



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

CENTRO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS

**Desarrollo de un método para la remoción de flúor empleando  
pectinato de calcio**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**LICENCIADO EN DISEÑO MOLECULAR Y NANOQUÍMICA**

PRESENTA:

**Daniela Geraldine Rojas Liévanos**

DIRECTOR DE TESIS

Dra. Carolina Godoy Alcántar

CUERNAVACA, MORELOS

Abril, 2024

## **DEDICATORIA**

Para mi mamá, Sofía Liévanos Ramos, cerecita de mi corazón y mi hermano, Adán Ayrton Rojas Liévanos. Para mis abuelitos, Felipa Ramos Álvarez y Álvaro Liévanos Vergara, hasta que nos volvamos a encontrar. Para mis amados sobrinos Uriel Ollin y Frida Itzae Miranda Liévanos.

## **AGRADECIMIENTOS**

Aquí están las últimas partes del trabajo que un día se mostró irreal y lejano. Mientras este se encuentra mirándome, mirándose mirarme mirado, yo reconozco que no está solo, es el compendio de todo lo que fui y soy pero yo no soy solo yo, soy todos quienes me acompañaron, quisieron y apoyaron. Por lo que en esta culminante etapa de mi vida, me gustaría expresar mi sincero agradecimiento a todas las personas e instituciones que han contribuido al éxito de mi tesis de licenciatura en Diseño Molecular y Nanoquímica.

En primer lugar, quiero agradecer la Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM) por ser mi casa de estudios durante toda mi preparación académica de licenciatura. De igual forma agradezco al Centro de Investigaciones Químicas (CIQ) por recibirme como alumna de la Licenciatura en Diseño Molecular y Nanoquímica, y brindarme todo el material y acompañamiento necesario en mi paso por la licenciatura. También me gustaría tomar un espacio para agradecer al Laboratorio Nacional de Estructura de Macromoléculas (LANEM) y al Centro de Investigaciones en Dinámica Molecular, particularmente a la Bióloga Ana María Gonzáles Jaimes del Laboratorio de Glicobiología humana y a la Dra. Lina Andrea Rivillas Acevedo del Departamento de Bioquímica por proporcionarme acceso a equipo de laboratorio necesario para llevar a cabo mi investigación. Su préstamo fue fundamental para la realización de los experimentos y el éxito de este trabajo.

Agradezco de la misma forma a mi asesora de tesis, la Dra Carolina Godoy Alcántar, por su orientación experta, paciencia y dedicación. Sus valiosos consejos y apoyo constante han sido fundamentales para llevar a cabo este proyecto de investigación.

También quiero extender mi gratitud a los doctores Hugo Morales Rojas y Jaime Escalante García, quienes no solo me brindaron una educación de calidad sino también me inspiraron a explorar siempre un poco más. Agradezco de todo corazón todas sus observaciones y retroalimentación en la elaboración de este proyecto.

Mi familia merece un agradecimiento especial por su inquebrantable apoyo, comprensión y aliento a lo largo de esta travesía, nada fue fácil pero mis problemas siempre se hicieron menos complejos al saberme amada. Cada uno de ustedes ha

sido mi fuente de fortaleza y motivación. Los amo de aquí al cielo. Sobre todo gracias a mi mamá, Sofía Liévanos Ramos, por todas las veces que me levantó solo con su compañía.

A todos mis amigos, gracias por compartir conmigo este viaje académico y por ser una red de apoyo constante, son la familia que yo he elegido y nunca pude elegir mejor. Nuestra amistad me ha salvado un poco la carrera pero mil veces la vida. En especial quiero agradecer a los amigos que hice durante la carrera ya que compartimos no solo espacio y tiempo sino muchas veces las mismas noches de estudio y llanto, así como las mismas penas pero también algunos de los momentos más bellos que pude pedir durante el inicio de mi vida adulta, gracias a María Ximena Martínez Gonzáles Castelazo, Mellina Peralta Estrada, Yareth Yanelly Salgado Camacho, José Manuel Hernández Damian, Karime Tamara Acosta Polanco, Ernesto Ortiz Jiménez, Nadia Alejandra Rodríguez Uribe, Vanessa Gutiérrez Gonzales, José Luis Silva Rosales, Alejandra Avilés Trujillo y Alejandra García Silvar, Marcos Javier Rojas Flores , los voy a querer siempre.

Finalmente, a todos quienes me ayudaron en la realización de cualquier análisis, búsqueda de información, en algún préstamo de libro o cuenta para material exclusivo así como a todas las personas que generosamente brindaron su tiempo y conocimiento, les agradezco por hacer posible la recolección de material y la realización de este proyecto.

Este logro no habría sido posible sin el aporte de cada una de estas personas y entidades. Mis más sinceros agradecimientos por ser parte de esta experiencia académica y por contribuir a mi crecimiento como estudiante e investigador.

Gracias infinitas,

Daniela

Esta tesis se desarrolló en el Laboratorio 223 de Química Supramolecular y Reconocimiento Molecular del Centro de Investigaciones Químicas dependiente del Instituto de Investigaciones en Ciencias Básicas y Aplicadas (IICBA) de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, bajo la dirección de la Dra. Carolina Godoy Alcántar.

## RESUMEN

En la actualidad la contaminación de agua potable por fluoruro representa una gran problemática mundial debido a la alta prevalencia del flúor en su estado iónico dentro de la naturaleza. Sin embargo, la actividad humana ha impactado también en dicha contaminación, sobre todo en países áridos, como lo es México, donde la sobreexplotación de mantos acuíferos que abastecen el 75 % de su población ha generado la necesidad de obtener agua potable de pozos cada vez más profundos. De tal forma que resulta en un aumento de la concentración de fluoruro debido a la precipitación de este ion en las profundidades de las fuentes de suministro de agua que abastecen a la población. La problemática surge debido a que el alto contenido de flúor en dichas aguas ha causado enfermedades dentales y óseas en la población de algunas zonas del país, por ejemplo, en los estados de San Luis Potosí, Aguascalientes, y en el centro de México. Sin embargo, investigaciones recientes alrededor del mundo han demostrado que estas no son las únicas afecciones a la salud humana ocasionadas por el consumo de agua con concentraciones de flúor superiores a 1.5 ppm. En este sentido el uso de métodos de desfluoración de agua representan una urgencia a nivel nacional. Entre los varios métodos de desfluoración existentes, la adsorción es una tecnología bien estudiada y ampliamente utilizada debido a su diseño simple, operación conveniente y bajo costo, dentro de la cual destacan los materiales preparados a partir de biomasa ya que representan una alternativa altamente viable y novedosa. Dentro de este contexto, la pectina ha sido usada como biosorbente de iones catiónicos de diversos elementos, sobre todo de metales pesados; sin embargo, se han presentado pocas investigaciones en torno a su uso en la remoción de aniones. Por lo que en este proyecto de investigación se desarrolló una metodología compuesta de 3 etapas generales para la creación del biosorbente las cuales fueron; la extracción de pectina a partir de cáscaras de naranja mediante hidrolisis ácida, el proceso de desesterificación de pectina de alto grado de esterificación (DE%), el cual pasó de un alto grado de esterificación (%DE) promedio inicial del 50.74%, a un porcentaje final de bajo grado de esterificación (%DE) promedio del 31.70%. La obtención de dicha pectina de bajo grado de esterificación (DE%) se usó para para la elaboración

de pectinato de calcio, un biosorbente a base de pectina y calcio, que removió hasta el 48% de flúor en las muestras analizadas, tales muestras fueron analizadas mediante espectrofotometría UV-Vis basada en el uso de indicador de alizarina-circonio, la cual representó una alternativa al método espectrofotométrico basado en el uso de SPADNS utilizado actualmente para el análisis de fluoruro en agua. Por ultimo La caracterización de la pectina previo y posterior a los procesos de adsorción se realizó por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) donde cada muestra fue comparada con la pectina comercial para su posterior discusión.

## ÍNDICE

DEDICATORIA.....	2
AGRADECIMIENTOS .....	3
RESUMEN .....	6
ÍNDICE .....	8
1. INTRODUCCIÓN.....	11
2. ANTECEDENTES.....	14
2.1. Contaminación por fluoruro, breve historia.....	14
2.2. Uso de adsorbentes en la remoción de contaminantes como el flúor .....	15
2.3. Pectina .....	16
2.3.1. Métodos de extracción de pectina .....	21
2.4. Adsorción de flúor .....	23
2.5. Métodos analíticos para la determinación de fluoruro en agua .....	24
2.5.1. Principio del método espectrofotométrico usando indicador Alizarina-Circonio (Alizarina $1.5 \times 10^{-4}$ M, Circonio $1.9 \times 10^{-4}$ M).....	25
3. JUSTIFICACIÓN.....	29
4. OBJETIVOS.....	30
4.1. Objetivo general .....	30
4.2. Objetivos específicos .....	30
5. METODOLOGÍA.....	31
5.1. Reactivos .....	31
5.2. Equipo .....	31
5.3. Metodología experimental .....	32
5.3.1. Extracción convencional de pectina a partir de las cáscaras de naranja	32
5.3.2. Proceso de desesterificación .....	34
5.3.3. Preparación del pectinato de calcio .....	35
5.3.4. Determinación de iones fluoruro en agua mediante espectroscopia UV-Vis	36
5.3.5. Pruebas para la adsorción de flúor y su cuantificación.....	39
5.4. Metodología de análisis.....	41
5.4.1. Rendimientos.....	41



5.4.2.	Análisis cualitativo por FTIR .....	41
5.4.3.	Análisis cuantitativo por FTIR .....	41
5.4.4.	Análisis cuantitativo: Determinación del %DE mediante titulación.....	42
6.	RESULTADOS y DISCUSIÓN .....	43
6.1.	Rendimientos .....	43
6.1.1.	Materia prima (cáscara de naranja) .....	43
6.1.2.	Extracción de pectina .....	44
6.1.3.	Desesterificación .....	45
6.1.4.	Pectinato de calcio.....	46
6.1.5.	Pectinato de calcio recuperado de las pruebas de adsorción de fluoruro	47
6.2.	Caracterización de las pectinas .....	48
6.2.1.	Análisis cualitativo por FT-IR de las diferentes pectinas.....	48
6.2.2.	Determinación del grado de esterificación (%DE) mediante titulación	63
6.2.3.	Determinación cuantitativa del grado de esterificación (%DE) de la pectina	63
6.3.	Curva de calibración empleando espectrofotometría de UV-Vis .....	65
6.3.1.	Influencia del tiempo en el indicador Alizarina-Circonio (Alizarina $1.5 \times 10^{-4}$ M, Circonio $1.9 \times 10^{-4}$ M).....	65
6.3.2.	Construcción de la curva de calibración .....	67
6.4.	Pruebas de adsorción de fluoruro .....	71
6.4.1.	Análisis cuantitativo .....	71
7.	CONCLUSIONES .....	77
8.	PERSPECTIVAS .....	79
9.	APÉNDICES .....	80
	Apéndice A.....	80
	Apéndice B.....	81
	Apéndice C. ....	82
	Apéndice D. ....	83
	Apéndice E.....	84
	Apéndice F.....	85
	Apéndice G. ....	86
	Apéndice H .....	87

Apéndice I .....	88
Apéndice J .....	89
Apéndice K.....	90
Apéndice L .....	91
10. BIBLIOGRAFÍA.....	93

## 1. INTRODUCCIÓN

El fluoruro puede definirse de forma estricta como la forma iónica del flúor, es el decimotercer elemento más abundante en la corteza terrestre. Este se libera al medio ambiente de forma natural tanto en el agua como en el aire [1]. Como el flúor elemental es un oxidante fuerte, el flúor en la naturaleza existe principalmente en forma de compuestos, como fluorita, sellaita, fluorapatita, criolita, entre otros [2]. Sin embargo, en la actualidad es común asociar el fluoruro con la práctica de agregar fluoruro de forma intencional a suministros públicos de agua potable con la intención de prevenir la caries dental, esto debido a que el flúor es uno de los oligoelementos necesarios para la salud humana y tiene un impacto significativo en la misma. El fluoruro en el cuerpo humano proviene del contacto dérmico, la inhalación de aire y la ingestión de alimentos, bebidas, medicamentos y agua potable. Entre estas fuentes de fluoruro, el agua potable es la principal vía de entrada al cuerpo humano [3]. Por lo tanto, la concentración de fluoruro en el agua potable es un parámetro importante de la calidad de esta, que determina si el fluoruro causa efectos nocivos o benéficos para la salud humana. La Organización Mundial de la Salud (OMS) ha establecido 1.5 mg/L como el límite máximo permisible del contenido de fluoruro en el agua potable [4]. En México el valor establecido como Límite Máximo Permisible en la modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud Ambiental Agua para uso y consumo humano es, también, de 1.5 mg/L. Sin embargo en nuestro país es común encontrar concentraciones de fluoruro por arriba de la norma [5].

Actualmente se afirma que el fluoruro es un veneno acumulativo y biológicamente muy activo incluso en bajas concentraciones porque interfiere con enlaces de hidrógeno e inhibe numerosas enzimas. De hecho, solo el 50% del fluoruro ingerido diariamente se excreta a través de los riñones, el resto se acumula en los huesos, la glándula pineal y otros tejidos [6]. Además, la intoxicación aguda por fluoruro puede tener complicaciones neurológicas [7]. Por lo tanto, esto plantea la necesidad de investigar y aplicar tecnologías eficaces para la remoción de fluoruro en diversas ciudades y asentamientos de México. En la actualidad existen diversos métodos de defluoración [8]., entre los cuales la adsorción es una tecnología bien estudiada y

ampliamente utilizada debido a su diseño simple, operación conveniente y bajo costo. En este sentido, los materiales de biomasa han tenido un enorme potencial en el campo del tratamiento del agua debido a su bajo costo, naturaleza renovable y ecológica, alta eficiencia y disponibilidad en abundancia [9]. Muchos materiales de biomasa tienen estructuras flexibles y porosas, además suelen presentar sustituyentes carboxilo, hidroxilo, aminas y amidas, los cuales permiten que dichos materiales realicen los siguientes cuatro tipos de mecanismos para la remoción de flúor: intercambio de ligandos, intercambio iónico, interacción electrostática e interacción ácido-base de Lewis. Por lo que en los últimos años, se han desarrollado y utilizado adsorbentes de biomasa para la remoción de fluoruro, en los que destaca la pectina, el carbón animal, el quitosano y los desechos agrícolas [10–13]. Dentro de este contexto en el desarrollo del presente trabajo se llevaron a cabo experimentos para la remoción de flúor a partir del tratamiento de pectina a pectinato de calcio, presentando así una metodología alternativa a las reportadas por otros autores como H. Paudyal [61]. Químicamente la pectina es un tipo de polisacárido iónico de plantas naturales, bio-renovable, biodegradable, económico y no tóxico [14], constituido principalmente de ácido D-galacturónico con enlace  $\alpha$ -(1→4) [15]. Puede extraerse en grandes cantidades de la pared celular vegetal de la cáscara de los cítricos, la remolacha azucarera y la pulpa de manzana. Se ha utilizado como agente gelificante, agente espesante o agente estabilizante [16-17]. No obstante las propiedades que puede tener la pectina dependen de los grados de esterificación de metilo (%DE) [18]. Por ello las pectinas se clasifican como pectinas de alto metoxilo (HM; DE > 50%) y bajo metoxilo (LM; DE < 50%) [43]. Específicamente la pectina de bajo metoxilo (DE < 50%) presenta mayor interés ya que puede formar geles rígidos o polímeros insolubles por la acción de cationes multivalentes como;  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ , que entrecruzan las cadenas de ácido galacturónico, algunas referencias denominan al acomodo de estos polímeros como modelo “caja de huevos”, [19-20]. Debido a esta cualidad la mayor parte de publicaciones acerca del uso de pectina como biosorbente están orientadas en la eliminación de metales pesados, sin embargo, la investigación sobre el uso de la pectina para la eliminación de fluoruro es más limitada [21]. Por lo que en el presente

trabajo de investigación se describe una metodología basada en tratamientos ácidos y alcalinos para la obtención de un biosorbente alternativo, elaborado a partir de cáscaras de naranja, que posteriormente fue cargado con iones de calcio y que fue capaz de remover iones fluoruro del agua en condiciones de laboratorio. Además, se realizaron las pruebas de caracterización química mediante el análisis de espectroscopia de infrarrojo por transformada de fourier (FTIR) para la identificación del tipo de pectina obtenida, mientras que la cuantificación de fluoruro remanente en las muestras de agua después del uso del biosorbente se realizó mediante espectrofotometría UV-Vis.

## **2. ANTECEDENTES**

### **2.1. Contaminación por fluoruro, breve historia**

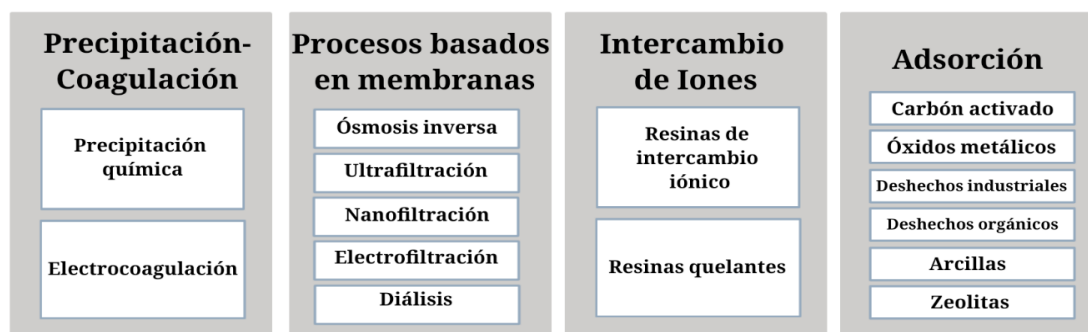
El fluoruro es un mineral de origen geológico que se encuentra naturalmente en la mayoría de suministros de agua. Los cinturones de fluoruro conocidos en tierra incluyen uno que se extiende desde Siria a través de Jordania, Egipto, Libia, Argelia, Sudán y Kenia y otro que se extiende desde Turquía a través de Irak, Irán, Afganistán, India, el norte de Tailandia y China. Hay cinturones similares en América y Japón [22]. Recientemente, numerosos estudios han informado que la concurrencia de fluoruro, principalmente en áreas semiáridas y áridas del planeta, es más frecuente de lo que se suponía anteriormente, lo que representa un grave riesgo para la salud [23-26]. Sin embargo la investigación sobre el fluoruro se originó en 1901 cuando Frederick McKay notó manchas marrones en los dientes de nativos de Colorado Springs. Posteriormente, en colaboración con GV Black, identificaron estas manchas en la mayoría de los niños de la ciudad, relacionándolas con una alta resistencia a las caries. McKay sugirió la presencia de un componente en el agua que causaba estas manchas. Aunque no identificó este componente, sus hallazgos inspiraron a H.V. Churchill a llevar a cabo análisis más avanzados mediante el empleo de análisis fotoespectrográfico, concluyendo que los niveles altos de fluoruro en el agua causaban la decoloración del esmalte dental.

En 1931, Treadley H. Dean investigó los niveles de fluoruro en el agua potable y sus efectos. Desarrolló un método para medir estos niveles y encontró que hasta 1.0 ppm de fluoruro en el agua no causaba fluorosis en la mayoría de las personas, solo en un pequeño porcentaje [27]. Estas investigaciones permitieron abrir el debate sobre los beneficios y riesgos del consumo del fluoruro por lo que actualmente la Organización Mundial de la Salud (OMS) ha establecido 1.5 mg/L como el límite máximo permisible del contenido de fluoruro en el agua potable [4]. En México el valor establecido como Límite Máximo Permisible en la modificación a la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud Ambiental Agua para uso y consumo humano es, también, de 1.5 mg/L; sin embargo, en nuestro país es común encontrar concentraciones de fluoruro por encima de la norma [5]. En

México, como en otros países áridos, el agua subterránea es la principal fuente de abastecimiento de agua [28]. Por lo que, la compleja geología de México con rocas ígneas, sedimentarias y metamórficas y un entorno tectónico activo predispone al medio ambiente a la contaminación “natural” de las aguas subterráneas [23]. La alta prevalencia de fluoruro en el subsuelo ha llevado a México, no sólo a convertirse en el segundo productor a nivel mundial de fluorita, sino también a presentar en la región árida del país (centro y norte) aguas que superan el LMP para fluoruro, destacándose los estados de Durango, San Luis Potosí, Chihuahua, Zacatecas y Jalisco [29]. En Durango, Alarcón-Herrera et al. Reportaron concentraciones de fluoruro que van desde 0.3 a 24.1 mg/L [30-31].

## 2.2. Uso de adsorbentes en la remoción de contaminantes como el flúor

Existen diferentes tecnologías pueden eliminar estos contaminantes y prevenir daños a la salud humana; sin embargo, la selección del método de tratamiento dependerá del volumen a tratar, el tipo de agua y los recursos disponibles. La **Figura 1** muestra los métodos de tratamiento más utilizados para eliminar As y F<sup>-</sup> del agua potable [32- 37].



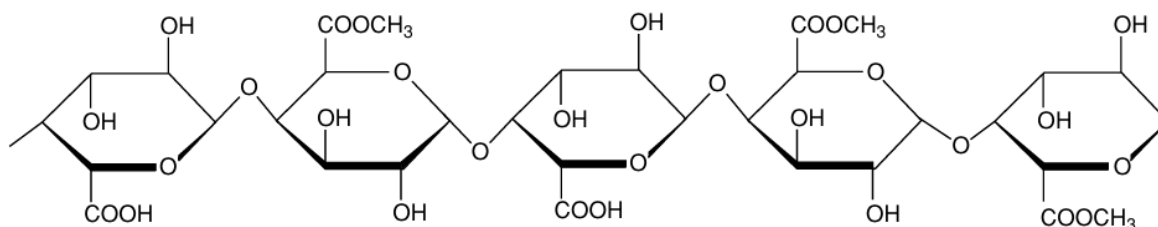
**Figura 1.** Tecnologías utilizadas para la eliminación de F<sup>-</sup> en agua potable [38].

Actualmente, se han dirigido esfuerzos continuos hacia la remoción de fluoruro de muestras de agua mediante adsorción, utilizando diversos materiales adsorbentes de bajo costo, es decir, alternativas económicas y respetuosas con el medio ambiente [73-75]. Sin embargo, en la revisión más reciente sobre agentes defluorantes económicos y eficaces, se encontró que los residuos de naranja cargados con iones metálicos multivalentes (Al<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Sn<sup>4+</sup> y V<sup>4+</sup>) han

sido utilizados en la adsorción de fluoruro en soluciones acuosas. Estos residuos se prepararon como geles mediante saponificación para adsorber los iones de fluoruro [61].

### 2.3. Pectina

Las pectinas son una familia de polisacáridos presentes en la pared celular vegetal, ricos en ácido galacturónico y unidos por enlaces covalentes [40]. Se encuentran sobre todo en los tejidos blandos como en las frutas. Hoy en día la pectina se produce principalmente a partir de cáscaras de cítricos (85.5%) y orujo de manzana (14%), es decir, dos subproductos de la elaboración de jugos frutales, y una fracción menor se obtiene de la remolacha azucarera (0.5%) [41]. Sin embargo, esta se puede obtener de diferentes fuentes naturales. Sus propiedades se definen por la fuente de extracción, ya que la pared celular de las plantas no presenta las mismas características y contenido de este polímero, obteniéndose pectina con peso molecular y grado de metoxilación diferente [42]. El principal componente de la pectina son las unidades de ácido D-galacturónico unidos en cadena por enlaces  $\alpha$ -1,4 glicosídicos, dichas unidades de ácido D-galacturónico pueden estar parcialmente esterificadas formando enlaces metiléster como se observa en la **Figura 2** donde se presenta la estructura química de la pectina.



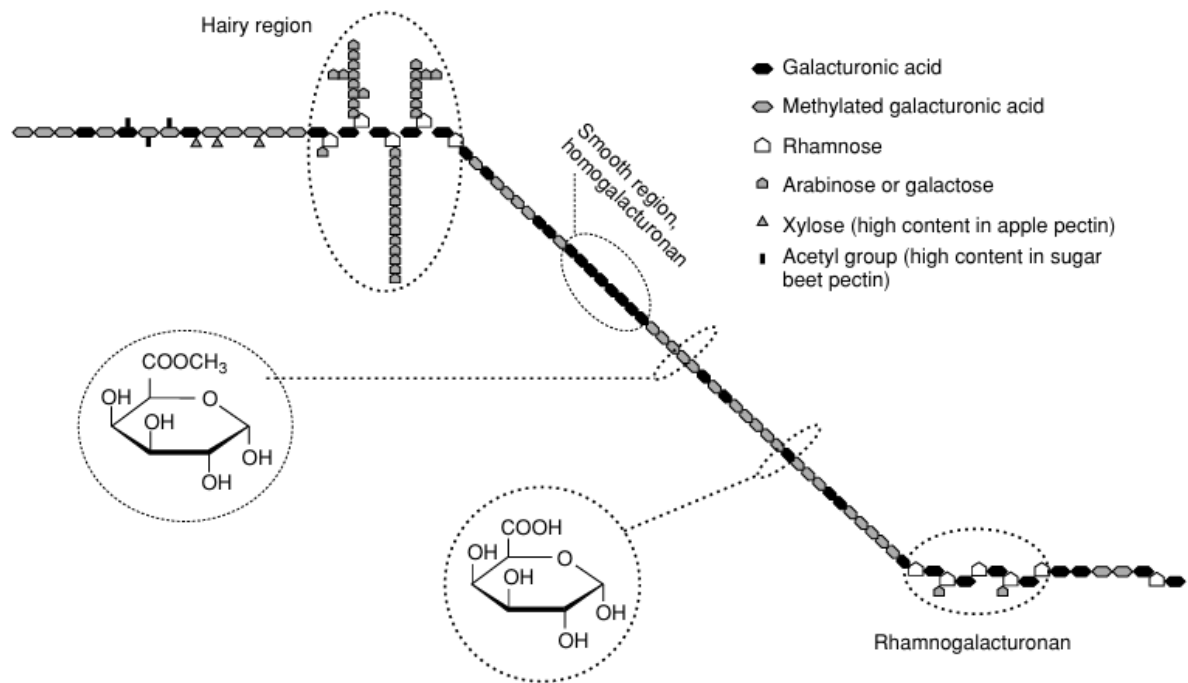
**Figura 2.** Pectina estructura química [72].

Aunque los ésteres son los componentes más importantes de la columna vertebral del ácido galacturónico debido a que su distribución afecta la densidad de carga electrostática local del polímero y, por tanto, su interacción con otras moléculas cargadas, ya sean iones como calcio, proteínas u otras moléculas de pectina [72]. Lo cierto es que la pectina es una mezcla compleja en la cual algunos azúcares



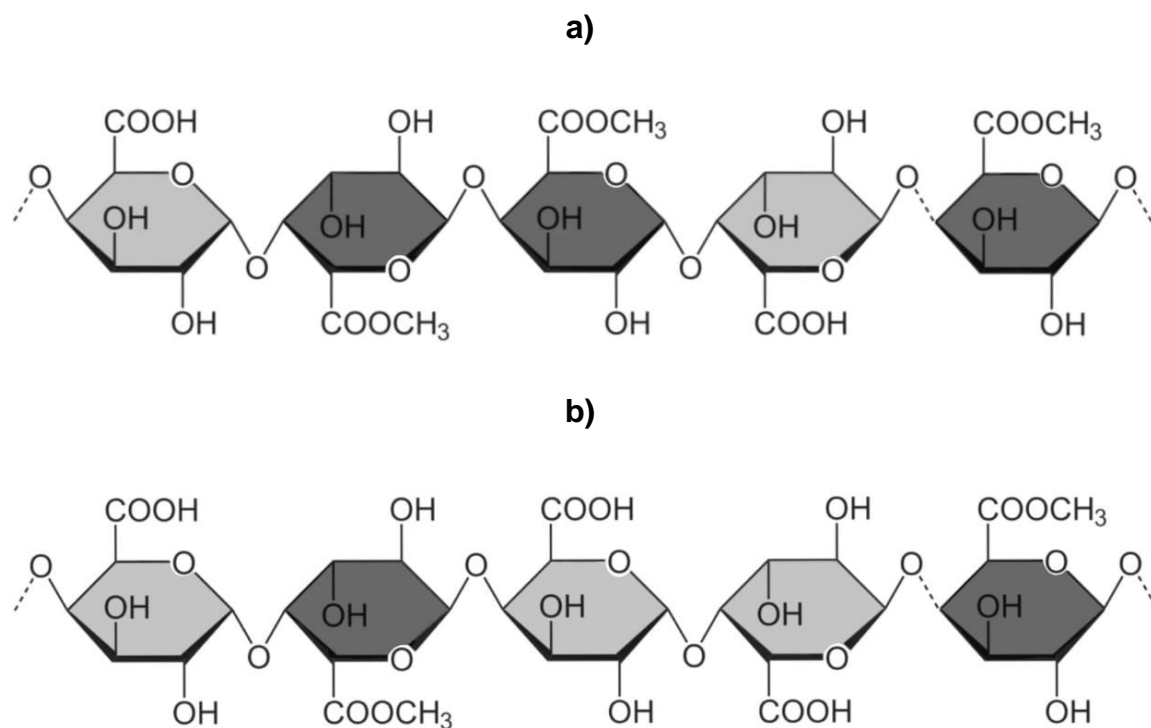
neutros que se incluyen en la columna vertebral homogalacturónica [43,72] por lo que cuando se explica su existencia dentro de la pared celular es generalmente representada con tres zonas principales, las cuales se describen a continuación y se presentan en la **Figura 3**

- Homogalacturonanos (región lisa): unidos por  $\rightarrow \alpha\text{-1,4D-AGal}$ .
- Xilogalacturonanos (región peluda): corresponde a la unión de xilosa y el ácido galacturónico.
- Ramnogalacturonanos: esta es la unión de ramnosa y ácido galacturónico.



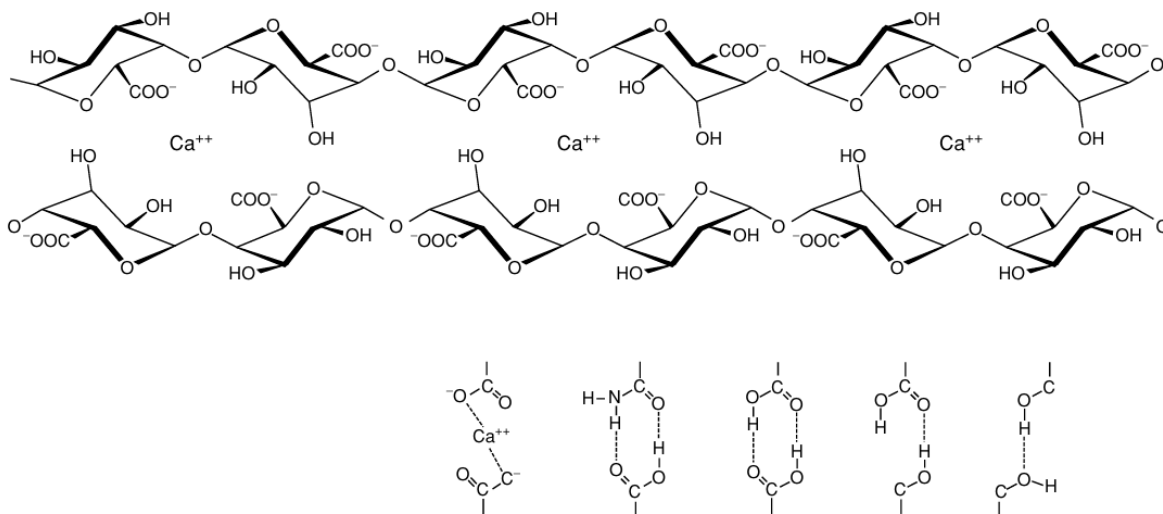
**Figura 3.** Estructura primaria y secundaria de la pectina [72].

En la actualidad la pectina es ampliamente utilizada por diversas industrias debido a su capacidad para formar geles, dicha capacidad se encuentra directamente relacionada el grado de metil-esterificación (%DE) y por ende a su clasificación. Las pectinas se clasifican como pectinas de alto metoxilo (HM; DE > 50%) y bajo metoxilo (LM; DE < 50%) [43]. La **Figura 4** muestra la estructura química de ambos tipos de pectina.



**Figura 4. a)** Estructura química de la pectina de alto grado de esterificación, **b)** Estructura química de la pectina de bajo grado de esterificación

La pectina HM puede formar geles en condiciones ácidas o de azúcar, mientras que la pectina LM puede formar gel mediante gelificación ionotrópica con iones de baja valencia, como los iones calcio [44]. Las pectinas LM contienen una gran cantidad de grupos carboxílicos ionizables, por lo tanto, tienen una fuerte afinidad por los iones calcio [45]. La gelificación ionotrópica para la pectina LM y los iones de calcio conduce a la reticulación inespecífica y aleatoria de las cadenas moleculares y la formación de gel, que podría describirse como el modelo de "caja de huevos desplazada" [46-49], como lo presenta la **Figura 5**. En este modelo, las cadenas de pectina podrían estar unidas por iones de calcio, que incorporan en sus capas de coordinación dos átomos de oxígeno polianión de una molécula de pectina y tres de otra cadena. Aunque varios iones positivos pueden unir moléculas de pectina, especialmente magnesio y potasio, el calcio es particularmente eficaz formando complejos con carbohidratos, porque en gran medida su radio iónico (0.1 nm) es lo suficientemente grande como para coordinarse con muchos átomos de oxígeno y debido a su flexibilidad con respecto a la dirección de sus enlaces coordinados [72].



**Figura 5.** Esquema del mecanismo establecido por el gel de pectina con bajo contenido de éster, modelo “caja de huevo”, que muestra las zonas de unión inducidas por calcio. El recuadro muestra detalles de los distintos tipos de posibles enlaces de hidrógeno que participan en la zona de unión, junto con la quelación del calcio (extremo izquierdo) [72].

No obstante, no solo son importantes estas variables químicas, ya que las propiedades de gelificación de la pectina se ven afectadas por factores internos y externos. Los factores internos predominantes son, como ya lo mencionamos, el grado de metil-esterificación (DE), peso molecular (Mw) y distribución del éster metílico a lo largo de la cadena principal. Además de los factores intrínsecos, los factores externos, como la concentración de pectina y calcio, el tiempo de gelificación y el pH también influyen en las propiedades gelificantes de la pectina [50]. La **Tabla 1** muestra los factores que intervienen en la gelificación de la pectina de bajo grado de esterificación y la de alto grado de esterificación.

Teniendo en cuenta esto y debido a que México ocupa el quinto lugar en el mundo en la producción de cítricos [39], el uso de pectina de bajo %DE como agente complejante de cationes de  $\text{Ca}^{2+}$  para la formación de una matriz sólida que sea capaz de abstraer al ion fluoruro mediante diversas interacciones representa una propuesta viable debido a la buena afinidad del calcio por el anión fluoruro [51].

**Tabla1. Factores que intervienen en la gelificación de la pectina según su tipo [72].**

	Ambas	Específico para pectinas de alto grado de esterificación	Específico para pectinas de bajo grado de esterificación
<b>Estructura</b>	Cadena de unidades de ácido galacturónico unidas por enlaces glicosídicos $\alpha$ -1,4. La cadena del ácido galacturónico está parcialmente esterificada en forma de ésteres metílicos. El porcentaje de unidades de ácido galacturónico del número total de unidades de ácido galacturónico en la molécula se definen como el grado de esterificación (DE).	Cuando el DE es mayor al 50% la pectina se clasifica como pectina de alto grado de esterificación	Cuando el DE es menor al 50% la pectina se clasifica como pectina de alto grado de esterificación
<b>Concentración de pectina y peso molecular</b>	El aumento en la concentración y el peso molecular incrementa la resistencia del gel ya que aumentan el número de zonas de unión.	Si se tiene una alta concentración y un peso molecular se incrementa la reticulación del polímero en zonas de unión, en la que intervienen: enlaces de hidrógeno, atracciones hidrofóbicas entre los grupos metil-éster y puentes de calcio si los ésteres están distribuidos en bloques, dejando grandes partes de la molécula como ácidos libres.	Si se tiene una alta concentración y un peso molecular alto, se requiere menos cantidad de calcio para puentear ya que existe una mayor reticulacion por parte de las interacciones entre puentes de hidrogeno
<b>Grado de esterificación</b>	El grado de esterificación del ácido galacturónico afecta tanto la densidad de carga del polímero como el número de interacciones hidrofóbicas, puentes de hidrogeno y de calcio	Firmezas altas cuando se tiene un grado de esterificación alto y/o están a un pH bajo, debido a que el alto grado de esterificación propicia que se formen mayores zonas de union con interacciones hidrofóbicas entre los grupos metil-éster, el pH bajo mantendra una repulsion suficientemente baja para formar enlaces entre cadenas ya sea de hidrogeno o de calcio	Ya que los enlaces con el calcio ocurren en zonas libres de esterificación, que el grado de esterificación sea bajo hará un gel más resistente. Sin embargo si las zonas de unión que se forman con el calcio son demasiado largas, puede formarse un precipitado de pectina.
<b>Acetilación y ramificación</b>	La presencia del grupo acetilo decrece la habilidad de formar geles, siendo un obstáculo estérico en la interacción intermolecular que disminuye la capacidad de la pectina para formar geles. Los azúcares neutros presentes en la molécula de pectina podrían provocar un obstáculo estérico en la interacción intermolecular y disminuir la capacidad de la pectina para formar geles. Sin embargo, también podrían participar en la gelificación a través de la interacción hidrofóbica y contribuir a una mayor cohesión del gel.	-	-
<b>pH</b>	Un óptimo pH para gelificación está controlado por el grado de esterificación. Cuando el pH es bajo, los grupos ionizables están protonados: Cuando el pH es el alto, los grupos ionizables están desprotonados	Entre más bajo el pH, la repulsión será menor entre las moléculas de pectina e interactúan mejor. Esto significa que un pH bajo genera una gelificación más rápida.	Cuando el pH baja, las moléculas de pectina son neutralizadas con protones, disminuyendo la posibilidad de que se formen zonas de unión a través del calcio, lo que provocaría un gel más flácido y se necesitaría más cantidad de calcio que agregar.
<b>Fuerza iónica</b>	Una fuerza iónica elevada desplaza el rango de pH óptimo hacia valores más altos, donde un pH alto propicia que los grupos ionizables estén desprotonados y puedan formar puentes de calcio	A mayor fuerza iónica, más resistente el gel. Esto porque cuando se neutraliza el polímero con los iones extra (como el calcio), puede formarse un puente sobre las moléculas de pectina de alto éster en zonas con una baja densidad de éster, produciendo un posible aumento de las zonas de unión. y una mayor resistencia del gel	A mayor fuerza iónica, más resistente el gel. Esto porque cuando se neutraliza el polímero con los iones extra (como el calcio), permite que las cadenas de pectina se acerquen más, haciendo el gel más organizado y cohesivo.
<b>Actividad del agua y tipos de azúcar</b>	El agua no permite que se formen más interacciones por lo que disminuir su actividad a través de azúcares es lo ideal.	Los azúcares reducen la actividad del agua en el sistema, permitiendo que se formen más interacciones hidrofóbicas provocando un gel más fuerte	Los azúcares reducen la actividad del agua en el sistema, permitiendo que se formen más interacciones de tipo puente de hidrogeno o de calcio provocando un gel más fuerte
<b>Velocidad de enfriamiento y temperatura</b>	Si la velocidad de enfriamiento aumenta también lo hará la gelificación. Pero, si hay un enfriamiento muy rápido, la gelificación se vuelve muy lenta. Lo ideal es una velocidad y temperatura media.		

### 2.3.1. Métodos de extracción de pectina

Actualmente existen diversos métodos de extracción de pectina; el método convencional consiste en llevar a cabo la hidrólisis acida de la pectina con ayuda de calor usando una parrilla eléctrica, mientras la hidrólisis con microondas calienta la reacción usando, como su nombre lo indica, microondas permitiendo reducir los tiempos de reacción, y por último la hidrólisis por ultrasonido se lleva a cabo en un baño ultrasónico a temperatura y vibración constantes. A continuación, la **Tabla 2** compara los diferentes métodos reportados y sus resultados en torno al rendimiento y grado de esterificación (%DE). Donde se observó que el método convencional es el método que requiere mayor gasto de energía y tiempo para su realización; sin embargo, la facilidad de uso de este método representa una ventaja dentro del trabajo de laboratorio ya que no requiere de equipos especializados como microondas o baño ultrasónico, siendo capaz de presentar rendimientos intermedios respecto a los arrojados por el resto de artículos reportados.

**Tabla 2.** Tabla comparativa de diferentes métodos de extracción de pectina.

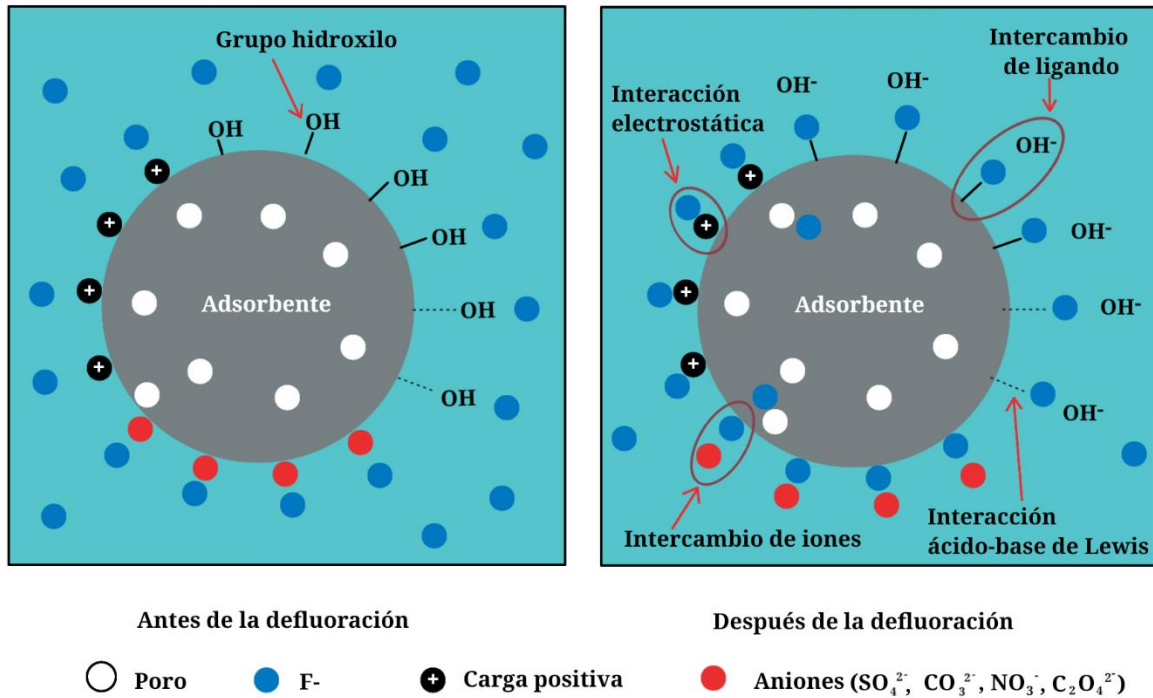
Materia prima	Método	Condiciones	Resultados	Referencia	Interés del estudio
Albedo de Toronja	Convencional	T=90 °C, t=90 min, pH=1.5, cantidad 1 g/30 mL	Rendimiento 19.16%, DE=75.6%, Viscosidad=3.98 dL/g	Bagherian, Zokaei, Ashtiani, Fouladitajar, & Mohtashamy, 2011 [76]	Investigar el efecto de la potencia de las microondas y el tiempo de calentamiento sobre el rendimiento y la calidad de la pectina extraída del pomelo
	Microondas	PW=0.9Kw, t=6 min, pH=1.5, cantidad 1g/30m	Rendimiento 27.81%, DE=79.35%, Viscosidad=2.61 dL/g		
	Ultrasonido	Sonicación intermitente, T=70 °C, t=25 minutos	Rendimiento 17.92%, DE=75.12%, Viscosidad=3.23 dL/g		
Cáscara de plátano (Musa AAB subgrupo plátano, clon Hartón)	Convencional	HCl pH=2.0, T=85°C, t=60 minutos No reporta la concentración de ácido.	Rendimiento 20.68 % DM=1.47 %	Vasquez, Ruesga, Daddosio, Páez, & Marín, 2008 [77]	Extraer y caracterizar pectina de bajo metoxilo, a partir de cascaras de platano, para concluir si poseen carateristicas competitivas en la industria de alimentos
Cáscara de plátano (Hartón Musa paradisiaca)	Convencional	HNO3 0.01 M pH=2.0, T=85°C, t=60 minutos	Rendimiento 54%, DE=78,7%, Viscosidad dinámica (mPa*s)=61,2, Viscosidad cinemática (mm2*s)=62,0	David Humberto Valencia Arias, 2019 [42]	Evaluar el efecto del pH y tipo de ácido (orgánico e inorgánico), en variables de respuesta como el porcentaje de rendimiento de extracción, solubilidad, grado de metoxilación, y viscosidad.
Residuos de naranja (albedo, semillas y membranas)	Convencional	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> , pH=2.17, T=91°C, t=45 minutos No reporta la concentración de ácido.	Rendimiento= 20,1 %, DE= 67,7%	Vanesa Y. Zegada Franco, 2015 [78]	Establecer los valores óptimos de pH, proporción solvente:materia prima, tiempo y solvente para la operación de hidrólisis mediante los métodos convencional y HMO
	Microondas	PW= 540 W, Frecuencia= 2450 MHz, C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> , pH=2.17, T=91°C, t=15 minutos No reporta la concentración de ácido.	Rendimiento= 16,3 % DE= -		

## 2.4. Adsorción de flúor

La remoción de fluoruro por adsorción es un proceso complejo que involucra diversas interacciones físicas y químicas entre el fluoruro y el adsorbente. Como se muestra en la **Figura 6**, la remoción de fluoruro mediante adsorción generalmente implica cuatro mecanismos; el intercambio de ligandos, intercambio de iones, interacción electrostática e interacción ácido-base de Lewis. El intercambio de ligandos se produce cuando el fluoruro reacciona con los grupos hidroxilo presentes en la superficie del adsorbente, reemplazando a otros iones presentes en el adsorbente. Esto ocurre cuando el metal presente en el adsorbente tiene una mayor afinidad por el fluoruro que por los grupos hidroxilo. Este mecanismo se caracteriza por la formación de enlaces entre el fluoruro y el adsorbente, lo que resulta en la adsorción del fluoruro en la superficie del adsorbente. Por otro lado, el intercambio iónico implica que los aniones presentes en la superficie del adsorbente son reemplazados por iones de fluoruro presentes en la solución acuosa. Esto ocurre cuando el adsorbente tiene una mayor afinidad por el fluoruro que por los aniones presentes en su superficie. El intercambio iónico puede ocurrir entre diversos aniones, como sulfato, carbonato y nitrato, y el fluoruro. La interacción electrostática, por su parte, se basa en la atracción electrostática entre el adsorbente y los iones de fluoruro presentes en la solución acuosa. La interacción electrostática puede ser especialmente relevante cuando el adsorbente tiene una carga eléctrica opuesta a la de los iones de fluoruro, lo que facilita su adsorción en la superficie del adsorbente. Por último, la interacción ácido-base de Lewis ocurre cuando se forma un complejo entre el adsorbente y los iones de fluoruro a través de interacciones ácido-base de Lewis. Esto implica la transferencia de un par de electrones entre el fluoruro y el adsorbente, lo que resulta en la formación de un enlace entre ellos. Esta interacción puede ser especialmente importante en adsorbentes que contienen metales de transición, que pueden actuar como ácidos o bases de Lewis [33]

Estos mecanismos pueden confirmarse mediante diversas técnicas analíticas como la espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS), la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), la espectroscopia infrarroja por transformada de

Fourier (FTIR), la resonancia magnética nuclear (RMN) y el análisis de potencial zeta [52, 53].



**Figura 6.** Mecanismos de remoción de fluoruro por adsorbentes en solución acuosa [33].

## 2.5. Métodos analíticos para la determinación de fluoruro en agua

Junto con los esfuerzos para ayudar a eliminar el fluoruro del agua potable, también se ha prestado mucha atención a la medición precisa del fluoruro en el agua. Actualmente, los métodos analíticos que se utilizan para la determinación de fluoruro se pueden clasificar en los siguientes cinco métodos, [54]:

1. Electroquímicos se basan en la medición de la corriente eléctrica generada por la reacción química entre el flúor y los electrodos. Algunos ejemplos son la potenciometría, voltametría y polarografía. Son económicos y rápidos, pero pueden ser afectados por cambios en las condiciones y la presencia de iones interferentes.



2. Cromatográficos se fundamentan en la separación de las especies químicas presentes en la muestra de agua mediante una fase estacionaria y una fase móvil, por lo que se emplean técnicas como la cromatografía iónica (IC), la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y la cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS). Son efectivos pero pueden tener limitaciones técnicas y de costo.
3. Espectroscópicos se basan en la absorción o emisión de radiación electromagnética por parte del flúor presente en la muestra, dentro de estos métodos se incluyen la espectrometría de absorción atómica (AAS), la espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) y la espectroscopía de absorción molecular (MAS). Sin embargo, aunque selectivos y sensibles, pueden ser costosos.
4. Microfluídicos se utilizan dispositivos miniaturizados para realizar análisis químicos automatizados con pequeñas cantidades de muestra para ello se utilizan técnicas como la análisis de inyección en flujo (FIA) y análisis de inyección secuencial (SIA), que son automáticas y económicas.
5. De sensado, se basan en la interacción específica entre el flúor y una sustancia química que produce un cambio medible, como un cambio de color o fluorescencia, para ello se han desarrollado sensores colorimétricos y de fluorescencia, son económicos y permiten una detección rápida y sensible de flúor en agua potable.

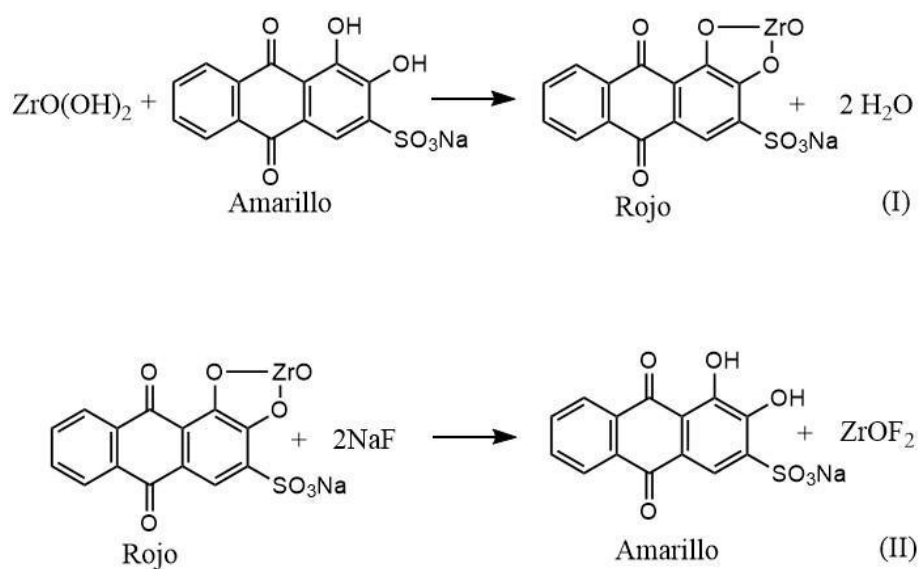
Con base a esta información, para el desarrollo de este trabajo se utilizó el método de sensado-espectrofotométrico empleando el indicador alizarina-circonio para la cuantificación del fluoruro remanente.

#### **2.5.1. Principio del método espectrofotométrico usando indicador Alizarina-Circonio (Alizarina $1.5 \times 10^{-4}$ M, Circonio $1.9 \times 10^{-4}$ M)**

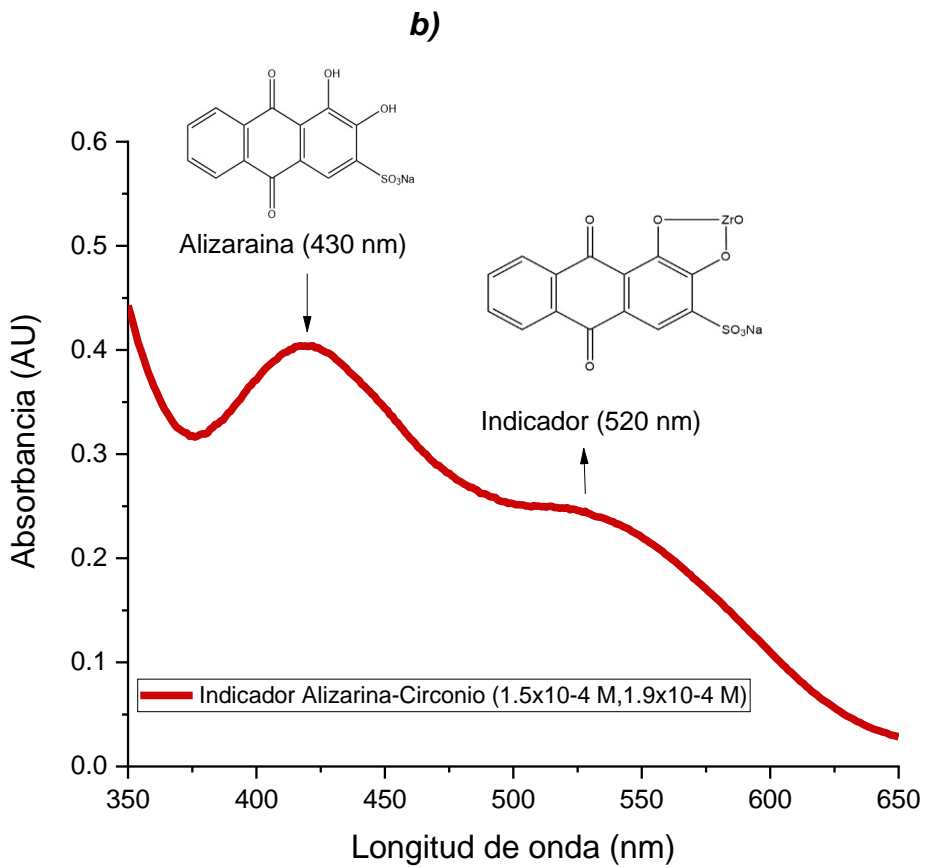
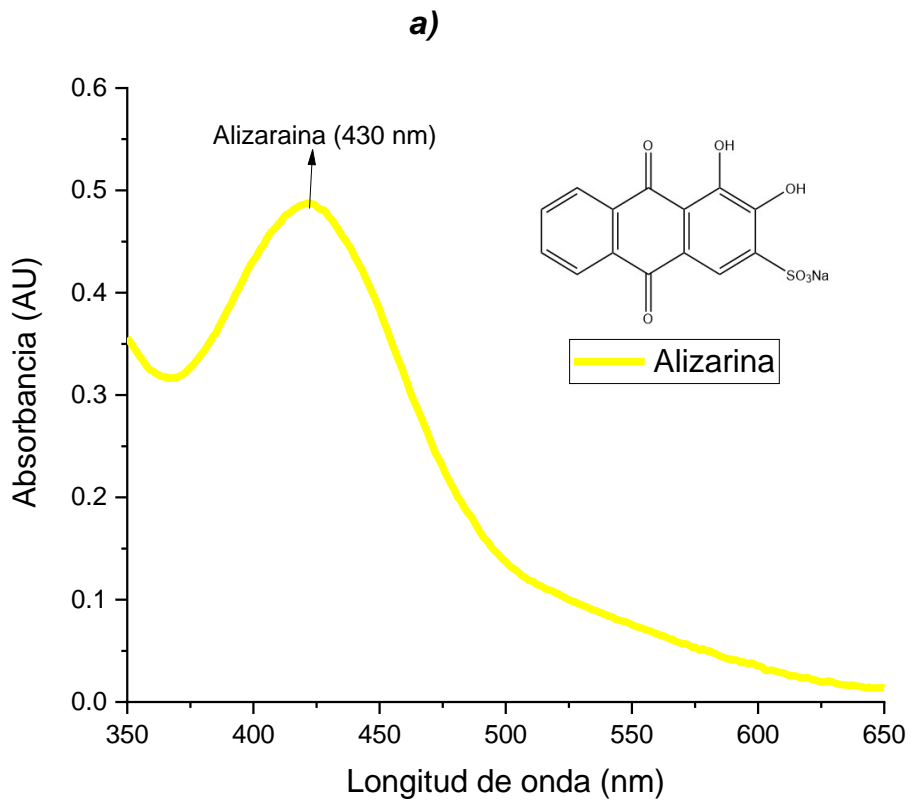
La cuantificación espectrofotométrica está basada en que el complejo formado por el rojo de Alizarina S ( $\lambda_{\max}$  430 nm, color amarillo) y el oxinitrato de circonio IV ( $\lambda_{\max}$  520 nm, color naranja) forman un complejo de coordinación Zr—O con los hidroxilos de la alizarina de coloración roja ( $\lambda_{\text{abs}} = 430$  y 520 nm). La adición de

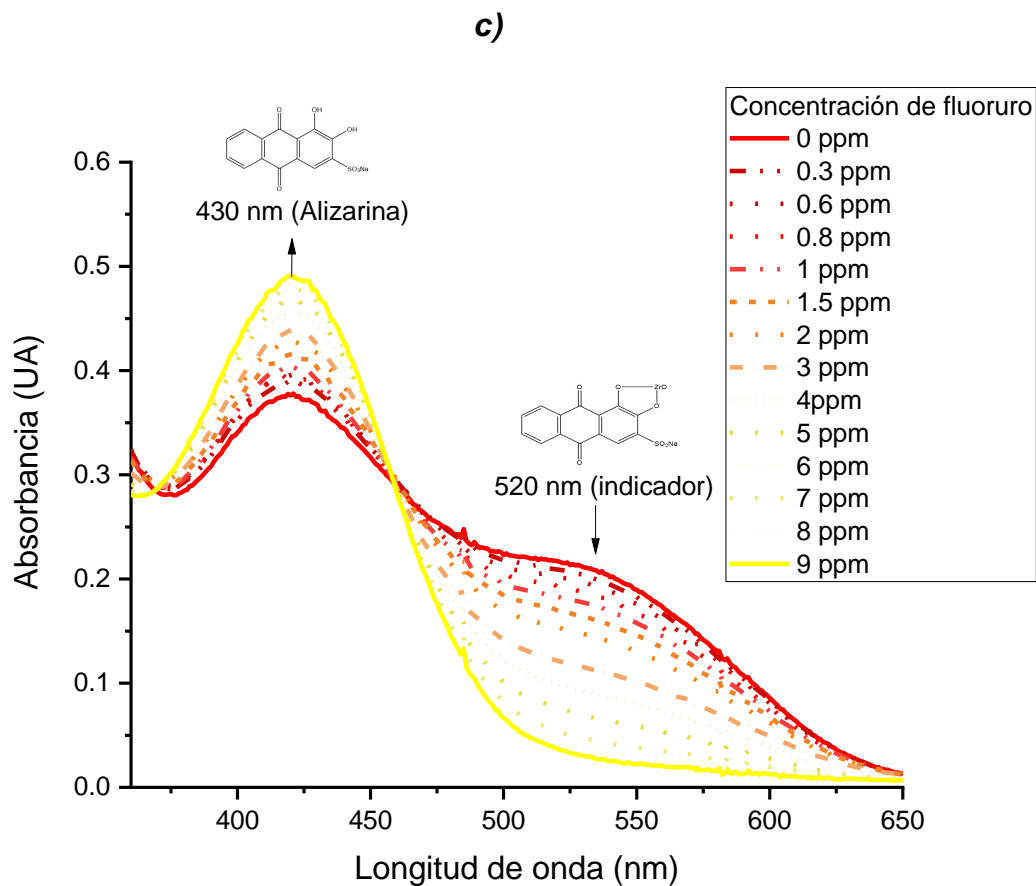
iones fluoruro abstrae el Zr de la coordinación establecida con la alizarina formando una sal de oxifluoruro de circonio liberando así la alizarina y recuperando la coloración amarilla del rojo de Alizarina S ( $\lambda_{\max}$  430 nm). En la **Figura 7** se muestran las ecuaciones para la formación del complejo circonil-alizarina y su posterior “blanqueo” por el ion fluoruro,

Las **Figuras 8a-c** muestran los espectros UV-Vis de la alizarina y el del indicador alizarina-circonio, así como la variación en la absorbancia del indicador con respecto a la concentración de fluoruro.



**Figura 7.** Formación del complejo zirconil-alizarina y su posterior “blanqueo” por el ion fluoruro, imagen modificada de acuerdo con la reportada por Ashley y colaboradores [59].





**Figura 8. a)** Espectro UV-Vis de la Alizarina  $1.5 \times 10^{-4}$  M, **b)** Espectro UV-Vis del indicador Alizarina-Circonio (Alizarina  $1.5 \times 10^{-4}$  M, Circonio  $1.9 \times 10^{-4}$  M), **c)** Espectro de Uv/vis. Variación de la absorbancia del indicador Alizarina-Circonio (Alizarina  $1.5 \times 10^{-4}$  M, Circonio  $1.9 \times 10^{-4}$  M) en función de la adición de diferentes concentraciones de fluoruro después de 72 h de interacción.

### 3. JUSTIFICACIÓN

Como se comentó en párrafos anteriores, el flúor tiene propiedades nocivas para la salud humana. Diversos asentamientos humanos presentan niveles de concentración de fluoruro en agua para consumo humano que superan los 1.5 mg/L recomendados por la OMS. Debido a esto actualmente se encuentra clasificado como un elemento altamente tóxico, ya que, biológicamente, el flúor es sumamente reactivo incluso en bajas concentraciones porque interfiere con enlaces de hidrógeno e inhibe numerosas enzimas [55]. Por ello, la contaminación de los mantos acuíferos por la presencia de flúor constituye un problema de salud pública y es motivo de preocupación. En México la sobreexplotación de mantos acuíferos, que abastecen el 75 % de la población, ha tenido como consecuencia la necesidad de obtener agua potable de pozos cada vez más profundos, situación que ha resultado en un aumento de la concentración de fluoruro debido a la precipitación de este ion en las profundidades de las fuentes de suministro de agua que abastecen a la población [5]. Por tales razones es importante buscar formas seguras que protejan el medio ambiente y a la vez constituyan mejores vías para tratar el agua contaminada sin alterarla. En este contexto la pectina es un biosorbente prometedor que puede ser empleado para la remoción de fluoruro a través de la obtención inicial del pectinato de calcio ( $\text{PCa}^{2+}$ ).

## **4. OBJETIVOS**

### **4.1. Objetivo general**

Preparar pectinato de calcio a partir de cáscaras de naranja y utilizarlo para remover fluoruro del agua en condiciones de laboratorio.

### **4.2. Objetivos específicos**

- I. Obtener y caracterizar pectina de bajo contenido de metoxilo de cáscaras de naranja.
- II. Preparar y caracterizar pectinato de calcio a partir de geles de pectina de origen natural.
- III. Evaluar la capacidad del material obtenido para remover el fluoruro en agua bajo condiciones de laboratorio.

## 5. METODOLOGÍA

### 5.1. Reactivos

En el desarrollo de este proyecto, se usaron una variedad de reactivos para asegurar la calidad de los resultados. Por ello se seleccionaron residuos de naranja, los cuales fueron recolectados de un puesto ambulante de jugos y desayunos ubicado en Avenida Universidad en Cuernavaca, Morelos, el 6 de febrero de 2022. Además, se emplearon reactivos de alta pureza, como NaOH (hidróxido de sodio) marca Sigma-Aldrich, NaF (fluoruro de sodio) de calidad analítica marca Mallynckrodtr, y HCl (ácido clorhídrico) de alta pureza suministrado marca High Purity y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ácido sulfúrico) de grado reactivo marca por J.T. Baker. Además, se utilizaron disolventes como isopropanol y etanol de alta pureza, ambos de la marca High Purity. También se emplearon compuestos específicos como el oxinitrato de circonio IV octahidratado (Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·8H<sub>2</sub>O ) de marca Sigma Aldrich y sulfonato de alizarina sódica (C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>NaO<sub>7</sub>S) de calidad analítica de la marca Merck, Adicionalmente se utilizó cloruro de calcio (CaCl<sub>2</sub>) de calidad analítica de la marca Meyer. Por último, se empleó pectina comercial de alto grado de esterificación marca Sigma-Aldrich. Todos estos reactivos fueron utilizados sin purificación previa y de acuerdo a los procedimientos experimentales detallados en las secciones posteriores de esta tesis.

### 5.2. Equipo

Los equipos empleados fueron: un horno convencional marca Felisa, un a centrífuga, una licuadora Oster, un potenciómetro marca Thermo Orion modelo 420 A, un Espectrofotómetro FT-IR modelo Nicolet 6700, una balanza analítica marca Ohaus, el agua fue obtenida de un destilador de agua marca Thermo Scientific, y de un desionizador de agua marca Nanopure. Las mediciones espectrofotométricas se registraron en un espectrofotómetro Uv-vis HP 8452A (190-1100 nm, resolución de 1 nm).

### **5.3. Metodología experimental**

#### **5.3.1. Extracción convencional de pectina a partir de las cáscaras de naranja**

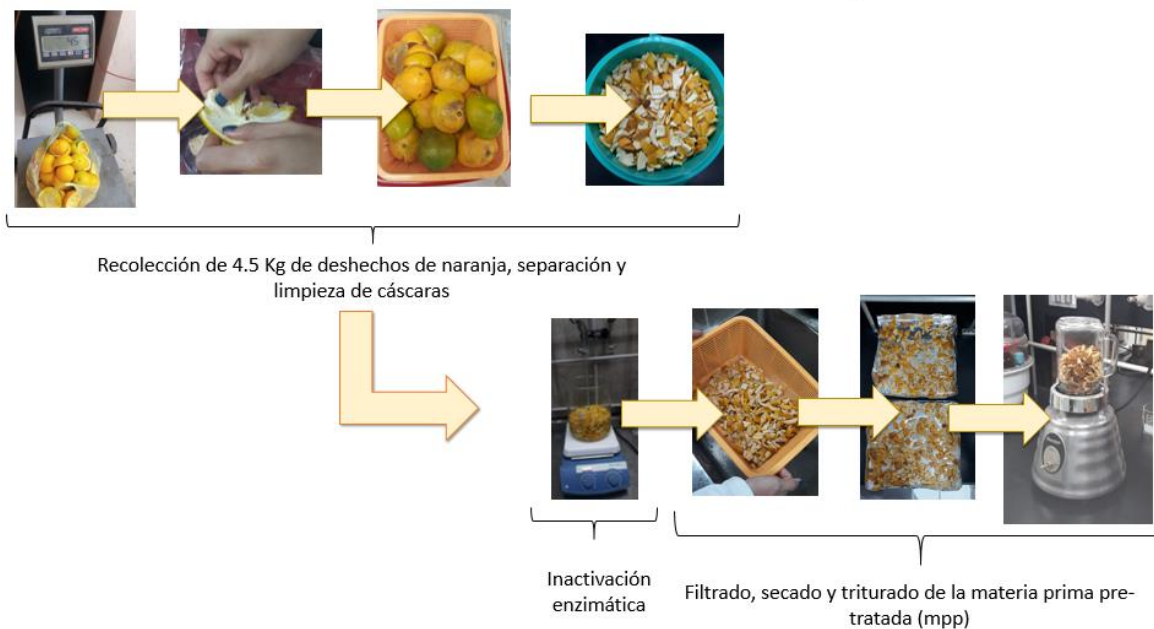
Para llevar a cabo la extracción convencional de pectina a partir de las cáscaras de naranja, se tomó como referencia principal el método propuesto por D. Valencia [42], con ligeras modificaciones, las cuales fueron: La relación alcohol: pectina, para la precipitación alcohólica, el tiempo y rpm (revoluciones por minuto) para la centrifugación de la solución péctica, la concentración de las soluciones de HCl, el tipo de filtro empleado durante el proceso de filtración y la materia prima usada para la extracción. Se siguieron los siguientes pasos:

En primer lugar, se realizó la inactivación enzimática. Para ello se preparó una solución con 1 litro de agua destilada y 300 gramos de materia prima, en este caso, cáscaras de naranja limpias y rebanadas. La mezcla se calentó a 95°C durante 15 minutos. Posteriormente, se filtró la solución y se secó la materia prima de cáscaras de naranja a 50°C hasta alcanzar un peso constante. Una vez seca, la materia prima pre-tratada (mpp), o sea las cáscaras de naranja obtenidas en el paso anterior, fue triturada para su uso posterior. Seguidamente, se llevó a cabo la hidrólisis ácida. Se tomó una porción de 20 gramos de materia prima pre-tratada (mpp) seca, y se mezcló con 500 ml de solución ácida con un pH=1.5. Esta mezcla se calentó y agitó a 95°C durante 90 minutos. Luego, se filtró la mezcla y la solución obtenida fue etiquetada como Solución péctica (SP) para ser almacenada en el refrigerador. Posteriormente, la Solución péctica (SP) fue centrifugada a 13500 rpm durante 1 hora para separar los sólidos insolubles y desecharlos. Finalmente, se realizó la precipitación alcohólica. Para ello en un baño de hielo, se añadió etanol a la Solución péctica (SP) en una proporción de 3/2:1 (etanol:SP). La mezcla se agitó durante 15 minutos y luego se filtró. El filtrado se lavó con etanol en una proporción de 80/20 v/v hasta obtener un tono ligeramente amarillo. Finalmente, el precipitado se secó a 50°C hasta alcanzar un peso constante y se trituró. La pectina seca y molida resultante se almacenó en un lugar libre de humedad para su posterior uso.

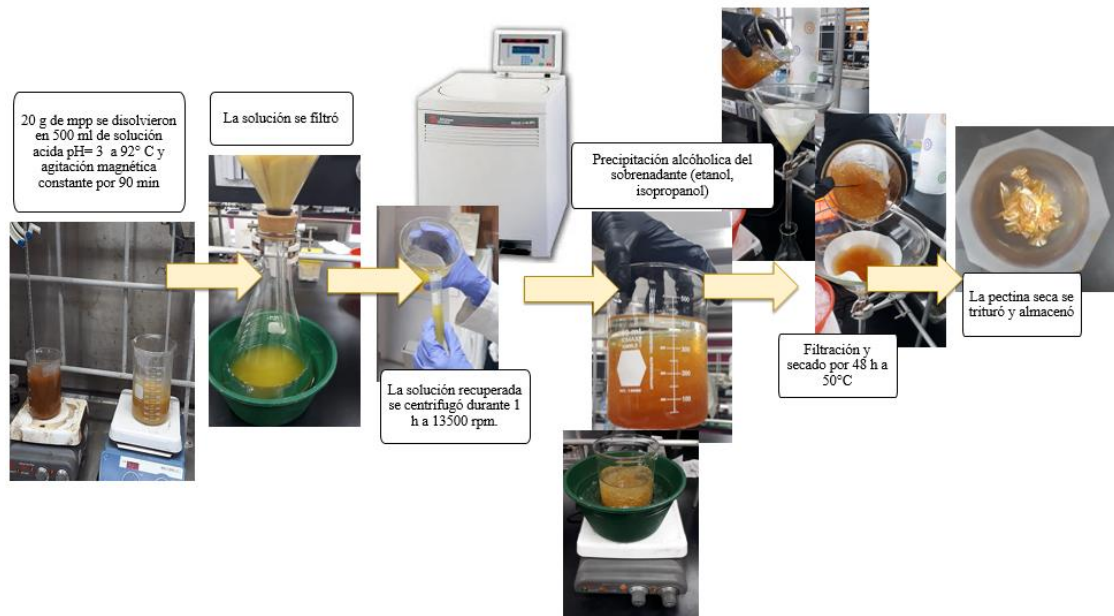


A continuación, en la **Figura 9** se observa el esquema de la representación gráfica de la metodología descrita anteriormente, por otro lado en el **apéndice F** se puede encontrar el diagrama de flujo de la metodología para la extracción de pectina mediante el método convencional.

**Metodología de extracción convencional de pectina a partir de la cáscara de naranja: Pre-tratamiento de la materia prima**



**Metodología de extracción convencional de pectina a partir de la cáscara de naranja: Hidrólisis ácida**



**Figura 9.** Representación gráfica de la Metodología para extracción convencional de pectina a partir de la cáscara de naranja.

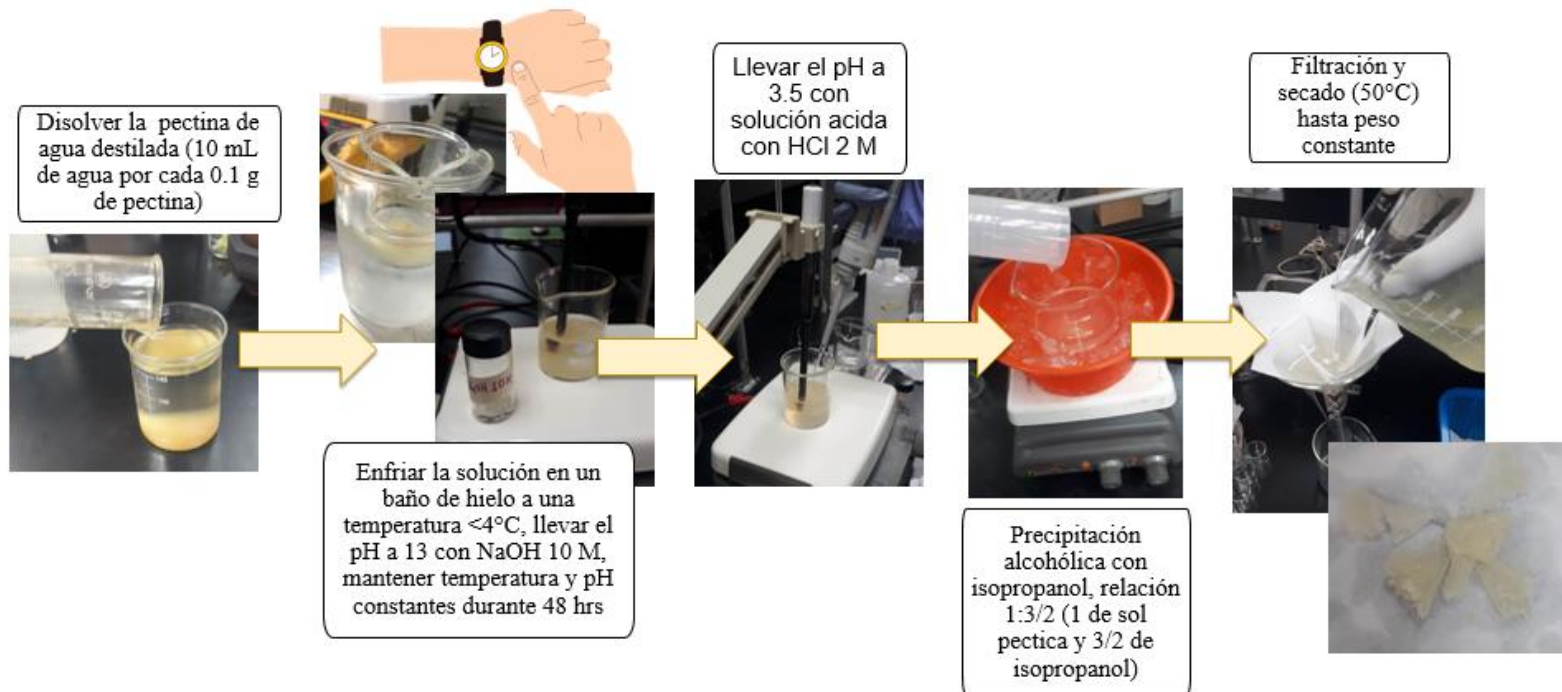
### 5.3.2. Proceso de desesterificación

Para llevar a cabo la metodología de desesterificación de pectina de alto grado de esterificación mediante una hidrólisis alcalina, se siguió el procedimiento propuesto inicialmente por Lei Ji *et al.* [56], con ligeras modificaciones.

Para ello se disolvió 1 gramo de pectina en 100 mililitros de agua desionizada. La solución de pectina se enfrió en un baño de hielo hasta alcanzar una temperatura inferior a 4°C. Posteriormente, se ajustó el pH de la solución a 13 mediante la adición de NaOH 10 M y se mantuvo la temperatura y el pH constantes durante 48 horas. Transcurrido el tiempo de reacción, se ajustó el pH de la solución alcalina a 3.5 agregando HCl 2 M, esto para detener la saponificación.

Seguidamente, se llevó a cabo la precipitación alcohólica. En donde la solución de pectina se colocó en un baño de hielo y se añadió isopropanol en una proporción de 1:3/2 (solución de pectina:isopropanol). La mezcla se agitó durante 15 minutos y luego se filtró. El precipitado obtenido se secó a 50°C hasta alcanzar un peso constante y se trituró. La pectina de bajo porcentaje de esterificación resultante se almacenó en un lugar libre de humedad para su posterior uso. La **Figura 10** muestra un esquema de la representación gráfica para la metodología de desesterificación descrita, en el **Apéndice G** se puede encontrar también el diagrama de flujo de esta metodología.

## Metodología: Desesterificación alcalina de pectina de alto grado de esterificación



**Figura 10.** Representación gráfica de la Metodología para el proceso de desesterificación alcalina de pectina de alto grado de esterificación.

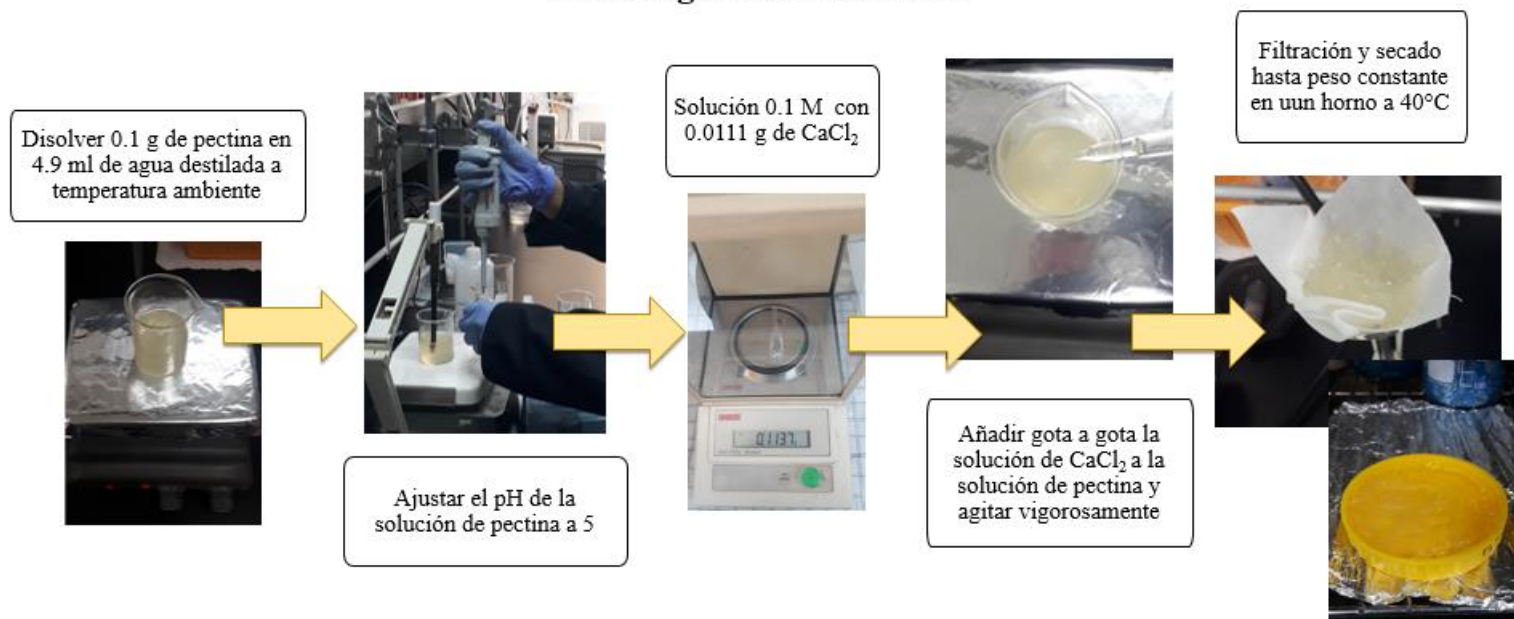
### 5.3.3. Preparación del pectinato de calcio

El pectinato de calcio fue preparado a partir de tres muestras de la pectina desesterificada, las cuales fueron: del lote 1A-Des posteriormente etiquetado como  $\text{PCa}^{2+}$ , los lotes combinados 1B-Des y 2A-Des etiquetados como  $2\text{PCa}^{2+}$  y a partir de la combinación de los lotes 4A-Des y 8A-Des surgió  $3\text{PCa}^{2+}$ .

Se siguió la metodología reportada por Lei Ji *et al.* [56], con ligeras modificaciones. Se disolvió 1 g de pectina de bajo grado de esterificación en 49 ml de agua y se ajustó el pH a 5 con NaOH 10 M. Posteriormente se agregaron gota a gota 10 ml de una solución de  $\text{CaCl}_2$  0.1 M y se agitó vigorosamente. Finalmente el gel de pectinato de calcio se filtró y se secó en horno hasta peso constante para almacenarlo en un lugar libre de humedad.

La **Figura 11** presenta las imágenes de la preparación de pectinato de calcio a partir de pectina de bajo grado de esterificación, mientras que el **Apéndice H** muestra el diagrama de flujo correspondiente a esta metodología.

### Metodología: Pectinato de calcio



**Figura 11.** Metodología general para la preparación de pectinato de calcio, representación gráfica.

#### 5.3.4. Determinación de iones fluoruro en agua mediante espectroscopia UV-Vis

Para llevar a cabo la determinación de iones fluoruro en agua mediante espectroscopia UV-Vis se siguió el procedimiento reportado por por R. P. Ashley *et al.* [58] con modificaciones en torno a la concentración del indicador, así como en los tiempos óptimos de medición y en el intervalo de concentraciones de los estándares preparados para la construcción de la curva de calibración. Para ello se siguieron los siguientes pasos:

Se prepararon dos soluciones ácidas: la primera combinando 4 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  36 N con 26 ml de agua desionizada, y la segunda mezclando 12 ml de HCl 12 N con 18 ml de agua desionizada. Por otro lado se prepararon soluciones

de alizarina y circonio disolviendo 0.030 g de circonio en 10 ml de agua desionizada, y 0.035 g de alizarina en 10 ml de agua desionizada. A continuación, se preparó la solución madre de indicador Alizarina-Circonio combinando las soluciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HCl, circonio y alizarina. Esta solución se aforó a 100 ml con agua desionizada y se almacenó durante 48 horas en un frasco oscuro y tapado. La concentración final de alizarina fue de  $1.02 \times 10^{-3}$  M y la de circonio fue de  $1.3 \times 10^{-3}$  M. Posteriormente se prepararon 8 muestras de indicador empleando 8 alícuotas de 1470.58  $\mu\text{L}$  de la solución madre de indicador a las que se les añadió, a cada una, 6 ml de agua desionizada. Estas soluciones se dejaron reposar durante 48 horas en un lugar fresco y oscuro. Por otro lado la solución madre de NaF con una concentración de  $5 \times 10^{-3}$  M se preparó añadiendo 0.00525 g de NaF a agua desionizada y aforando a 25 ml. Esta solución se almacenó en un frasco de polipropileno en un lugar fresco y oscuro. Finalmente, se prepararon los estándares añadiendo a cada una de las 8 muestras de indicador volúmenes específicos de la solución madre de NaF. Estos estándares se aforaron a 10 ml con agua desionizada y se midieron inmediatamente en el espectrofotómetro. Las concentraciones finales fueron  $1.5 \times 10^{-4}$  M (alizarina) y  $1.9 \times 10^{-4}$  M de oxinitrato de circonio (IV). Los estándares se almacenaron en frascos de plástico lejos de la luz solar, se dejaron reposar durante 120 horas y se volvieron a medir. La absorbancia registrada a las 120 horas a 520 nm se graficó en función de la concentración del ion florero para obtener la curva de calibración correspondiente

El **Figura 12** muestra la metodología usada para la cuantificación del ion fluoruro mediante el uso del método espectrofotométrico, adicionalmente en el **Apéndice I** se puede encontrar el diagrama de flujo.

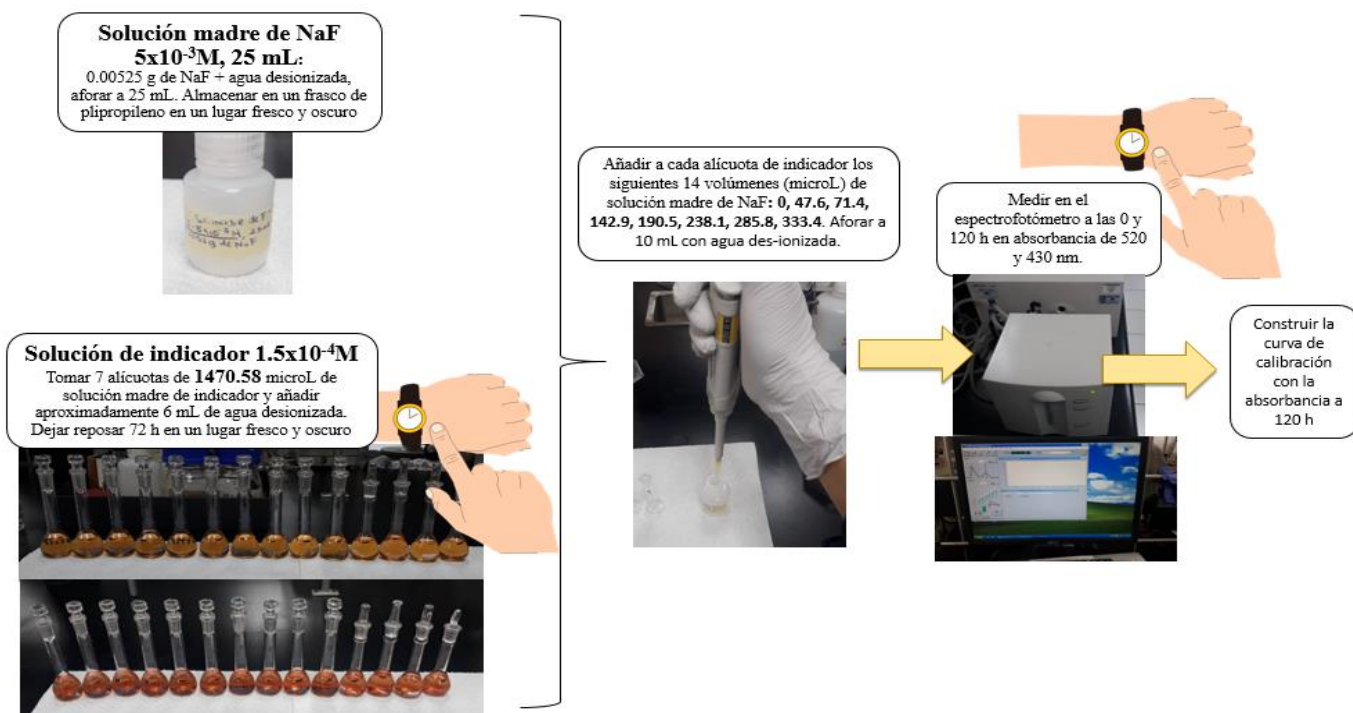
También fueron evaluadas las metodologías propuestas por Melak, Fekadu *et al.* [59] y la propuesta por J. M. Sanchis *et al* [60] para la cuantificación de fluoruro mediante espectrofotometría UV/Vis. Sin embargo, no se obtuvieron resultados satisfactorios.

# Metodología: Determinación espectrofotométrica de fluoruro en agua

## Preparación de la solución madre indicador Circonio-Alizarina.



## Preparación de los estándares de fluoruro



**Figura 12.** Metodología general para cuantificación de fluoruro en agua mediante espectrofotometría UV-Vis, representación gráfica.

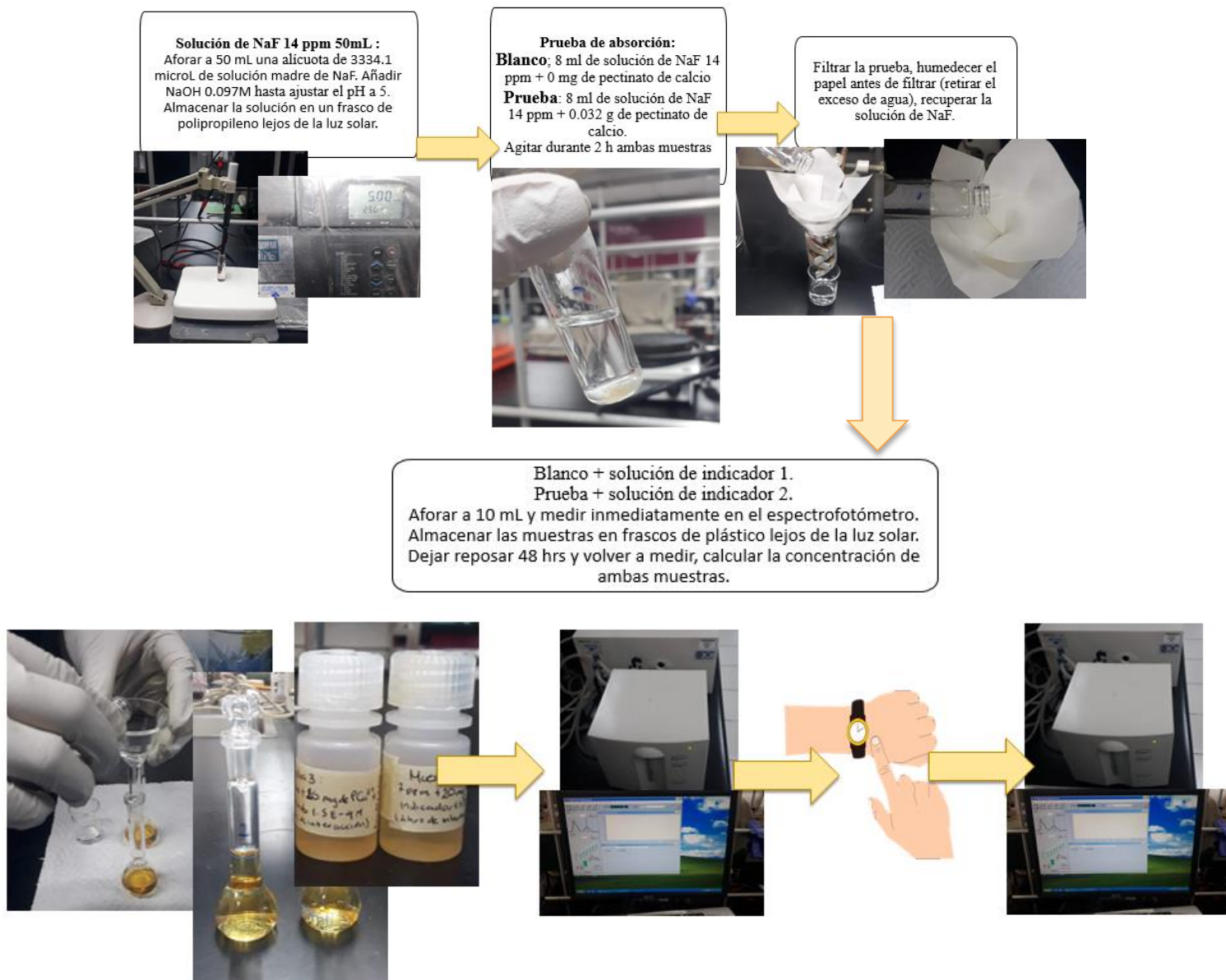
### 5.3.5. Pruebas para la adsorción de flúor y su cuantificación

Las pruebas para la adsorción de flúor se realizaron de acuerdo con la metodología propuesta por H. Paudyal *et al.* [61] y se usó el tiempo óptimo de interacción reportado por A. Robledo-Peralta *et al.* [62].

Se prepararon 50 ml de una solución de NaF de concentración 14 ppm. Se tomaron 8 ml de NaF 14 ppm se agitaron con 32 mg de pectinato de calcio por 1 h. Posteriormente se extrajo el gel de pectinato de calcio mediante filtración, se secó, trituro y se almacenó. Se tomaron 5 mL de la solución remanente y se transfirieron a soluciones de indicador preparadas de acuerdo con lo descrito en la sección anterior, se aforaron a 10 ml y se registró el espectro de UV/vis, se almacenó en un frasco de polipropileno lejos de la luz y se repitió la medición a las 48 h. Con la absorbancia registrada a 520 nm se calcula la concentración de fluoruro empleando la curva de calibración.

La **Figura 13** presenta las imágenes de la metodología para las pruebas de la adsorción de fluoruro mediante el uso de pectinato de calcio y su cuantificación. Adicionalmente en el **Apéndice J** se puede encontrar el diagrama de flujo.

## Metodología: Pruebas de adsorción con pectinato de Calcio



**Figura 13.** Metodología general para las pruebas de adsorción de flúor mediante pectinato de calcio, representación gráfica.



## **5.4. Metodología de análisis**

### **5.4.1. Rendimientos**

Para calcular los porcentajes de rendimiento se tomó como referencia la metodología de Mendoza Vargas, Jiménez Forero, & Ramírez Niño, (2018) [63], a la cual se le hicieron ajustes dependiendo de la prueba realizada, en las secciones siguientes se presentan las fórmulas empleadas para cada determinación

### **5.4.2. Análisis cualitativo por FTIR**

Se siguió el método propuesto por E. Cabarcas Henao *et al.* [64] en el cual se utiliza una muestra de pectina de grado analítico, con grado de esterificación conocido, como referencia para la obtención de un espectro donde se puedan observar las diferentes picos correspondientes a los grupos funcionales característicos de una pectina; sin embargo, para la determinación de la clasificación de la pectina los picos de particular importancia son aquellos que aparecen alrededor de  $1630\text{ cm}^{-1}$  y  $1749\text{ cm}^{-1}$  ya que son indicadores de grupos carboxilos libres y esterificados respectivamente, por lo que se suelen usar para determinar si la pectina es de alto o bajo grado de esterificación.

### **5.4.3. Análisis cuantitativo por FTIR**

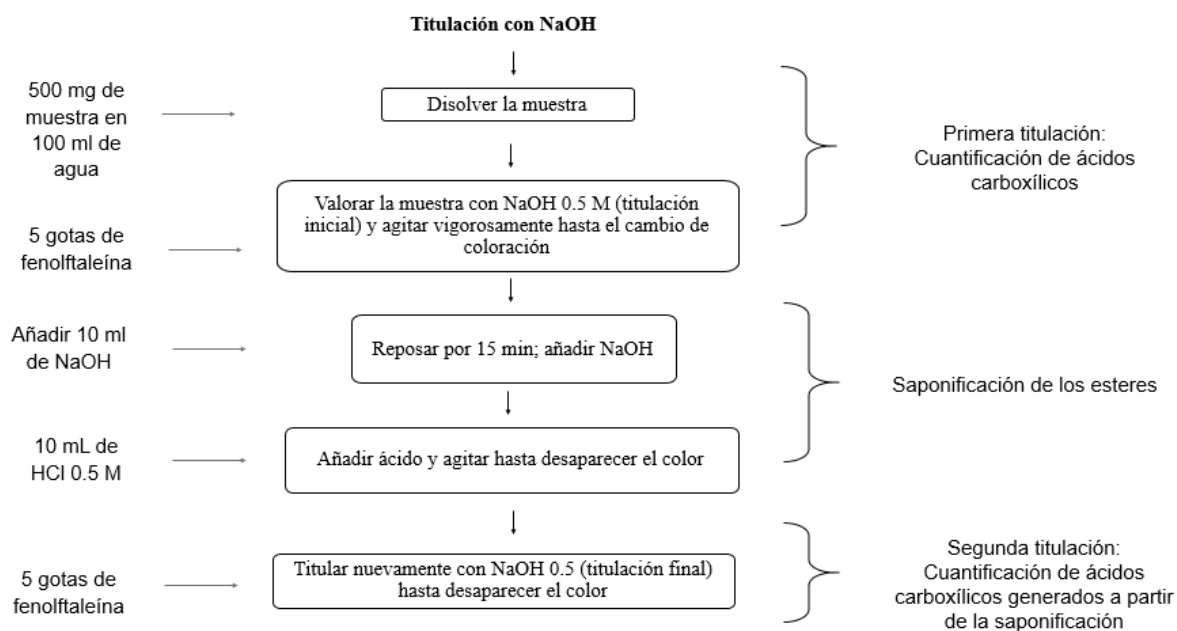
Se siguió el método propuesto en la literatura por G.D. Manrique, F.M. Lajolo [65] y Lin Sun *et al.* [66]. El cual indica que la relación del área de la banda a  $1749\text{ cm}^{-1}$  sobre la suma de las áreas de las bandas a  $1749$  y  $1630\text{ cm}^{-1}$  debe ser proporcional al grado de esterificación [30]. Por lo que se puede construir una curva de calibración a partir de pectinas con %DE conocido. De esta forma Manrique *et al.* [65] construyeron una curva de calibración y obtuvieron la siguiente ecuación lineal con un coeficiente de determinación igual a 0.9967

$$\text{MED} = 124.7R + 2.2013$$
$$r^2 = 0.9967$$

Dicha regresión lineal permitió el cálculo del grado de esterificación de las pectinas extraídas durante el desarrollo de este proyecto.

#### 5.4.4. Análisis cuantitativo: Determinación del %DE mediante titulación

Con la intención de corroborar el grado de esterificación presente en las muestras de pectina se usó el método titrimétrico para la determinación del %DE propuesto por Azhar Mat Easa *et al.* [67], la **Figura 14** muestra el esquema de la metodología que se siguió para la realización de las titulaciones.



**Figura 14.** Esquema de la Metodología para la determinación del %DE mediante titulaciones.

## 6. RESULTADOS y DISCUSIÓN

### 6.1. Rendimientos

A continuación, se presentan los rendimientos correspondientes a cada una de las metodologías desarrolladas.

#### 6.1.1. Materia prima (cáscara de naranja)

A partir de los 4500 g de residuos de naranja (cáscaras sin limpiar) se obtuvieron 2100 g de cáscaras limpias (mp). Después de someter las cáscaras limpias (mp) al proceso de inactivación enzimática y secado se obtuvo una cantidad de 559.65 g de materia prima pre-tratada (mpp) seca y pulverizada, que fue igual al 26.7% promedio de la materia prima inicial. La **Tabla 3** resume los rendimientos porcentuales obtenidos de materia prima pre-tratada, donde el % de rendimiento de materia prima pre-tratada (mpp) fue calculado con la siguiente fórmula:

$$\% \text{ del rendimiento} = \frac{\text{peso (g) de la materia prima pretratada (mpp)}}{\text{peso (g) de las cáscaras limpias (mp)}} \times 100$$

Cabe mencionar que el lote 6 se desechó debido a un problema entorno a su procesamiento.

**Tabla 3.** Rendimiento porcentual de materia prima por lotes y promedio.

Lote	Residuos de naranja [g]	Cáscaras limpias (mp) [g]	Cáscaras pretratadas secas y molidas (mpp) [g]	% Rendimiento mpp= (peso (g) de la mpp)/peso (g) de la mp sin pretratamiento) x 100	Rendimiento Promedio [%]	Desviación estándar
Lote 1		~300	78.4	26.1		
Lote 2		~300	70.15	23.4		
Lote 3		~300	76.4	25.5		
Lote 4	4500	~300	74.3	24.8	26.7	3.27
Lote 5		~300	73	24.3		
Lote 6		~300	-	-		
Lote 7		~300	91.7	30.6		
Lote 8		~300	95.7	31.9		

### 6.1.2. Extracción de pectina

Para la extracción de la pectina, la materia prima pretratada se dividió en los 8 lotes, sin embargo, solo se extrajo pectina de los lotes 1, 2, 4, 5, 7 y 8. Por cada lote de materia prima pre tratada (mpp) se realizó una extracción de pectina mediante la metodología descrita en la sección 5.3.1 a excepción del lote 1 de materia prima pretratada (mpp) del cual se obtuvieron dos muestras de pectina que fueron etiquetadas como, pectina lote 1A (PL1A) y pectina lote 1B (PL1B). En la **Tabla 4** se muestra el % rendimiento obtenido de pectina para cada lote, el cálculo del % rendimiento se realizó con la siguiente formula.

$$\% \text{ del rendimiento} = \frac{\text{peso (g) de la pectina}}{\text{peso (g) de la materia prima pretratada (mpp)}} \times 100$$

El rendimiento promedio de pectina fue del 6.01%, sin embargo la cantidad de pectina extraída de cáscaras de naranja puede variar según varios factores, como el método y las condiciones de extracción, la variedad de naranja y las condiciones de cultivo [83]. Se estima que el rendimiento típico de pectina obtenida de frutos cítricos como limón y naranja se encuentran entre el e 11.1 a 21.3%. % tal como señala Diez Carrión A. [84]

En general los bajos rendimientos obtenidos pueden deberse, en gran medida, al proceso de molienda ya que durante este se pueden perder cantidades considerables de pectina debido a la dificultad que puede presentar moler el gel deshidratado. La molienda de las muestras fue uno de los problemas principales al momento de la recuperación de pectina; sin embargo, se observó que el rendimiento también puede estar relacionado con el recipiente usado durante el calentamiento de la hidrólisis ácida, ya que se obtuvo mayor recuperación de solución péctica con el uso de un matraz Erlenmeyer, debido a una menor evaporación, en comparación a la cantidad de solución péctica recuperada con el uso de un vaso de precipitados

**Tabla 4.** Rendimiento porcentual de pectina obtenida por lotes y promedio.

Lote	Materia prima pretratada [g]	Pectina [g]	% Rendimiento de pectina = (peso (g) de la pectina)/(peso (g) de la materia prima pretratada)×100	Rendimiento promedio de pectina [%]	Desviación estándar
Lote 1 A	20.0004	0.4994	2.4970		
Lote 1 B	20.0007	0.6213	3.1064		
Lote 2 A	20.0009	2.2881	11.4400		
Lote 3 A	-	-	-		
Lote 4 A	19.9998	1.3874	6.9371	6.02	2.93
Lote 5 A	20.0001	1.232	6.1600		
Lote 6 A	-	-	-		
Lote 7 A	20.0007	1.2664	6.3318		
Lote 8 A	20.0005	1.128	5.6399		

### 6.1.3. Desesterificación

De igual forma que los rendimientos porcentuales obtenidos anteriormente, se calculó el porcentaje de rendimiento de pectina desesterificada con la siguiente fórmula:

$$\% \text{ del rendimiento} = \frac{\text{peso (g) de pectina desesterificada obtenida}}{\text{peso (g) de Pectina alto \%DE usados}} \times 100$$

La **Tabla 5** muestra el porcentaje de rendimiento de pectina en cada uno de los lotes desesterificados. Se desesterificaron todos los lotes de pectina extraída, ya que para una mejor adsorción es preferible una pectina de bajo grado de esterificación,

de esta forma habría suficiente pectina de bajo grado de estratificación para la preparación del pectinato de calcio. El rendimiento promedio de pectina desesterificada fue del 91.81%. Es importante mencionar que uno de los rendimientos fue del 104% debido a un problema de hidratación de la muestra, pese a ello en general el resto de los lotes presentaron un buen rendimiento.

**Tabla 5.** Rendimiento porcentual de pectina desesterificada obtenida por lotes y promedio.

Lote	g de Pectina alto %DE usados	g Pectina desesterificada obtenidos	% Rendimiento de pectina desesterificada=(peso (g) Pectinadesesterificada)/(peso (g)de Pectina alto %DE usados)×100	%Rendimiento de pectina desesterificada	Desviación estándar
Lote 1 A	0.3071	0.2681	87.30		
Lote 1 B	0.4004	0.3526	88.06		
Lote 2 A	1.2003	1.1945	99.52		
Lote 3 A	-	-	-		
Lote 4 A	0.8323	0.7435	89.33	91.81	8.497
Lote 5 A	0.74	0.7764	104.92		
Lote 6 A	-	-	-		
Lote 7 A	0.7602	0.6031	79.33		
Lote 8 A	0.6766	0.6374	94.21		

#### 6.1.4. Pectinato de calcio

Para la obtención de pectinato de calcio no se usaron todos los lotes de pectina desesterificada, solo se usó el lote 1A, 2A, 1B, 8A y 4A. Sin embargo se combinaron los lotes 2A y 1B (2A-1B) y los lotes 8A y 4A (8A-4A), con la intención de tener mayor gramaje inicial para la preparación del pectinato de calcio.

El porcentaje de rendimiento de pectinato de calcio obtenido se calculó con la siguiente fórmula

$$\% \text{ del rendimiento} = \frac{\text{peso (g) de pectinato de calcio (PCa}^{2+}) \text{ obtenidos}}{\text{peso (g) de pectina desesterificada usados}} \times 100$$

La **Tabla 6** presenta el rendimiento de cada una de las muestras de pectinato de calcio así como el promedio y su desviación estándar. El rendimiento promedio fue del 87.94%, un rendimiento bastante razonable que podría mejorarse si se mejora el proceso de molienda

**Tabla 6.** Rendimiento porcentual de pectinato de calcio obtenido por lotes y promedio.

Lote	g de Pectina desesterificada usados	g Pectinato de calcio (PCa <sup>2+</sup> ) obtenidos	% Rendimiento de pectinato de calcio=(peso (g) de PCa <sup>2+</sup> obtenidos)/(peso (g) de Pectina desesterificada)×100	% Rendimiento promedio del pectinato de calcio (PCa <sup>2+</sup> )	Desviación estándar
Lote 1 A	0.1	0.0799	79.90		
2A-1B	1.07	0.8987	83.99	87.94	10.58
8A-4A	1.0266	1.0258	99.92		

#### 6.1.5. Pectinato de calcio recuperado de las pruebas de adsorción de fluoruro

La **Tabla 7** muestra el rendimiento porcentual de pectinato de calcio después de ser sometido a las pruebas de adsorción de fluoruro, para el cálculo de dicho rendimiento se usó la siguiente fórmula.

$$\% \text{ del rendimiento} = \frac{\text{peso (g) de PCa}^{2+} \text{ recuperados después de la defluoración}}{\text{peso (g) de de PCa}^{2+} \text{ usados}} \times 100$$

Si bien este es uno de los rendimientos más bajos, con un rendimiento promedio igual a 45.25%, en comparación con los porcentajes obtenidos para las metodologías anteriores, resultó suficiente para poder analizar las muestras.

**Tabla 7.** Rendimiento porcentual de pectinato de calcio recuperado de las pruebas de adsorción de flúor y promedio.

Prueba	Muestra	g de Pectinato de calcio (PCa <sup>2+</sup> ) usados	g PCa <sup>2+</sup> recuperados después de la defluoración	% Rendimiento del PCa <sup>2+</sup> después de la defluoración =(peso (g) PCa <sup>2+</sup> recuperados después de la defluoración)/(peso (g) de PCa <sup>2+</sup> usados)×100	%Rendimiento promedio del PCa <sup>2+</sup> después de la defluoración	Desviación estándar
1	1	0.0100	0.0049	49	45.25	12.44
	1	0.0200	0.0063	31.5		
2	2	0.0102	0.0029	28.43		
	3	0.0190	0.0047	24.74		
3	1	0.0201	0.0111	55.22		
	2	0.0201	0.0088	43.78		
	3	0.0301	0.0161	53.49		
	4	0.0402	0.0218	54.23		
4	1	0.0800	0.0455	56.88		
5	1	0.0800	0.0442	55.25		

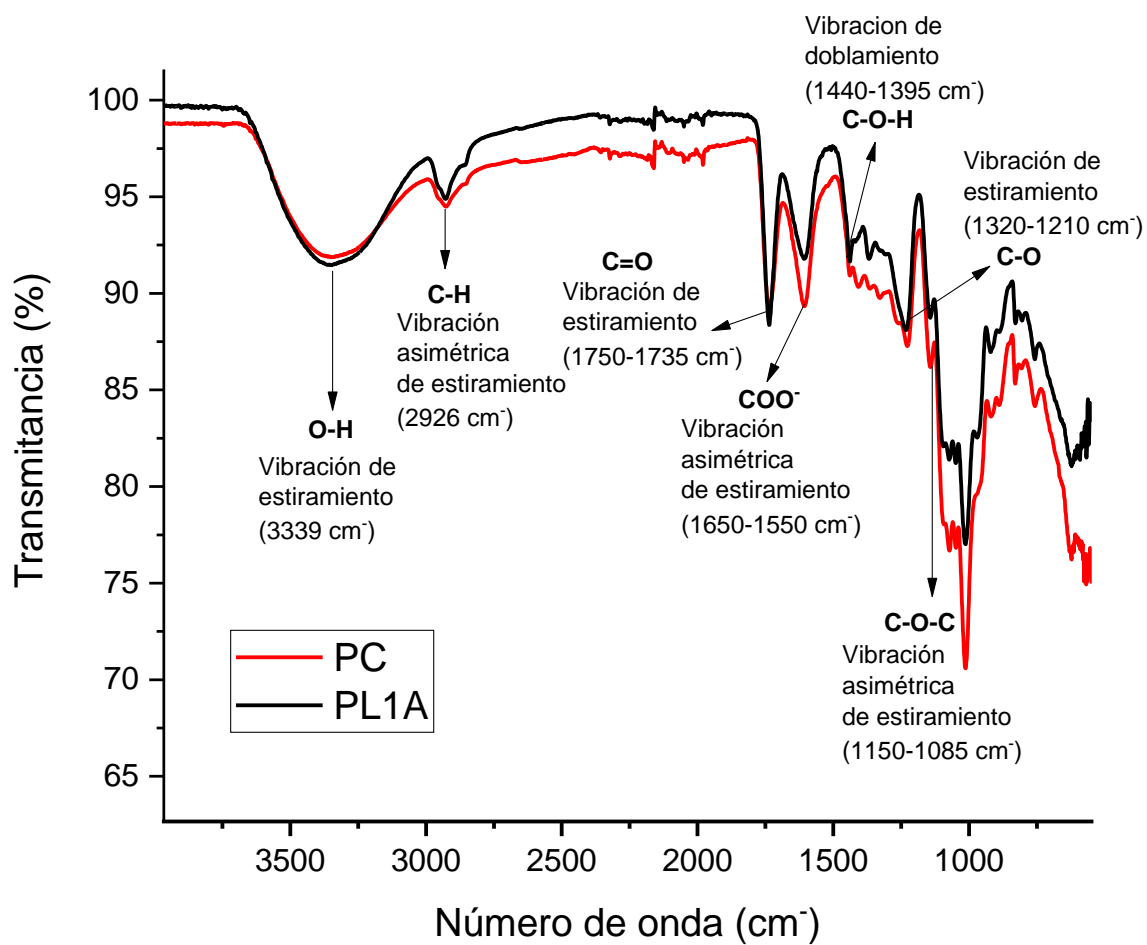
## 6.2. Caracterización de las pectinas

### 6.2.1. Análisis cualitativo por FT-IR de las diferentes pectinas

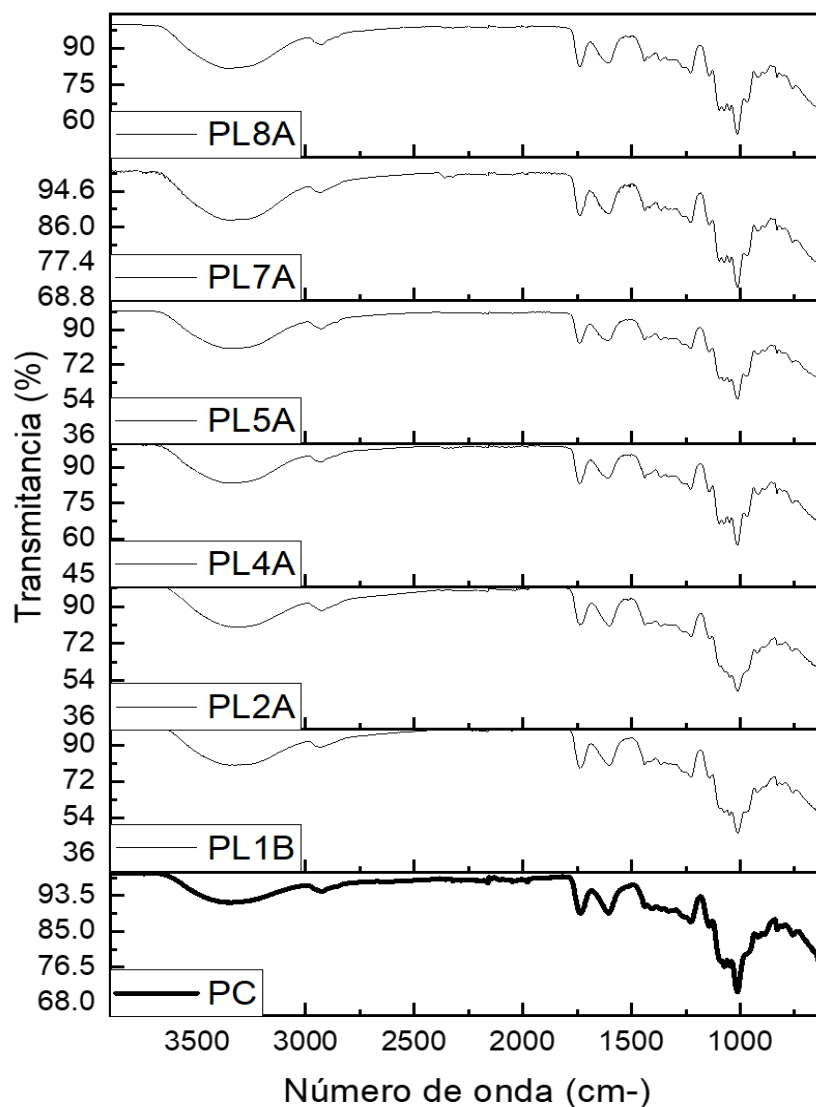
Una vez realizada la metodología propuesta para la extracción de pectina a partir de cáscaras de naranja, se obtuvieron los siguientes resultados a partir del análisis de infrarrojo. La **Figura 15** se presentan los espectros de infrarrojo correspondientes a dos muestras de pectina: la primera, con un espectro marcado de color rojo, corresponde a la pectina comercial (PC) de alto grado de esterificación y la segunda es la muestra extraída a partir del lote 1A (PL1A). Comparando los espectros de la **Figura 15a** se observa que existe coincidencia en las bandas, lo que sugiere que la pectina extraída (PL1A) es una pectina de alto grado de esterificación, esta figura contiene también la asignación de las principales bandas observadas. El mismo hecho se muestra en el resto de los lotes de pectina extraída, **Figura 15b**.



a)



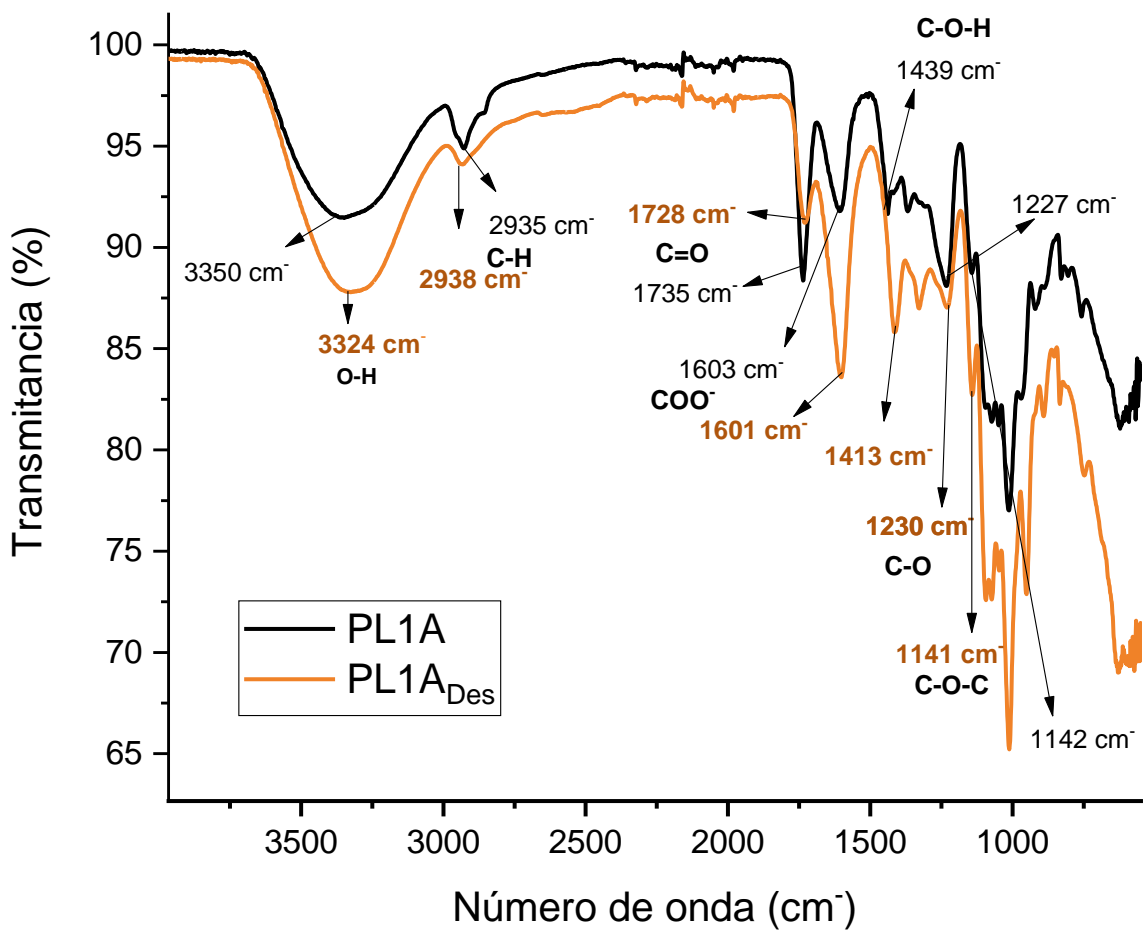
b)



**Figura 15. a)** Espectro de infrarrojo: Comparación de la Pectina Comercial (PC) con la Pectina del Lote 1A (PL1A). **b)** Espectro de infrarrojo: Pectina Comercial vs Pectinas de diferentes lotes (1, 2, 4, 5, 7 y 8).

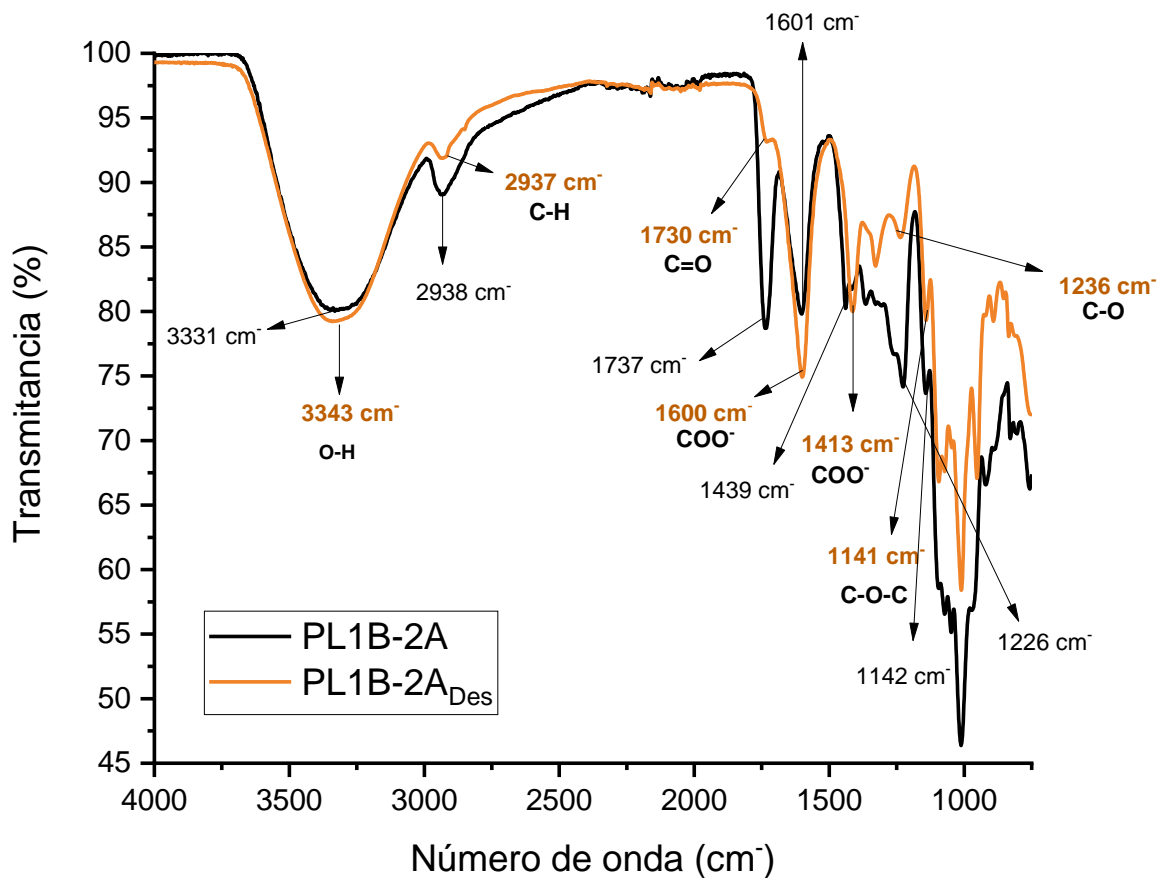
Los lotes de pectina extraída (L1A-L8A) fueron sometidos a un proceso de desesterificación. La **Figura 16** muestra los espectros de la pectina extraída del lote 1A antes (PL1A) y después (PL1A<sub>Des</sub>) del proceso de desesterificación con todas las bandas asignadas. Los principales cambios son una reducción en la intensidad

de la banda de estiramiento del grupo carbonilo (C=O) de los ésteres, lo cual indica una disminución en la cantidad de grupos éster presentes en la estructura de la pectina como resultado del proceso de desesterificación. Además, se observó un aumento en la intensidad de la banda correspondiente a las vibraciones de estiramiento del grupo carboxilato (COO<sup>-</sup>), sugiriendo la generación de más grupos carboxilato como consecuencia de la desesterificación. Por otra parte el aumento en la intensidad de la banda correspondiente a las vibraciones de estiramiento del enlace O-H puede indicar un incremento en la cantidad de grupos hidroxilo presentes en la estructura de la pectina después del proceso de desesterificación, ocasionados por la presencia de ácidos carboxílicos. Este aumento puede estar asociado con la ruptura de los enlaces éster y la consiguiente exposición de más grupos hidroxilo en la cadena polimérica de la pectina. Además, una mayor intensidad en esta banda podría sugerir una mayor disponibilidad de grupos hidroxilo para formar enlaces de hidrógeno con otras moléculas. Por lo que la detección de estos cambios significativos en las bandas características de los espectros de infrarrojo corrobora la efectividad del proceso de desesterificación propuesto y confirma una modificación exitosa de la estructura química de la pectina.



**Figura 16.** Análisis de infrarrojo. Espectros de pectina de alto grado de esterificación extraída del lote 1A (PL1A) y pectina lote 1A sometida al tratamiento de desesterificación (PL1A-Des).

La **Figura 17** muestra el espectro de infrarrojo de la pectina lote 1B-2A sin desesterificar (PL1B-2A) y el espectro de la pectina del mismo lote después del tratamiento de desesterificación. La **Tabla 8** compara los números de onda en cm⁻¹ de los diferentes espectros de pectinas. Los espectros de infrarrojo del resto de lotes desesterificados y usados para este trabajo se encuentran en el **Apéndice K**.

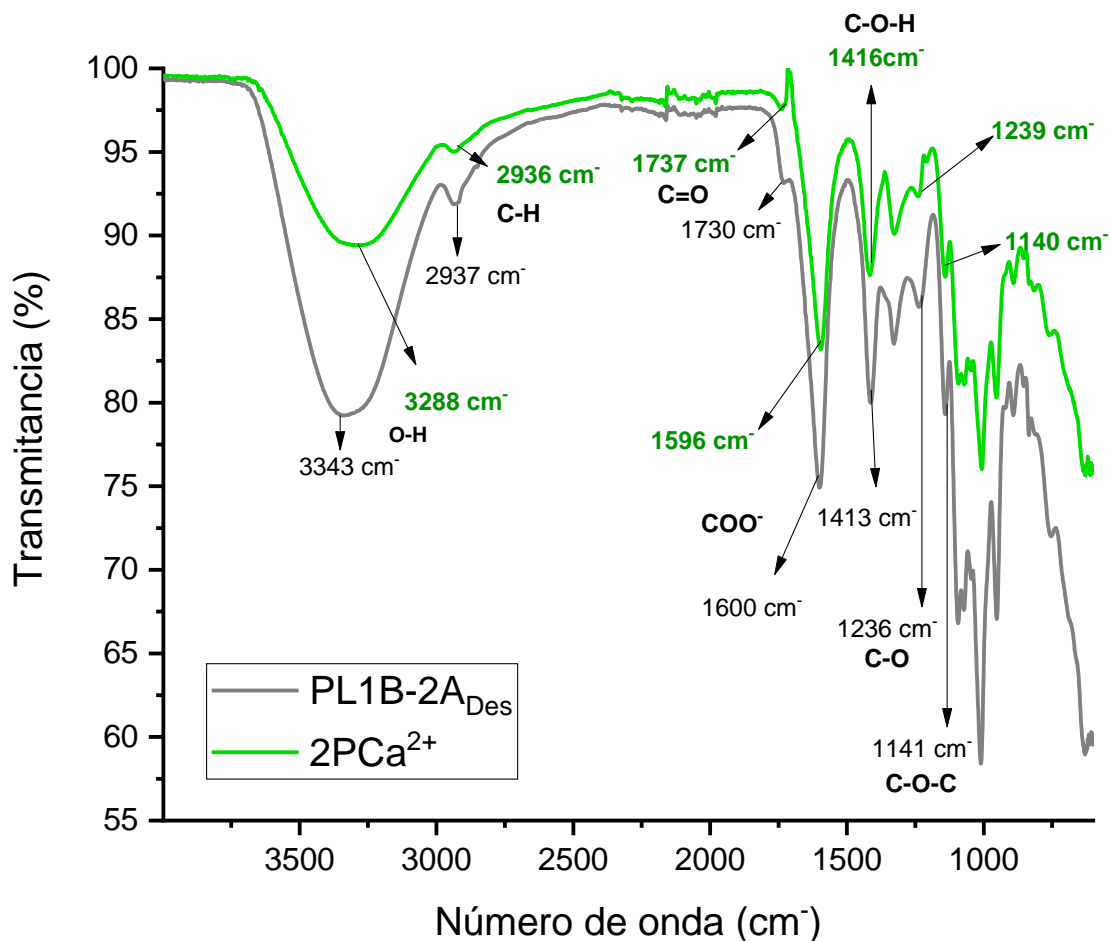


**Figura 17.** Análisis de infrarrojo. Espectros de pectina de alto grado de esterificación extraída del lote 1B-2B (PL1A-2B) y pectina lote 1B-2A sometida al tratamiento de desesterificación (PL1A-2B<sub>Des</sub>).

**Tabla 8.** Número de onda de las señales características en las diferentes muestras de pectinas.

Muestra/Banda (cm <sup>-1</sup> )	O-H Stretch	C-H Stretch As	C=O Stretch	COO- Stretch As	C-O-H Bend	C-O Stretch	C-O-C Stretch As
<b>Pectina comercial (PC)</b>	3339	2925	1735	1605	1439	1227	1142
<b>Pectina Lote 1A (PL1A)</b>	3350	2935	1735	1603	1439	1227	1142
<b>Pectina Lote 1A desesterificada (PL1A<sub>Des</sub>)</b>	3324	2938	1728	1601	1413	1230	1141
<b>Pectina Lote 1B-2A (PL1B-2A)</b>	3331	2938	1737	1601	1439	1226	1142
<b>Pectina Lote 1B-2A desesterificada (PL1B-2A<sub>Des</sub>)</b>	3343	2937	1730	1600	1413	1236	1141

La pectina desesterificada del lote 1B-2A fue utilizada para preparar el pectinato de calcio. La **Figura 18** muestra los espectros de infrarrojo de la pectina desesterificada del lote 1B-2A (PL1B-2A<sub>Des</sub>) y del pectinato de calcio preparado a partir de este mismo lote (2PCa<sup>2+</sup>), sin embargo el resto de espectros de pectinato de calcio (PCa<sup>2+</sup> y 3PCa<sup>2+</sup>) se pueden encontrar en el **Apéndice L**. La **Tabla 9** resume los números de onda de los diferentes espectros de pectinas usadas en esta muestra para una mejor comparación de datos.



**Figura 18.** Espectros de infrarojo de la pectina lote 1B-2A desesterificada (PL1B-2A<sub>Des</sub>) y del pectinato de calcio preparado a partir de la pectina lote 1B-2A desesterificada (2PCa<sup>2+</sup>).

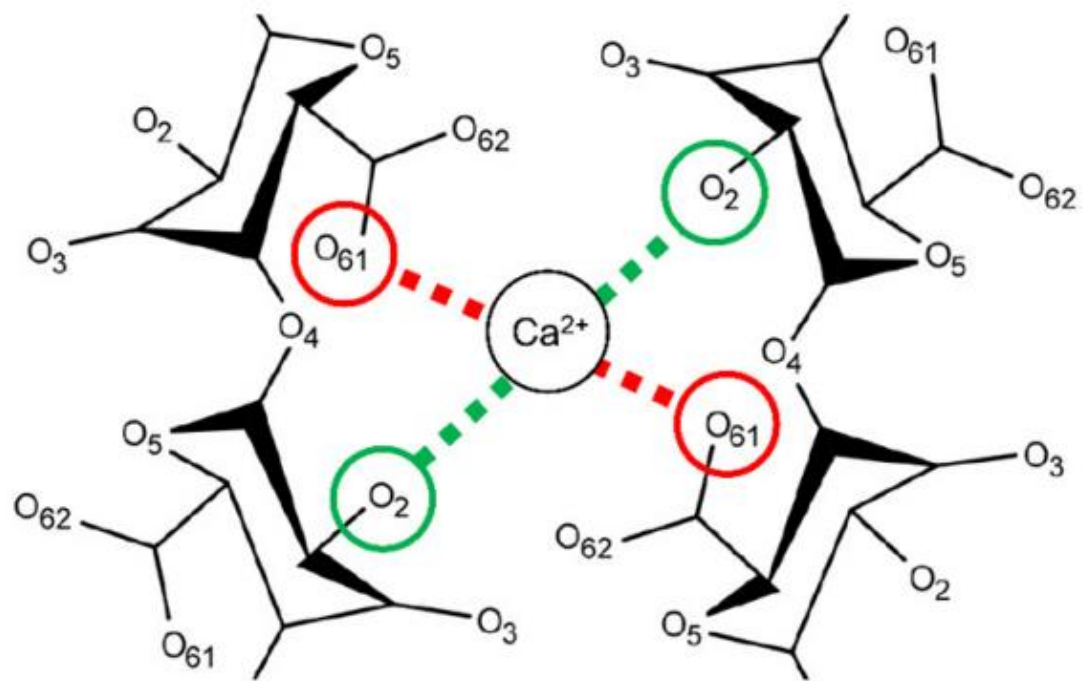
**Tabla 9.** Número de onda de las señales características en las muestras de pectina desesterificada, y pectinato de calcio.

Muestra/Banda (cm-)	O-H Stretch	C-H Stretch As	C=O Stretch	COO- Stretch As	C-O-H Bend	C-O Stretch	C-O-C Stretch As
Pectina Lote 1B-2A (PL1B-2A)	3331	2938	1737	1601	1439	1226	1142
Pectina Lote 1B-2A desesterificada (PL1B-2A <sub>Des</sub> )	3343	2937	1730	1600	1413	1236	1141
Pectinato lote 1B-2A (2PCa <sup>2+</sup> )	3288	2936	1737	1596	1416	1239	1140

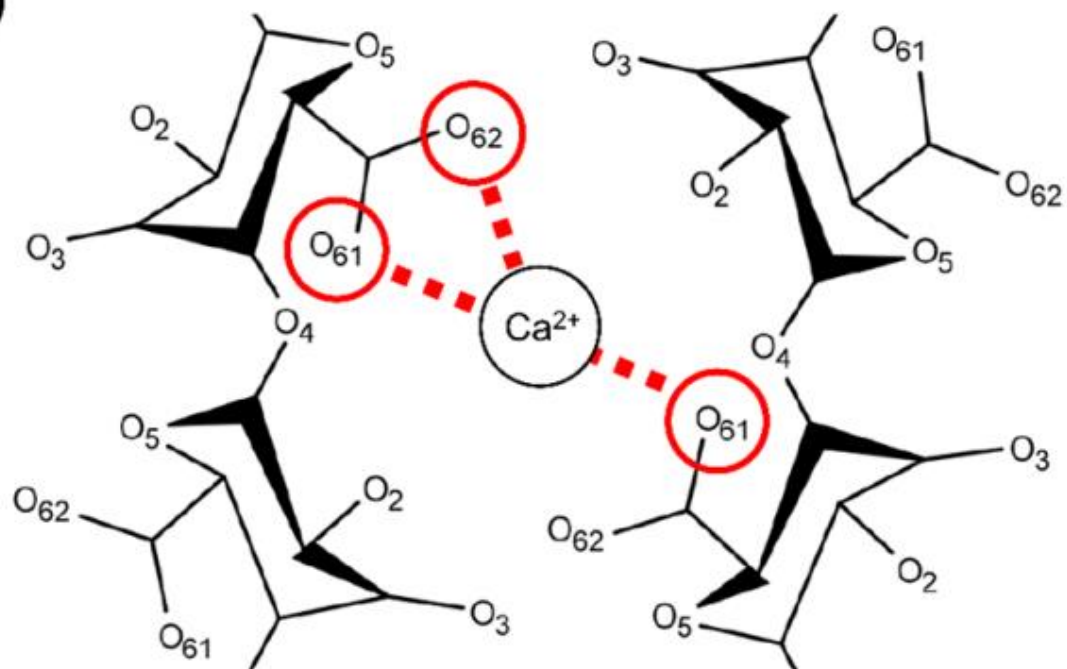
Como se muestra en los espectro de FT-IR, el cambio observado en el espectro del pectinato de calcio ( $2PCa^{2+}$ ), respecto al espectro de la pectina desesterifica, ocurrió con la disminución en la intensidad y el desplazamiento de la banda de vibración de estiramiento asimétrico del carboxilato ( $COO^-$ ), ocasionada por la capacidad de los iones de calcio para formar enlaces de coordinación con los grupos carboxilato ( $COO^-$ ). La interacción de los iones de calcio altera la distribución de la densidad electrónica en el resto de los grupos funcionales, esto puede cambiar la rigidez de la estructura de la pectina desesterifica, lo que a su vez afecta las frecuencias de vibración y la intensidad de los enlaces O-H y  $COO^-$ . Sin embargo la banda correspondiente al carbonilo (C=O) de los grupos éster, en  $1737\text{ cm}^{-1}$ , al no tener carga no suele participar en la unión de los iones de  $Ca^{2+}$  con las cadenas de pectina, por lo que aunque su frecuencia de vibración se vio reducida, la intensidad del pico disminuyó significativamente con la adición de  $Ca^{2+}$ , la disminución de esta banda podría deberse a que este grupo funcional estaba incrustado en las zonas de unión de tipo “caja de huevo” altamente ordenadas o compactas, y por lo tanto, su absorción infrarroja estaba “enmascarada” [69, 70, 79]. A continuación en la **Figura 19** se muestra el esquema para la representación del modelo “caja de huevo” enlazada a los iones de calcio. Los átomos de oxígeno de carboxilato e hidroxilo de la primera capa de coordinación del calcio se destacan con círculos rojos y verdes, respectivamente, y su coordinación al calcio se representa con líneas discontinuas rojas y verdes, respectivamente. Para mayor claridad, los átomos de hidrógeno y las moléculas de agua vecinas no se muestran.

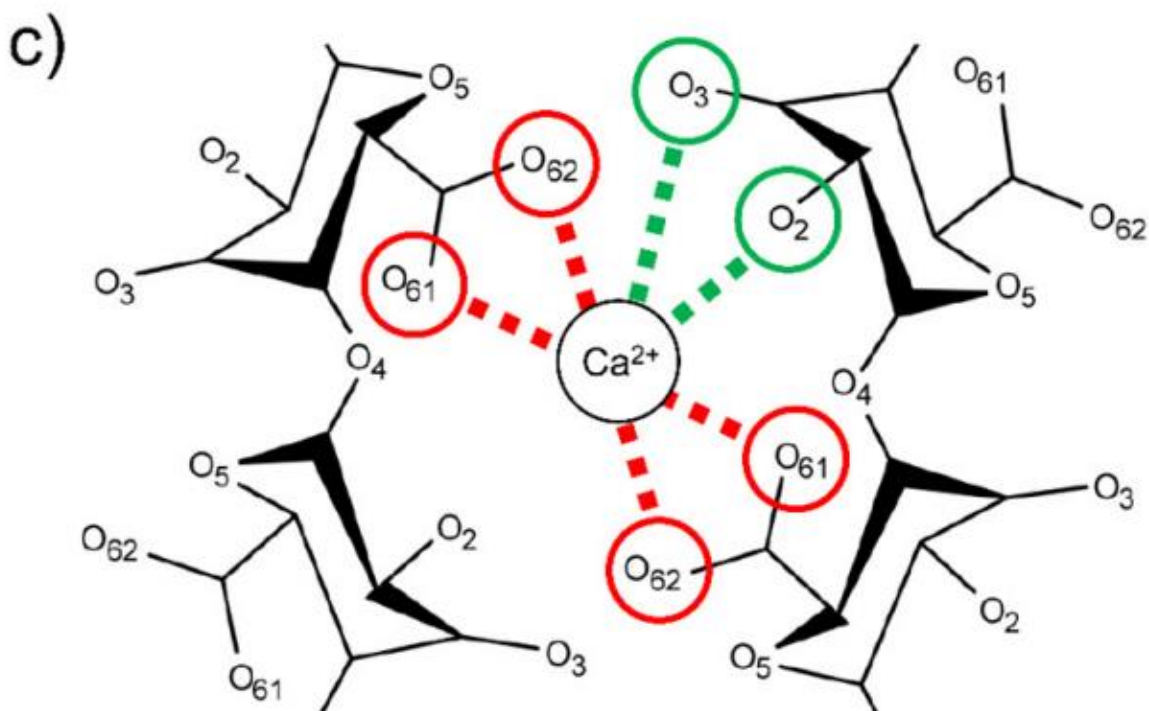


a)



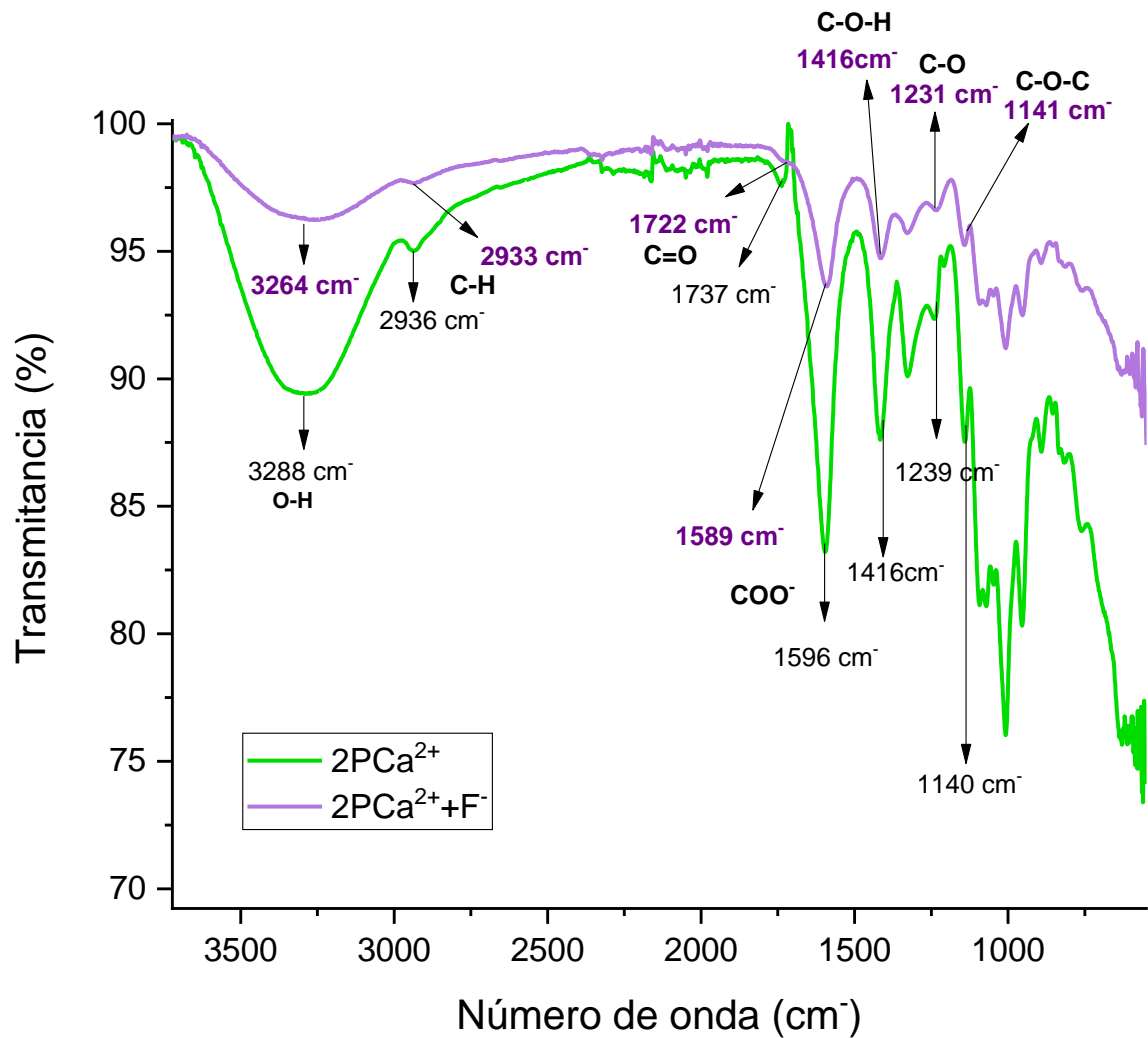
b)





**Figura 19.** Esquemas para tres geometrías de coordinación hipotéticas del calcio: **(a)** modelo de caja de huevo ideal, **(b)** coordinación bidentada y monodentada con los grupos carboxilato de dos unidades de ácido galacturónico, **(c)** coordinación bidentada con los grupos carboxilato de dos unidades de ácido galacturónico y doble coordinación con los grupos hidroxilo de una tercera unidad de ácido galacturónico [80].

Finalmente el pectinato de calcio del lote 1B-2A ( $2\text{PCa}^{2+}$ ) fue usado en la mayoría de pruebas de adsorción de fluoruro por lo que la **Figura 20** muestra los espectros de infrarrojo del pectinato de calcio preparado a partir del lote 1B-2A antes ( $2\text{PCa}^{2+}$ ) y después ( $2\text{PCa}^{2+}+\text{F}^-$ ) de su interacción con la solución de fluoruro. La **Tabla 10** resume los números de onda de los diferentes espectros de pectinas usadas.

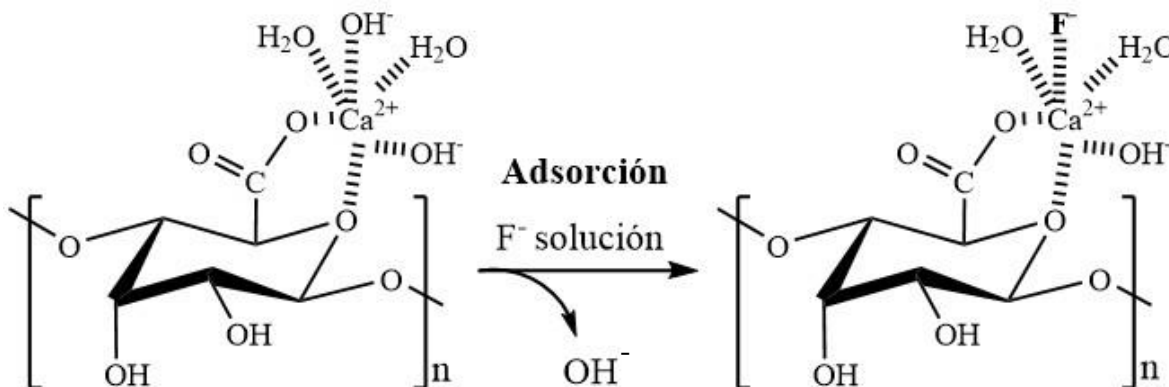


**Figura 20.** Espectros de FT-IR del pectinato de calcio preparado a partir del lote de pectina desesterificada 1B-2A ( $2\text{PCa}^{2+}$ ) y el pectinato de calcio 1B-2A después de la interacción con fluoruro para la prueba de absorción ( $2\text{PCa}^{2+}+\text{F}^{-}$ )

**Tabla 10.** Número de onda de las señales características en las muestras de pectina pectinato de calcio antes y después de su interacción con fluoruro

Muestra/Banda (cm <sup>-1</sup> )	O-H Stretch	C-H Stretch As	C=O Stretch	COO- Stretch As	C-O-H Bend	C-O Stretch	C-O-C Stretch As
Pectina Lote 1B-2A (PL1B-2A)	3331	2938	1737	1601	1439	1226	1142
Pectina Lote 1B-2A desesterificada (PL1B-2A <sub>Des</sub> )	3343	2937	1730	1600	1413	1236	1141
Pectinato lote 1B-2A (2PCa <sup>2+</sup> )	3288	2936	1737	1596	1416	1239	1140
Pectinato lote 1B-2A más fluoruro (2PCa <sup>2+</sup> +F <sup>-</sup> )	3264	2933	1722	1589	1416	1231	1141

Del análisis de la **Figura 20** y la **Tabla 10** observamos que el espectro del pectinato de calcio luego de su interacción con el fluoruro (2PCa<sup>2+</sup>+ F<sup>-</sup>) presenta una misma tendencia de cambio, esto es hacia frecuencias más pequeñas y de menor energía resultando en: la banda del ion carboxilato (COO<sup>-</sup>) en 1589 cm<sup>-1</sup>, la banda carbonilo del éster en 1722 cm<sup>-1</sup> y la banda de los OH<sup>-</sup> de los ácidos carboxílicos en 3264 cm<sup>-1</sup>, Dicho cambio puede explicarse con el empleo del esquema presentado en la **Figura 21**, en el cual la adición del fluoruro sustituye una de las coordinaciones del calcio con el ion hidroxilo (OH<sup>-</sup>), dicha interacción afecta la energía de enlace entre el calcio y los oxígenos debido a la interacción electrostática entre el ion fluoruro y el calcio, lo cual disminuye la energía de las vibraciones de estiramiento de las bandas descritas

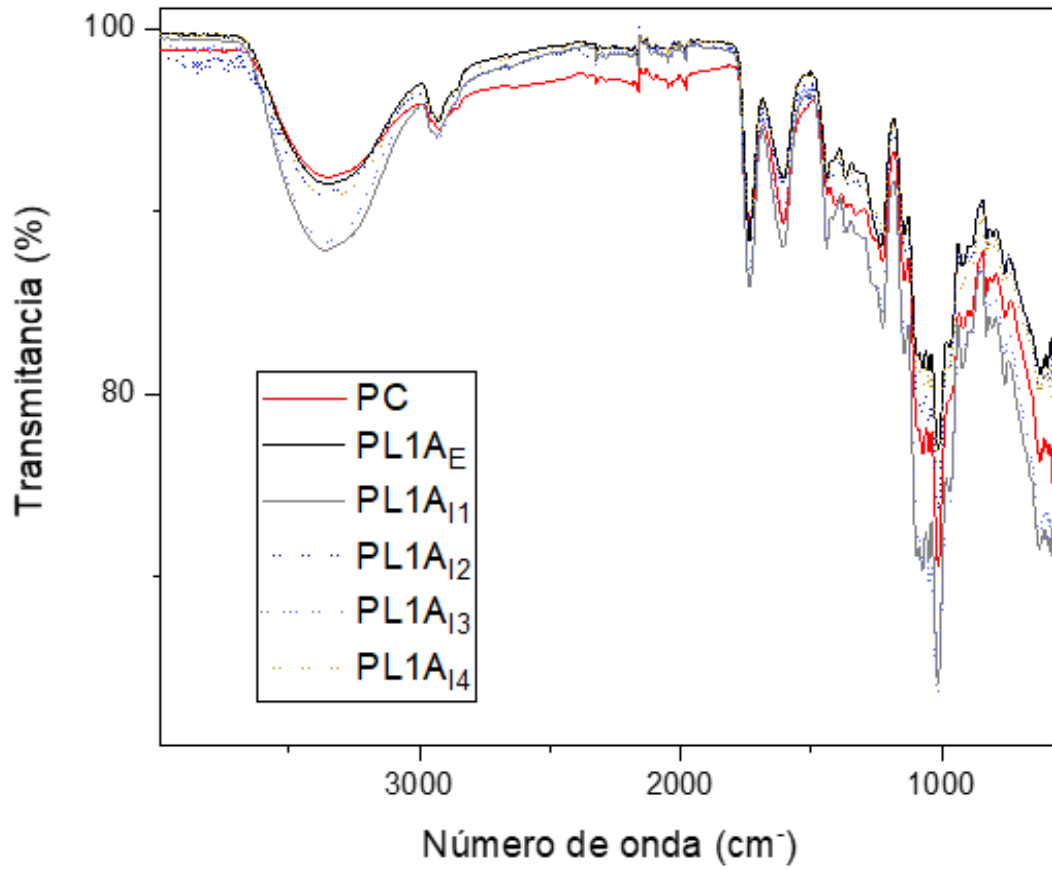


**Figura 21.** Mecanismo de adsorción de fluoruro usando pectinato de calcio [61]

### **6.2.1.1 Influencia del tipo de alcohol en el grado de esterificación (DE%) de la pectina durante la precipitación alcohólica en el proceso de extracción convencional**

Se realizaron pruebas para determinar si el tipo de alcohol, etanol o isopropanol, influía en el grado de esterificación (%DE) de la pectina al momento de realizar la precipitación alcohólica descrita en la **sección 5.3.1**, tal como lo mencionan algunos autores. Por lo que la solución péctica del lote 1A se dividió en 5 muestras, de las cuales, la primera muestra se precipitó con etanol y se etiquetó como PL1A<sub>E</sub> y fue usada como muestra control. Mientras que las cuatro muestras restantes fueron precipitadas con isopropanol y etiquetadas como pectina 1A<sub>I1</sub>, 1A<sub>I2</sub>, 1A<sub>I3</sub> y 1A<sub>I4</sub>, los espectros de dichas muestras se presentan en la **Figura 22**.

A partir de los espectros obtenidos se observó que aparentemente no existe una relación significativa entre el uso de etanol o isopropanol para la precipitación de la pectina y su respectivo grado de esterificación, por lo que se puede usar, en principio, cualquiera de los tipos de alcoholes.



**Figura 22.** Espectro de infrarrojo de pectina comercial vs. pectina del lote 1A precipitada con etanol (1AE), y pectinas de los lotes 1AI1, 1AI2, 1AI3 y 1AI4 precipitadas con isopropanol.

### 6.2.2. Determinación del grado de esterificación (%DE) mediante titulación

La **Tabla 11** se muestra los resultados en torno a la determinación del grado de esterificación por titulación. De acuerdo a lo descrito en la **sección 5.4.4**

**Tabla 11.** Porcentaje de desesterificación calculado mediante el método titrimétrico, considerando diferentes tiempos de desesterificación

No. de muestra	Etiqueta	Tiempo de desesterificación	Titulaciones	Grado de esterificación (%)	Promedio (%)
1	PC <sub>1</sub>	0 horas	Original	76.47	75.645
			Replica 1	74.82	
2	PC <sub>1</sub> -Des	30 minutos	Original	76.92	69.237
			Replica 1	60.86	
			Replica 2	69.93	
3	PC <sub>2</sub>	0 horas	Original	91	90.55
			Replica 1	90.8	
			Replica2	89.85	
4	PC <sub>2</sub> -Des	30 minutos	Original	90.06	93.043
			Replica 1	90.22	
			Replica 2	98.85	
5	PC <sub>3</sub> -Des	48 horas	Original	14.28	17.92
			Replica 1	21.56	
6	PL1A-des	48 horas	Original	22.17	23.835
			Replica 1	25.5	

De acuerdo a la **Tabla 11**, el tratamiento de desesterificación de 30 minutos para la pectina comercial (PC) no disminuye significativamente el grado de esterificación (DE%). Por otro lado, la pectina comercial (PC) y la pectina extraída (PE1A) que fueron desesterificadas durante 48 horas mostraron una disminución mayor en el grado de esterificación (DE%). Sin embargo debido a que no se obtuvieron resultados reproducibles con esta metodología, el porcentaje de desesterificación se calculó a partir de los análisis de infrarrojo.

### 6.2.3. Determinación cuantitativa del grado de esterificación (%DE) de la pectina

La **Tabla 12** muestra el cálculo el %DE para cada uno de los lotes de pectina extraída, previo y posterior al proceso de desesterificación.

**Tabla 12.** Cálculos del %DE de las muestras de pectina antes del proceso de desesterificación (pectina extraída mediante método convencional de hidrólisis ácida) y después de la desesterificación (pectina desesterificada) así como el cálculo para la pectina comercial pura y la obtenida después del proceso de desesterificación.

Tratamiento	Muestra	Área 1740 cm <sup>-1</sup> (éster)	Área 1630 cm <sup>-1</sup> (ácido)	Fórmula R	Cálculo	Fórmula grado de esterificación	Grado de esterificación (%)	PROMEDIO	Desviación estándar
Hidrólisis ácida	PC	3.32339	4.14755	$R = \frac{A_{1740}}{(A_{1740}+A_{1630})}$	0.4448	(124.7)R + 2.2016	57.67	57.67	-
Desesterificación	PC-Des	1.47269	2.65675		0.3566		46.67	46.67	-
Hidrólisis ácida	PL1A	2.84639	3.73152	$R = \frac{A_{1740}}{(A_{1740}+A_{1630})}$	0.4327	(124.7)R + 2.2016	56.16	50.74	2.595
	PL1B	6.09795	9.86337		0.382		49.84		
	PL2A	5.52986	8.93172		0.3824		49.88		
	PL4A	4.464	6.77239		0.3973		51.74		
	PL5A	4.39009	7.27033		0.3765		49.15		
	PL7A	3.01831	5.12122		0.3708		48.44		
	PL8A	4.67809	7.54325		0.3828		49.93		
Desesterificación	PL1A-Des	3.19982	7.20032	$R = \frac{A_{1740}}{(A_{1740}+A_{1630})}$	0.3077	(124.7)R + 2.2016	40.57	31.7	15.017
	PL1B-Des	1.94447	12.14606		0.138		19.41		
	PL2A-Des	1.53395	11.15616		0.1209		17.27		
	PL4A-Des	2.368424	3.32332		0.4161		54.09		
	PL5A-Des	0.82873	4.87588		0.1453		20.32		
	PL7A-Des	2.62144	4.75205		0.3555		46.53		
	PL8A-Des	0.96293	4.62758		0.1722		23.68		

Como se puede observar en la **Tabla 12**, el grado de esterificación inicial promedio del 50.74% disminuyó después del proceso de desesterificación a un grado de esterificación final promedio del 31.70%, por lo que la metodología desarrollada en este proyecto fue exitosa, reduciendo en un 19.04% el grado de esterificación (%DE) inicial.

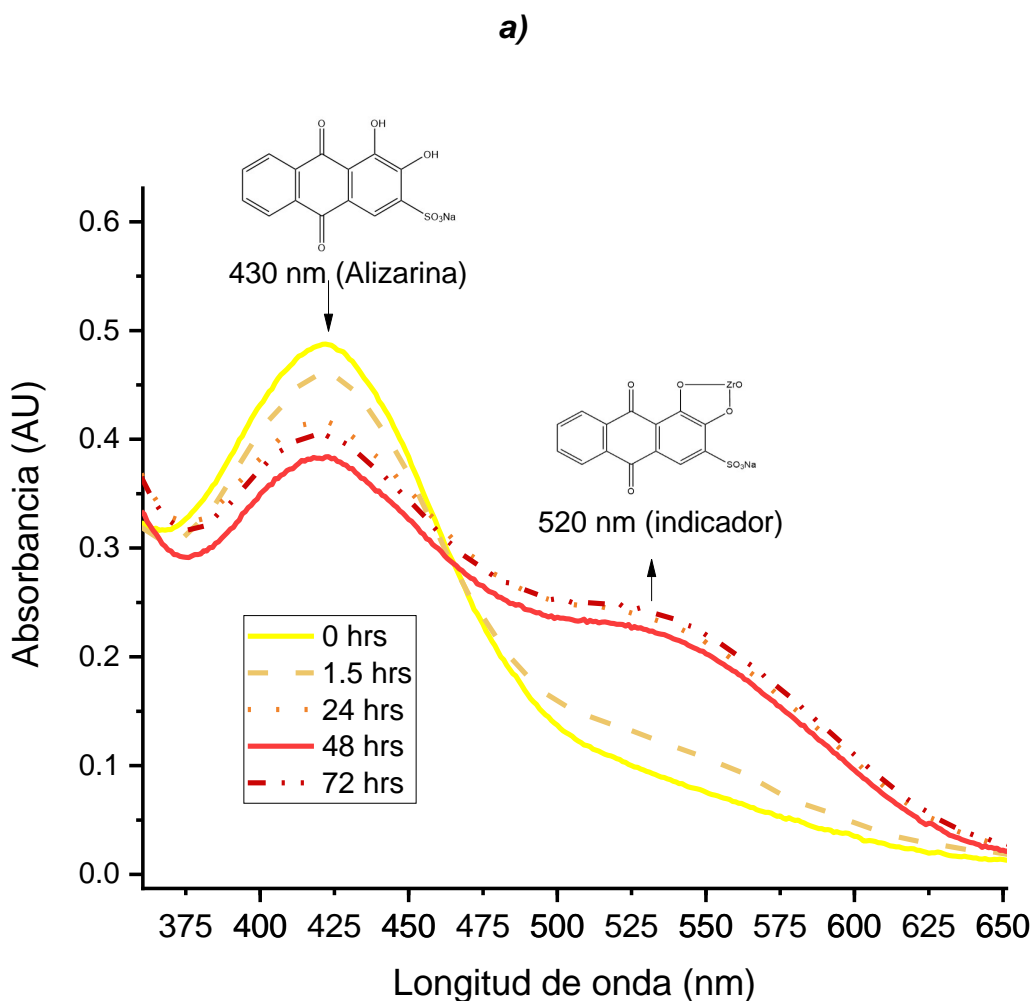


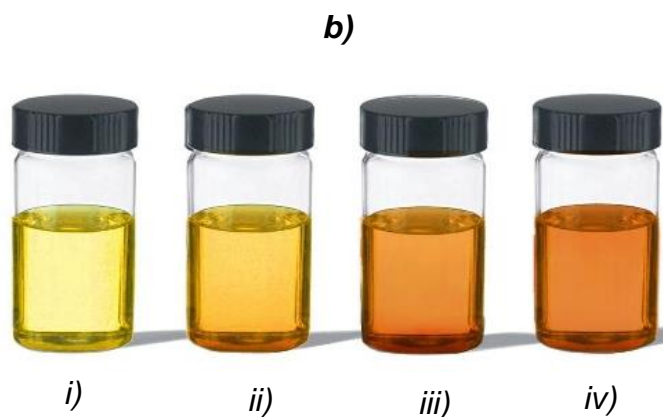
### 6.3. Curva de calibración empleando espectrofotometría de UV-Vis

#### 6.3.1. Influencia del tiempo en el indicador Alizarina-Circonio (Alizarina $1.5 \times 10^{-4}$ M, Circonio $1.9 \times 10^{-4}$ M)

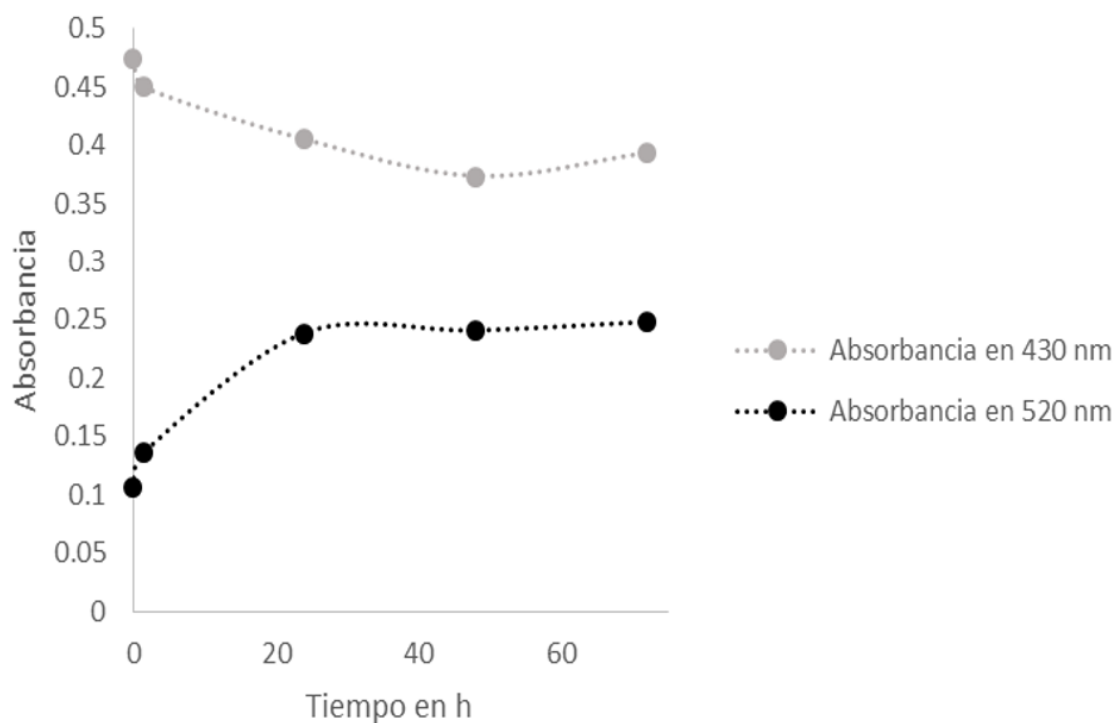
Para determinar el tiempo óptimo para la obtención del complejo alizarina-circonio que actuará como indicador para la cuantificación del ion fluoruro se monitoreo el cambio de absorbancia a diferentes tiempos.

La **Figura 23a)** muestra los espectros de absorbancia del indicador alizarina ( $1.5 \times 10^{-4}$  M)-circonio ( $1.9 \times 10^{-4}$  M).a las 0, 1.5, 24, 48 y 72 horas, la **Figura 23b)** muestra la evolución del color de las mismas muestras a simple vista. Mientras que la **Figura 24** presenta el cambio de la absorbancia en 430 nm y 520 nm para diferentes tiempos de interacción entre la alizarina y el circonio.





**Figura 23. a)** Espectro de absorbancia indicador Alizarina-Circonio (Alizarina  $1.5 \times 10^{-4} M$ , Circonio  $1.9 \times 10^{-4} M$ ) y su variación en torno al tiempo, **b)** Evolución del color del indicador alizarina ( $1.5 \times 10^{-4} M$ )-circonio ( $1.9 \times 10^{-4} M$ ) en diferentes tiempos, i) cero horas, ii) veinticuatro horas, iii) cuarenta y ocho horas, iv) setenta y dos horas.



**Figura 24.** Efecto del tiempo de interacción entre la alizarina ( $1.5 \times 10^{-4} M$ ) y el circonio ( $1.9 \times 10^{-4} M$ ) sobre absorbancia a 520 nm.

Como se puede notar en la **Figura 24**, durante las primeras 24 h de interacción entre la alizarina y el circonio se produce un cambio rápido en el desarrollo del color; sin embargo, dicho cambio se mantiene relativamente constante hasta las 72 h. Por lo que se decidió usar este tiempo como el óptimo para ver la aparición de la banda de absorbancia en una longitud de onda a 520 nm del complejo alizarina-circonio.

### 6.3.2. Construcción de la curva de calibración

La curva de calibración se construyó en base a lo descrito en la **sección 5.3.4**, que considera 7 estándares. La **Figura 25** muestra la evolución de la absorbancia en 520 nm a 0, 24, 48, 72, 96 144 horas y su coeficiente de determinación. Como se muestra en la gráfica los cambios en la absorbancia en 520 nm se estabilizan a las 96 horas, observando el mayor efecto de decaimiento de la absorbancia, inducido por la presencia del flúor a una concentración de 7 ppm.

El **Apéndice A** muestra una curva de calibración adicional con 13 estándares que consideraba hasta una concentración de 9 ppm de fluoruro. Debido al bajo valor en el índice de correlación obtenido, se utilizaron únicamente los valores de 7 estándares, lo cual mejoró la correlación lineal por lo que se decidió hacer un promedio entre los datos obtenidos con anterioridad y los nuevos resultados. La **Tabla 13** muestra la comparativa de dichos experimentos y el valor promedio con el que se construyó la curva de calibración que se empleó en este trabajo para la cuantificación de fluoruro (**Figura 26**).

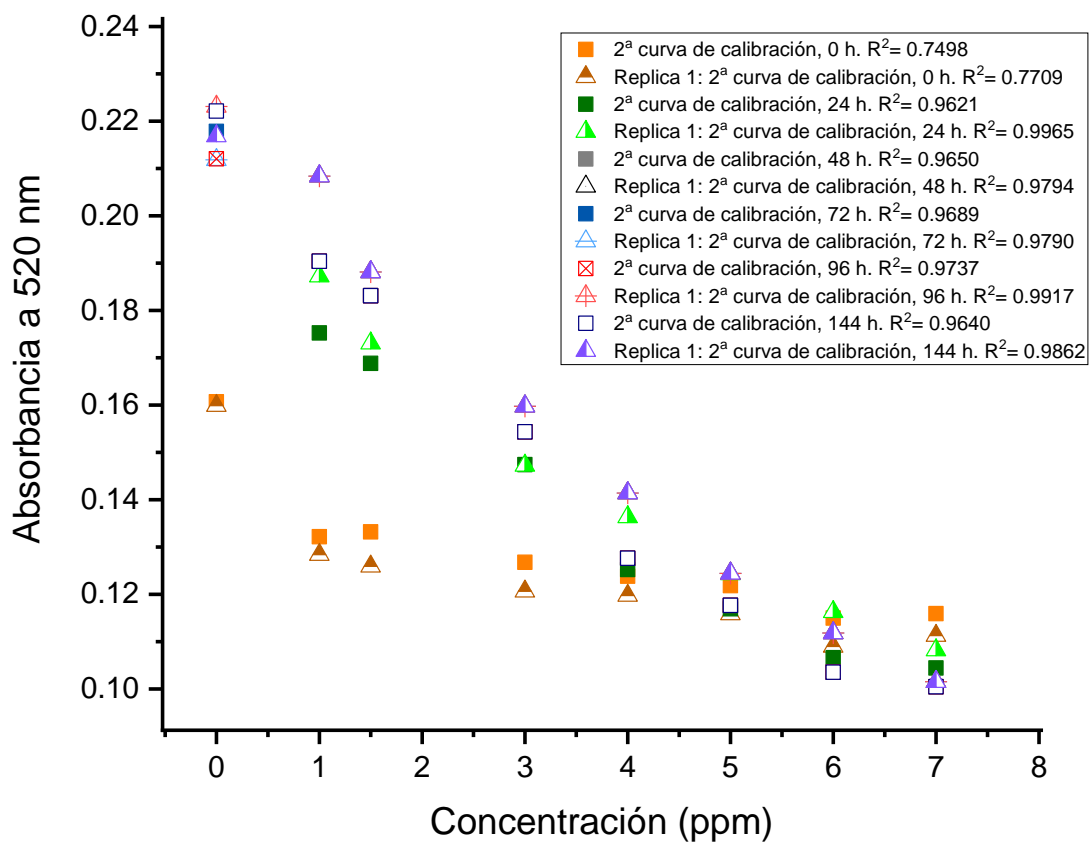
El coeficiente de correlación de la nueva curva promedio dio un resultado bastante satisfactorio ( $r^2=0.9819$ ), con un error aproximado de  $\pm 16$  % que corresponde aproximadamente a una parte por millón de error en la cuantificación de los iones fluoruro.

La concentración de las muestras se calculó a partir de la ecuación de la recta siguiente:

$$Y = -0.0239x + 0.2193$$

dónde: Y es la absorbancia observada a 520 nm, y x es la concentración en partes por millón de fluoruro.

2<sup>a</sup>

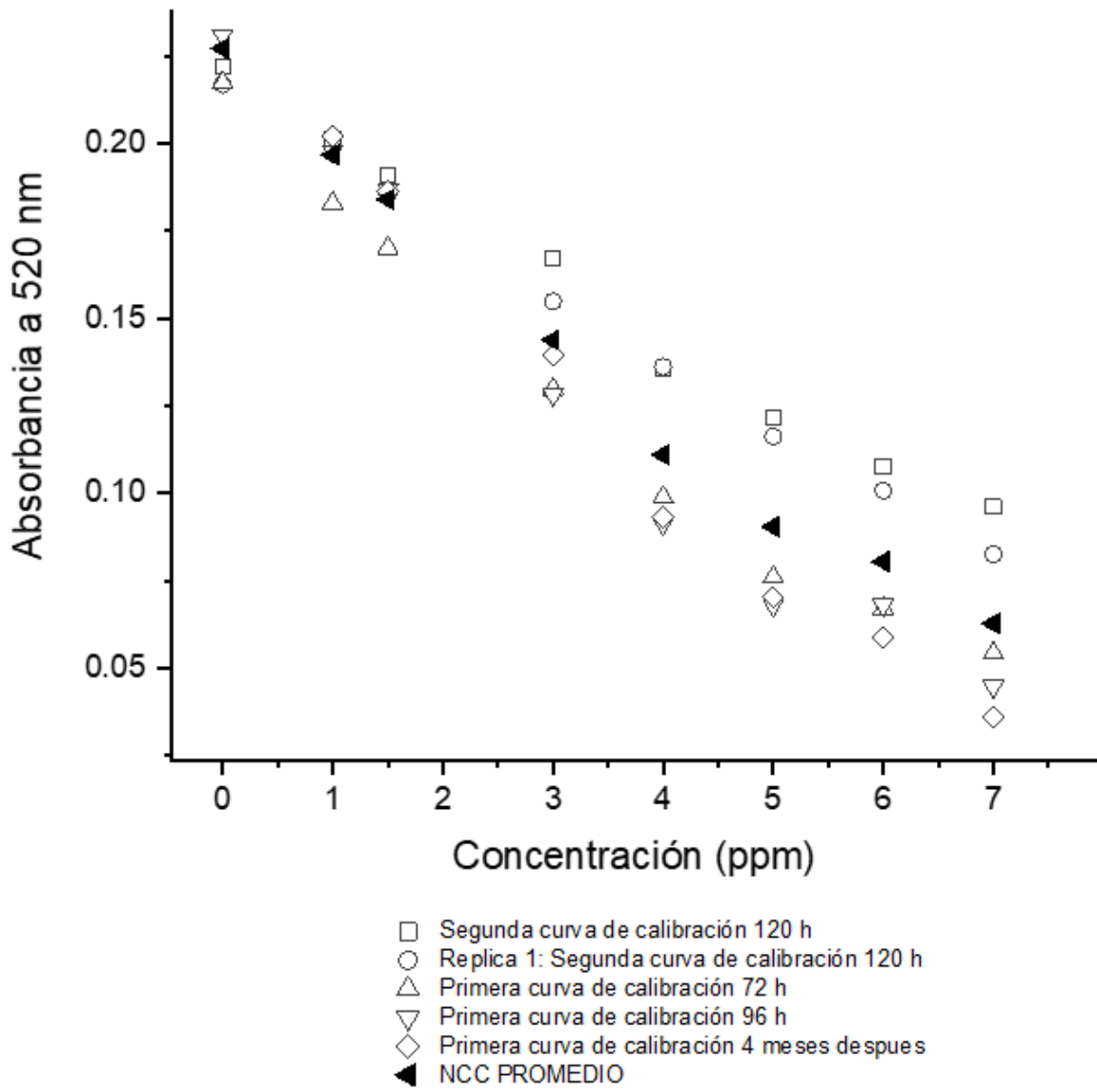


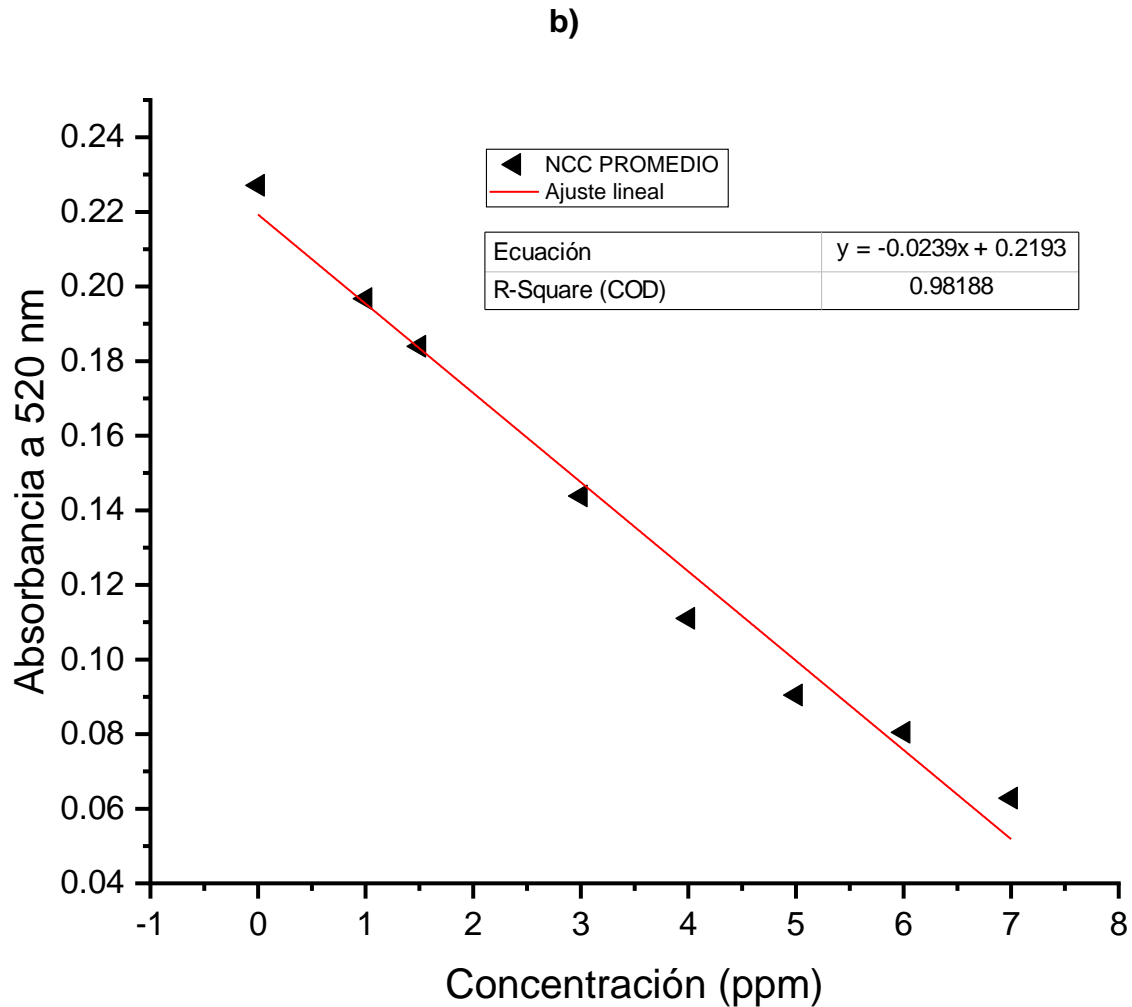
**Figura 25.** Evolución de la curva de calibración y su réplica a las 0, 24, 48 y 120 horas y sus coeficientes de correlación de ajuste lineal.

**Tabla 13.** Absorbancias de las distintas curvas de calibración usadas para la construcción de la curva de calibración oficial promedio.

Concentración en ppm	Segunda curva de calibración	Replica 1: Segunda curva de calibración	Primera curva de calibración	Primera curva de calibración	Primera curva de calibración	NCC PROMEDIO  Absorbancia en 520 nm
	120 h	120 h	72 h	96 h	4 meses después	
	Absorbancia en 520 nm	Absorbancia en 520 nm	Absorbancia en 520 nm	Absorbancia en 520 nm	Absorbancia en 520 nm	
<b>0</b>	0.2221	0.2169	0.2173	0.2309	0.2485	0.2271
<b>1</b>	0.2012	0.1995	0.1830	0.1978	0.2022	0.1967
<b>1.5</b>	0.1911	0.1853	0.1701	0.1869	0.1865	0.1840
<b>3</b>	0.1672	0.1548	0.1298	0.1281	0.1394	0.1439
<b>4</b>	0.1357	0.1362	0.0989	0.0913	0.0932	0.1111
<b>5</b>	0.1217	0.1162	0.0761	0.0681	0.0703	0.0905
<b>6</b>	0.1078	0.1007	0.0670	0.0681	0.0588	0.0805
<b>7</b>	0.0961	0.0826	0.0544	0.0449	0.0360	0.0628

a)





**Figura 26. a)** Curvas de calibración, **b)** curva de calibración usada para el cálculo de la concentración de fluoruro (NCC) y su ajuste lineal

#### 6.4. Pruebas de adsorción de fluoruro

##### 6.4.1. Análisis cuantitativo

A continuación, se presentan los resultados de la prueba para la adsorción de fluoruro mediante el uso de pectinato de calcio. La cual consistió en un blanco y una muestra con dos réplicas, para ello se siguieron las condiciones descritas la **sección 5.3.4**, en la cual se usaron 0.032 g de pectinato de calcio y una concentración inicial de 7 ppm de fluoruro de sodio y dos horas de interacción, las muestras de fluoruro

remanente se monitorearon a diferentes tiempos hasta obtener una absorbancia constante, como se muestra en la **Tabla 14**. La absorbancia registrada fue utilizada para el cálculo de la concentración final usando la ecuación presentada en la **sección 6.3.2**.

**Tabla 14.** Concentración final para la prueba de remoción de fluoruro 7 ppm usando Pectinato de calcio y su evolución en el tiempo.

Muestra	Condiciones	Tiempo de medición (h)	Absorbancia	NCC (nueva curva de calibración) Concentración Promedio. $y = -0.0239x + 0.2193$
<b>P-M0</b>	<b>Blanco</b>	0	$7.40 \times 10^{-2}$	6.081
		24	$7.03 \times 10^{-2}$	6.235
		48	$7.36 \times 10^{-2}$	6.096
		72	$7.44 \times 10^{-2}$	6.061
		96	$6.82 \times 10^{-2}$	6.321
		168	$6.86 \times 10^{-2}$	6.306
<b>P-OM1 (Prueba original)</b>	<b>0.032 g/8 mL 2 h</b>	0	0.10375	4.835
		24	0.11113	4.526
		48	0.11167	4.503
		72	0.11506	4.362
		96	0.11254	4.467
		168	0.10659	4.716
<b>P-R1M1 (Replica 1)</b>	<b>0.032 g/8 mL 2 h</b>	0	0.12671	3.874
		24	0.13738	3.428
		48	0.13634	3.471
		72	0.1366	3.460
		96	0.14122	3.267
		168	0.14103	3.275
<b>P-R2M1 (Replica 2)</b>	<b>0.032 g/8 mL 2 h</b>	0	$9.79 \times 10^{-2}$	5.080
		24	0.1026	4.883
		48	0.10168	4.921
		72	0.1041	4.820
		96	0.10224	4.898
		168	0.10915	4.609



En base al análisis de las concentraciones de fluoruro remanente presentadas en la **Tabla 14** se determinó que la medición a las 96 h fue la óptima, ya que a las 168 h se observaron variaciones mayores. Los datos a las 96 h fueron usados para calcular el porcentaje fluoruro removido y residual en los ensayos realizados empleando las **Ecuaciones 1-3**. La **Tabla 15** y **Figura 27** condensan los resultados obtenidos, encontrándose que el porcentaje de remoción de fluoruro promedio fue de 22.7 %, descartando la réplica uno cuyo resultado fue muy diferente. Adicionalmente en el **Apéndice E** se presentan los gráficos de pastel de cada muestra. Esta metodología fue construida a partir de varios ensayos donde se optimizaron factores como tiempo y volumen de muestra además de velocidad de agitación, entre otros. Estas pruebas se encuentran en los **Apéndices B-De** acuerdo con los resultados obtenidos se puede observar que pese a que se esperaba un mejor porcentaje de remoción, el método resulto exitoso. Sin embargo aún deben hacerse pruebas para determinar la influencia del tiempo de contacto así como la cantidad de biosorbente óptima para la máxima adsorción. De forma preliminar la capacidad máxima de adsorción del pectinato de calcio fue de 51.22 mg/g. La **Tabla 16** presenta la capacidad máxima de adsorción reportada por diversos autores, quienes emplearon biosorbentes similares al desarrollado en este trabajo por lo que el resultado de este trabajo es comparable con lo reportado en las referencias 81 y 82.

A continuación se muestran las ecuaciones usadas para los cálculos relacionados con el porcentaje de remoción de fluoruro:

Ecuación 1:

$$C_{rF^-} = C_{iF^-} - C_{fF^-}$$

Dónde:

$C_{rF^-}$  = Concentración removida de fluoruro (ppm)

$C_{iF^-}$  = Concentración inicial de fluoruro (ppm)

$C_{fF^-}$  = Concentración final de fluoruro (ppm)

## Ecuación 2

$$R_{F^-} = \frac{C_{rF^-} \times 100}{7}$$

Donde=

$R_{F^-}$  = % de Remoción de fluoruro

$C_{rF^-}$  = Concentración removida de fluoruro (ppm)

7 = las ppm iniciales

## Ecuación 3

$$F^-_{Res} = 100 \% - R_{F^-}$$

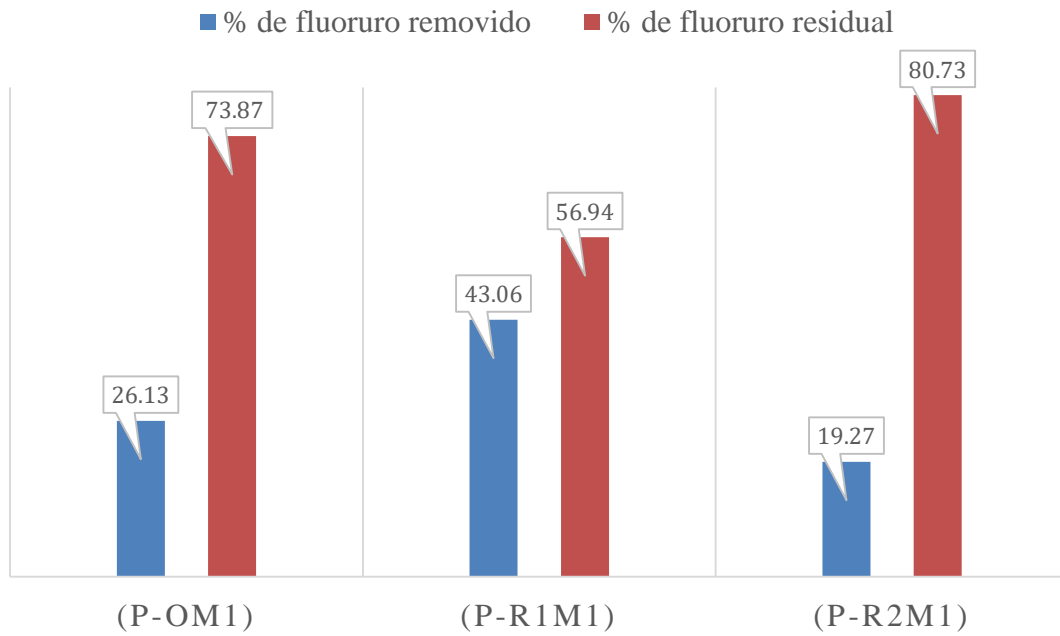
Donde=

$F^-_{Res}$  = % de fluoruro residual

$R_{F^-}$  = % de Remoción de fluoruro

**Tabla 15.** Porcentaje de remoción y residual de fluoruro por muestra.

Muestra	Concentración inicial de Fluoruro (ppm), antes del tratamiento con $PCa^{2+}$	Concentración final de Fluoruro (ppm); después del tratamiento con $PCa^{2+}$	ppm removidas=ppm iniciales-ppm finales	%de Remoción de fluoruro = (ppm removidas*100)/7	% de Fluoruro residual = 100 % - %de Remoción de fluoruro
(P-OM1)	6.096	4.503	1.6	26.132	73.9
(P-R1M1)	6.096	3.471	2.6	43.061	56.9
(P-R2M1)	6.096	4.921	1.2	19.275	80.7



**Figura 27.** Porcentaje de remoción de fluoruro por muestra y fluoruro residual (no removido).

**Tabla 16.** Capacidad máxima de adsorción de fluoruro de distintos biosorbentes

Título de la referencia	Capacidad máxima de adsorción	Referencia
Este estudio	51.22mg/g	-
Adsorptive removal of fluoride from aqueous solution using orange waste loaded with multi-valent metal ions	1.03 (mol/Kg)= 0.0196 mg/g	[61]
Arsenic and Fluoride in Groundwater, Prevalence and Alternative Removal Approach	5.6 mg/g	[38]
Pectin/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> core/shell bead sorbent for fluoride removal from aqueous solution	98.077 mg/g	[81]
Development and characterization of chitosan coated biopolymer sorbent for the removal of fluoride ion from aqueous solutions	Alginato de calcio (CA) = 29.3 mg/g Alginato de calcio recubierto de quitosano (CCCA) =y 42.0 mg/g	[82]

## 7. CONCLUSIONES

- ***Rendimiento materia prima pre-tratada y pectina***

La obtención de pectina mediante la metodología propuesta para la realización de este proyecto de investigación resultó exitosa, pues se corroboró a través de su caracterización cualitativa por FT-IR. Sin embargo, aún se pueden mejorar las condiciones de extracción para optimizar el uso de etanol en la precipitación alcohólica y los tiempos de tratamiento. De igual forma se puede buscar la existencia de una relación entre el tiempo de almacenaje de materia prima y el %DE obtenido.

Por otro lado, el promedio de rendimiento para la materia prima pre-tratada (**mpp**) fue **26.65%**, mientras que para la **pectina** fue **6.02%**, donde el rendimiento de la pectina puede mejorarse mediante el uso de un matraz Erlenmeyer durante el proceso de hidrólisis ácida. Por otro lado, el rendimiento promedio para la pectina desesterificada (**P<sub>Des</sub>**) y pectinato de calcio (**PCa<sup>2+</sup>**) fue bastante alto, del **91.81%** y **87.94%** respectivamente. Sin embargo, el rendimiento de **pectinato de calcio recuperado posterior** a su interacción con fluoruro es relativamente más bajo, del **45.25%**.

Un aspecto adicional a considerar es que los rendimientos tanto de la materia prima pre-tratada y la pectina se vieron influidos por la eliminación de ciertos lotes, pudiendo afectar los resultados promedio.

- ***Precipitación de la pectina***

Para la precipitación alcohólica de la pectina no se observó una diferencia significativa entre el %DE y el tipo de alcohol utilizado; sin embargo, para el desarrollo de este proyecto de investigación no se realizó un análisis más profundo y detallado sobre la influencia del tipo de alcohol en el %DE, por lo que se recomienda realizar uno para llegar a una conclusión más confiable ya que de existir una influencia significativa entre el %DE y el tipo de alcohol, se podría obtener pectina de cierto grado de esterificación sin necesidad de ser tratada mediante un proceso extra para su desesterificación.

- **Grado de esterificación**

Se puede concluir que la metodología propuesta para la desesterificación de pectina de alto %DE, durante el desarrollo de este proyecto, resultó efectiva debido a que la reducción del grado de esterificación (**%DE**) fue del **50.74%** al **31.70%**.

De igual forma se concluyó que el método óptimo para la determinación del %DE es mediante el análisis cualitativo y cuantitativo de FT-IR

- **Metodologías cuantificación de adsorción**

Las adecuaciones hechas a metodología del método espectrofotométrico que empleo como indicador alizarina-circonio permitió la cuantificación de fluoruro remanente, sin embargo se requiere el uso de otras metodologías para confirmar los resultados

- **Adsorción y remoción de fluoruro**

La adsorción de fluoruro mediante el uso de geles de pectinato de calcio resultó efectiva, proponiéndose como mecanismos de remoción de fluoruro el mecanismo de sustitución de ligantes y el de atracción electrostática, en el **Figura 21** se muestra una propuesta de la interacción entre el pectinato de calcio y el ion fluoruro. Se pudo evidenciar la adsorción de fluoruro de forma cualitativa mediante el análisis de espectros de infrarrojo de la pectina recuperada de los ensayos de interacción del pectinato de calcio con el fluoruro de sodio y cuantitativa a través del método espectroscópico empleando el indicador alizarina-circonio para la solución de fluoruro remanente. Donde se estableció que el porcentaje de remoción promedio fue del 22.7 %, sin embargo es posible optimizar las condiciones del ensayo de remoción, por lo que los resultados obtenidos son prometedores.

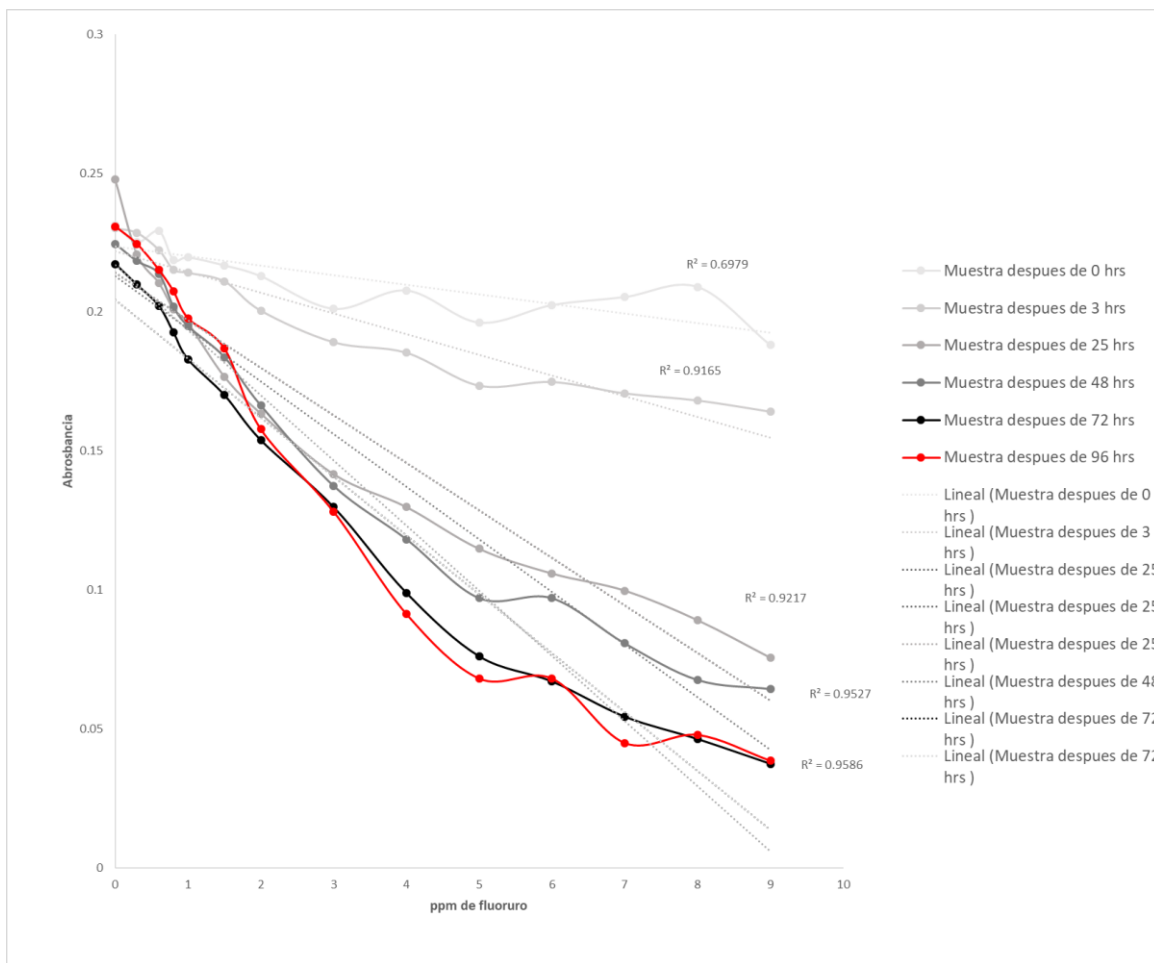
## **8. PERSPECTIVAS**

- Optimizar las condiciones de extracción de la pectina
- Mejorar las condiciones de remoción de fluoruro
- Emplear métodos alternativos para la cuantificación de fluoruro
- Crear un filtro a base de nuestro biosorbente capaz de remover fluoruro
- Llevar a cabo el análisis de la interacción del pectinato de calcio con el ion fluoruro a través de isotermas de adsorción.

## 9. APÉNDICES

### Apéndice A.

Primera curva de calibración construida a partir de trece estándares y su evolución en el tiempo.





## Apéndice B.

Registro de absorbancias para las diferentes muestras de adsorción beta a diferentes tiempos, así como el cálculo de la concentración final de fluoruro presente en la solución después del tratamiento con pectinato de calcio bajas.

Prueba	Muestra	Condiciones	Absorbancia en 520 nm	Ecuación	concentración
<b>Preliminar</b>	M1	Solucion de NaF 0.52E-2 M, 10 mL+ 10 mg de PCa2+. Tiempo de interacción: 1 hr	-	-	-
<b>1</b>	Blanco	Solucion 7 ppm de NaF, 5mL sin PCa2+	5.54E-02	$y=-0.0098x + 0.1249$	7.09
	M1	Solucion 7 ppm de NaF, 5mL + 10 mg de PCa2+. Tiempo de interacción 1 hr	7.52E-02	$y=-0.0287x + 0.2156$	5.07
<b>2</b>	Blanco	Solucion 7 ppm de NaF, 5mL sin PCa2+	7.83E-02	$y=-0.0098x + 0.1249$	4.75
	M1	Solucion 7 ppm de NaF, 5mL + 20 mg de PCa2+. Tiempo de interacción 1 hr	9.50E-02	$y=-0.0287x + 0.2156$	4.20
	M2	Solucion 7 ppm de NaF, 5mL + 10 mg de PCa2+. Tiempo de interacción 2 hr	8.83E-02	$y=-0.0287x + 0.2156$	4.44
	M3	Solucion 7 ppm de NaF, 5mL + 20 mg de PCa2+. Tiempo de interacción 2 hr	0.11044	$y=-0.0287x + 0.2156$	3.66
<b>3</b>	Blanco	Solucion 7 ppm de NaF, 5mL sin PCa2+	9.31E-02	$y=-0.0098x + 0.1249$	3.25
	M1	Solucion 7 ppm de NaF, 5mL + 20 mg de PCa2+. Tiempo de interacción 1 hr	1.72E-01	$y=-0.0287x + 0.2156$	1.51
	M2	Solucion 7 ppm de NaF, 5mL + 20 mg de PCa2+. Tiempo de interacción 2 hr	1.01E-01	$y=-0.0287x + 0.2156$	3.98
	M3	Solucion 7 ppm de NaF, 5mL + 30 mg de PCa2+. Tiempo de interacción 1 hr	1.13E-01	$y=-0.0287x + 0.2156$	3.59
	M4	Solucion 7 ppm de NaF, 5mL + 40 mg de PCa2+. Tiempo de interacción 1 hr	1.14E-01	$y=-0.0287x + 0.2156$	3.54
<b>4</b>	Blanco	Solucion 7 ppm de NaF, 10mL sin PCa2+	5.61E-02	$y=-0.0098x + 0.1249$	7.02
	M1	Solucion 7 ppm de NaF, 10mL + 80 mg de PCa2+. Tiempo de interacción 1 hr	7.95E-02	$y=-0.0287x + 0.2156$	4.74
<b>5</b>	Blanco	Solucion 7 ppm de NaF, 10mL sin PCa2+	5.55E-02	$y=-0.0098x + 0.1249$	7.08
	M1	Solucion 7 ppm de NaF, 10mL + 80 mg de PCa2+. Tiempo de interacción 1 hr	8.26E-02	$y=-0.0287x + 0.2156$	4.63

## Apéndice C.

Registro de absorbancias para las diferentes muestras de adsorción a diferentes tiempos, así como el cálculo de la concentración final de fluoruro presente en la solución después del tratamiento con pectinato de calcio en base a la ecuación de la regresión lineal para concentraciones bajas.

Regresión lineal para concentraciones bajas					
Ecuacion de la recta:		$y = -0.0287x + 0.2156$			
Despejando x:		$x = (\text{abs}(y) - 0.1249) / -0.0098$			
Número de Prueba	Tiempo de medicion (24)	Muestra	Absorbancia en 520	Concentracion	Observaciones
1	24	Muestra de F- 7ppm despues de 24 hrs	5.54E-02	5.58	
		Muestra de PCa2+ con F- 7ppm despues de 24 hrs	7.52E-02	4.89	
	48	Muestra de F- 7ppm despues de 48 hrs	4.45E-02	5.96	
		Muestra de PCa2+ con F- 7ppm despues de 48 hrs	6.31E-02	5.31	
2	24	P2 Muestra1 de F- 7ppm despues de 24 hrs	7.83E-02	4.78	Error sistemático
		P2 Muestra2 de PCa2 (20 mg)+ con F- (1hr) 7ppm despues de 24 hrs	9.50E-02	4.20	
		P2Muestra3 de PCa2 (10mg)+ con F- (2 hrs)7ppm despues de 24 hrs	8.83E-02	4.44	
		P2Muestra4 de PCa2 (20mg)+ con F- (2 hrs)7ppm despues de 24 hrs	0.11044	3.66	
	48	P2 Muestra1 de F- 7ppm despues de 48 hrs	5.90E-02	5.46	Error sistemático
		P2 Muestra2 de PCa2 (20 mg)+ con F- (1hr) 7ppm despues de 48 hrs	7.33E-02	4.96	
		P2Muestra3 de PCa2 (10mg)+ con F- (2 hrs)7ppm despues de 48 hrs	8.17E-02	4.66	
		P2Muestra4 de PCa2 (20mg)+ con F- (2 hrs)7ppm despues de 48 hrs	0.11713	3.43	
3	0	P3 Muestra1 de F- 7ppm 0 hrs	9.31E-02	4.27	Error sistemático
		P3 Muestra2 PCa2 (20 mg)+ con F- (1hr) 0 hrs	1.12E-01	3.62	Error sistemático
		P3 Muestra3 PCa2 (20 mg)+ con F- (2hr) 0 hrs	1.14E-01	3.54	
		P3 Muestra4 PCa2 (30 mg)+ con F- (1hr) 0 hrs	1.05E-01	3.85	
		P3 Muestra5 PCa2 (40 mg)+ con F- (1hr) 0 hrs	1.08E-01	3.76	
	18	P3 Muestra1 de F- 7ppm 18 hrs	8.15E-02	4.67	Error sistemático
		P3 Muestra2 PCa2 (20 mg)+ con F- (1hr) 18 hrs	1.69E-01	1.64	Error sistemático
		P3 Muestra3 PCa2 (20 mg)+ con F- (2hr) 18 hrs	8.54E-02	4.54	
		P3 Muestra4 PCa2 (30 mg)+ con F- (1hr) 18 hrs	8.99E-02	4.38	
		P3 Muestra5 PCa2 (40 mg)+ con F- (1hr) 18 hrs	9.84E-02	4.08	
	21	P3 Muestra1 de F- 7ppm 21 hrs	7.43E-02	4.92	Error sistemático
		P3 Muestra2 PCa2 (20 mg)+ con F- (1hr) 21 hrs	1.71E-01	1.56	Error sistemático
		P3 Muestra3 PCa2 (20 mg)+ con F- (2hr) 21 hrs	7.81E-02	4.79	
		P3 Muestra4 PCa2 (30 mg)+ con F- (1hr) 21 hrs	8.88E-02	4.42	
		P3 Muestra5 PCa2 (40 mg)+ con F- (1hr) 21 hrs	1.09E-01	3.72	
	46	P3 Muestra1 de F- 7ppm 46 hrs	5.65E-02	5.54	Error sistemático
P3 Muestra2 PCa2 (20 mg)+ con F- (1hr) 46 hrs		1.72E-01	1.51	Error sistemático	
P3 Muestra3 PCa2 (20 mg)+ con F- (2hr) 46 hrs		1.01E-01	3.98		
P3 Muestra4 PCa2 (30 mg)+ con F- (1hr) 46 hrs		1.13E-01	3.59		
P3 Muestra5 PCa2 (40 mg)+ con F- (1hr) 46 hrs		1.14E-01	3.54		
4	0	P4 Muestra1 PCa2 (40 mg)+ con F- (1hr) 0 hrs	8.62E-02	4.51	
		P4 Muestra2 PCa2 (40 mg)+ con F- (1hr) 0 hrs	8.78E-02	4.45	
	24	P4 Muestra1 PCa2 (40 mg)+ con F- (1hr) 24 hrs	7.90E-02	4.76	
		P4 Muestra2 PCa2 (40 mg)+ con F- (1hr) 24 hrs	8.44E-02	4.57	
	168	P4 Muestra1 PCa2 (40 mg)+ con F- (1hr) 168 hrs	5.61E-02	5.56	
5	0	P5 Muestra1 PCa2 (40 mg)+ con F- (1hr) 0 hrs	7.95E-02	4.74	
		P5 Muestra2 PCa2 (40 mg)+ con F- (1hr) 0 hrs	8.38E-02	4.59	
	24	P5 Muestra1 PCa2 (40 mg)+ con F- (1hr) 24 hrs	0.10945	3.70	
		P5 Muestra2 PCa2 (40 mg)+ con F- (1hr) 24 hrs	6.70E-02	5.18	
	48	P5 Muestra1 PCa2 (40 mg)+ con F- (1hr) 48 hrs	0.10385	3.89	
		P5 Muestra2 PCa2 (40 mg)+ con F- (1hr) 48 hrs	5.97E-02	5.43	
	72	P5 Muestra1 PCa2 (40 mg)+ con F- (1hr) 72 hrs	8.74E-02	4.47	
		P5 Muestra2 PCa2 (40 mg)+ con F- (1hr) 72 hrs	5.55E-02	5.58	
		P5 Muestra1 PCa2 (40 mg)+ con F- (1hr) 72 hrs	8.26E-02	4.63	

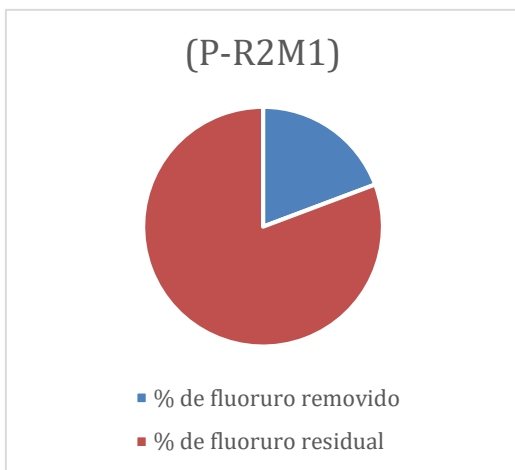
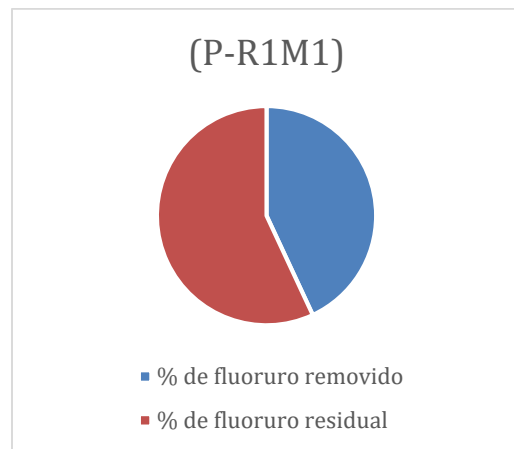
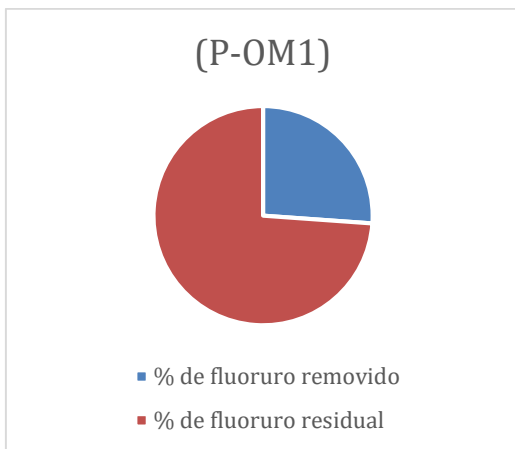
## Apéndice D.

Registro de absorbancias para las diferentes muestras de adsorción a diferentes tiempos, así como el cálculo de la concentración final de fluoruro presente en la solución después del tratamiento con pectinato de calcio en base a la ecuación de la regresión lineal para concentraciones altas.

Regresión lineal para concentraciones altas					
Ecuación de la recta:		$y = -0.0098x + 0.1249$			
Despejando x:		$x = (\text{abs}(y) - 0.1249) / -0.0098$			
Número de Prueba	Tiempo de medición (24)	Muestra	Absorbancia en 520	Concentración	Observaciones
1	24	Muestra de F- 7ppm despues de 24 hrs	5.54E-02	7.09	
		Muestra de PCa2+ con F- 7ppm despues de 24 hrs	7.52E-02	5.07	
	48	Muestra de F- 7ppm despues de 48 hrs	4.45E-02	8.20	
		Muestra de PCa2+ con F- 7ppm despues de 48 hrs	6.31E-02	6.31	
2	24	P2 Muestra1 de F- 7ppm despues de 24 hrs	7.83E-02	4.75	Error sistemático
		P2 Muestra2 de PCa2 (20 mg)+ con F- (1hr) 7ppm despues de 24 hrs	9.50E-02	3.05	
		P2Muestra3 de PCa2 (10mg)+ con F- (2 hrs)7ppm despues de 24 hrs	8.83E-02	3.73	
		P2Muestra4 de PCa2 (20mg)+ con F- (2 hrs)7ppm despues de 24 hrs	0.11044	1.48	
	48	P2 Muestra1 de F- 7ppm despues de 48 hrs	5.90E-02	6.72	
		P2 Muestra2 de PCa2 (20 mg)+ con F- (1hr) 7ppm despues de 48 hrs	7.33E-02	5.26	
		P2Muestra3 de PCa2 (10mg)+ con F- (2 hrs)7ppm despues de 48 hrs	8.17E-02	4.40	
		P2Muestra4 de PCa2 (20mg)+ con F- (2 hrs)7ppm despues de 48 hrs	0.11713	0.79	
3	0	P3 Muestra1 de F- 7ppm 0 hrs	9.31E-02	3.25	Error sistemático
		P3 Muestra2 PCa2 (20 mg)+ con F- (1hr) 0 hrs	1.12E-01	1.35	Error sistemático
		P3 Muestra3 PCa2 (20 mg)+ con F- (2hr) 0 hrs	1.14E-01	1.12	
		P3 Muestra4 PCa2 (30 mg)+ con F- (1hr) 0 hrs	1.05E-01	2.01	
		P3 Muestra5 PCa2 (40 mg)+ con F- (1hr) 0 hrs	1.08E-01	1.75	
	18	P3 Muestra1 de F- 7ppm 18 hrs	8.15E-02	4.43	Error sistemático
		P3 Muestra2 PCa2 (20 mg)+ con F- (1hr) 18 hrs	1.69E-01	-4.46	Error sistemático
		P3 Muestra3 PCa2 (20 mg)+ con F- (2hr) 18 hrs	8.54E-02	4.03	
		P3 Muestra4 PCa2 (30 mg)+ con F- (1hr) 18 hrs	8.99E-02	3.57	
		P3 Muestra5 PCa2 (40 mg)+ con F- (1hr) 18 hrs	9.84E-02	2.70	
	21	P3 Muestra1 de F- 7ppm 21 hrs	7.43E-02	5.17	Error sistemático
		P3 Muestra2 PCa2 (20 mg)+ con F- (1hr) 21 hrs	1.71E-01	-4.70	Error sistemático
		P3 Muestra3 PCa2 (20 mg)+ con F- (2hr) 21 hrs	7.81E-02	4.78	
		P3 Muestra4 PCa2 (30 mg)+ con F- (1hr) 21 hrs	8.88E-02	3.68	
		P3 Muestra5 PCa2 (40 mg)+ con F- (1hr) 21 hrs	1.09E-01	1.65	
	46	P3 Muestra1 de F- 7ppm 46 hrs	5.65E-02	6.98	Error sistemático
		P3 Muestra2 PCa2 (20 mg)+ con F- (1hr) 46 hrs	1.72E-01	-4.83	Error sistemático
		P3 Muestra3 PCa2 (20 mg)+ con F- (2hr) 46 hrs	1.01E-01	2.40	
		P3 Muestra4 PCa2 (30 mg)+ con F- (1hr) 46 hrs	1.13E-01	1.25	
		P3 Muestra5 PCa2 (40 mg)+ con F- (1hr) 46 hrs	1.14E-01	1.12	
4	0	P4 Muestra1 PCa2 (40 mg)+ con F- (1hr) 0 hrs	8.62E-02	3.95	
		P4 Muestra2 PCa2 (40 mg)+ con F- (1hr) 0 hrs	8.78E-02	3.78	
	24	P4 Muestra1 PCa2 (40 mg)+ con F- (1hr) 24 hrs	7.90E-02	4.68	
		P4 Muestra2 PCa2 (40 mg)+ con F- (1hr) 24 hrs	8.44E-02	4.14	
		P4 Muestra1 PCa2 (40 mg)+ con F- (1hr) 168 hrs	5.61E-02	7.02	
168	P4 Muestra2 PCa2 (40 mg)+ con F- (1hr) 168 hrs	7.95E-02	4.63		
5	0	P5 Muestra1 PCa2 (40 mg)+ con F- (1hr) 0 hrs	8.38E-02	4.19	
		P5 Muestra2 PCa2 (40 mg)+ con F- (1hr) 0 hrs	0.10945	1.58	
	24	P5 Muestra1 PCa2 (40 mg)+ con F- (1hr) 24 hrs	6.70E-02	5.91	
		P5 Muestra2 PCa2 (40 mg)+ con F- (1hr) 24 hrs	0.10385	2.15	
		P5 Muestra1 PCa2 (40 mg)+ con F- (1hr) 48 hrs	5.97E-02	6.66	
	48	P5 Muestra2 PCa2 (40 mg)+ con F- (1hr) 48 hrs	8.74E-02	3.83	
		P5 Muestra1 PCa2 (40 mg)+ con F- (1hr) 72 hrs	5.55E-02	7.08	
72	P5 Muestra2 PCa2 (40 mg)+ con F- (1hr) 472 hrs	8.26E-02	4.32		

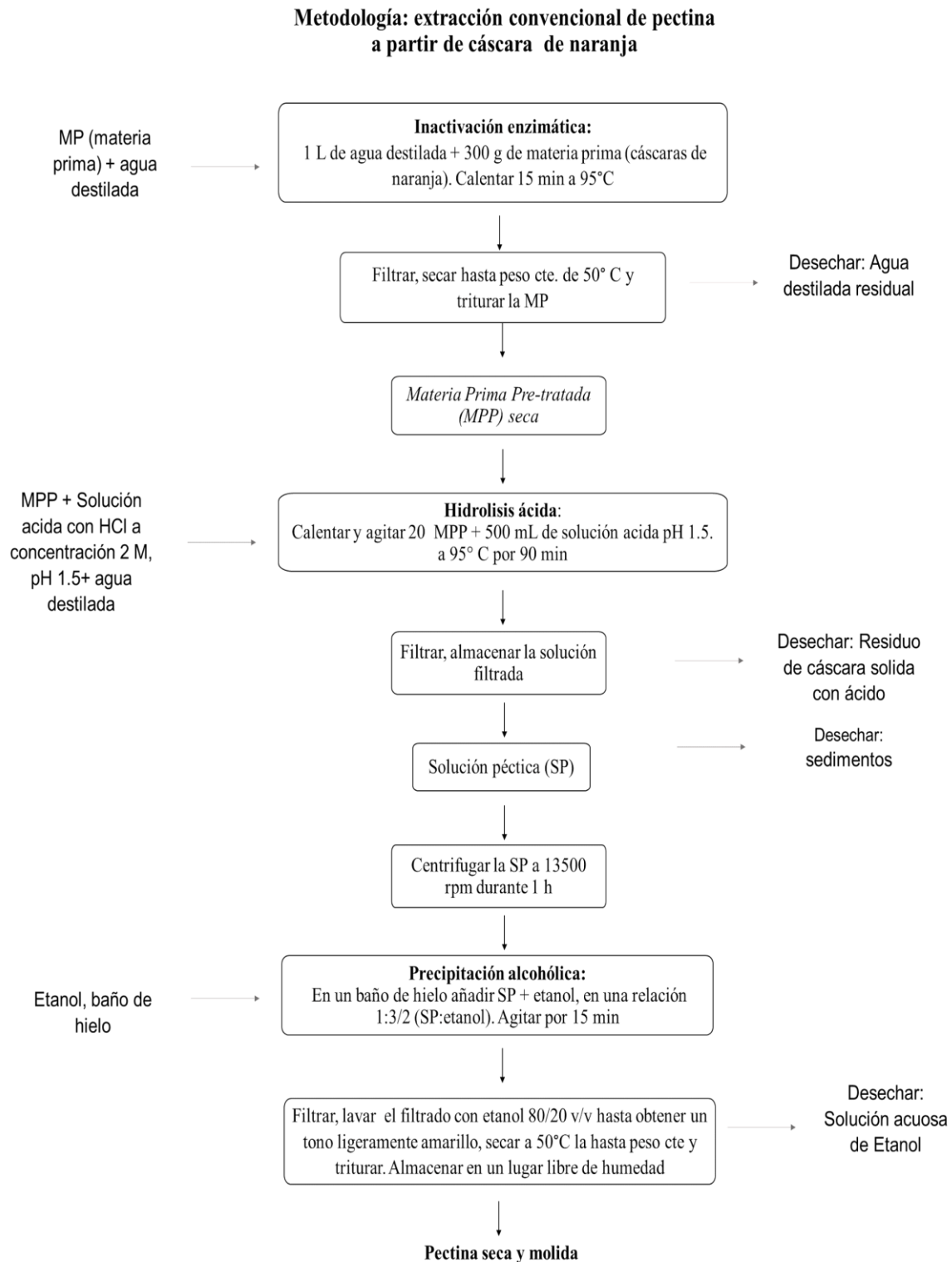
## Apéndice E.

Gráficos de pastel de porcentaje de remoción de fluoruro por muestra



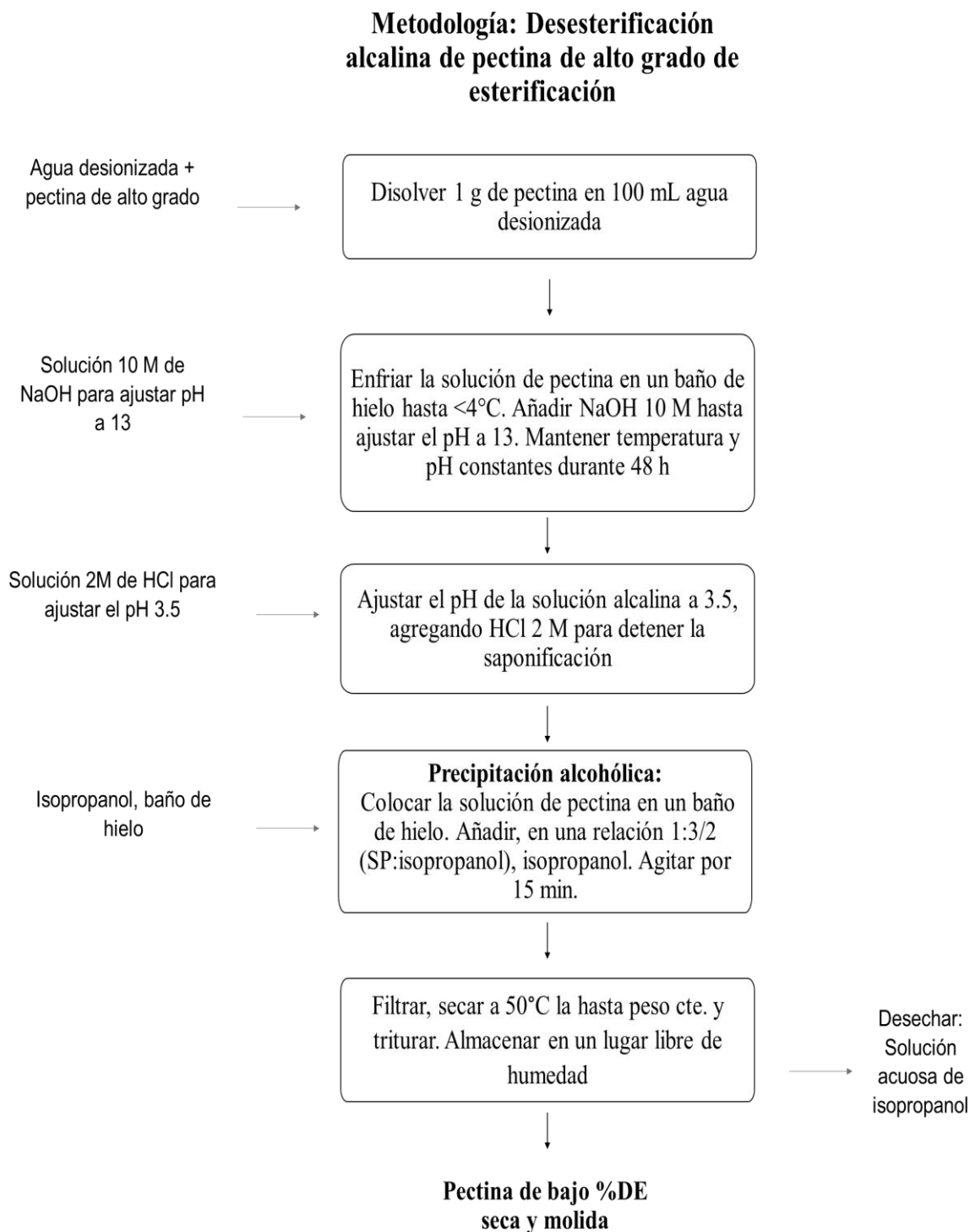
## Apéndice F.

Diagrama de flujo de la Metodología para la extracción convencional de pectina a partir de la cáscara de naranja



## Apéndice G.

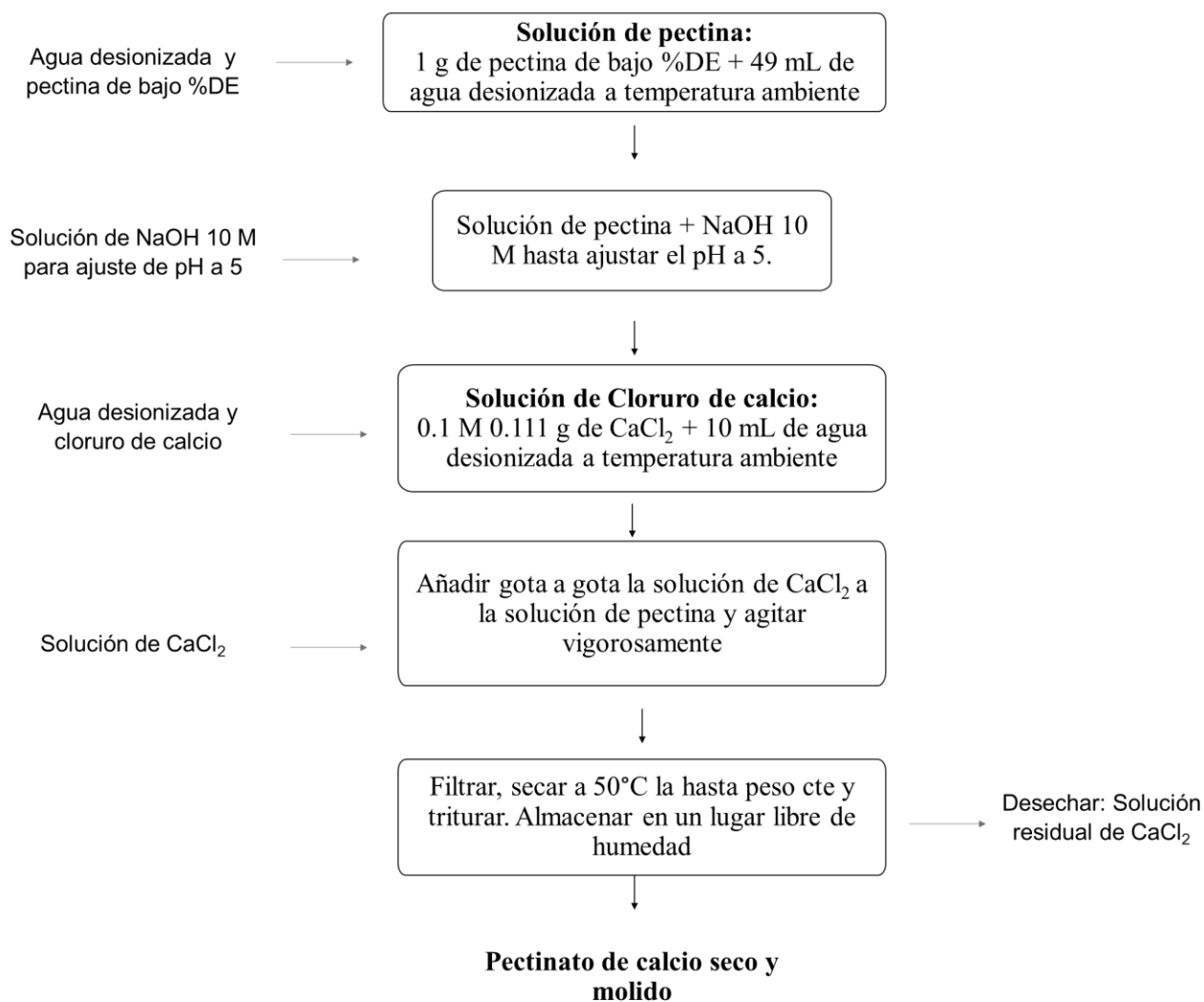
Diagrama de flujo de la metodología para el proceso de desesterificación alcalina de pectina de alto grado de esterificación.



## Apéndice H

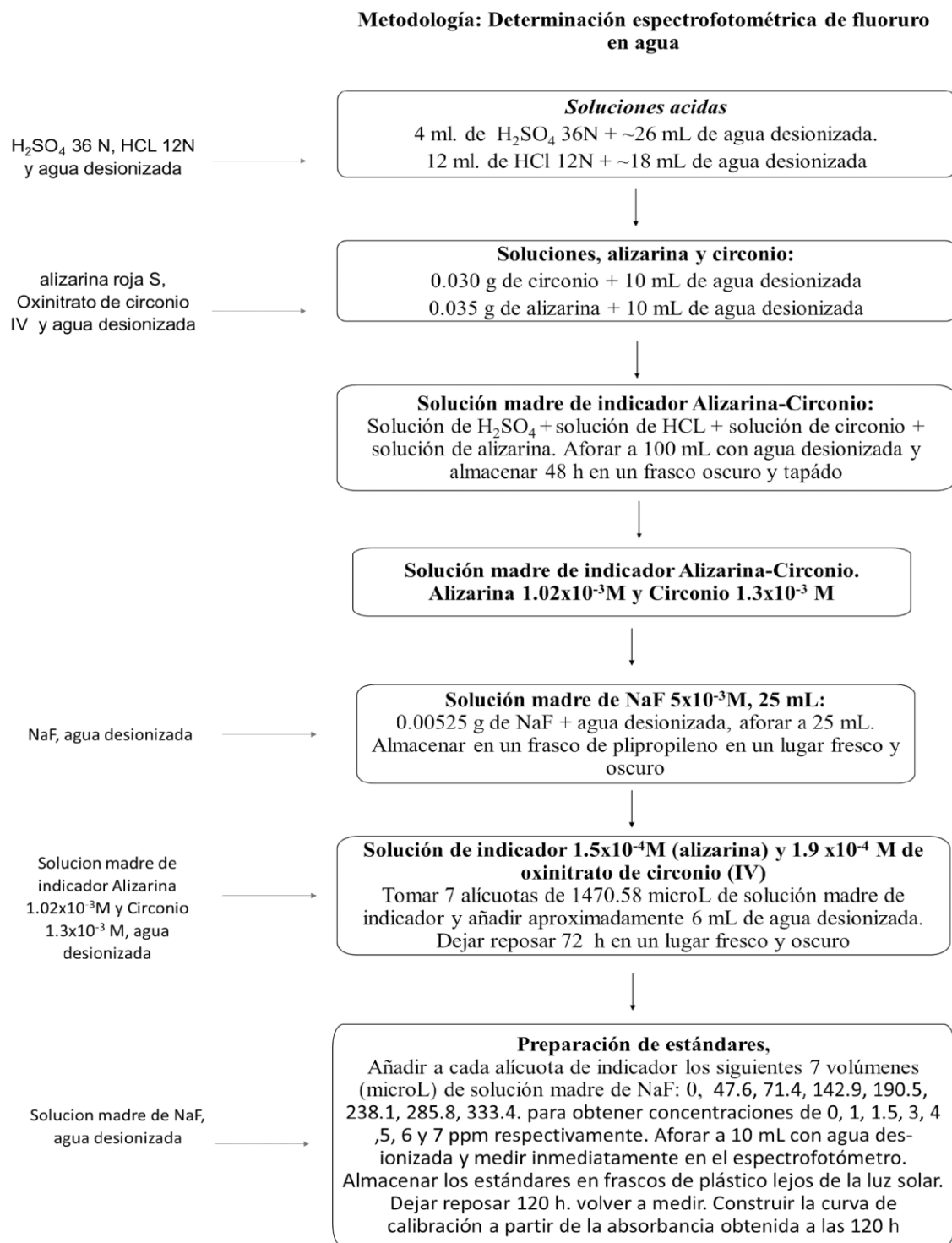
Diagrama de flujo de la metodología general para la preparación de pectinato de calcio, diagrama de flujo.

### Metodología: Pectinato de calcio



## Apéndice I

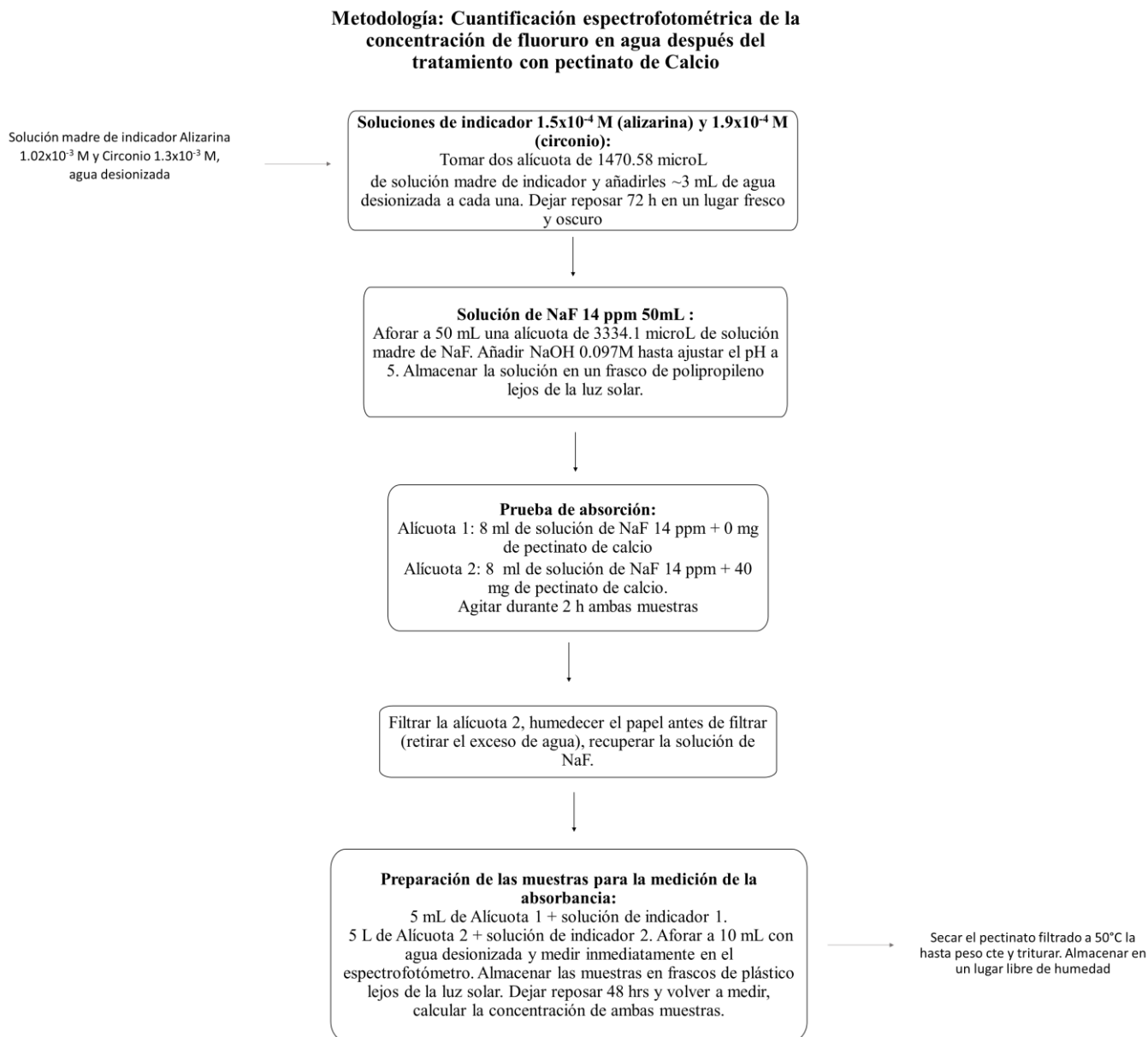
Diagrama de flujo de la metodología general para cuantificación de fluoruro en agua mediante espectrofotometría UV-Vis.





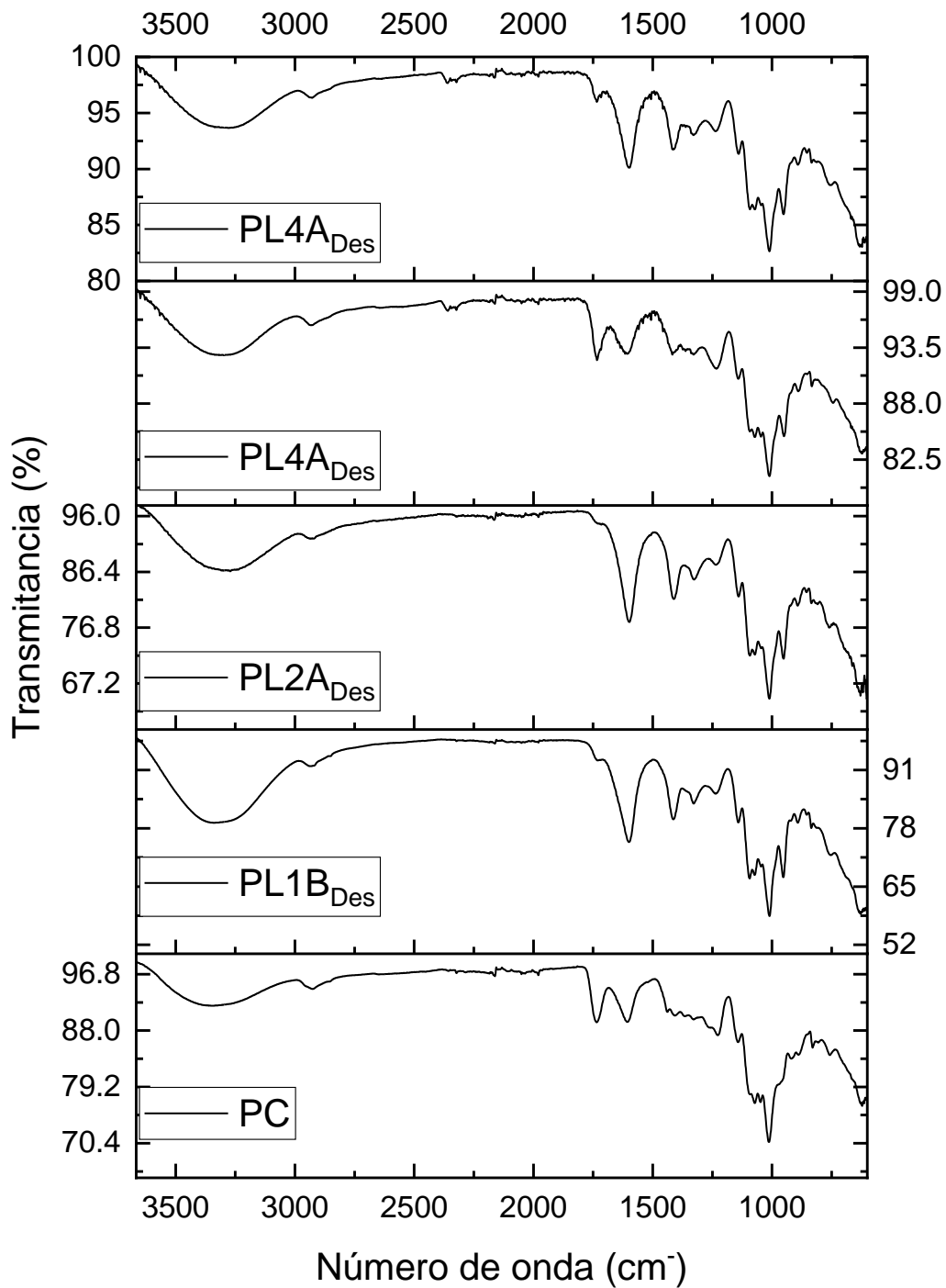
## Apéndice J

Diagrama de flujo de la metodología general para las pruebas de adsorción de flúor mediante pectinato de calcio.



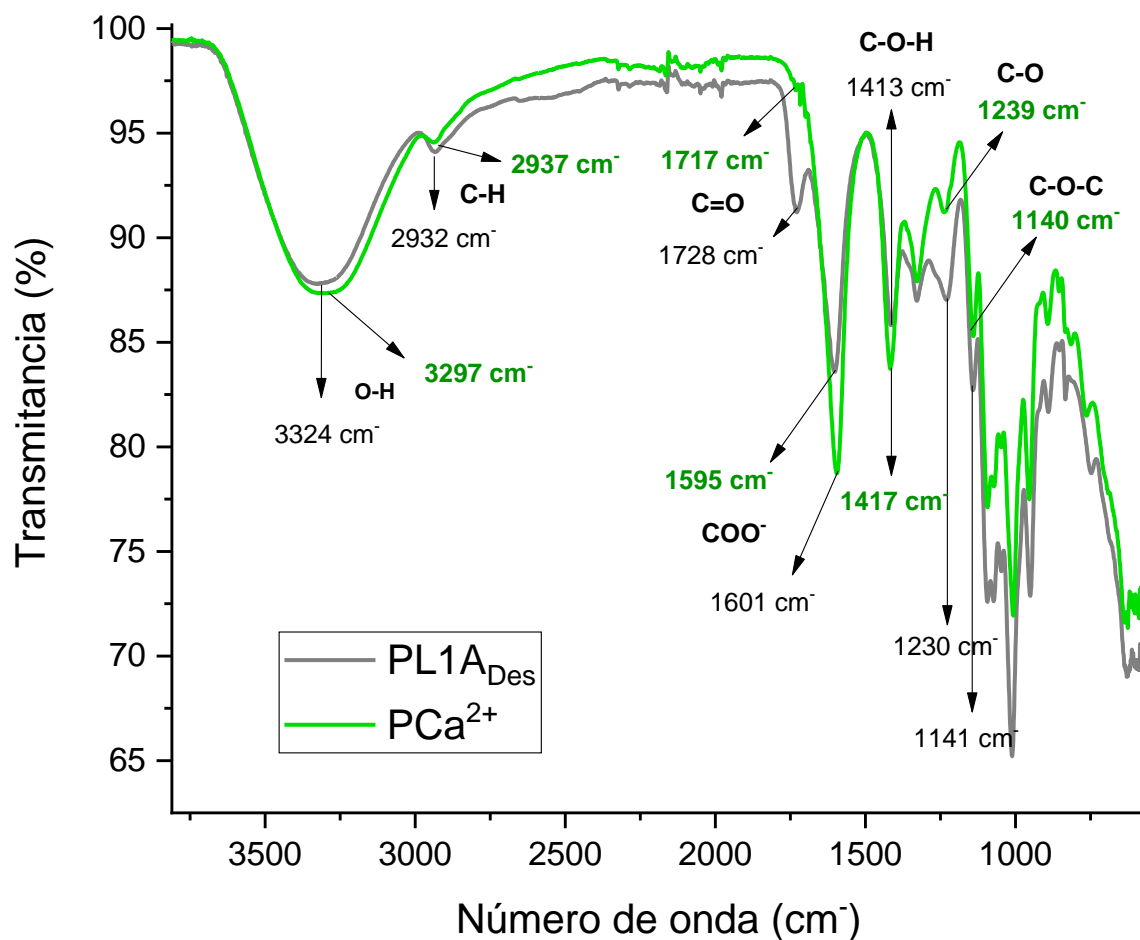
## Apéndice K

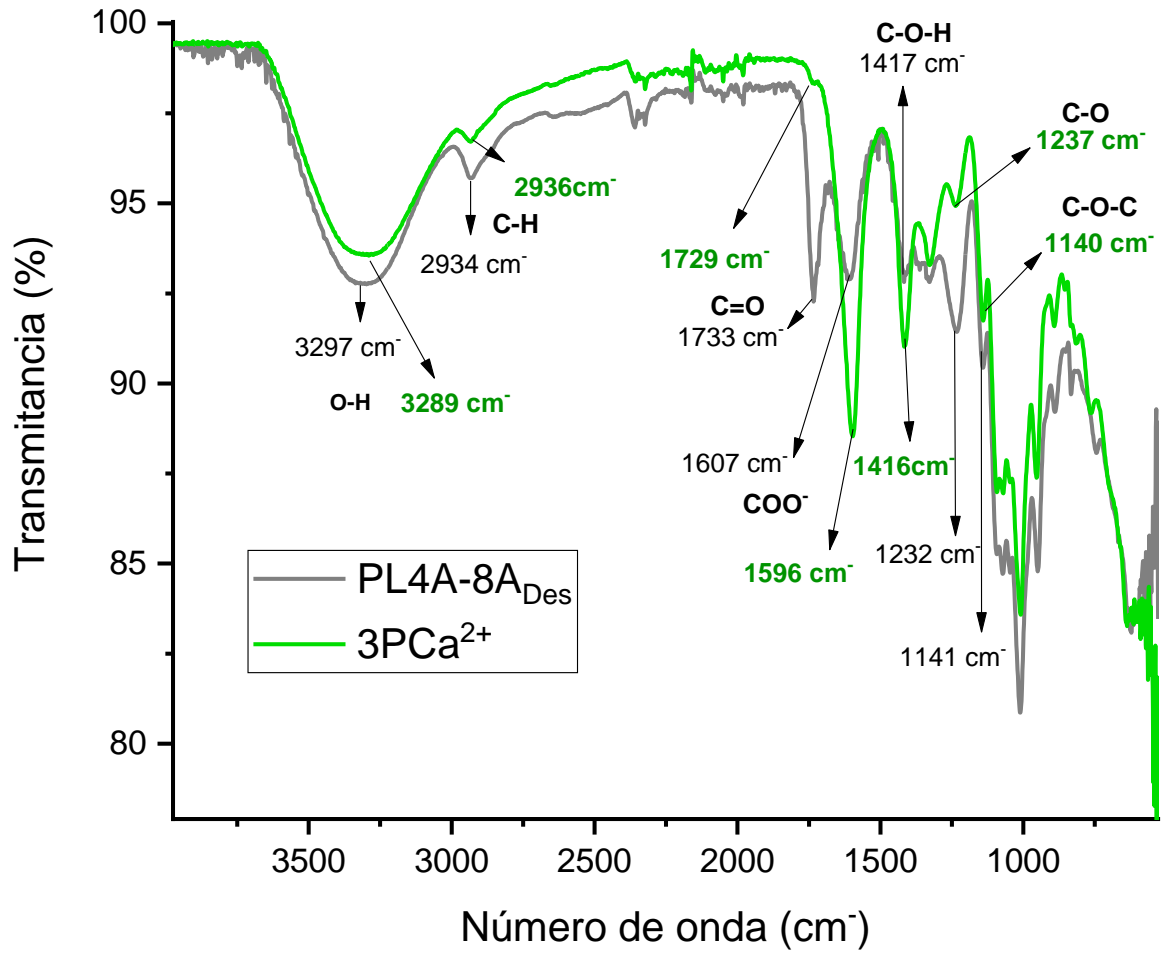
*Espectros de infrarrojo: Comparación de la Pectina Comercial (PC) con pectinas de diferentes lotes después de ser sometidos al proceso de esterilización*



## Apéndice L

Espectros de infrarojo de las pectinas de los lotes 1A desesterificada (PL1B-2A<sub>Des</sub>) y (PL4A-2A<sub>Des</sub>) y del pectinato de calcio preparado a partir de la pectina lote 1B-2A desesterificada (2PCa<sup>2+</sup>).





## 10. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Aoun, A., Darwiche, F., Al Hayek, S., & Doumit, J. (2018). The Fluoride Debate: The Pros and Cons of Fluoridation. *Preventive nutrition and food science*, 23(3), 171–180. <https://doi.org/10.3746/pnf.2018.23.3.171A>.
- [2] Bhatnagar, E. Kumar and M. Sillanpää, Fluoride removal from water by adsorption-A review, *Chem. Eng. J.*, 2011, 171, 811–840.
- [3] Gai, W.-Z., & Deng, Z.-Y. (2021). A comprehensive review of adsorbents for fluoride removal from water: performance, water quality assessment and mechanism. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 7(8), 1362–1386. doi:10.1039/d1ew00232e
- [4] Gai, W.-Z., Deng, Z.-Y., & Shi, Y. (2015). Fluoride removal from water using high-activity aluminum hydroxide prepared by the ultrasonic method. *RSC Advances*, 5(102), 84223–84231. doi:10.1039/c5ra14706a.
- [5] Secretaría de Gobernación. (2004). Comisiones unidas de desarrollo urbano y ordenación territorial, salud y asistencia social, desarrollo regional, ciencia y tecnología, federalismo y desarrollo municipal y recursos hidraulicos, [https://www.senado.gob.mx/64/gaceta\\_del\\_senado/documento/3616#:~:text=Cuando%20este%20mineral%20es%20fluorita,es%20de%201.5%20mg%2FL](https://www.senado.gob.mx/64/gaceta_del_senado/documento/3616#:~:text=Cuando%20este%20mineral%20es%20fluorita,es%20de%201.5%20mg%2FL)  
[http://sil.gobernacion.gob.mx/Archivos/Documentos/2004/12/asun\\_1584097\\_2001214\\_1604950.pdf](http://sil.gobernacion.gob.mx/Archivos/Documentos/2004/12/asun_1584097_2001214_1604950.pdf)
- [6] Unde, M. P., Patil, R. U., & Dastoor, P. P. (2018). The Untold Story of Fluoridation: Revisiting the Changing Perspectives. *Indian journal of occupational and environmental medicine*, 22(3), 121–127. [https://doi.org/10.4103/ijoem.IJOEM\\_124\\_18](https://doi.org/10.4103/ijoem.IJOEM_124_18)
- [7] Long, Y. G., Wang, Y. N., Chen, J., Jiang, S. F., Nordberg, A., & Guan, Z. Z. (2002). Chronic fluoride toxicity decreases the number of nicotinic acetylcholine receptors in rat brain. *Neurotoxicology and teratology*, 24(6), 751–757. [https://doi.org/10.1016/s0892-0362\(02\)00273-8](https://doi.org/10.1016/s0892-0362(02)00273-8)
- [8] V Veressinina, Y., Trapido, M., Ahelik, V., & Munter, R. (2001). Fluoride in drinking water: The problem and its possible solutions. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem*, 50, doi:10.3176/chem.2001.2.02

- [9] U Gai, W.-Z., & Deng, Z.-Y. (2021). A comprehensive review of adsorbents for fluoride removal from water: performance, water quality assessment and mechanism. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 7(8), 1362–1386. doi:10.1039/d1ew00232e
- [10] Tomar, V., Prasad, S., & Kumar, D. (2014). Adsorptive removal of fluoride from aqueous media using *Citrus limonum* (lemon) leaf. *Microchemical Journal*, 112, 97–103. doi:10.1016/j.microc.2013.09.010
- [11] Mohseni-Bandpi, A., Kakavandi, B., Kalantary, R. R., Azari, A., & Keramati, A. (2015). Development of a novel magnetite–chitosan composite for the removal of fluoride from drinking water: adsorption modeling and optimization. *RSC Advances*, 5(89), 73279–73289. doi:10.1039/c5ra11294j
- [12] Raghav, S., & Kumar, D. (2019). Comparative kinetics and thermodynamic studies of fluoride adsorption by two novel synthesized biopolymer composites. *Carbohydrate polymers*, 203, 430–440. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.09.054>
- [13] Asgari, G., Dayari, A., Ghasemi, M., Seid-mohammadi, A., Gupta, V., & Agarwal, S. (2018). Efficient fluoride removal by preparation, characterization of pyrolysis bone: Mixed level design experiment and Taguchi L8 orthogonal array optimization. *Journal of Molecular Liquids*, 275, doi: 10.1016/j.molliq.2018.10.137
- [14] Nestic, A. R., Velickovic, S. J., & Antonovic, D. G. (2014). Novel composite films based on amidated pectin for cationic dye adsorption. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 116, 620–626. doi:10.1016/j.colsurfb.2013.10.031
- [15] J PELLOUX, J., RUSTERUCCI, C., & MELLEROWICZ, E. (2007). New insights into pectin methylesterase structure and function. *Trends in Plant Science*, 12(6), 267–277. doi:10.1016/j.tplants.2007.04.001
- [16] Perez, A. A., Sánchez, C. C., Rodríguez Patino, J. M., Rubiolo, A. C., & Santiago, L. G. (2011). Surface adsorption behaviour of milk whey protein and pectin mixtures under conditions of air–water interface saturation. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 85(2), 306–315. doi:10.1016/j.colsurfb.2011.03.002

- [17] Maxwell, E., Belshaw, N., Waldron, K., & Morris, V. (2012). Pectin – An emerging new bioactive food polysaccharide. *Trends in Food Science & Technology*, 24, 64-73. doi: 10.1016/j.tifs.2011.11.002
- [18] Kurita, O., Miyake, Y., & Yamazaki, E. (2011). Chemical modification of citrus pectin to improve its dissolution into water. *Carbohydrate Polymers*, 87, doi: 10.1016/j.carbpol.2011.09.081
- [19] NUNTHANID, P. S., J. (1999). Calcium pectinate gel beads for controlled release drug delivery: II. Effect of formulation and processing variables on drug release. *Journal of Microencapsulation*, 16(3), 303–313. doi:10.1080/026520499289031
- [20] Sriamornsak, P., Thirawong, N., & Puttipipatkachorn, S. (2004). Morphology and buoyancy of oil-entrapped calcium pectinate gel beads. *The AAPS journal*, 6(3), e24. <https://doi.org/10.1208/aapsj060324>
- [21] Zhu, J., Lin, X., Wu, P., & Luo, X. (2016). Pectin/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> core/shell bead sorbent for fluoride removal from aqueous solution. *RSC Advances*, 6(33), 27738–27749. doi:10.1039/c5ra26404a
- [22] Unde, M. P., Patil, R. U., & Dastoor, P. P. (2018). 1, 22(3), 121–127. [https://doi.org/10.4103/ijoem.IJOEM\\_124\\_18](https://doi.org/10.4103/ijoem.IJOEM_124_18)
- [23] Armienta, M. A., & Segovia, N. (2008). Arsenic and fluoride in the groundwater of Mexico. *Environmental geochemistry and health*, 30(4), 345–353. <https://doi.org/10.1007/s10653-008-9167-8>
- [24] Kim, S. H., Kim, K., Ko, K. S., Kim, Y., & Lee, K. S. (2012). Co-contamination of arsenic and fluoride in the groundwater of unconsolidated aquifers under reducing environments. *Chemosphere*, 87(8), 851–856. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.01.025>
- [25] Mondal, NK y Kundu, M. (2016). Biosorción de fluoruro a partir de solución acuosa utilizando líquenes y su biomasa pretratada con Ca. *Ciencia e ingeniería de la conservación del agua*, 1(3), 143–160. doi:10.1007/s41101-016-0009-8
- [26] Alarcón-Herrera, M. T., Martín-Alarcon, D. A., Gutiérrez, M., Reynoso-Cuevas, L.,

Martín-Domínguez, A., Olmos-Márquez, M. A., & Bundschuh, J. (2020). Co-occurrence, possible origin, and health-risk assessment of arsenic and fluoride in drinking water sources in Mexico: Geographical data visualization. *The Science of the total environment*, 698, 134168. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134168>

[27] Chandra, S., & Chandra, S. (2000). *Textbook of community dentistry* (p. 107). India: Jaypee.

[28] CONAGUA, S. (2011). *Estadísticas del agua en México*. México, DF: CONAGUA (2011). *Estadísticas del agua en México*. Comisión Nacional del Agua. Reporte.

[29] Alarcón-Herrera, M. T., Martín-Alarcon, D. A., Gutiérrez, M., Reynoso-Cuevas, L., Martín-Domínguez, A., Olmos-Márquez, M. A., & Bundschuh, J. (2020). Co-occurrence, possible origin, and health-risk assessment of arsenic and fluoride in drinking water sources in Mexico: Geographical data visualization. *The Science of the total environment*, 698, 134168. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134168>

[30] Herrera, M. T. A., Montenegro, I. F., Navar, P. R., Domínguez, I. R. M., & Vázquez, R. T. (2001). Contenido de arsénico en el agua potable del valle del Guadiana, México. *Tecnología y ciencias del agua*, 16(4), 63-70.

[31] Alarcón-Herrera, M. T., Martín-Domínguez, A., & Martín Domínguez, I. R. (2013). Flúor y Arsénico en Agua de Consumo Humano, Retos y Perspectivas. *Centro de Investigación en Materiales Avanzados: Chihuahua, México*, 1-94.

[32] Phillips, DH, Sen Gupta, B., Mukhopadhyay, S. y Sen Gupta, AK (2018). Eliminación de arsénico y fluoruro del agua potable contaminada con perlas de resina Haix-Fe-Zr y Haix-Zr. *Revista de Gestión Ambiental*, 215, 132–142. doi:10.1016/j.jenvman.2018.03.018

[33] He, J., Yang, Y., Wu, Z., Xie, C., Zhang, K., Kong, L., & Liu, J. (2020). Review of fluoride removal from water environment by adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Gai, W.-Z., & Deng, Z.-Y. (2021). A comprehensive review of adsorbents for fluoride removal from water: performance, water quality assessment and mechanism. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 7(8), 1362–1386. doi:10.1039/d1ew00232e



- [34] Jadhav, SV, Bringas, E., Yadav, GD, Rathod, VK, Ortiz, I. y Marathe, KV (2015). Aguas subterráneas contaminadas con arsénico y fluoruro: una revisión de las tecnologías actuales para la eliminación de contaminantes. *Revista de Gestión Ambiental*, 162, 306–325. doi:10.1016/j.jenvman.2015.07.020
- [35] Jagtap, S., Yenkie, M. K., Labhsetwar, N., & Rayalu, S. (2012). Fluoride in Drinking Water and Defluoridation of Water. *Chemical Reviews*, 112(4), 2454–2466. doi:10.1021/cr2002855
- [36] Nyangi, M. J., Chebude, Y., & Kilulya, K. F. (2020). Fluoride removal efficiencies of Al-EC and Fe-EC reactors: process optimization using Box–Behnken design of the surface response methodology. *Applied Water Science*, 10(9). doi:10.1007/s13201-020-01297-x
- [37] Sandoval, M. A., Fuentes, R., Thiam, A., & Salazar, R. (2021). Arsenic and fluoride removal by electrocoagulation process: A general review. *The Science of the total environment*, 753, 142108. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142108>
- [38] Robledo-Peralta, A., López-Guzmán, M., Morales-Amaya, C. G., & Reynoso-Cuevas, L. (2021). Arsenic and Fluoride in Groundwater, Prevalence and Alternative Removal Approach. *Processes*, 9(7), 1191. doi:10.3390/pr9071191
- [39] Producción de cítricos en México | Biblioteca de Publicaciones Oficiales del Gobierno de la República | Gobierno | gov.mx. (2022, Marzo 01). Gobierno de México. Retrieved November 26, 2022, from <https://www.gob.mx/publicaciones/articulos/produccion-de-citricos-en-mexico>
- [40] Mohnen D. (2008). Pectin structure and biosynthesis. *Current opinion in plant biology*, 11(3), 266–277. <https://doi.org/10.1016/j.pbi.2008.03.006>
- [41] Ciriminna, R., Chavarría-Hernández, N., Inés Rodríguez Hernández, A., & Pagliaro, M. (2015). Pectin: A new perspective from the biorefinery standpoint. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 9(4), 368–377. doi:10.1002/bbb.1551
- [42] Valencia Arias, D. H. (2019). Extracción y caracterización de pectina de cáscara de plátano cultivado en Colombia y de la especie musa paradisíaca para su aplicación en

la preparación de nanopartículas. [Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Abierta y a Distancia]. <https://repository.unad.edu.co/handle/10596/27152?show=full>.

- [43] Sriamornsak, P. (2003). Chemistry of pectin and its pharmaceutical uses: A review. *Silpakorn University International Journal*, 3, 206-228. [https://www.researchgate.net/publication/215872059\\_Chemistry\\_of\\_pectin\\_and\\_its\\_pharmaceutical\\_uses\\_A\\_review](https://www.researchgate.net/publication/215872059_Chemistry_of_pectin_and_its_pharmaceutical_uses_A_review)
- [44] Neves, S. C., Gomes, D. B., Sousa, A., Bidarra, S. J., Petrini, P., Moroni, L., ... Granja, P. L. (2015). Biofunctionalized pectin hydrogels as 3D cellular microenvironments. *Journal of Materials Chemistry B*, 3(10), 2096–2108. doi:10.1039/c4tb00885e
- [45] Stephen, A.M. & Phillips, G.O. & Williams, Peter. (2016). Food Polysaccharides and Their Applications: Second Edition. *Food Polysaccharides and Their Applications: Second Edition*. 1-733. [https://www.academia.edu/29759831/Food\\_Polysaccharides\\_and\\_Their\\_Applications\\_Second\\_Edition](https://www.academia.edu/29759831/Food_Polysaccharides_and_Their_Applications_Second_Edition)
- [46] Munarin, F., Tanzi, M. C., & Petrini, P. (2012). Advances in biomedical applications of pectin gels. *International journal of biological macromolecules*, 51(4), 681–689. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2012.07.002>
- [47] Fang, Y., Al-Assaf, S., Phillips, G. O., Nishinari, K., Funami, T., & Williams, P. A. (2008). Binding behavior of calcium to polyuronates: Comparison of pectin with alginate. *Carbohydrate Polymers*, 72(2), 334–341. doi:10.1016/j.carbpol.2007.08.021
- [48] Chambin, O., Dupuis, G., Champion, D., Voilley, A., & Pourcelot, Y. (2006). Colon-specific drug delivery: Influence of solution reticulation properties upon pectin beads performance. *International journal of pharmaceutics*, 321(1-2), 86–93. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2006.05.015>
- [49] Sriamornsak, P., Thirawong, N., Cheewatanakornkool, K., Burapapadh, K., & Saengow, W. (2008). Cryo-scanning electron microscopy (cryo-SEM) as a tool for studying the ultrastructure during bead formation by ionotropic gelation of calcium pectinate. *International journal of pharmaceutics*, 352(1-2), 115–122. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2007.10.038>

- [50] Zhao, S., Yang, F., Liu, Y., Sun, D., Xiu, Z., Ma, X., Sun, G. (2018). Study of chemical characteristics, gelation properties and biological application of calcium pectate prepared using apple or citrus pectin. *International Journal of Biological Macromolecules*, 109, 180–187. doi:10.1016/j.ijbiomac.2017.12.082
- [51] Turner, B. D., Binning, P., & Stipp, S. L. (2005). Fluoride removal by calcite: evidence for fluorite precipitation and surface adsorption. *Environmental science & technology*, 39(24), 9561–9568. <https://doi.org/10.1021/es0505090>
- [52] Zhang, K., Wu, S., Wang, X., He, J., Sun, B., Jia, Y., Liu, J. (2015). Wide pH range for fluoride removal from water by MHS-MgO/MgCO<sub>3</sub> adsorbent: Kinetic, thermodynamic and mechanism studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 446, 194–202. doi:10.1016/j.jcis.2015.01.049
- [53] Dhillon, A., & Kumar, D. (2015). Development of a nanoporous adsorbent for the removal of health-hazardous fluoride ions from aqueous systems. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(8), 4215–4228. doi:10.1039/c4ta06147k
- [54] Tolkou, A. K., Manousi, N., Zachariadis, G. A., Katsoyiannis, I. A., & Deliyanni, E. A. (2021). Recently Developed Adsorbing Materials for Fluoride Removal from Water and Fluoride Analytical Determination Techniques: A Review. *Sustainability*, 13(13), 7061. doi:10.3390/su13137061
- [55] Unde, M. P., Patil, R. U., & Dastoor, P. P. (2018). The Untold Story of Fluoridation: Revisiting the Changing Perspectives. *Indian journal of occupational and environmental medicine*, 22(3), 121–127. [https://doi.org/10.4103/ijoem.IJOEM\\_124\\_18](https://doi.org/10.4103/ijoem.IJOEM_124_18)
- [56] Liu, G., Lei, J., Zhang, Q., Dong, G., Wang, X., & Zhou, C. (2008). . 果胶碱法脱酯工艺影响因素的研究. *Food Science and Technology (食品科技)*, 33(6), 61-64. [https://lib.cqvip.com/Qikan/Article/Detail?id=27606593&from=Qikan\\_Search\\_Index](https://lib.cqvip.com/Qikan/Article/Detail?id=27606593&from=Qikan_Search_Index)
- [57] Li, D., Wang, J., Guo, Z., Li, J., & Shuai, J. (2017). Pectin gels cross-linked by Ca<sup>2+</sup>: An efficient material for methylene blue removal. *Journal of Molecular Liquids*, 238, 36-42. [https://www.researchgate.net/publication/316452054\\_Pectin\\_gels\\_crosslinked\\_by\\_Ca2\\_an\\_efficient\\_material\\_for\\_methylene\\_blue\\_removal](https://www.researchgate.net/publication/316452054_Pectin_gels_crosslinked_by_Ca2_an_efficient_material_for_methylene_blue_removal)

- [58] Ashley, R. P. (1960). Zirconyl-Alizarin Chelate in Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Fluorine. *Analytical Chemistry*, 32(7), 834–836. doi:10.1021/ac60163a031
- [59] G/Mariam, A., Diro, A., Asere, T., Jado, D., & Melak, F. (2021, December 28). Spectroscopic Determination of Fluoride Using Eriochrome Black T (EBT) as a Spectrophotometric Reagent from Groundwater. *International Journal of Analytical Chemistry*, 2021, 1-10. <https://doi.org/10.1155/2021/2045491>
- [60] Sanchís, JM (1934). Determinación de Fluoruros en Aguas Naturales. Edición analítica de química industrial y de ingeniería, 6 (2), 134–135. doi:10.1021/ac50088a017
- [61] Paudyal, H., Pangeni, B., Inoue, K., Kawakita, H., Ohto, K., Harada, H., & Alam, S. (2011). Adsorptive removal of fluoride from aqueous solution using orange waste loaded with multi-valent metal ions. *Journal of Hazardous Materials*, 192(2), 676–682. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.05.070
- [62] Robledo-Peralta, A., López-Guzmán, M., Morales-Amaya, C. G., & Reynoso-Cuevas, L. (2021). Arsenic and fluoride in groundwater, prevalence and alternative removal approach. *Processes*, 9(7), 1191. <https://doi.org/10.3390/pr9071191>
- [63] Mendoza Vargas, L., Jiménez Forero, J., & Ramírez Niño, M. (2018). Evaluación de la pectina extraída enzimáticamente a partir de las cáscaras del fruto de cacao (*Theobroma cacao* L.). *Revista U.D.C.A Actualidad & Divulgación Científica*, 20(1), 131–138. <https://doi.org/10.31910/rudca.v20.n1.2017.70>
- [64] E. Cabarcas Henao, E. E. Guerra Benedetti y C. A. Henao Balseiro (2012). Extracción y caracterización de pectina a partir de cáscaras de plátano para desarrollar un diseño general del proceso de producción [Trabajo de grado, Universidad de Cartagena facultad de ingeniería programa de ingeniería química Cartagena de indias] <https://repositorio.unicartagena.edu.co/handle/11227/109>
- [65] Manrique, G. D., & Lajolo, F. M. (2002). FT-IR spectroscopy as a tool for measuring degree of methyl esterification in pectins isolated from ripening papaya fruit. *Postharvest Biology and Technology*, 25(1), 99–107. doi:10.1016/s0925-5214(01)00160-0
- [66] Yu, Y., Wang, Y., Liu, X., Liu, Y., Ji, L., Zhou, Y., & Sun, L. (2021). Comparison of Analytical Methods for Determining Methyl esterification and Acetylation of Pectin.

Applied Sciences, 11(10), 4461. doi:10.3390/app11104461

- [67] ] Mat Easa, A., Weng Wai, W., & Alkarkhi,, A. F.M. (2010). Effect of extraction conditions on yield and degree of esterification of durian rind pectin: An experimental design. *Food and Bioproducts Processing*, 88, 209–214. 10.1016/j.fbp.2010.01.010
- [68] Li, R. Q. (2002) *Spectral Analysis of Organic Structures* (2002); Tianjin University Press: Tianjin, China;pp 55–104
- [69] Assifaoui, A.; Loupiac, C.; Chambin, O.; Cayot, P. (2010) Structure of calcium and zinc pectinate films investigated by FTIR spectroscopy. *Carbohydr. Res.* 345, 929–933
- [70] Ravanat, G., & Rinaudo, M. (1980). Investigation on oligo- and polygalacturonic acids by potentiometry and circular dichroism. *Biopolymers*, 19(12), 2209–2222. doi:10.1002/bip.1980.360191206
- [71] Li, L., Fang, Y., Vreeker, R., Appelqvist, I., & Mendes, E. (2007). Reexamining the egg-box model in calcium-alginate gels with X-ray diffraction. *Biomacromolecules*, 8(2), 464–468. <https://doi.org/10.1021/bm060550a>
- [72] Flutto, L. (2003). *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition || PECTIN | Properties and Determination.* , ( ), 4440–4449. doi:10.1016/B0-12-227055-X/00901-
- [73] M. Srimurali; A. Pragathi; J. Karthikeyan (1998). A study on removal of fluorides from drinking water by adsorption onto low-cost materials. , 99(2), 0–289. doi:10.1016/s0269-7491(97)00129-2
- [74] Fan, X. (2003). Adsorption kinetics of fluoride on low cost materials. *Water Research*, 37(20), 4929–4937. doi:10.1016/j.watres.2003.08.014
- [75] Zhang, Y., Wang, D., Gao, X., Xu, W., Liang, P., & Xu, Y. (2013). Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution Using Low-Cost Bentonite/Chitosan Beads. *American Journal of Analytical Chemistry*, 4(1), 48-53. <https://doi.org/10.4236/ajac.2013.47A007>
- [76] Bagherian, H., Zokaee Ashtiani, F., Fouladitajar, A., & Mohtashamy, M. (2011). Comparisons between conventional, microwave- and ultrasound-assisted methods for extraction of pectin from grapefruit. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 50(11-12), 1237–1243. doi:10.1016/j.cep.2011.08.002
- [77] Vasquez, R., Ruesga, L., Daddosio, R., Páez, G., & Marín, M. (2008). Extracción de pectina a partir de la cáscara de plátano (*Musa AAB*, subgrupo plátano) clon Hartón. *Revista de La Facultad de Agronomía (LUZ)*.

- [78] Zegada Franco, Vanesa Y. (2015). EXTRACCIÓN DE PECTINA DE RESIDUOS DE CÁSCARA DE NARANJA POR HIDRÓLISIS ÁCIDA ASISTIDA POR MICROONDAS (HMO). *Investigación & Desarrollo*, 1(15), 65-76. [http://www.scielo.org.bo/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S251844312015000100007&lng=es&tlng=es](http://www.scielo.org.bo/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S251844312015000100007&lng=es&tlng=es).
- [79] Kraskouski, A. N., Kulikouskaya, V. I., Hileuskaya, K. S., Kalatskaja, J. N., Nedved, E. L., Laman, N. A., & Agabekov, V. E. (2020). Nano- and Submicrometer Calcium Pectinate Particles as Carriers of Plant Growth Regulators. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 93(4), 512–518. <https://doi.org/10.1134/s1070427220040059>
- [80] Lerbret, A., & Assifaoui, A. (2022, November 22). How Accurate Is the Egg-Box Model in Describing the Binding of Calcium to Polygalacturonate? A Molecular Dynamics Simulation Study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 126. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c05374>
- [81] Xiaoyan Lin et al. Pectin/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> core/shell bead sorbent for fluoride removal from aqueous. *RSC Adv* 2016, 6, 27738-27749. doi:10.1039/C5RA26404A
- [82] Y. Vijaya et al. Development and characterization of chitosan coated biopolymer sorbent for the removal of fluoride ion from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment* 25 (2011) 159–169. doi: 10.5004/dwt.2011.1209
- [83] Yeoh, S., Zhang, S., Shi, J., & Langrish, T. A. G. (2008). *A comparison of different techniques for water-based extraction of pectin from orange peels. Chemical Engineering Communications*, 195(5), 511–520. doi:10.1080/0098644070170747
- [84] Diez Carrión, A. (2021). Obtención de pectina mediante extracción asistida por microondas. [Tesis de licenciatura, Universidad de Valladolid, Escuela de Ingenierías Industriales]. <https://uvadoc.uva.es/bitstream/handle/10324/47728/TFG-1892.pdf?sequence=1>



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS  
CONTROL ESCOLAR DE LICENCIATURA



VOTOS DE APROBATORIOS



**SECRETARIA EJECUTIVA  
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS**

**P R E S E N T E**

Por medio del presente le informamos que después de revisar la versión escrita de la tesis que realizó la C. **ROJAS LIEVANOS DANIELA GERALDINE** con número de matrícula **10019729** cuyo título es:

**Desarrollo de un método para la remoción de flúor empleando pectinato de calcio.**

Consideramos que **SI** reúne los méritos que son necesarios para continuar los trámites para obtener el título de **LICENCIADO EN DISEÑO MOLECULAR Y NANOQUIMICA**

Cuernavaca, Mor a 12 de abril de 2024

Atentamente  
***Por una humanidad culta***

Se adiciona página con la e-firma UAEM de los siguientes:

<b>DR. JAIME ESCALANTE GARCÍA</b>	<b>(PRESIDENTE)</b>
<b>DR. HUGO MORALES ROJAS</b>	<b>(SECRETARIO)</b>
<b>DRA. CAROLINA GODOY ALCÁNTAR</b>	<b>(VOCAL)</b>
<b>DR. HUGO ALBEIRO SALDARRIAGA NOREÑA</b>	<b>(SUPLENTE)</b>
<b>DRA. MARÍA LUISA GARCÍA BETANCOURT</b>	<b>(SUPLENTE)</b>

MIE/VRRC/eae





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

### Sello electrónico

**CAROLINA GODOY ALCANTAR | Fecha:2024-04-12 10:15:13 | Firmante**

VUTIM0momDnbUYQbb3fWMptiD9zaqJkdb5AawcvLdWWDXRbcwsCYBtdFtCH8XmFk0+BPnnFFhMaKXqHkc2TL6BY/Y8TkXJ3F3y0CuzuMULx1SXHNx5rSQJAKyovjgKFtm8NslA5g66pZ2WP1CU7ZH9l3rMhGqYZA+omBZ46DvDqRgZCd9hRxnjY78KO6D5EiU0NjpyVdc2t05ajJHmRKUS2KJxq2FG+BboiuvKIKUAAfQ9nanzK/1h1rBxaJ5s0bqpyFECWL9bFDgAHKNNRZcPJVVG/8hu6Oz43by3yDytcisz/POArrCnyr9hPgK7yLSlzpIKcTcFsO96//h8nQRc43w==

**HUGO ALBEIRO SALDARRIAGA NOREÑA | Fecha:2024-04-12 10:23:59 | Firmante**

AMDt7qhNbtok0R2iwwnp9ZpBPnQcT1/f0XvB5Q9QyH+fHJ/PyCjjiNEsJbLtiDF2l//GOgdl/qDs8dAdiCGVkkD95lZor7WjfiJO8oPyH9jX+GM89aPuxSBnT5aDiYDvPAJ7Wa+kc/M5KapKfByEYfRho2Zzu13x+teiON02H2GN+GfH5qmhMwld/1vpq5TzZw9+0V9JcD4HwDpwSTjaOlm5urZrjTLL6m3HtmuK62zYXSVs7ne37K9OHGLYKvk1+NZfmjRXinK+cj8PLzP6QV/N6ligw17r2h/HsTu2Ocn62NNc1gT8lkaqcRe7Fk0NhiN90RLgCnNodaEB5qLAYluQ==

**JAIME ESCALANTE GARCIA | Fecha:2024-04-12 10:51:06 | Firmante**

x0xQwl2DkVvj3FhYO3RngjOn96MJzksCYzpaKB55lwo0pBSZKoNDEKlvKNdK6VdnHlkseXBvtULRUlXOUeWJPH/RQHOkM5wJR5umz1tH1kUVrGCEL8uuRsXzqL0qgt9JRfNlpc54SHiguNKLne/dLPq/W5KQm/4pX3Oke8x7g63b4ZcBmhNcCBa2oBo1vbhcB2MLMxVIP31VHE9+J6tk+eCVOBxhSPAy3/crHdHxleUhp5OR4CdZSPHHInHH7p9stHFIJVFosYCYZ0vZgY8rJmjQe38o2cmhYTJSHXm2i9rZ/181n6fN8q/wdy/gv8TvMH69c36anA/LOILl6xw==

**HUGO MORALES ROJAS | Fecha:2024-04-12 11:45:16 | Firmante**

QHZ118FXTXavh8mPqOelDheKuhC82w6E8yK7vDE6Z6fYJtB758g6mpYIE7gRLr5Z1iJyAynBGYMBfPH8CwascCOZMMjCvcxVoi4g3N52F1b8dbzRRlc39NcoXUA2oI1R/hRnwVY+HzVrg2GKkYDIA5HStc7W/hwT4LQkBU25LAYTDTgvhlrvoP5Bon9k3T3nKRu3VciiknlO+dvii1vV6GRj2WopBW+UKlJGjXjJpWqtZ2zbq2IMQs56FaxNqRHkKvXirqWAAt4t2ynlZDEZwfkR2MFREk5MACwFwXQXDTGvWtNUfifL7BgtKXvPdwbVG3Fooy98cVCwgtKZwQ==

**MARIA LUISA GARCIA BETANCOURT | Fecha:2024-04-12 13:27:11 | Firmante**

dSgPbZdcB2vY6lcYPlExQSXFATMu0Av7N5UXAibGdk97dJWhyFvOB8zxImBnw+stN4uHIUMFmg2A8qCGcqVV8RTHxohLpOxK5CbX0ZJTQ3XOp8r8G116rJKHhOju770pVV3T195kqBYD/o3s53kyoii6ra9SVI3YGVUaoPwY+SLvFcEyT8XjtzqK6BsH5WN5jZHWCh8ZHBjfxL9/WQ0odhwEZ1M8XBgav5rtzsyJdvpqf5HPsBRn5PILcYB4qxqCjqXvhiJBpFGN55zpZANk7idkYgb9aiDROD8JcwBdZl7Og021LJS2OcYom27Wa+R44d+RL9Se96mkl75y+A==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



vVPCjW3xm

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/DDYgpkPLRZeVEyQmtifqnc1s5utkFqa0>



UAEM  
RECTORÍA  
2023-2029