial and forestal wastes. *CyTA-Journal of Food*, 9(4):282-289.

<sup>263</sup> Murillo E, Sánchez W y Méndez J. 2010. Potencial antioxidante de residuos agroindustriales de tres frutas de alto consumo en el Tolima. *Scientia et Technica*, 17(46):138-143

<sup>264</sup> Alzate M, Jiménez C y Londoño J. 2011. Aprovechamiento de residuos agroindustriales para mejorar la calidad sensorial y nutricional de productos avícolas. *Producción + Limpia*, 6(1):108-127

Los altos costos de disposición de los residuos agroindustriales, que deben ser asumidos por las mismas empresas generadoras, hacen que estos se transformen en un problema no solo ambiental sino económico. Por eso, el aprovechamiento de este tipo de residuos se convierte en una estrategia ambiental y económicamente adecuada de manejo de subproductos o residuos agroindustriales. Al momento de seleccionar la alternativa más apropiada para el aprovechamiento y posterior tratamiento de un residuo agroindustrial específico es necesario conocer su composición, la calidad de sus componentes, la cantidad que se genera y tener en cuenta que este proceso produce un nuevo residuo más agotado que puede tener otra aplicación o convertirse en un desecho. Asimismo, es necesario conservar las propiedades organolépticas y moleculares de varios residuos agroindustriales, como los orgánicos, para obtener resultados deseados en el desarrollo de procesos específicos posteriores. Según Alzate<sup>265</sup> los residuos orgánicos deben ser secados o deshidratados con el fin de extraer por medios físicos el agua contenida hasta que su nivel sea adecuado para la conservación del residuo por largos periodos. Ha de tenerse en cuenta que el nivel de agua varía de acuerdo con el residuo orgánico. Existen diferentes alternativas de secado: solar controlado, por aire caliente, por aspersión o deshidratación por ósmosis.

Diversos residuos de la agroindustria presentan una composición química específica que permite utilizarlos como material adsorbente, enmiendas y texturizantes para diversos procesos. Se emplean especialmente para la remoción de contaminantes como metales pesados, colorantes e hidrocarburos presentes en fuentes hídricas y suelos. De esta manera, los residuos agroindustriales son partícipes en la solución de los impactos generados por estos contaminantes, mejorando la calidad del ambiente.

Las reacciones químicas para la preparación de sólidos catalíticos podrían decirse que ocurren mediante transformaciones secuenciales multi-etapas que involucran la formación de compuestos intermedios. Por esta razón, los diferentes centros activos superficiales no necesitan estar necesariamente en contacto mutuo dentro de las dimensiones atómicas de los compuestos que conforman el catalizador. Se pueden separar las funciones a distancias características de la difusión molecular superficial, esto simplifica significativamente el diseño del catalizador al permitir mejoras independientes de las funciones catalíticas requeridas al inicio de la síntesis de éste. Los catalizadores heterogéneos se clasifican en dos grupos: ácidos y básicos. Es importante señalar que los catalizadores heterogéneos pueden ser diseñados para dar una mayor actividad y selectividad

---

<sup>265</sup> Alzate M, Jiménez C y Londoño J. 2011. Aprovechamiento de residuos agroindustriales para mejorar la calidad sensorial y nutricional de productos avícolas. *Producción + Limpia*, 6(1):108-127

en diversas reacciones. Además, los catalizadores heterogéneos tienden a separarse fácilmente del producto y en algunas ocasiones pueden reutilizarse.

Una de las necesidades más urgentes que enfrenta la civilización global es encontrar soluciones de gestión de residuos y abastecimiento de materiales más sostenibles. La economía circular no es un concepto relativamente nuevo, pero ahora está ganando impulso y ya no puede considerarse una perspectiva de investigación. Se puede definir como un sistema industrial que es restaurador y regenerativo por intención y diseño. Esto debe ser posible solo a través de la explotación de energía renovable, la eliminación de productos químicos tóxicos, el desarrollo de productos amigables con el medio ambiente y la eliminación de residuos. En este marco, el desarrollo de materiales más sostenibles implica dos opciones: el uso de componentes obtenidos de recursos renovables y/o la implementación de procedimientos y procesos de gestión, reciclaje de sólidos a nivel rentable. Los materiales compuestos representan una familia de productos particularmente atractivos porque sus propiedades se pueden adaptar para cumplir requisitos específicos y diversos en servicio a través de una cuidadosa selección de los componentes individuales. Esta posibilidad desencadenó una serie de estudios destinados a reemplazar los componentes sintéticos, caracterizados por un procesamiento intensivo de energía y una capacidad de reciclaje limitada, con los más sostenibles.

Para determinar que este trabajo de Tesis está incluido en las investigaciones de punta, donde la economía circular ocupa un lugar de liderazgo con los diferentes loops que se han llevado a cabo con los residuos para obtener un soporte para un ecocatalizador, se enunciarán los principios de la publicación de *Rethinking chemistry for a circular economy: Chemical complexity complicates product recycling and manufacturing sustainability*, cuyos autores son Klaus Kümmeler, James H. Clark y Vânia G. Zuin:

### ***Integrar la química en una economía circular***

- Mantener la complejidad molecular al mínimo requerido para el rendimiento deseado, incluido el final de la vida útil (las moléculas complejas requieren más pasos de síntesis, pueden tener propiedades indeseables, y pueden ser más difíciles de reciclar).
- Diseñar productos para reciclar, incluyendo todos los aditivos y otros componentes del producto.
- Reducir y simplificar la diversidad y dinámica de sustancia, material y flujos de productos; por ejemplo, usar menos químicos en general (número y cantidad), diseño para una menor intensidad de recursos, y adaptar la velocidad de innovación de los productos a la velocidad de adaptación del reciclaje.

- Evitar productos complejos (por ejemplo, múltiples componentes, materiales compuestos).
- Minimizar el uso del producto que no puede ser separado y reciclado fácilmente (por ejemplo, solventes, metales).
- Diseñar productos no aptos para captura y reciclaje para completar una mineralización rápida al final de sus vidas (por ejemplo, productos farmacéuticos, pesticidas, cuidado personal y productos de limpieza).
- Evitar que las materias primas se conviertan en uso crítico.
- Evitar pérdidas y transferencias entrópicas.
- Evitar los efectos de rebote (por ejemplo, usando menos carbono a menudo significa una mayor demanda para metales).
- Ser responsable / desarrollar propiedades de su producto en todo su ciclo de vida completo, que incluye reciclaje.
- Desarrollar y aplicar métricas circulares.
- Mantener los procesos lo más simple posible, con un número mínimo de pasos auxiliares, energía y operaciones unitarias

El trabajo que se desarrolló cumple con muchos puntos de los enumerados y que, a su vez, son coincidentes con los principios de la química verde. Se puede concluir, en términos generales, que se han alcanzado los objetivos propuestos, ya que se lograron sintetizar materiales a través de un método de obtención simple y rápida, como es el método sol-gel, el cual permitió la inclusión en matrices oxídicas. En pocas palabras, en el presente trabajo de Tesis, se lograron preparar nuevos materiales que pueden proporcionar soluciones a los desafíos tecnológicos y ambientales en diferentes áreas, como la de los materiales, de síntesis y procesos amigables con el ambiente y mejoras en la calidad de la salud, ya que el deterioro de los materiales tiene un efecto negativo sobre la salud humana.

Un logro destacable es la integración de los sectores de desechos y químicos, incluidas las industrias que producen grandes volúmenes de desechos químicos o ricos en metales, como productos agroalimentarios, permite una mejor comprensión de la química y sus productos vinculando fuentes con sumideros. Se buscó una economía circular "verde" reflexionando sobre el papel sistémico de la química sobre la sostenibilidad. La química necesaria para una economía circular se materializará

solo a través de una nueva actitud hacia la educación química, la investigación e ingeniería química y el diseño de nuevos productos<sup>266, 267</sup>.

---

<sup>266</sup> P. G. Mahaffy, S. A. Matlin, T. A. Holme, J. MacKellar, *Nat. Sustain.* 2, 362 (2019).  
<sup>267</sup> K. Kümmerer, *Angew. Chem. Int. Ed.* 56, 16420 (2017).

*“Hay alguien tan inteligente que aprende de la experiencia de los demás”*

*(F. Voltaire)*





## **6. Apéndices**

**Apéndice I. Fotografías Digitales**

Los registros fotográficos se realizaron con una cámara digital Marca Lumix (Panasonic), modelo DMC-FZ100.

**Apéndice II. Análisis de las propiedades texturales mediante adsorción de N<sub>2</sub>**

El método más común para la caracterización textural se basa en la adsorción física de un gas en la superficie del sólido, permitiendo determinar a través de esta técnica valores de superficie específica, volumen de poros y distribución de tamaño de poros. La adsorción es un fenómeno superficial y se define como el enriquecimiento (adsorción positiva o simplemente adsorción) o vaciamiento (adsorción negativa) de uno o más componentes de un fluido (gas o líquido) que se denomina adsorbato, en la región de interfase.

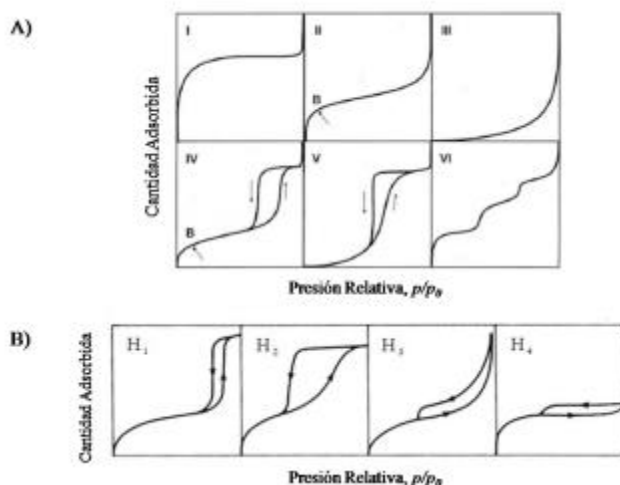
El nitrógeno es el gas adsorbible más utilizado en caracterización, pero también se emplean argón, otros gases inertes e hidrocarburos. Cuando se estudia a temperatura constante la cantidad de gas adsorbido (moles por gramo de adsorbente) como una función de la presión relativa  $p/p_0$  en el intervalo  $0 < p/p_0 < 1$ , donde  $p$  = presión parcial del adsorbato y  $p_0$  = presión de vapor del adsorbato, el resultado es una isoterma de adsorción-desorción.

Este método, el cual utiliza los datos de presión relativa ( $p/p_0$ ) y el volumen adsorbido, aplica la ecuación de Kelvin para el radio de poro ( $r_k$ ) y la ecuación de Halsey para el espesor de la capa adsorbida ( $t$ ); y tiene en consideración que en los poros de diferentes tamaños vuelve a fase gaseosa a diferentes presiones relativas. Por lo tanto, midiendo el volumen de gas inyectado o evacuado (rama de adsorción o desorción, respectivamente), a varias presiones relativas, se llega a una estimación del volumen de poros en un cierto rango de tamaño. Para determinar el tamaño y el volumen de los microporos existen varios métodos, es conveniente trabajar con métodos que estén basados en la comparación con isotermas de referencia, como t-plot de Boer o  $\alpha$ -plot de Sing.

Las isotermas pueden ser agrupadas convenientemente en seis clases según la clasificación de la International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC. Los primeros cinco tipos de la clasificación (I a V) fueron propuestos originalmente por Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S. y Teller E., y es conocida como la clasificación BDDT, también referenciada como clasificación de Brunauer. La isoterma del Tipo VI es más reciente y se la conoce como isoterma escalonada.

### Tipos de Isotermas de Adsorción física de gases

Tipo I: La isoterma es cóncava respecto al eje de presión relativa ( $p/p_0$ ), aumenta rápidamente a baja presión ( $p/p_0 < 10^{-3}$ ) y posteriormente alcanza un plateau de saturación horizontal. Esta clase de isotermas es característica de materiales microporosos (diámetro medio de poros menor de 2 nm)



**Figura 6.1.-** A) Tipos de isotermas de adsorción física según la clasificación de IUPAC  
B) Tipos de histéresis

Tipo II: A bajas presiones es cóncava respecto al eje de presión relativa ( $p/p_0$ ), luego aumenta linealmente y finalmente se vuelve convexa. Puede ser interpretada como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor es incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión. El punto B indica el cubrimiento completo de la monocapa y el comienzo de la adsorción en multicapas. Esta clase de isoterma es característica de sólidos no-porosos o de adsorbentes macroporosos (diámetro medio de poros  $> 50$  nm).

Tipo III: Es convexa respecto al eje de presión relativa ( $p/p_0$ ) en todo el rango de presión. Esta característica es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente.

Tipo IV: A bajas presiones se comporta como la del Tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis. Es característica de sólidos mesoporosos (diámetro medio de poros entre 2 y 50 nm). La aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de los mesoporos está gobernado por el fenómeno de condensación capilar y por las propiedades percolativas del sólido, por lo tanto, el proceso de desorción se produce de forma diferente al de adsorción.

Normalmente, la desorción del mismo volumen de gas adsorbido se produce a presiones más bajas, dando lugar a una curva que recorre otro camino.

Tipo V: Del mismo modo que las de Tipo III, esta clase de isotermas se obtiene cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. La presencia del lazo de histéresis está asociada con el mecanismo de llenado y vaciado de los poros. En la práctica es poco usual encontrar este tipo de isotermas.

Tipo VI: Denominada también isoterma escalonada, es la menos común de todas las isotermas. Se la asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato. La forma del escalón depende de la temperatura y de los detalles del sistema.

La forma de las isotermas puede dar información sobre el tipo de porosidad del sólido. Se han desarrollado numerosos métodos de análisis de los valores representados en las isotermas de adsorción con el objetivo de estimar algunas de las propiedades relacionadas con la porosidad de los sólidos, tales como la superficie específica, el volumen de poros y la distribución de tamaño de poros. Entre ellos, el método Brunauer-Emmet-Teller (BET) es el más utilizado y aceptado como procedimiento standard para la determinación de áreas superficiales de un amplio rango de polvos finos y materiales porosos. A través de este método se determina la cantidad de  $N_2$  gaseoso adsorbido sobre la superficie de adsorbato, en equilibrio al punto de ebullición normal ( $-195,8^\circ C$ ) en un intervalo de presiones inferior a 1 atm. Bajo estas condiciones, se pueden adsorber consecutivamente varias capas de moléculas sobre la superficie. Para poder determinar el área es necesario identificar la cantidad adsorbida que corresponde a una capa monomolecular. Para medir el área superficial y la distribución de poros se recurre al método BET desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller, que consiste en la medida de la cantidad de gas adsorbido requerida para cubrir la superficie libre del adsorbato, con una capa del espesor de una molécula del mismo, volumen de monocapa ( $V_m$ ). El área superficial es igual al  $V_m$  multiplicado por el área cubierta por el volumen unitario del gas. Usando  $N_2$ , el área superficial se obtiene mediante la ecuación:

$$SBET (m^2/g) = 4,35 \times V_m (cm^3(CNTP)/g)$$

Donde: 4,35 es una constante que involucra el área cubierta por una molécula de  $N_2$  y CNTP son condiciones normales de temperatura y presión.

Para el análisis BET, el sólido es desgasificado, pesado y enfriado a  $-196^\circ C$ . Luego se introduce el nitrógeno gaseoso que es adsorbido sobre la muestra. Se registran, por medio de transductores, los cambios de presión producidos que permiten calcular los volúmenes de gas y de este modo la cantidad de nitrógeno adsorbido. Pese a que el modelo de BET ha sufrido varias críticas debido a que las superficies reales de los sólidos no siguen todas las aproximaciones del modelo, es el método más ampliamente usado para determinar área superficial de sólidos. En el rango de presiones

relativas 0,05-0,35 es capaz de interpolar los datos experimentales para la mayoría de los sólidos. En el caso de sólidos microporosos, el  $V_m$  computado por la ecuación de BET corresponde al volumen de microporos más el volumen de la monocapa sobre la superficie externa de los microporos. En este caso es recomendable utilizar el término área aparente.

### **Clasificación de los ciclos de histéresis.**

Un sólido mesoporoso real está compuesto por una colección interconectada de poros de diferentes formas y tamaños, de modo que ninguno de los ciclos de histéresis ideales que hemos presentado se verifican en la práctica. Este es un sistema complejo cuya descripción precisa es inviable hasta el momento. Sin embargo, la mayoría de las isothermas de materiales mesoporosos con ciclo de histéresis pueden ser agrupadas según la clasificación de la IUPAC (Figura 6.1, B). Las isothermas tipo H1, H2 y H3 fueron propuestas por primera vez por de Boer como isothermas tipo A, E y B, respectivamente. La H1 presenta un ciclo angosto, con sus ramas de adsorción y desorción paralelas entre sí. En contraste, el tipo H2 se caracteriza por un ciclo de histéresis ancho, lo que se traduce en un plateau pronunciado. El tipo H3 y H4 no presentan un plateau a presiones altas, por lo que a veces es difícil determinar la rama de desorción. Cada una de estas isothermas está asociada con una, o varias, estructuras porosas, por ejemplo la isoterma H1 es obtenida de adsorbentes que tienen distribuciones de poros muy angostas, como por ejemplo los materiales MCM-41 (poros cilíndricos abiertos y cerrados) o aglomerados de partículas esféricas de tamaños y distribuciones aproximadamente uniformes. La mayoría de los óxidos inorgánicos (sílica gels) producen la tipo H2, que por cierto, es la más común. Los lazos tipo H3 y H4 se obtienen al trabajar con aglomerados de poros de placa paralelas (slit-shaped), como lo son las arcillas pilareadas. La tipo H4 también es característica de los carbones activados, pero en este caso la distribución de tamaños de poros está en el rango de los microporos<sup>268</sup>.

### **Apéndice III. Difracción de Rayos X (XRD)**

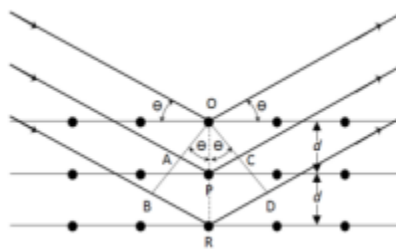
Desde su descubrimiento en 1912 por Von Laue, la difracción de rayos X (XRD, X-Ray Diffraction) ha proporcionado un medio adecuado y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos y sobre el ordenamiento y espaciado de los átomos en materiales cristalinos. Este método no destructivo es el único método analítico capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos cristalinos presentes en un sólido, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. Así, puede compararse el diagrama

---

<sup>268</sup> Lopez, R.H., Tesis: Caracterización de Medios Porosos y Procesos Percolativos y de Transporte. Universidad Nacional de San Luis, 2004.

de una muestra desconocida y el de una muestra patrón y determinar su identidad y composición química.

Para la mayoría de las aplicaciones, la cantidad de información que es posible extraer depende de la naturaleza de la microestructura de la muestra (cristalinidad, imperfecciones estructurales, tamaño cristalino, textura), la complejidad de la estructura del cristal (número de átomos en la celda unidad asimétrica, volumen de la celda unidad) y de la calidad de los datos experimentales (funcionamiento del instrumento, conteo estadístico). Cuando un haz de rayos X incide en la superficie de un cristal formando un ángulo  $\theta$ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos donde, nuevamente, una fracción es dispersada y así sucesivamente con cada capa hasta la profundidad de aproximadamente 1000 nm, lo que lo hace una técnica másica.



**Figura 6.2.-** Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material

El efecto acumulativo de estas reflexiones sobre los centros de los cristales provoca interferencias, tanto constructivas como destructivas. Cuando ocurre simultáneamente que la distancia entre las capas de átomos es coincidente con la longitud de onda de la radiación incidente, y los centros que provocan las reflexiones están uniformemente distribuidos, se tiene como resultado la difracción del haz incidente. A partir de estas dos condiciones y consideraciones geométricas, la ecuación de Bragg permite predecir el ángulo de incidencia del haz requerido para que se produzca la interferencia constructiva de los rayos X:

$$\text{sen } \theta = n \lambda / 2d \text{ (Ecuación de Bragg)}$$

Donde:

$\theta$ : ángulo de incidencia

n: número entero

$\lambda$ : longitud de onda de la radiación

d: distancia interplanar del cristal

Con cualquier otro ángulo de incidencia se produce interferencia destructiva.

La representación gráfica de las posiciones angulares y las intensidades de los picos de difracción resultantes produce un diagrama que es característico de la muestra. Cuando una mezcla de diferentes fases está presente, el difractograma está formado por la suma de los diagramas individuales. Así, una de las principales aplicaciones de esta técnica es la identificación de las fases presentes en una muestra sólida en polvo, tradicionalmente basada en la comparación de los datos observados (difractogramas-diagramas de difracción de rayos X) con espaciados interplanares e intensidades relativas compiladas para materiales cristalinos. Asimismo, existe una base de datos reconocida internacionalmente, Powder Diffraction File, editada por el Centro Internacional de Datos de Difracción (USA).

#### **Apéndice IV. Titulación potenciométrica con n-butilamina**

El método de titulación potenciométrica en solvente no acuoso es utilizado para una determinación rápida y comparativa de acidez de sólidos, especialmente si éstos son coloreados o de baja acidez, que no pueden evaluarse bien usando indicadores de Hammett. Se utiliza acetonitrilo como solvente polar para eliminar el problema de la adsorción irreversible desde un solvente inerte.

En este método potenciométrico, la medida del potencial de electrodo puede surgir de varias fuentes. Por ejemplo, si los electrodos usados son de vidrio y calomel, la medida de potencial puede deberse a:

- a) el potencial de electrodo estándar del electrodo de referencia.
- b) el potencial de junta líquida entre la solución acuosa de KCl dentro del electrodo de calomel y la dispersión en acetonitrilo afuera del electrodo.
- c) la diferencia de potencial a través de la membrana de vidrio separando la dispersión en acetonitrilo y la solución buffer acuosa dentro del electrodo.
- d) el potencial del electrodo sensor en el electrodo de vidrio, la interfase Ag-AgCl.

Si a) y d) permanecen sin cambio durante la titulación, el efecto b), si está presente en la misma, parece no influir apreciablemente durante una titulación. Por lo tanto, el potencial de electrodo queda determinado primariamente por el efecto c), es decir por el entorno ácido impuesto en las afueras de la membrana del electrodo de vidrio por inmersión en la suspensión de partículas.

El sistema físico consiste en un sólido disperso en un solvente no acuoso, que es titulado con una solución de una base orgánica (amina) en el mismo solvente. El potencial de electrodo varía como una función del entorno en el cual está inmerso el electrodo, registrando la diferencia de potencial en función de la base agregada mediante electrodos

sumergidos en la dispersión, la base utilizada para la titulación potenciométrica es la n-butilamina, que es una base orgánica fuerte, con una constante básica de disociación del orden de  $10^{-6}$ , por lo que se espera su adsorción sobre sitios de diferente fuerza ácida, sin distinguir entre tipo de acidez (Brönsted o Lewis), titulando así la acidez total del sólido.



**Figura 6.3.-** Titulador potenciométrico Metrohm modelo 794 Basic Titrino<sup>269</sup>

La masa del sólido y la cantidad de base usada para alcanzar el equilibrio depende de la acidez del sólido utilizado. La curva de titulación se construye graficando el potencial de electrodo medido en función de los miliequivalentes de base agregados por gramo de sólido. Como criterio para interpretar

---

<sup>269</sup> <http://www.metrohm.com>



los resultados obtenidos sobre acidez superficial por titulación potenciométrica con n-butilamina de los materiales sintetizados se sugiere que

--La fuerza ácida máxima de los sitios superficiales es indicada por el potencial inicial del electrodo ( $E_i$ ).

--El número total de sitios ácidos está dado por el valor (meq/g sólido) en que se alcanza el plateau.

La fuerza ácida de los sitios superficiales ha sido clasificada de acuerdo al valor de  $E_i$

como:

sitio muy fuerte,  $E_i > 100$  mV;

sitio fuerte,  $0 < E_i < 100$  mV;

sitio débil,  $-100 < E_i < 0$  mV;

sitio muy débil,  $E_i < -100$  mV.

### **Apéndice V. Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)**

La microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy) es una técnica ampliamente utilizada para el análisis de características micro-estructurales de sólidos y proporciona información morfológica y topográfica de la superficie de las muestras, lo que la convierte en una de las técnicas imprescindibles para distintos tipos de estudios, tanto sobre materiales biológicos como en el campo inorgánico.

El fundamento del SEM radica en que los electrones emitidos por un cátodo de tungsteno pasan a través de una columna en la que se ha hecho un vacío de alrededor de  $10^{-7}$  Torr. En ella, el haz inicial es concentrado por una serie de lentes electromagnéticas (condensadora, objetivo) desde 25000-50000 nm hasta aproximadamente 10 nm; es decir, su diámetro va disminuyendo hasta hacerse casi puntual<sup>270</sup>. Dicho haz electrónico producido es desplazado sobre toda la superficie de la muestra, a modo de un pincel que barre la muestra con continuas idas y vueltas. Este movimiento del haz se consigue gracias a un sistema de bobinas de barrido situadas en la columna del instrumento. De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra hay dos realmente fundamentales en el microscopio de barrido: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía (decenas de eV), que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie), debido a la colisión con el haz incidente. Con ellos se obtiene una imagen de apariencia tridimensional del objeto. Los electrones retrodispersados, sin embargo, son electrones del haz

<sup>270</sup> Renau-Piqueras, J., Faura, M., Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido. ISBN 84-88301-88-X.

incidente que han interactuado (colisionado) con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir, depende de la topografía de la muestra. Una imagen originada por estos electrones revela diferencias en la composición química por diferencias de contraste. Por lo tanto, las imágenes que se obtienen con un microscopio electrónico son formadas por los registros de las distintas intensidades de los electrones que atraviesan la muestra.

Las imágenes pueden originarse por dos mecanismos diferentes: contraste por difusión o contraste por difracción. Ambos mecanismos son consecuencia de la difusión de los electrones incidentes a través de la muestra.



**Figura 6.4.-** Microscopio Electrónico de Barrido JEOL, modelo JSM-7500F<sup>271</sup>

El contraste por difusión se produce por la diferente interacción de los electrones con la muestra, que posee zonas con diferentes densidades. El contraste por difracción se observa en muestras cristalinas. La intensidad difractada, es decir la cantidad de electrones que son “desviados” de la dirección del haz incidente y pasan al haz difractado, está directamente relacionada con la estructura de la muestra.

El aumento de la imagen producido por el microscopio de barrido resulta de la relación entre las dimensiones de la imagen final y el área de la muestra que ha sido barrida. Como el tamaño de la pantalla es fijo, una mayor magnificación puede conseguirse reduciendo el área barrida sobre la muestra. Este microscopio tiene un rango de aumentos que varía desde 10 hasta 200000x, con una distancia focal de 35 mm. El poder de resolución del microscopio es determinado directamente por el área mínima que la sonda es capaz de escanear: el menor diámetro de la sonda con un número mínimo de electrones. En el caso en que la muestra no sea buena conductora, cuando el haz de electrones incide sobre su superficie se produce una acumulación de electrones generando una

---

<sup>271</sup> www.jeolusa.com

región de carga que puede deflectar el haz incidente en los reiterados barridos, lo que lleva a una distorsión en la imagen. Por lo tanto, para evitar esto, se suele recubrir la muestra con una película de material conductor como oro, cobre, oro-paladio, carbono, entre otros.

Una capacidad adicional del microscopio electrónico es el análisis de los rayos X producidos al bombardear la muestra con el haz de electrones. El análisis mediante la microsonda de electrones (EDX) permite obtener información química de los elementos presentes en el seno de la muestra y, mediante la selección de una longitud de onda característica, realizar un mapeo de los distintos elementos<sup>272</sup>. El bombardeo de electrones sobre la muestra genera rayos X que son exhaustivamente analizados. Con la incorporación del detector de estado sólido de Si(Li) al microscopio electrónico de barrido se abre la posibilidad de realizar análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos presentes en la muestra por medio de la espectroscopía dispersiva en energía, EDS (Energy-Dispersive Spectroscopy) o EDX. De esta manera puede obtenerse información topográfica y composicional rápida, eficiente y simultánea de la misma área. Para realizar el análisis de los rayos X característicos emitidos por la muestra se deben medir precisamente sus longitudes de onda, o energías, y las correspondientes intensidades.

Para que los procedimientos de corrección desarrollados en análisis cuantitativo sean válidos, la muestra debe ser de composición homogénea y tener una superficie plana, dentro del diámetro de la nube de difusión de electrones<sup>273</sup>. Un espectro EDX consiste sólo en una representación de la frecuencia con la que se reciben los rayos X para cada nivel de energía. En dicho espectro, normalmente, aparecen una serie de picos correspondientes a los niveles de energía para los cuales se han recibido la mayoría de los rayos X. Cada uno de estos picos es único para cada átomo en particular, pudiendo establecerse, de este modo, la correspondencia con un determinado elemento. La información obtenida de esta forma se denomina análisis EDX cualitativo. De este modo, pueden detectarse elementos cuyo número atómico se encuentra entre el del berilio y el del uranio. En los análisis cuantitativos de muestras planas y bien pulidas, las intensidades de las líneas de rayos X medidas en una muestra se comparan con aquellas originadas en estándares (patrones) de composición conocida. Cuanto mayor sea el pico en el espectro, mayor será la concentración de dicho elemento en la muestra. Las intensidades medidas requieren ciertas correcciones instrumentales, incluyendo la eliminación del espectro continuo y fotones emitidos por electrones desacelerados en las colisiones con átomos. La composición en el punto analizado es calculada a partir de las intensidades, corregidas por la "matriz de correcciones", que tiene en cuenta los diferentes factores que gobiernan la relación entre intensidad y composición. Esto es lo que comúnmente se conoce con el nombre de correcciones ZAF. Dichos factores de corrección son

---

<sup>272</sup> Howie, A., *Characterization of catalysts*. Eds. J.M. Thomas, R.M. Lambert. John Wiley, New York (1980).

<sup>273</sup> Wells, O.C., *Scanning Electron Microscopy*. McGraw-Hill, New York (1974).

individuales y dependen del número atómico (Z), de la absorción (A) y de la fluorescencia (F). La precisión de un análisis cuantitativo normalmente es mayor de  $\pm 2\%$  y los límites de detección están alrededor de 100 ppm (mg/L) en análisis rutinarios, llegando a ser de 10 ppm (mg/L) en circunstancias excepcionales.

Finalmente, también es posible obtener mapas elementales. La intensidad de los rayos X característicos se mide en relación con la posición lateral sobre la superficie de la muestra.

Por lo tanto, variaciones en la intensidad de los rayos X indican concentraciones elementales relativas a lo largo de dicha superficie. Los mapas se elaboran utilizando la intensidad de brillo de la imagen como una función directa de la concentración local del(los) elemento(s) presente(s). La resolución lateral puede alcanzar hasta un máximo de 1  $\mu\text{m}$ . En resumen, la información que puede obtenerse a partir de esta técnica puede ser muy diversa:

- Topográfica: características superficiales de los sólidos, su apariencia y su textura a escala nanométrica,
- Morfológica: la forma, el tamaño y la disposición de las partículas constituyentes del sólido,
- Composicional: los elementos y compuestos que forman parte del objeto y la cantidad relativa de los mismos,
- Cristalográfica: la disposición de los átomos en el sólido.

### **Apéndice VI. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

La microscopía electrónica es una técnica muy utilizada para la caracterización estructural y química de materiales, pudiéndose obtener información sobre morfología, tamaño de grano, composición química, grado de cristalinidad e identificación de fases cristalinas en todo tipo de materiales. La técnica permite asimismo el análisis cuantitativo, estudios estructurales por microscopía de alta resolución y análisis espectroscópicos por pérdida de energía de electrones. Por otra parte, resulta adecuada para observar estructuras de ensamblados macromoleculares de gran tamaño y presenta exigencias experimentales menores que otras técnicas como la difracción de rayos X o la resonancia magnética nuclear, ya que no es necesario obtener cristales ni disponer de muestras muy concentradas o marcadas con isótopos no naturales.

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, Transmission Electron Microscopy) es una técnica que tiene la ventaja de ser directa y que no necesita hacer suposiciones físicas o matemáticas. Para realizar los análisis se utiliza un haz electrónico, generado por un filamento caliente (cañón electrónico), que pasa a través de dos electrodos y una lente de condensador. Los rayos paralelos, así creados, impactan sobre la muestra, donde son dispersados como resultado del índice de

refracción variable espacial. Los rayos dispersados desde el mismo punto en la muestra son conducidos al mismo punto en la imagen formada por la lente del objetivo. El efecto total es equivalente a la transmisión de electrones primarios a través de la muestra. El análisis mediante la microsonda de electrones (EDX) también es posible.

Las partes principales de un microscopio electrónico son<sup>274</sup>:

- 1) Cañón de electrones, que emite los electrones que chocan con el material, creando una imagen aumentada.
- 2) Lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales, utilizadas en los microscopios ópticos, no funcionan con los electrones.
- 3) El sistema de vacío, necesario debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire.
- 4) Placa fotográfica o pantalla fluorescente, que se coloca detrás del objeto a visualizar para registrar la imagen aumentada.
- 5) Sistema de registro, que muestra la imagen que producen los electrones en una computadora; una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra. Para utilizar un microscopio electrónico de transmisión debe cortarse la muestra en capas finas.



**Figura 6.5.-** Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL, modelo 2100F<sup>275</sup>

---

<sup>274</sup> López Goerne, T.M., Capítulo 5: Microscopía electrónica de nanopartículas inorgánicas. Nanotecnología y Nanomedicina: la ciencia del futuro...hoy. Arkhé Ediciones, 131-150.

<sup>275</sup> www.jeolusa.com

Las diferencias con SEM se mencionan a continuación:

- Máxima resolución alcanzable. Mayor para TEM ( $\sim 0,1$  nm) que para SEM ( $\sim 1$  nm).
- Versatilidad. La técnica de TEM requiere que los electrones atraviesen la muestra.

Por ello, una variante más versátil, SEM, resulta de recubrir la muestra con una capa metálica y barrer su superficie con electrones enviados desde un cañón. De este modo, un detector podría dar cuenta de la cantidad de electrones secundarios emitidos por una región específica de la muestra, y a partir de la señal obtenida podría realizarse un “mapa” de la superficie en cuestión.

- Profundidad de campo. La porción de la imagen observable de forma nítida resulta mayor para un microscopio SEM.

### **Apéndice VII. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)**

La región del espectro electromagnético infrarrojo (IR) abarca radiaciones con números de onda comprendidos entre  $12800$  y  $10$   $\text{cm}^{-1}$ , pero la región más usada, donde ocurren las resonancias para las frecuencias de vibración molecular, está comprendida entre  $4000$  y  $400$   $\text{cm}^{-1}$ . Mientras que los modos vibracionales involucran el movimiento de todos los átomos en la molécula, el movimiento vibracional asociado a una frecuencia dada está dominado, usualmente, por el movimiento de unos pocos átomos o un grupo de átomos. Esto ocurre cuando hay una gran diferencia en masa o en constante de fuerza para un dado átomo, o átomos, y el resto de la molécula, resultando la denominada frecuencia de grupo. Estas frecuencias son características de un grupo de átomos, más o menos independientes de la estructura del resto de la molécula. El principio de funcionamiento de esta espectroscopía se basa en la excitación de los modos de vibración y rotación de los enlaces entre los átomos al ser irradiados con un haz de luz infrarroja. Cada molécula, según las características de sus enlaces absorberá radiación de una o varias longitudes de onda específicas por lo que podrá ser identificada. Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo, de especies moleculares, se pueden explicar asumiendo que todos son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de un estado de energía vibracional/rotacional a otro.



**Figura 6.6.-** Equipo de FTIR, modelo Bruker IFS 66s<sup>276</sup>

Para interactuar radiación en el infrarrojo, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. Sólo en estas circunstancias, el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula, y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos. Si la frecuencia de la radiación coincide exactamente con la frecuencia de los modos de vibración de la molécula, tiene lugar una transferencia neta de energía que origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular, la consecuencia es la absorción de radiación.

Los niveles de energía vibracionales también están cuantizados y, para la mayoría de las moléculas, las diferencias de energía entre los estados cuantizados corresponden a la región del infrarrojo medio. En el espectro infrarrojo de un sólido la rotación está muy restringida y las líneas discretas vibracionales/rotacionales desaparecen, quedando sólo los picos vibracionales algo ensanchados. Algunas ventajas de la Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier son:

- Las radiaciones penetran el sólido másico.
- Permite determinar la naturaleza de especies químicas superficiales.
- Sensibilidad de monocapa.
- Permite distinguir según tipo, concentración y fuerza de los enlaces químicos.
- Permite trabajar in situ (alta temperatura, baja presión).

Entre sus limitaciones pueden enunciarse las siguientes:

- Los óxidos absorben señales debajo de  $1000\text{ cm}^{-1}$  interfiriendo con las señales superficiales.

<sup>276</sup> <http://www.speciation.net/Database/Instruments/Bruker-Optics/IFS-66vS-Vacuum-FTIR-;i650>

- No puede penetrar a través del agua, ya que ésta absorbe la radiación IR.

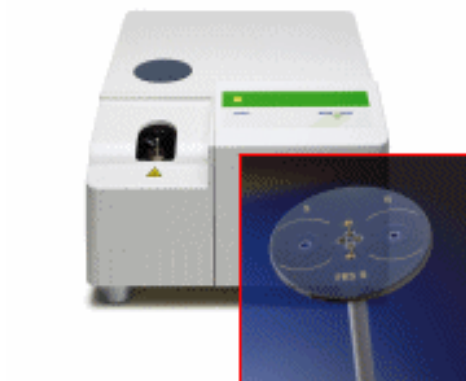
Para apreciar los efectos de las interacciones observables en el espectro IR, el método de identificación por similitud de bandas permite verificar la pureza de los compuestos y evaluar en los sólidos la influencia de las modificaciones que se realizaron.

### **Apéndice VIII. Análisis térmico mediante calorimetría diferencial de barrido.**

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica que es empleada para estudiar los procesos térmicos que ocurren cuando un material es calentado. Es útil para detectar transiciones que implican intercambio de energía, sea almacenamiento de calor (procesos endotérmicos) o liberación de calor (procesos exotérmicos). Ejemplos de estos procesos son las transiciones de fase (sólido-sólido o sólido-líquido), procesos de cristalización, oxidaciones irreversibles, deshidrataciones, etc. Ésta técnica también resulta muy adecuada para comprobar la pureza de un material examinando la forma y la anchura del pico obtenido. En el primer método, llamado Calorimetría de Flujo, el instrumento mide la diferencia de temperatura entre la muestra de estudio y la referencia cuando ambas se someten al mismo tratamiento térmico. A través de la calibración del equipo, esta diferencia de temperatura se transforma en flujo diferencial de calor,  $dq/dt$ . El segundo método denominado DSC por Compensación de Potencia, se usan calefactores individuales para controlar las velocidades individuales de calentamiento. Un sistema de control comprueba si se producen diferencias de temperatura entre la muestra y la referencia. Si se detecta cualquier diferencia, los Calefactores se corregirán de manera que la temperatura se mantenga igual en ambas cápsulas. Es decir, cuando tiene lugar un proceso exotérmico o endotérmico, el instrumento proporciona la energía de compensación para mantener la misma temperatura en ambas cápsulas. Se mide directamente  $dq/dt$ . Un esquema de la técnica se ilustra en la.

La diferencia de la potencia suministrada entre la muestra y la referencia,  $dq/dt$ , es proporcional al cambio de entalpia por unidad de tiempo en el proceso,  $dH/dt$ . Esta puede ser positiva si el proceso es endotérmico y/o puede ser negativa si el proceso es exotérmico. Esta señal es la que se registra simultáneamente con la temperatura de la muestra. Con esta técnica se hacen estudios de capacidad calorífica, transición vítrea, cristalización y fusión.





**Figura 6.7.-** Equipo de DSC, modelo METTLER TOLEDO 822e<sup>277</sup>

---

<sup>277</sup> [https://www.mt.com/mx/es/home/phased\\_out\\_products/PhaseOut\\_Ana/DSC822e\\_200\\_DSC822e\\_400.html](https://www.mt.com/mx/es/home/phased_out_products/PhaseOut_Ana/DSC822e_200_DSC822e_400.html)