

CAPTURA DE GASES CON HIDROGELES NATURALES DE XILANO

Captura de gases de efecto invernadero con hidrogeles naturales de xilano

Cesar David Chacon Bonilla y Juan Daniel Lagares Vanegas

Trabajo de Grado para optar el título de Ingeniero Químico

Directora

Prof. Debora Alcida Nabarlatz

Ph. D Ingeniería Química y Procesos

Codirectora

Valentina Quintero Prada

Ingeniera Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de ingenierías fisicoquímicas

Escuela de ingeniería química

Ingeniería Química

Bucaramanga

2024

Dedicatoria

A mis padres, que siempre me apoyaron y me dieron la oportunidad de estudiar lo que me apasiona. A mis profesores, que me enseñaron con paciencia y dedicación los fundamentos de la ingeniería química. A mis amigos, que compartieron conmigo momentos de alegría y de estrés durante estos años. Y a los que contribuyeron a mi formación académica y personal. Gracias por creer en mí y por estar a mi lado.

Agradecimientos

Quiero expresar mi agradecimiento a todos los que me han apoyado y guiado durante el desarrollo de mi tesis de pregrado en ingeniería química. En primer lugar, quiero agradecer a mi directora de tesis, la profesora Debora Nabarlatz, por su valiosa orientación, sus comentarios constructivos y su paciencia. También quiero agradecer a Valentina Quintero, que fue la persona que me guió en todo momento, por su asesoría y colaboración en el laboratorio. Así mismo, quiero reconocer el apoyo de mis compañeros del Grupo Interfase, por su amistad y su disposición de trabajo. Finalmente, quiero dedicar este trabajo a mi familia, especialmente a mis padres, por su amor incondicional, su confianza y su motivación han sido mi mayor fortaleza a lo largo de este viaje.

Por otro lado, quiero expresar mi agradecimiento a Omar Rojas por su aporte, conocimiento y enseñanzas. También a los grupos de investigación de PTG que de una u otra manera aportaron para el desarrollo de este proyecto, a la UIS por brindar los recursos y la infraestructura necesaria para llevar a cabo esta investigación.

Gracias a todos los que, de una forma u otra, contribuyeron a la realización de esta tesis, a mi crecimiento académico, profesional y personal.

Tabla de Contenido

	pág.
Introducción.....	12
1. Marco Teórico y Antecedentes.....	14
1.1. Autohidrólisis de cáscara de cacao.....	14
1.2. Hidrogeles.....	16
1.2.1. Hidrogeles para adsorción de gases.....	17
2. Objetivos	19
2.1. Objetivo General	19
2.2. Objetivos Específicos	19
3. Metodología.....	20
3.1. Caracterización de la biomasa.....	20
3.2. Autohidrólisis	21
3.3. Cuantificación de XOs	22
3.4. Distribución de masa molecular.....	23
3.5. Fabricación de hidrogeles.....	24
3.6. Diseño del sistema de adsorción de amoníaco.....	25
3.6.1. Evaluación de la concentración de amoníaco adsorbido en el hidrogel.....	27
3.6.2. Adsorción de humedad.....	28
4. Resultados y Discusión.....	29
4.1. Resultados de caracterización de biomasa	29
4.1.1. Análisis de humedad y cenizas.....	29
5.1.1. Extractivos acuosos y orgánicos	29
5.1.2. Análisis de holocelulosa, alfacelulosa y lignina.....	29
4.2. Resultados cuantificación de azúcares por HPLC en la biomasa inicial.....	30
4.3. Producción de XOs mediante autohidrólisis	32
4.4. Resultados de la distribución de masa molar	34
4.5. Caracterización de hidrogeles mediante SEM y Microscopía confocal de barrido.....	36

CAPTURA DE GASES CON HIDROGELES NATURALES DE XILANO

4.6.	Adsorción de humedad y amoníaco	36
4.6.1.	Capacidad de adsorción de humedad	36
4.6.2.	Capacidad de adsorción de amoníaco	38
5.	Conclusiones	45
6.	Recomendaciones.....	46
	Referencias Bibliográficas	47
	Apéndices.....	53

Lista de Tablas

	pág.
Tabla 1 Métodos de determinación de compuestos de interés.	12
Tabla 2 Diseño de experimentos	16
Tabla 3 Capacidad de adsorción de los hidrogeles.....	33
Tabla 4 Cantidad de amoníaco presente en el hidrogel calculado por el método Nessler.	35

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1 Diagrama de flujo de la metodología realizada	11
Figura 2 Caracterización de análisis lignocelulósico comparada con la de (Javier Sanabria, 2017)	22
Figura 3 Resultados de análisis lignocelulósico por HPLC comparado con (Javier Sanabria, 2017)	23
Figura 4 Curva calentamiento en las pruebas de autohidrólisis en comparación con (Quintero & Riaño, 2019).....	24
Figura 5 Concentración de monómeros y oligómeros obtenidos en el hidrolizado producto de autohidrólisis. Reactor 20 L, 100 psi - 76 min (severidad 3,73).....	25
Figura 6 Distribución de masa molar para el hidrolizado de cascara de cacao.....	27
Figura 7 Capacidad de adsorción de humedad en los hidrogeles.....	29
Figura 8 Captura de amoníaco en hidrogeles JCCA en función del tiempo	31
Figura 9 Proceso de captura de amoníaco en hidrogeles a través del tiempo Grupo JCCC.....	32
Figura 10 Comportamiento de la capacidad de adsorción en los hidrogeles con 1% Xilano [g/mL]	34
Figura 11 Comportamiento de la capacidad de adsorción en los hidrogeles con 5% Xilano [g/mL]	34
Figura 12 Comportamiento de la capacidad de adsorción en los hidrogeles con 10% Xilano [g/mL]	35

Lista de Apéndices

	pág.
Apéndice A Métodos analíticos.....	7
Apéndice B Protocolos de operación.....	7
Apéndice C Curvas de calibración de HPLC	9
Apéndice D Curvas de calibración de GPC.....	10
Apéndice E Curva de calibración (sensor MQ-137)	11
Apéndice F. Protocolo para preparación de hidrogeles.....	11
Apéndice G Protocolo para pruebas de adsorción.....	13
Apéndice H Resultados de caracterización	16
Apéndice I Análisis de composición	18
Apéndice J Producción de XOs por autohidrólisis.....	18
Apéndice K Resultados cuantificación de azúcares por HPLC	19
Apéndice L Capacidad de sorción higroscópica	19

Glosario

XOs	Xilooligosacáridos
PVA	Alcohol polivinílico
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SEC	Cromatografía de exclusión por tamaño
JCCA	Hidrogeles con Alginato de Sodio
JCCC	Hidrogeles con Quitosano
MOsT	Monómeros de xilosa y arabinosa muestra posthidrólisis
MOs	Monómeros de xilosa y arabinosa muestra hidrolisis

Resumen

Título: Captura de gases de efecto invernadero con hidrogeles naturales de xilano*

Autor: Cesar David Chacon Bonilla; Juan Daniel Lagares Vanegas**

Palabras Clave: Xilano, cáscara de cacao, autohidrólisis, hidrogeles, adsorción, gases de efecto invernadero, amoníaco.

Descripción:

Este proyecto tiene como objetivo evaluar el proceso de captura de gas amoníaco (NH_3) en hidrogeles elaborados a partir de cáscara de cacao, residuo proveniente del proceso de fermentación de los granos en la industria agrícola colombiana. El xilano se obtuvo mediante el proceso de autohidrólisis y se empleó en la síntesis de hidrogeles mediante la técnica de congelamiento-descongelamiento (freeze-thawing), utilizando una mezcla con alginato de sodio o quitosano, alcohol polivinílico (PVA) y bentonita como materia prima y reactivos

La investigación se centró en evaluar la capacidad de los hidrogeles para adsorber humedad y adsorber amoníaco. El análisis se realizó en un disecador adaptado con un sensor MQ-137 de Arduino®, un dispositivo de código abierto.

Se observa que la concentración de xilano en los polímeros influye de manera inversamente proporcional en su capacidad de adsorción de amoníaco. Para entender mejor este comportamiento, se modela la dinámica de adsorción mediante una ecuación de pseudo primer orden que describe la capacidad de adsorción. Este modelo ayuda a identificar las muestras con mejor desempeño en la captura de amoníaco, siendo los hidrogeles de quitosano con mayor concentración de xilano los que obtuvieron la mayor capacidad de adsorción de amoníaco en el análisis.

*Trabajo de grado

**¹Facultad de ingenierías físico químicas. Escuela de ingeniería química. Director: Ph.D Débora Álcida Nabarlatz. Codirector: Valentina Quintero Prada. Ingeniera química.

Abstract

Title: Capture greenhouse gases with natural xylane hydrogels*

Author(s): Cesar David Chacon Bonilla; Juan Daniel Lagares Vanegas ¹

Key Words: Xylan, cocoa husk pod, soxhlet, autohydrolysis, hydrogel, characterization.

Description:

The objective of this project is to evaluate the process of ammonia gas (NH₃) capture in hydrogels made from cocoa shells, a residue from the fermentation process of cocoa beans in the Colombian agricultural industry. Xylan was obtained by the autohydrolysis process and was used in the synthesis of hydrogels by the freeze-thawing technique, using a mixture with sodium alginate or chitosan, polyvinyl alcohol (PVA) and bentonite as raw material and reagents.

The research focused on evaluating the ability of hydrogels to adsorb moisture and adsorb ammonia. The analysis was performed on a dissector adapted with an Arduino ® MQ-137 sensor, an open source device.

It is observed that the xylan concentration in the polymers inversely proportional influences their ammonia adsorption capacity. To better understand this behavior, the adsorption dynamics are modeled by a pseudo first order equation describing the adsorption capacity. This model helps to identify the samples with the best performance in ammonia capture.

The chitosan hydrogels with the highest concentration of xylan obtained the highest ammonia adsorption capacity in the analysis.

*Bachelor thesis.

**Faculty of Physical-Chemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director: Ph.D Débora Álcida Nabarlantz. Co-Director: Valentina Quintero Prada. Chemical engineer.

Introducción

El amoníaco es un compuesto químico altamente relevante en relación con los gases de efecto invernadero, siendo emitido por diversas actividades humanas como la agricultura, la industria y el transporte [1]. Este gas tiene efectos negativos sobre la salud humana y el medio ambiente, por ejemplo, es precursor de la generación tanto de óxido nitroso (NO_2) como de óxido nítrico (NO), los cuales reaccionan con el ozono y producen ácido nítrico, componente de la lluvia ácida [2]. La elevada concentración de amoníaco altera el equilibrio de nutrientes en los ecosistemas y reduce la biodiversidad [3].

La problemática ambiental relacionada con el amoníaco se ha incrementado debido al aumento de emisiones de NH_3 en un 2,7 % entre el 2019 y 2020 [2]. Promovidas principalmente por el aumento de la demanda de alimentos y energía, que produce más fertilizantes nitrogenados. Según la asociación mundial de la industria de fertilizantes (IFA), este aumento fue del 1,3% en 2018 en el país [4], además del aporte de emisiones producidas por los residuos animales y combustibles fósiles. Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), el amoníaco es responsable del 12 % de las muertes prematuras por contaminación del aire en el mundo. Además, tiene un potencial de calentamiento global 100 veces mayor que el dióxido de carbono (CO_2) en un horizonte de 20 años [5].

Las emisiones de amoníaco provienen en su mayoría del sector agroindustrial y ocupan aproximadamente el 80 % de las emisiones totales. En las primeras etapas de implementación en fincas europeas se está investigando el uso de soluciones de nitratos como alternativa para reducir las concentraciones de amoníaco. Esta tecnología pionera reemplaza la urea como fertilizante [5].

Por otro lado, el proyecto AGATE (ammonia gas absorption technology) financiado por la Unión

Europea y documentado en la plataforma Cordis, con el fin de mejorar la gestión sostenible del amoníaco en sectores agrícolas e industriales, incluye mejorar la transferencia del gas al líquido de absorción. La unión europea (UE) desarrolló unas membranas porosas de fibra hueca para pasar el gas a través de dicha membrana y obtener un porcentaje del gas como amoníaco líquido. Esto logró disminuir las emisiones de amoníaco [6]. Los hidrogeles surgen como una alternativa prometedora para abordar este creciente problema, a través de su uso como adsorbentes para la mitigación de emisiones de amoníaco. En el presente trabajo de grado se propone elaborar un hidrogel a partir de residuos lignocelulósicos derivados de los procesos agroindustriales del cacao en Colombia [8].

1. Marco teórico y antecedentes

1.1. Autohidrólisis de cáscara de cacao

Los Xilooligosacáridos (XOs) son oligómeros de xilosa producidos a partir de la hidrólisis del xilano. El xilano es considerado el segundo polisacárido más abundante en la naturaleza, siendo el mayor componente de la hemicelulosa, la cual a su vez es uno de los componentes principales del material vegetal. El proceso en el cual se degrada la hemicelulosa a través de una reacción entre agua, el ion hidronio y ácido acético provenientes de los sustituyentes de acetilo presentes en la hemicelulosa, se denomina autohidrólisis. [9]

La autohidrólisis es una reacción química entre una molécula de agua y una macromolécula orgánica. Este proceso busca romper los enlaces de macromoléculas orgánicas, mediante el aumento de la temperatura del agua en la mezcla. Este proceso permite la extracción de XOs, ya que produce la despolimerización hidrolítica selectiva de la cadena principal de xilano. Esta técnica tiene muchas ventajas respecto a otros métodos de extracción de XOs, no requiere ningún producto químico que no sea agua, no produce corrosión en los equipos, tiene mayor velocidad de reacción, condiciones de reacción más controladas y produce una menor degradación del residuo rico en celulosa [10].

El proceso de obtención de XOs a partir de la cáscara de cacao de la agroindustria colombiana, proveniente de San Vicente de Chucurí, Santander, mediante autohidrólisis, ha sido previamente investigado por el grupo de investigación Interfase en estudios relacionados con el bagazo de caña y el pergamino de café (Quintero y Riaño, 2019; Sandoval y Viviescas, 2017). La ejecución de este proceso se llevó a cabo a gran escala en un reactor batch de 20 L ubicado en

la Escuela de Ingeniería Química UIS, donde se obtuvo un rendimiento del proceso del 27,69 % [p/p] respecto a la cantidad inicial de xilosa presente en la biomasa de cacao.

Por otra parte, la cáscara de cacao fue caracterizada y analizada por (Sanabria, 2016; Acosta, 2019) en trabajos de investigación del grupo Interfase. La cascara de cacao es considerada un subproducto de la industria del chocolate, que juega un papel crucial en la sostenibilidad. La cascara de cacao constituye aproximadamente el 12 % del peso total del cacao, lo que genera 350528 [Ton/año] (Acosta, 2019), esta es una cantidad considerable de residuos en la cadena de producción [9], [11]. Sin embargo, se ha reconocido cada vez más el valor potencial de la cascara de cacao como materia prima para la elaboración de productos como infusiones, suplementos dietéticos y cosméticos [12], [13]. Además, en algunos lugares se utiliza como combustible para generar energía renovable, lo que resalta su potencial para contribuir a prácticas de producción más sostenibles en la industria alimentaria [14]. Sin embargo, aún persisten desafíos en la gestión y aprovechamiento óptimo de este valioso subproducto, lo que indica la necesidad de explorar aún más su potencial en la creación de productos de valor agregado.

Los autores (Sanabria, 2016; Acosta, 2019) reportaron concentraciones de xilosa del 16%-30 % [p/p] y concluyeron que la cáscara de cacao tiene gran viabilidad para la producción de oligosacáridos a pequeña o mediana escala (Sanabria, 2016; Acosta, 2019). Además de ser un componente principal de las paredes celulares de las plantas, el xilano es un polielectrolito de carácter aniónico, ya que posee grupos electrolitos que se disocian en disoluciones acuosas y se cargan negativamente. Esto lo hace potencialmente útil para el proceso de polimerización en la fabricación de los hidrogeles [15].

1.2. Hidrogeles

Los hidrogeles son materiales poliméricos dispuestos de manera tridimensional con redes entrecruzadas [16], se pueden clasificar en hidrogeles naturales o sintéticos según su origen, y tienen la capacidad de absorber y retener grandes cantidades de agua dentro de su estructura (área intersticial) hasta llegar a un equilibrio fisicoquímico [17]. Esta capacidad se debe a las propiedades hidrofílicas de grupos funcionales presentes en el material, como grupos carboxilo (-COOH) o hidroxilo (-OH), entre otros. Estos materiales pueden ser suaves, flexibles e insolubles en agua al poseer retículos o enlaces covalentes fuertes, lo que le permite al material mantener su estructura a pesar de hincharse y aumentar su volumen cuando son sumergidos en agua [18]. Otra forma de clasificar los hidrogeles es según el proceso de su elaboración; según esto, pueden variar su función y sus propiedades físicas tales como la resistencia mecánica, elasticidad, consistencia y contenido de agua. [19]

El alcohol polivinílico (PVA) es un material ampliamente usado para generar una fase sólida e inmovilizada en hidrogeles; esto permite dar forma y flexibilidad al producto final [20]. Este material es inerte y evita la producción de agentes tóxicos como metales pesados, retardantes de llama bromados, parafinas cloradas de cadenas cortas, entre otros que normalmente generan los aditivos empleados en la fabricación de plásticos [21]. El PVA es relativamente económico o de fácil acceso comercial, además, los hidrogeles elaborados con PVA en su composición tienen una estructura heterogénea altamente porosa [17], [18].

El quitosano, por otro lado, es un polisacárido de cadena lineal derivado de la quitina y es un polielectrolito de carácter catiónico de origen natural, ya que presenta grupos amino, es

ampliamente utilizado en el campo de la biomedicina, ciencia y tecnología, por sus propiedades fisicoquímicas, mecánicas y capacidad de crear redes poliméricas entrecruzadas parcialmente solubles, es un material biocompatible, biodegradable y buen adsorbente. Sus propiedades dependen directamente de su peso molecular y grado de acetilación. Este biopolímero tiene diversas aplicaciones, en agricultura como regulador de plantas y preservante de frutos, en medicina como portador de drogas o para el tratamiento de lesiones en la piel [15], [23].

1.2.1. Hidrogeles para adsorción de gases

Los criohidrogeles o criogeles son un tipo de hidrogeles porosos clasificados según su método de secado, también pueden ser de tipo aerogeles y xerogeles que son secados en condiciones supercríticas y subcríticas, respectivamente, para remover el disolvente. Para los criogeles, la técnica de secado consiste en criogelación [24]. Esta técnica posee la ventaja de no tener presencia de agregados tóxicos en la formación del hidrogel. Al emplear solutos orgánicos no tóxicos como el PVA, los monómeros y precursores solubles en agua permiten la generación del material meso-poroso o criogel con una estructura sólida inmovilizada útil en la captura de gases de efecto invernadero. En este proceso, los precursores del hidrogel se someten a cambios abruptos de temperatura de manera cíclica mediante la descongelación y congelación del biopolímero, así se logra potenciar el entrecruzamiento de los materiales a nivel molecular para lograr interconectar totalmente el hidrogel [25].

El amoníaco es un gas de efecto invernadero que genera afectaciones tanto en la salud humana como en el medio ambiente al ser precursor indirecto de óxidos de nitrógeno que poseen un potencial de calentamiento global 265 veces mayor que el CO₂ (Abedayo y otros, 2018), además de

contribuir a la eutrofización y acidificación de los ecosistemas y, por eso, es el gas de interés a capturar en el hidrogel [26], [27]. Resulta necesario un análisis de capacidad de adsorción en función del tiempo, que permite observar a través de una isoterma y cinética de adsorción el rendimiento, potencial y afinidad que tiene el material polimérico con el gas contaminante [28], [29]. Este enfoque proporciona una comprensión más profunda del comportamiento del hidrogel y su viabilidad en la captura efectiva de amoníaco, lo que podría contribuir significativamente a la mitigación de sus efectos adversos en el entorno y la salud humana.

En el presente trabajo se realizó la síntesis del hidrogel por el método de reticulación Freeze-Thawing. Este proceso implica la mezcla de PVA y XOs como precursores poliméricos, donde la solución se somete a múltiples ciclos de congelamiento y descongelamiento, seguido de un proceso de liofilización [30] para posteriormente poner el hidrogel en contacto con el amoníaco dentro del dispositivo diseñado y adaptado con un sensor de amoníaco MQ137, con el fin de poder analizar cómo varía la concentración del amoníaco sin y con el hidrogel con un tiempo de residencia de 24 horas a través de un modelo de cinética de adsorción de pseudo-primer y pseudo-segundo orden.

2. Objetivos

2.1. Objetivo General

Evaluar el proceso de captura de gas amoníaco NH_3 en hidrogeles a partir de residuos de la agroindustria del cacao.

2.2. Objetivos Específicos

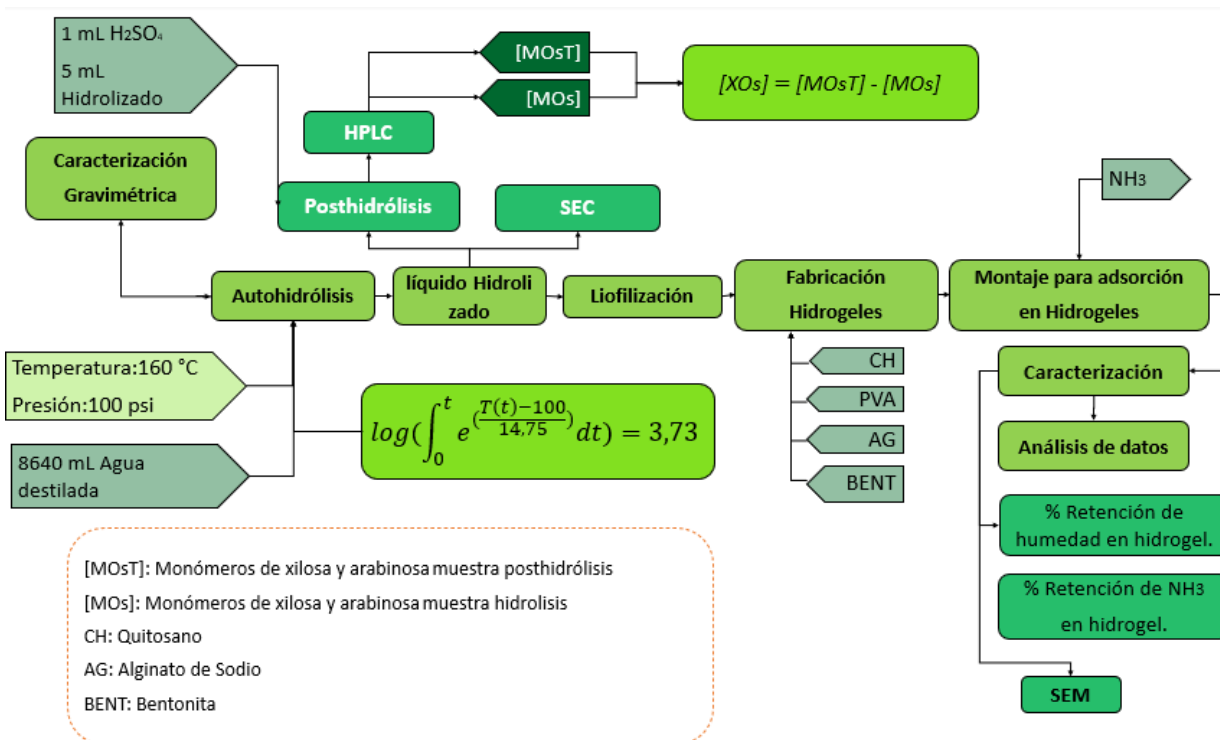
- Evaluar la producción de hidrogeles a partir de xilanos obtenidos de residuos agroindustriales de cacao.
- Caracterizar los hidrogeles empleados para la captura de gas amoníaco NH_3 por diferentes métodos, para determinar su capacidad de adsorción de humedad y retención de gases.
- Diseñar y construir un dispositivo para evaluar la captura del gas de efecto invernadero amoníaco NH_3 en hidrogeles elaborados a partir de residuos de cacao.

3. Metodología

3.1. Caracterización de la biomasa

Figura 1

Diagrama de flujo de la metodología realizada



Se caracterizó la biomasa de cacao para determinar el contenido inicial de hemicelulosa (xilano) de la cáscara seca y el rendimiento de su extracción mediante el proceso de autohidrólisis. Se caracterizó siguiendo el protocolo mencionado por (Javier Sanabria, 2016) según las normas y métodos plasmados en la **Tabla 1**. Se determinó el número de azúcares disueltos mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y se compararon los resultados obtenidos con los análisis realizados por (Javier Sanabria, 2016) respecto a la biomasa utilizada & (Quintero & Riaño, 2019) respecto al rendimiento del proceso de autohidrólisis [31].

La metodología y normas para determinar el análisis de la cáscara de cacao que fueron empleadas se encuentran detalladas en el **Apéndice A**.

Tabla 1

Métodos de determinación de compuestos de interés

Compuesto	Método	Norma
Humedad y cenizas	Análisis termo gravimétrico	ASTM D7582-10
Extractivos Acuosa	Extracción Soxhlet	ASTM D1110-56(77)
Extractivos Orgánicos	Extracción Soxhlet	ASTM D1110-56(77)
Holocelulosa	Extracción con NaClO ₂ & CH ₃ COOH	Evtuguin, 2003 y Marques, 2010
Alfacelulosa	Extracción con NaOH	ASTM D1103-60(77)
Lignina	Hidrólisis acida	ASTM D1106-56(2007)

3.2. Autohidrólisis

Este proceso se realizó según el protocolo establecido en el **Apéndice B**. Las pruebas se realizaron con una relación fija de 8 ml agua: 1 g de cáscara de cacao; en todas las pruebas se cargó el reactor con 1080 g de biomasa y 8640 mL de agua destilada (Sandoval & Viviescas, 2017).

Las condiciones de operación en la autohidrólisis están en función del factor de severidad. Este factor adimensional relaciona los parámetros de temperatura con el tiempo de reacción. Según la revisión bibliográfica realizada por (Quintero & Riaño, 2019), se ha concluido que los valores de severidad para los cuales se obtienen concentraciones de XOs adecuadas sin degradar significativamente el producto, oscilan entre 3,66 – 3,90. Dado que la caldera alcanza una

temperatura máxima de 160°C con una presión de vapor de 100 psi, a esta temperatura es posible obtener el factor de severidad entre el rango deseado ajustando el tiempo de reacción. Para este cálculo se ajusta la curva de calentamiento del reactor en función del tiempo, siguiendo la ecuación de (Overend, 1987) para encontrar el factor de severidad estipulado.

$$R_0 = \int_0^t \exp \left[\frac{T(t) - 100}{14,75} \right] dt \quad (1)$$

Donde t es el tiempo de reacción, T es la temperatura de reacción, 14,75 es un valor empírico relacionado a la energía de reacción y 100 es la temperatura de referencia en °C.

Cuando se alcanza el tiempo de reacción para obtener el valor de severidad deseado (3,72), se detiene el flujo de vapor y se inicia el enfriamiento al hacer pasar agua por la chaqueta del reactor, y se realiza la descarga del líquido hidrolizado. Posteriormente, el licor obtenido se filtra y se almacena en un congelador a -24°C [32]. Con el fin de lograr la formación de xilano en polvo, se utiliza el proceso de liofilización, el cual implica la eliminación del agua mediante sublimación a partir de un proceso de estado congelado. Este procedimiento permite obtener el producto final en forma de polvo, preservando así la estructura y las propiedades del xilano [33].

3.3. Cuantificación de XOs

Para la cuantificación de monómeros y oligómeros de xilosa, arabinosa y glucosa presentes en el licor de extracción de la autohidrólisis se llevó a cabo la metodología de (Acosta, 2019). mediante HPLC. Para ello se utilizó un cromatógrafo Thermo Dionex Chromeleon equipado con un detector de índice de refracción (RID) y ultravioleta (UV) para la detección de carbohidratos como glucosa, xilosa y arabinosa. El método utiliza una columna Zorbax Carbohydrate a 30°C con fase móvil de acetonitrilo (ACN) / agua (70:30) v/v, con un flujo de 1,2 [mL/min]. Para la cuantificación de los oligosacáridos presentes se realizó una posthidrólisis, donde 5 mL de muestra

de licor hidrolizado se mezclaron con 1 mL de H₂SO₄ en concentración 5 N, y se llevó a un autoclave a 120°C por 45 min (Hernández, 2019) [32]. Para cada uno de los componentes de interés se establecieron las curvas de calibración, las cuales se presentan en el **Apéndice C**.

Para determinar la concentración de XOs [g/L], compuestos por xilosa y arabinosa, se evaluó la cantidad de monómeros presentes mediante la autohidrólisis y posthidrólisis, según lo indicado por (Quintero y Riaño, 2019).

$$[XOs] = [MOsT] - [MOs] \quad (2)$$

En donde MOsT [g/L] y MOs [g/L] son la suma de monómeros de xilosa y arabinosa de la muestra de posthidrólisis e hidrólisis respectivamente, cuantificados por HPLC. [32], [34].

3.4. Distribución de masa molecular

Con el fin de analizar la distribución de masas moleculares en el hidrolizado, se realizó un proceso de caracterización mediante cromatografía por exclusión de tamaño (SEC). Este método posibilita la evaluación de la distribución de masa molar de distintos polímeros, así como la uniformidad de los mismos y su desempeño en variadas aplicaciones [35], [36]. En este procedimiento se utilizó una columna Sepax a una temperatura de 30°C, con una fase móvil compuesta por una combinación de acetonitrilo (ACN) y agua en una relación 10:90 v/v. El flujo aplicado fue de 0,3 [mL/min] en un cromatógrafo Thermo Dionex Chromeleon, el cual estaba equipado con un detector de índice de refracción (RID) y detector ultravioleta (UV). Para el ajuste del sistema, se emplearon compuestos de referencia específicos, tales como Xilosa (150Da), Glucosa (180 Da), Celobiosa (3342 Da) y Dextranos de 6, 20 y 40 kDa. La gráfica de calibración se describe detalladamente en el **Apéndice D** [32].

3.5. Fabricación de hidrogeles

Para preparar los hidrogeles, se siguió el protocolo mencionado en el **Apéndice F**, se pesaron 2 g de PVA o quitosano y se mezclaron con 10 mL de agua destilada en un vaso de precipitado. Por otro lado, se preparó una solución de 0,1 g de alginato de sodio, 0,5g de Bentonita y XOs liofilizado el cual se varió en concentraciones de 1%, 5% y 10% [g/mL] según el diseño de experimentos. La mezcla se disolvió en 10 mL de agua destilada en un vaso de precipitado. La solución de alginato/bentonita/XOs se sometió a un baño de ultrasonido durante 1 h para mejorar la dispersión de las partículas, para posteriormente mezclar ambas soluciones (solución de alginato/bentonita/ XOs y solución de PVA o Quitosano).

La mezcla final se llevó a un autoclave durante 2 horas a 120°C (1,2 bar). La mezcla final se depositó en una placa de petri, para luego sellarla herméticamente. Finalmente, la muestra se llevó a congelación a -24°C durante 20 horas.

Una vez congelada la muestra, se sacó a descongelar a temperatura ambiente durante 2 horas, mientras permanecen selladas. Este proceso llamado “Freeze-Thawing” se repitió de manera cíclica 4 veces [37], [38]. Finalmente, se llevó el hidrogel a un equipo de liofilización para eliminar el agua presente (solvente) y así obtener un gel poroso y seco.

El diseño de experimentos se muestra en la **Tabla 2**, donde se estudió la variación del agente alginato de sodio y quitosano, así como la concentración de xilano (XOs). Cada prueba se realizó por triplicado para un total de 18 muestras [39]

Tabla 2*Diseño de experimentos*

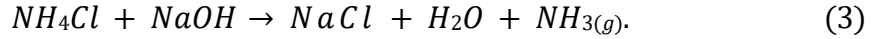
	Xilano 1 % [g/ml]	Xilano 5 % [g/ml]	Xilano 10 % [g/ml]
Alginato 0,5 % [g/ml]	JCCA1	JCCA5	JCCA10
Quitosano 0,5% [g/ml]	JCCC1	JCCC5	JCCC10

Nota. Las nomenclaturas JCCA1, JCCA5 y JCCA10 corresponden al grupo de hidrogeles de alginato de sodio y xilano a concentraciones de 1, 5 y 10 % p/v de xilano respectivamente y para el grupo de hidrogeles de quitosano y xilano JCCC1, JCCC5 y JCCC10 con la misma variación en la concentración de xilano.

3.6. Diseño del sistema de adsorción de amoníaco.

Se diseñó un sistema de adsorción de amoníaco en modo batch, realizando las pruebas de adsorción para cada muestra de hidrogel con un tiempo de residencia de 24 horas. Previamente se realizaron una serie de pruebas preliminares para obtener la curva de calibración del adsorbato (amoníaco), la cual se muestra en el **Apéndice E**.

El montaje para la adsorción de amoníaco consta de un desecador con base de polipropileno con diámetro de 250 mm, una altura externa de 300 mm con tapa de policarbonato transparente, el cual posee un volumen total de 0.004 m³ (especificaciones dadas por el fabricante Kartell LABWARE). Dentro del desecador y sobre una malla se dispone el hidrogel (adsorbente) y debajo de la malla se ubica una placa de petri que contiene una solución acuosa de 20 mL de cloruro de amonio e hidróxido de sodio 0.06% y 0.78% [g/mL] respectivamente. La reacción entre el cloruro de amonio y el hidróxido de sodio da como producto cloruro de sodio, agua y amoníaco en forma gaseosa, siendo el amoníaco el producto de interés o adsorbato tal como se muestra en la reacción del sistema planteado.



Con el objetivo de monitorear las variaciones en las concentraciones de amoníaco generado durante la reacción en el desecador, se realiza una pequeña perforación lateral en la base del equipo para alojar un sensor de amoníaco MQ-137 [40]. Este sensor se programó mediante la plataforma de código abierto Arduino ®, lo que permitió visualizar la evolución de la concentración de amoníaco en tiempo real. Para visualizar de manera gráfica las fluctuaciones en la concentración, se sincronizó la programación de Arduino ® con Matlab. Los detalles específicos del protocolo se encuentran en el **Apéndice G**.

Para el análisis de adsorción de amoníaco, se usó una función de capacidad de adsorción de pseudo primer-orden con la cual se modeló el comportamiento del adsorbente durante la captura de amoníaco para un ciclo de 24 horas y así representar los datos de adsorción por medio de un modelo empírico, ya que los modelos tradicionales pueden ser inadecuados para la correlación de datos de adsorción a niveles bajos de concentración, siendo esto una ventaja con respecto a los modelos disponibles en literatura. Se consideró que el siguiente modelo por las condiciones de operación y las variables obtenidas es el ideal en este caso. [41]

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (4)$$

Donde q es la capacidad de adsorción [mg/g], m es la cantidad de adsorbente empleado en los experimentos [g], V es el volumen de control [L], C₀ y C_e son las concentraciones del sistema inicialmente y en el equilibrio, respectivamente.

3.6.1. Evaluación de la concentración de amoníaco adsorbido en el hidrogel

Concluido el proceso de adsorción de amoníaco, el contenido de amoníaco adsorbido por el hidrogel se evalúa por el método de determinación de nitrógeno amoniacal en un medidor de amoníaco Checker HI733 de Hanna Instruments. Para ello, previamente, se pesa el hidrogel y se deposita en un frasco con 10 mL de agua destilada. Luego de 5 minutos se ingresa la muestra en el congelador a -20° C. Al día siguiente, se descongela a temperatura ambiente de aproximadamente 25°C, se extrae 1 mL de la solución y se agregan 19 mL de agua destilada a la muestra en un vaso de precipitado de 50 mL. De allí se extrae 1 mL para agregar a la cubeta del Medidor de Amoníaco y se completa hasta el aforo con 9 mL del reactivo B (HI733B-0). Posteriormente, se introduce la cubeta para medir la concentración C1 en el dispositivo previamente calibrado; al oprimir el botón, se espera a que aparezca C2 en la pantalla del equipo y se agregan 4 gotas del reactivo A (HI733A-0). Se deposita la cubeta nuevamente dentro del dispositivo, se oprime el botón por unos segundos hasta que aparezca una cuenta regresiva de 3 minutos y medio, para dar la lectura de la concentración de amoníaco en ppm [42]. La concentración de amoníaco en el hidrogel se calcula con la ecuación 5:

$$[C1] = [C2] \times FD \quad (5)$$

Siendo [C1] la concentración de la solución concentrada, [C2] la concentración de la solución diluida que corresponde al valor reportado por el Checker en PPM y FD es el factor de dilución de 200.

3.6.2. Adsorción de humedad

Los hidrogeles preparados según el ítem 4.5 fueron evaluados en términos de capacidad de adsorción de humedad a través del método estático, el cual consiste en exponer la muestra a un ambiente con humedad relativa (HR) constante en un recipiente cerrado hasta que alcance un equilibrio higroscópico y monitorear el peso de la muestra cada 24 horas durante cuatro días [43], [44].

El proceso inicia con la preparación de las soluciones sobresaturadas de cloruro de sodio NaCl y nitrato de potasio KNO₃ a 0,75 [g sal/ g de agua] para las dos soluciones y a temperatura de 25 ±1°C, las cuales se depositan en un frasco y se mide la humedad relativa HR durante 24 horas con un higrómetro digital dispuesto en una cápsula cerrada herméticamente, reportando humedades relativas HR de 74% y 94% para las soluciones de cloruro de sodio y nitrato de potasio, respectivamente. Las muestras de hidrogeles se pesan antes de introducirlas en el recipiente con HR 74%, pesando la muestra cada 24 horas durante cuatro días. Al finalizar el cuarto día, se pesa (M1) y se pasa al recipiente con HR de 94% y se repite el ciclo de pesado por cuatro días consecutivos.

El porcentaje de adsorción de humedad se calcula con la ecuación 6, donde A es el peso del agua adsorbida por la muestra, la cual se estima dependiendo de la HR a la que fue expuesto a una temperatura ambiente de 25±1° C.

$$\% \text{Adsorción de humedad} = \frac{A}{B} * 100 \quad (6)$$

Donde: [A] es el contenido de humedad en el hidrogel y se calcula restando el peso de la muestra el último día de monitoreo menos el peso de la muestra el día cero, y [B] es el peso del

hidrogel seco, es decir, el día cero del monitoreo.

4. Resultados y discusión

4.1. Resultados de caracterización de biomasa

4.1.1. Análisis de humedad y cenizas

En la Figura 2, se presentan los resultados obtenidos del análisis de humedad y cenizas respectivamente de la cáscara de cacao. La cantidad reportada, junto con la desviación estándar, se muestran en el **Apéndice H**.

Se observa que la humedad de la cáscara de cacao obtenida por (Sanabria, 2017) es de $11,83\% \pm 0,18$, similar a la obtenida en la presente investigación, la cual fue de $10,803\% \pm 0,515$. Por otro lado, la concentración de cenizas obtenida por este trabajo fue del $7,54\% \pm 0,01$; mientras que la encontrada por (Sanabria, 2017) fue del $5,52\% \pm 0,19$.

4.1.2. Extractivos acuosos y orgánicos

En la **Figura 2**, se presentan los resultados obtenidos para los extractivos acuosos y orgánicos en la cáscara de cacao, siendo $19,49\% \pm 0,02$ y $1,27\% \pm 0,01$, respectivamente. Las concentraciones de extractivos acuosos son superiores a las de orgánicos, ya que la materia lignocelulósica estudiada contiene sales minerales, silicatos, almidón, entre otros. En cambio, los ácidos grasos, resinas y taninos que hay en los extractivos orgánicos están en proporciones más bajas debido a la naturaleza del material. [31]

4.1.3. Análisis de holocelulosa, alfacelulosa y lignina

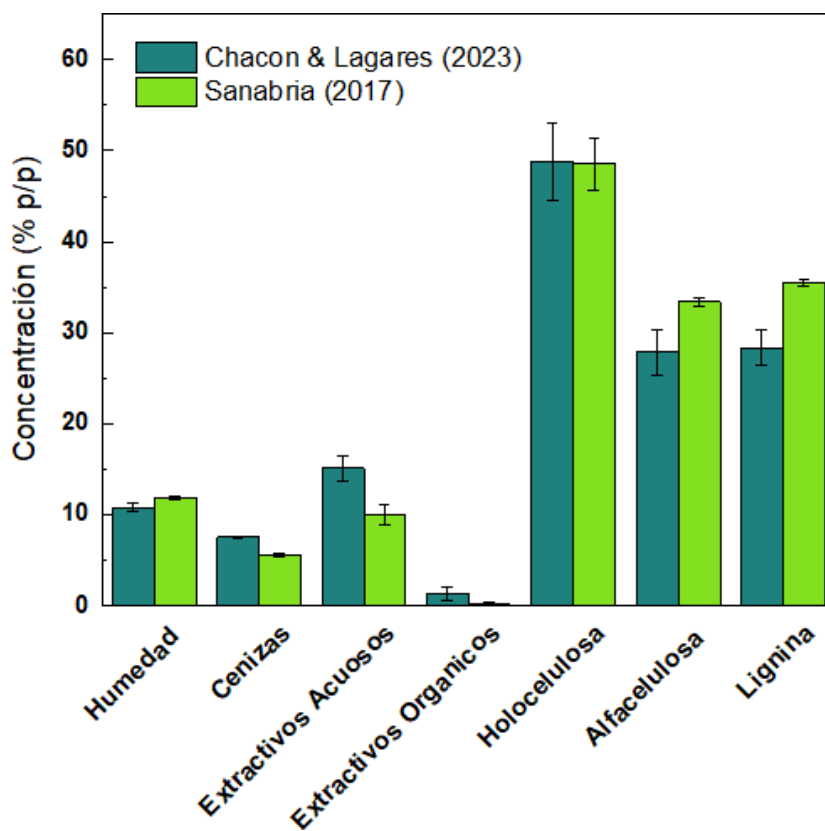
Los valores de holocelulosa, alfacelulosa y lignina (determinados según el protocolo y normas del **Apéndice A**) calculados para la cáscara de cacao fueron de $48,805\% \pm 0,019$ holocelulosa, $30,48\% \pm 0,04$ de alfacelulosa, y $27,902\% \pm 0,029$ de lignina. Estos valores se

encuentran dentro del rango esperado con un contenido aproximado entre 20% – 50% p/p en holocelulosa, 15% – 35% p/p para alfacelulosa y 10% – 30% p/p para lignina en peso seco [45].

En el **Apéndice I** se muestra el análisis de composición gravimétrico realizado en base seca, comparado con el análisis de (Sanabria, 2017). La sumatoria total de los porcentajes debe ser aproximadamente 100% según la caracterización de materiales lignocelulósicos de la **Figura 2**.

Figura 2

Caracterización de análisis lignocelulósico comparada con la de (Javier Sanabria, 2017)

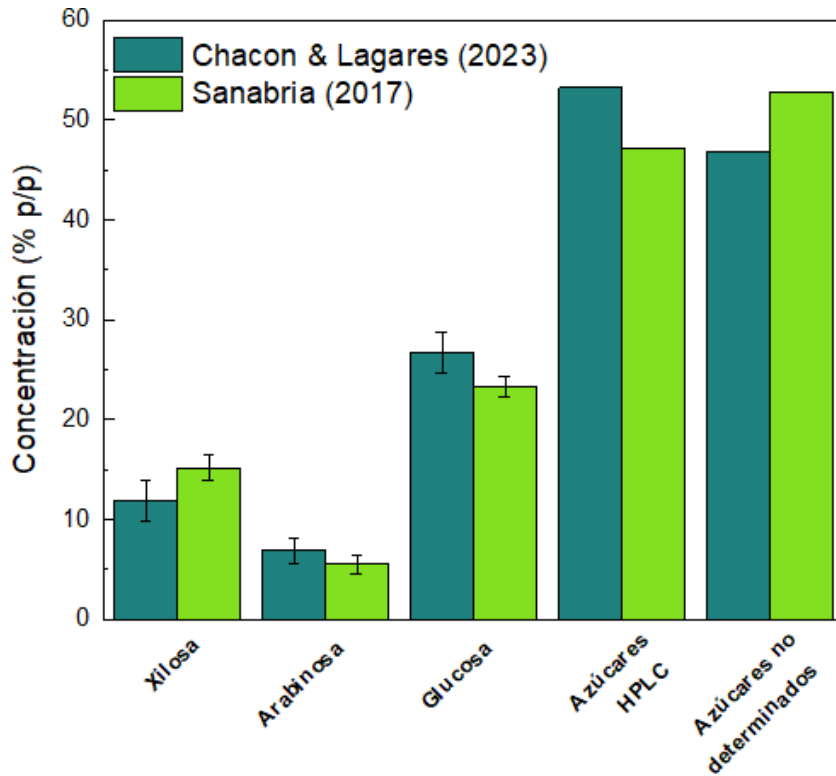


4.2. Resultados cuantificación de azúcares por HPLC en la biomasa inicial.

En la **Figura 3** se presentan las concentraciones de azúcares determinados por HPLC para la cáscara de cacao original [46].

Figura 3

Resultados de análisis lignocelulósico por HPLC comparado con (Javier Sanabria, 2017)



La concentración de xilosa, arabinosa y glucosa se puede observar en el **apéndice K**. Las concentraciones obtenidas de xilosa, arabinosa y glucosa fueron de 11,924%, 6,921% y 26,71%, mientras que (Sanabria, 2017) obtuvo 15,16%, 5,54% y 23,31%, respectivamente, mostrando desviaciones inferiores al 2%. [31].

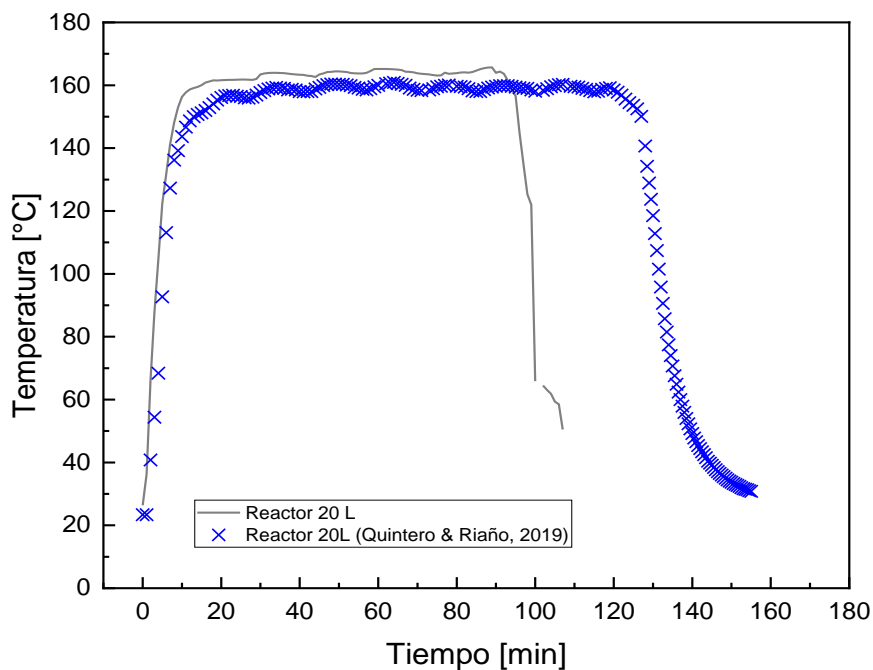
4.3. Producción de XOs mediante autohidrólisis

Una vez seleccionado el grado de severidad de 3,72 de acuerdo con trabajos previos (Sandoval & Viviecas, 2017), se puso en marcha el reactor batch de 20 L, para obtener la curva de calentamiento en función del tiempo de reacción, hasta lograr el grado de severidad ya establecido y así determinar el tiempo de reacción.

En la **Figura 4**, el reactor de 20 L alcanzó una temperatura máxima de 166°C, necesitando 76 minutos para obtener el valor de severidad deseado (3,73). Las pruebas de autohidrólisis se realizaron por duplicado.

Figura 4

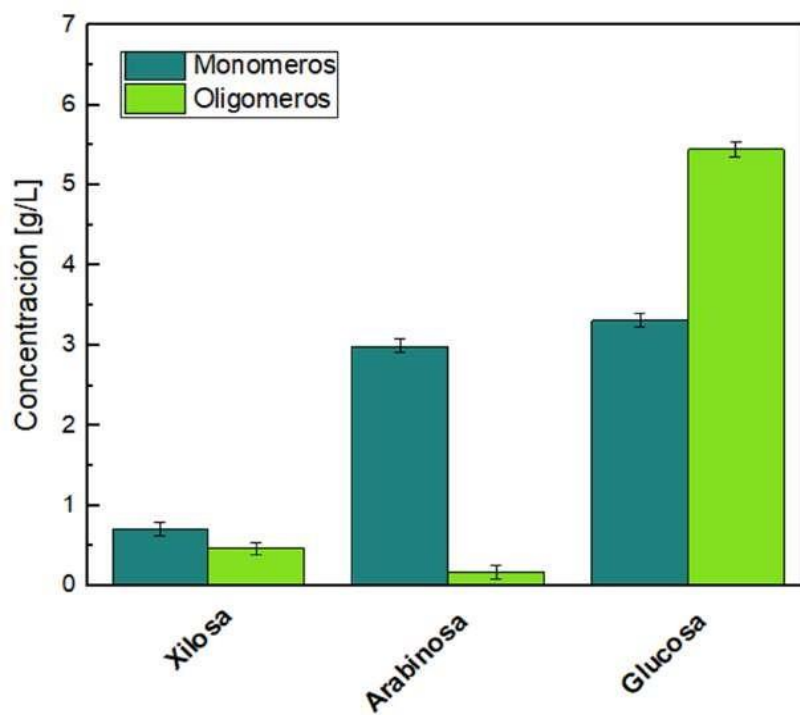
Curva de calentamiento en pruebas de autohidrólisis en comparada con (Quintero & Riaño, 2019)



En la **Figura 5**, se pueden observar las concentraciones de monómeros y oligómeros provenientes del licor hidrolizado obtenido de la autohidrólisis. Se observa la baja presencia de oligómeros de arabinosa en el análisis realizado. Esto se debe al tiempo de exposición de altas temperaturas en el hidrotatamiento, provocando la degradación de la arabinosa. [32].

Figura 5

Concentración de monómeros y oligómeros obtenidos en el hidrolizado producto de autohidrólisis



Nota. Reactor 20 L, 100 psi - 76 min (severidad 3,73)

Las concentraciones de xilosa como monómero y de XOs obtenidas del hidrolizado proveniente de la autohidrólisis, fueron de 0,710 g/L y 0,465 g/L respectivamente. Estos valores son más bajos que la concentración de XOs obtenidos mediante autohidrólisis para otras biomásas como 14,2 g/L para el pergamino de café y 14,51 g/L para el bagazo de caña (Quintero & Riaño,

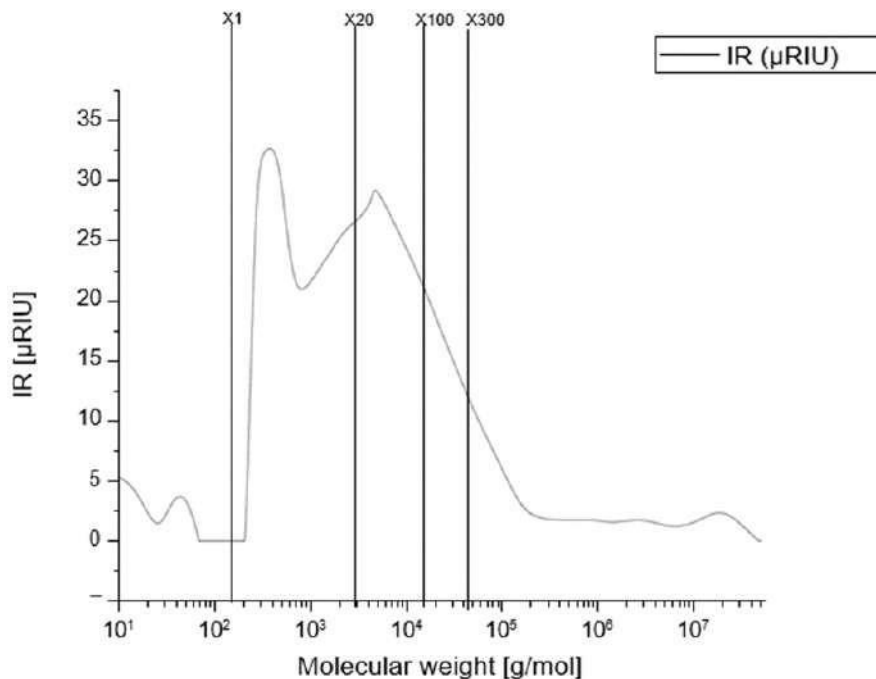
2019; Acosta, 2019). En cuanto al rendimiento de XOs con respecto a la hemicelulosa presente en la biomasa inicial, fue de 2,235%. A pesar de llegar al punto de severidad deseado en el proceso de autohidrólisis, se obtiene la hemicelulosa en peso seco del volumen total, que corresponde a la suma del potencial calculado para la Xilosa y Arabinosa, siendo 156,049 g equivalente a un rendimiento del 16,199% [g de hemicelulosa/g de biomasa seca], este valor es aproximado al rendimiento del 15% (p/p) reportado por (Sanabria, 2017). En conclusión, se consigue un rendimiento de XOs con respecto a la biomasa inicial seca de 0,362% [g /g].

Las concentraciones extraídas fueron inferiores a las esperadas, las cuales son mostradas en el **Apéndice J**. En este sentido, el rendimiento de extracción no solo depende de las condiciones del proceso, sino también de la naturaleza de la biomasa (Nabarlatz, Farriol y Montané, 2004).

Para este caso, la naturaleza del xilano que presenta la cáscara de cacao parece ser más susceptible a las condiciones del proceso hidrotérmico, causando que la arabinosa se degrade más rápido que la xilosa. [47]

4.4. Resultados de la distribución de masa molar

En la **Figura 6**, se presenta la curva de distribución de masa molar, con los pesos moleculares de referencia para la unidad monomérica de xilosa y los oligómeros formados a partir de 1 hasta 300 unidades de xilosa.

Figura 6*Distribución de masa molar para el hidrolizado de cascara de cacao*

En la Figura 6 se observa que la mayor intensidad de IR registrada en la distribución de masa molar está en el rango de 20 a 300 unidades de xilosa que representa el 90% de área bajo la curva. El restante 10% está entre 1 y 20 unidades de xilosa. La masa molar tiene una distribución total entre 1 a 300 unidades de xilosa (150 a 45000 g/mol), esto representa un grado de polimerización de X₁ a X₃₀₀ debido a la presencia de diferentes tamaños en los polímeros del hidrolizado. [9]

El rango del grado de polimerización reportado en la figura 6 es adecuado para el material que se desea desarrollar en el presente trabajo de investigación, dado que en bibliografía se reporta que a mayor grado de polimerización le corresponde un mayor valor de temperatura de transición vítrea (T_g) del polímero, lo cual indica una menor presencia de grupos terminales. El porcentaje de cristalinidad por la presencia de ramificaciones internas en el material aumenta y la movilidad

local disminuye, logrando formar una matriz fija del material, además de reducir la degradación térmica [48]. Se presenta una distribución de masa molar que permite mantener una estructura sólida estable al tener un grado de polimerización de X_{20} a X_{300} . Además, la masa molar del polímero no es tan alta como para generar un número de entrecruzamiento demasiado elevado que pueda reducir significativamente el tamaño de poro promedio del material, por lo que no se reduce el área de transferencia disponible debido al elevado grado de entrecruzamiento del polímero [49], [50].

4.5. Caracterización de hidrogeles mediante SEM y Microscopía confocal de barrido.

La técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), permite observar la superficie y la estructura de los materiales a escala nanométrica [51]. Sin embargo, el equipo de SEM disponible en el Parque Tecnológico Guatiguara (PTG) presentó problemas técnicos que impidieron su uso durante más de cinco meses, lo que limitó el alcance de este estudio. Por esta razón, se exploraron otras alternativas de caracterización, como la microscopía confocal de barrido por láser (LCSM) [52], que se encontró en la Universidad Industrial de Santander (UIS). No obstante, el LCSM no ofreció una resolución suficiente para obtener los análisis que se buscaban en los hidrogeles, por lo que no se tomó el servicio.

4.6. Adsorción de humedad y amoníaco

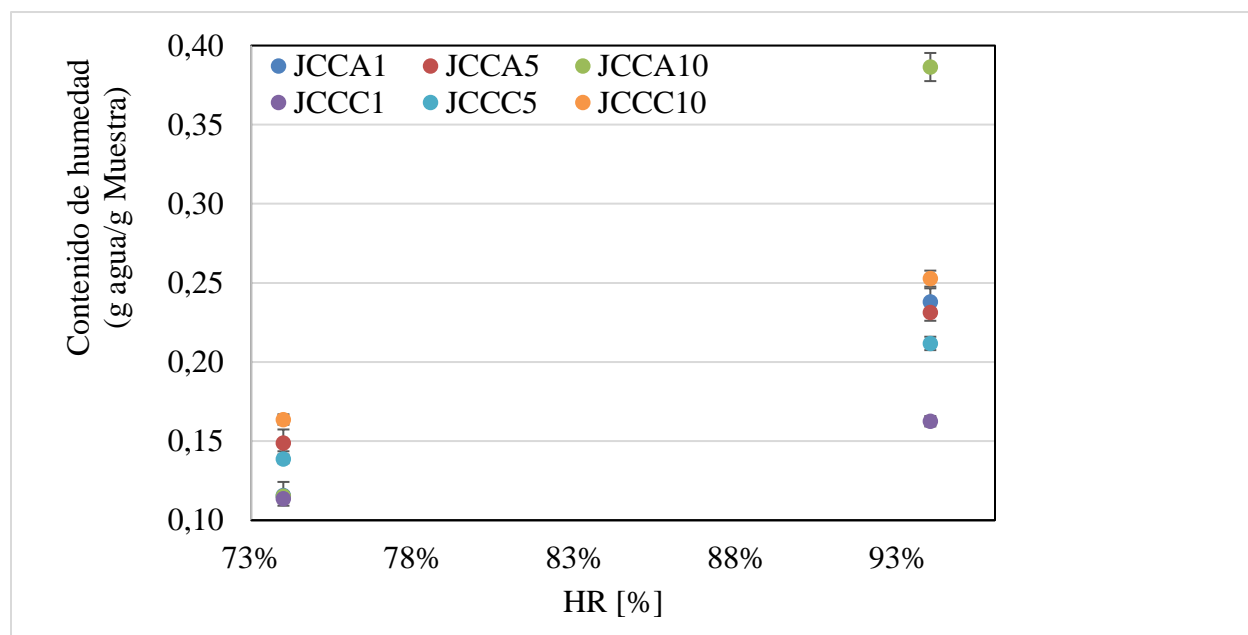
4.6.1. Capacidad de adsorción de humedad

En la **Figura 7**, se presentan los valores de humedad obtenidos por cada muestra [g agua adsorbida/g muestra]. Cuando fueron expuestos en ambientes con diferente humedad relativa, físicamente los hidrogeles presentaron cambios: aumentaron su volumen, también su peso e incrementaron su elasticidad, siendo más blandos y suaves [53]. La sorción obtenida fue estable,

hasta llegar al punto de saturación de las muestras, reportando un aumento de peso cada vez mayor. En la **Figura 7**, se evidencia que aumentó la cantidad de humedad en las muestras al 94% HR, ya que, al estar expuesto el hidrogel a un ambiente con mayor humedad, muestra afinidad y permite retener la mayor cantidad de agua posible. En la tabla del **apéndice L**, se observa que el grupo de hidrogeles obtenidos con alginato (JCCA) retienen un 2% [g agua adsorbida/g muestra] más de humedad en el polímero, en comparación con el grupo de hidrogeles obtenidos con quitosán (JCCC) [54].

Figura 7

Capacidad de adsorción de humedad en los hidrogeles



En la **Figura 7**, se puede evidenciar el mismo comportamiento de adsorción de humedad tanto para una humedad relativa del 74% y 94%, donde, a medida que se incrementa la concentración de XOs de 1 a 10%, aumenta la capacidad de adsorción de humedad del material. Para el grupo de hidrogeles obtenidos con alginato (JCCA) se reportan valores de

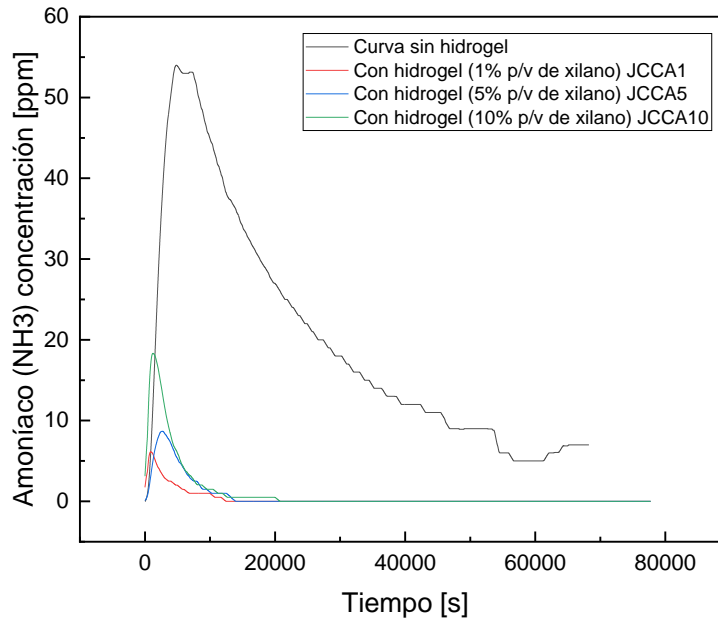
humedad total adsorbida de 0,346 a 0,3629 [g agua/g muestra], para los hidrogeles **JCCA5** y **JCCA10** (con 5 y 10% de XOs) respectivamente. Cuando se mantiene la misma concentración de XOs y se varía el tipo de agente (alginato o quitosano, para los grupos de hidrogeles JCCA & JCCC), se evidencia que los hidrogeles que incorporan alginato presentan una afinidad notablemente superior con el agua, con registros de hasta un 38,64% de contenido de humedad, en comparación con el hidrogel que contiene quitosano, el cual exhibe un contenido de humedad de 25,27%. Esto se debe principalmente a que el quitosano es un compuesto que se disuelve con mayor facilidad en medios ácidos al tener una estructura cristalina con celda unitaria ortorrómbica, por lo que puede presentar cierta resistencia a adsorber humedad en un medio de pH neutro [55].

4.6.2. Capacidad de adsorción de amoníaco

En la **Figura 8**, se muestran las curvas obtenidas del proceso de captura de amoníaco en un intervalo de 24 horas, para el grupo de hidrogeles fabricados con alginato de sodio (JCCA), con variaciones de xilano del 1%, 5% y 10% [g/mL]. La curva de control sin el hidrogel alcanza una concentración máxima de 55 ppm [49].

Figura 8

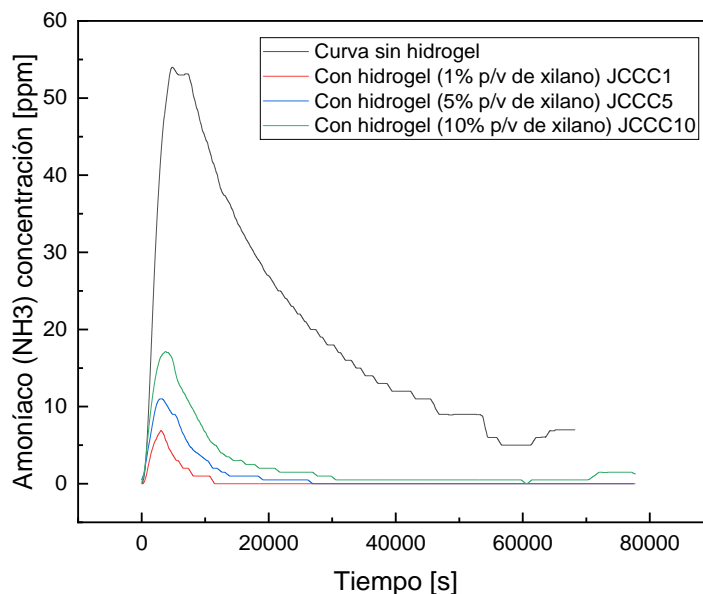
Captura de amoníaco en hidrogeles JCCA en función del tiempo



En la **figura 8** se presenta una disminución de la concentración de amoníaco relacionada con la presencia del criogel con una tendencia inversamente proporcional a la concentración de XOs en el grupo de hidrogeles con alginato (JCCA), donde los hidrogeles al 1%, 5% y 10% de concentración de xilano promovieron una disminución significativa de la concentración de NH_3 de 45,41 y 31 PPM respectivamente en tan solo una hora de operación.

Figura 9

Proceso de captura de amoníaco en hidrogeles a través del tiempo grupo JCCC



En la **Figura 9**, se observan las curvas del proceso de captura de amoníaco a través del tiempo para el grupo de hidrogeles fabricados con quitosano (JCCC), donde los hidrogeles al 1%, 5% y 10% de concentración de xilano promovieron una disminución significativa de la concentración de NH_3 de 42, 37 y 31 PPM respectivamente en la primera hora de operación [56].

En la **Tabla 3**, se muestran las capacidades de adsorción de amoníaco para las muestras con alginato y quitosano, las cuales están relacionadas con las propiedades específicas de los hidrogeles en términos de estructura, composición y potencial de interacción con el amoníaco [41]. Para ello, se calcularon velocidades de adsorción, amoníaco total adsorbido y adsorción de amoníaco por gramo de muestra.

Tabla 3*Capacidad de adsorción de amoníaco de los hidrogeles*

Hidrogeles	Constante adsorción	Adsorción [mg NH₃/g muestra]	Error
JCCA1	0,000036	0,146	0,948
JCCA5	0,000036	0,119	0,939
JCCA10	0,000035	0,079	0,903
JCCC1	0,000036	0,144	0,944
JCCC5	0,000035	0,101	0,936
JCCC10	0,000034	0,072	0,921

Los valores calculados dan una síntesis general de las capacidades de adsorción de los hidrogeles y cómo afecta la concentración de XOs en el desempeño para cada uno. La velocidad de adsorción es superior en los hidrogeles que contienen quitosano, debido a que el quitosano posee un tamaño molecular y estructura química diferente a la del alginato. Se ve afectada la distribución superficial de los hidrogeles. A pesar de que no se pudo realizar un análisis de caracterización mediante cromatografía, el proceso de reticulación en los adsorbentes con quitosano fue muy bueno, con presencia de enlaces covalentes y enlaces de H, formando así una red híbrida orgánica. Estas propiedades le dan al hidrogel de quitosano un volumen intersticial mayor que al hidrogel con alginato, lo que le permite una mayor capacidad de adsorción [55]. El comportamiento para el amoníaco total adsorbido está relacionado con la velocidad de adsorción, demostrando que los hidrogeles de quitosano son mejores adsorbentes que los que contienen alginato de sodio. Esto se debe a su estructura química, que posee grupos funcionales de amina y de hidroxilo que interactúan con gran afinidad para los gases contaminantes [57]–[59]. En las **figuras 10, 11, 12** se compara la capacidad de adsorción (mg NH₃/g muestra) entre los hidrogeles

de quitosano y alginato a las mismas concentraciones de xilano.

Figura 10

Comportamiento de la capacidad de adsorción en los hidrogeles con 1% xilano [g/mL]

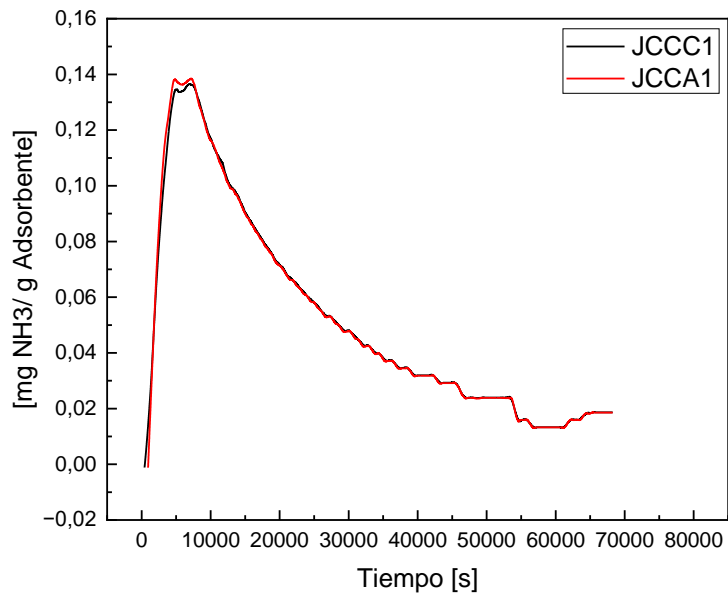


Figura 11

Comportamiento de la capacidad de adsorción en los hidrogeles con 5% Xilano [g/mL]

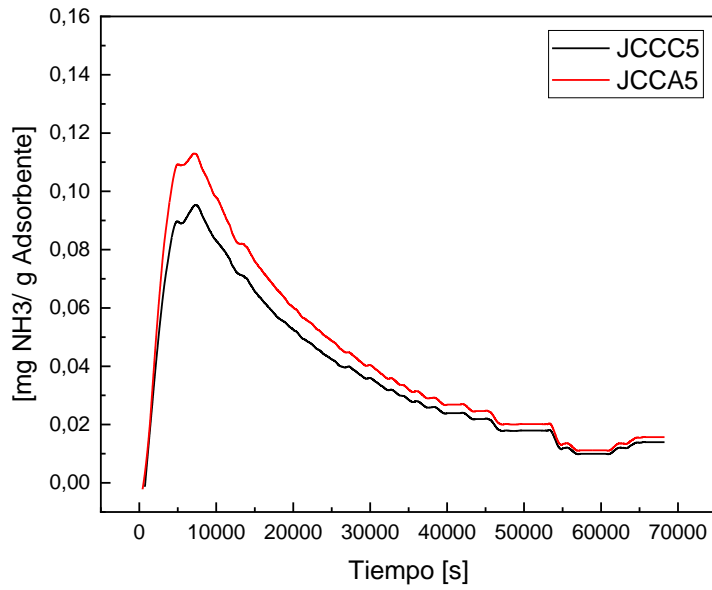
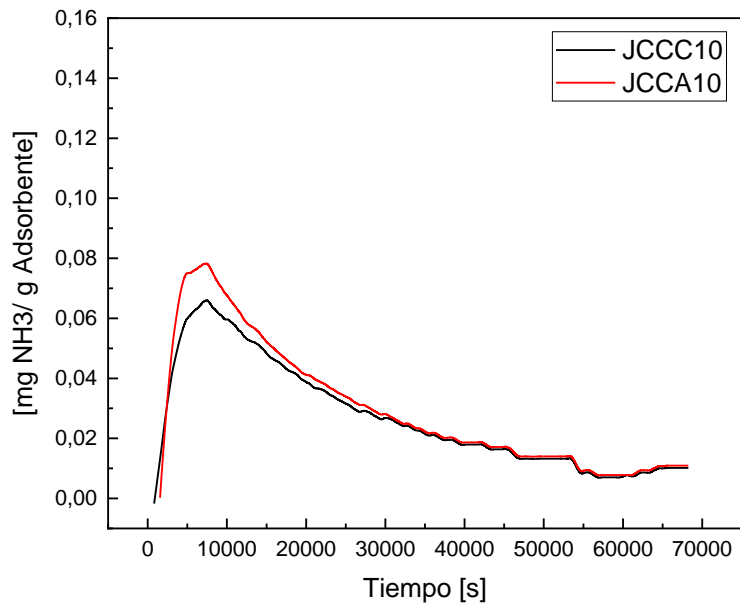


Figura 12

Comportamiento de la capacidad de adsorción en los hidrogeles con 10% Xilano [g/mL]



Finalmente, la cantidad de amoníaco capturado en el hidrogel se verificó revisando la concentración de amoníaco en la solución del hidrogel disuelto mediante el método Nessler. En la **Tabla 4**, se registraron los valores reportados por el checker, para luego ser ajustados a la solución concentrada por medio del factor de dilución.

Tabla 4

Cantidad de amoníaco presente en el hidrogel calculado por el método Nessler

Hidrogelos	PPMNH ₃ (muestra diluida)	Peso de muestra[g]	Adsorción [mg NH ₃ /g muestra]
JCCA1	7,350 ± 0,098	2,428 ± 0,003	5,104 ± 0,087
JCCA5	12,000 ± 0,101	2,873 ± 0,004	4,894 ± 0,083
JCCA10	21,600 ± 0,304	4,127 ± 0,006	2,729 ± 0,110
JCCC1	7,450 ± 0,247	2,494 ± 0,002	5,277 ± 0,141
JCCC5	14,350 ± 0,233	3,227 ± 0,003	3,606 ± 0,115
JCCC10	18,250 ± 0,194	4,125 ± 0,010	2,064 ± 0,002

El comportamiento del material reportado por el Checker es coherente con relación a los valores calculados con la cinética de adsorción de pseudo primer-orden [41], donde se observa el mismo efecto por la presencia de xilano, es decir, a mayor contenido de XOs menor es la capacidad de adsorción del hidrogel. Según el contenido de quitosano y alginato, no se observan diferencias significativas dado que el equipo Checker, al emplear el método de Nessler, cuenta con algunas limitaciones entre las cuales figura la presencia de interferentes en la medición de colorimetría, donde la absorbancia del complejo marrón rojizo producido en la reacción entre el amoníaco, los iones de yoduro y mercurio puede verse afectada [60]. Según la literatura, el alginato de sodio contiene alrededor de 0,004% de metales pesados [61] los cuales pueden actuar como interferentes.

5. Conclusiones

- Se logró la síntesis de hidrogeles utilizando XOs (extraído de la cáscara de cacao), alginato de sodio, quitosano y bentonita. Se encontró que la variación de la concentración de XOs en el hidrogel está relacionada con la tonalidad y la textura, entre otras propiedades.
- Los hidrogeles fabricados mostraron capacidad de adsorción de humedad. Los hidrogeles de alginato adsorbieron un 2 % [g agua/g muestra] más que los hidrogeles de quitosano que también aumentaron su peso y volumen. La muestra de hidrogel de alginato que contenía xilano al 10% [g/mL] presenta la mayor capacidad de adsorción de humedad con un valor de 0,3864 [g agua/g muestra] en un medio de HR de 94%. También se encontró que la capacidad de adsorción de humedad es directamente proporcional al contenido de XOs en los hidrogeles.
- Se diseñó el montaje para la captura de gas amoníaco utilizando un sensor MQ-137 programado con Arduino®, permitiendo obtener el comportamiento del adsorbato en contacto con el adsorbente en función del tiempo. El hidrogel de alginato conteniendo xilano al 1% [g/mL] presenta la mayor capacidad de adsorción de amoníaco 0,146 [mg NH₃/g muestra]. Los hidrogeles con alginato tuvieron valores de capacidad superiores a los de quitosano, donde el hidrogel de alginato conteniendo xilano al 1% [g/mL] tuvo una capacidad de adsorción 2% mayor que el hidrogel de quitosano a la misma concentración de xilano, debido a su estructura química, que posee grupos funcionales cetónicos e hidroxilo que interactúan con gran afinidad en contacto con el gas contaminante amoníaco NH₃.

6. Recomendaciones

Se recomienda para trabajos posteriores de la línea de investigación la realización de los análisis SEM y área BET, para obtener una información más completa y precisa sobre la morfología, estructura y capacidad adsorbente de los hidrogeles fabricados a partir de cáscara de cacao.

Referencias Bibliográficas

- [1] A. Bernhard, «The Nitrogen Cycle: Processes, Players, and Human Impact», 3, 2010. [En línea]. Disponible en: <https://www.nature.com/scitable/knowledge/library/the-nitrogen-cycle-processes-players-and-human-15644632/>
- [2] J. E. Garzón y E. A. Cárdenas, «Emisiones antropogénicas de amoníaco, nitratos y óxido nítrico: compuestos nitrogenados que afectan el medio ambiente en el sector agropecuario colombiano.», vol. 60, n.º 2, p. 18, agosto de 2013.
- [3] Angelina Martínez, Javier Álvarez, y M. Maass, «Análisis y perspectivas del estudio de los ecosistemas terrestres de México: dinámica hidrológica y flujos de nitrógeno y fósforo», *Revista Mexicana de Biodiversidad*, vol. 88, n.º 1, p. 15, diciembre de 2017.
- [4] «Esto es lo que se viene en cuestión de fertilizantes», CVN. [En línea]. Disponible en: <https://cvn.com.co/fertilizantes/>
- [5] «World Health Organization», Las nuevas Directrices mundiales de la OMS sobre la calidad del aire tienen como objetivo salvar millones de vidas de la contaminación atmosférica. [En línea]. Disponible en: <https://www.who.int/>
- [6] «Cómo reducir las emisiones de amoníaco», Yara España. Accedido: 24 de septiembre de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.yara.es/agricultores-para-el-futuro/agricultura-sostenible/emisiones-de-amoniaco/>
- [7] «Final Report Summary - AGATE (Amonia gas absorption technology) | FP6», CORDIS | European Commission. Accedido: 24 de septiembre de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://cordis.europa.eu/project/id/508178/reporting/es>
- [8] X. Xu, C. Heath, B. Pejcic, y C. D. Wood, «CO₂ capture by amine infused hydrogels (AIHs)», *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, n.º 11, pp. 4829-4838, mar. 2018, doi: 10.1039/C8TA00602D.
- [9] R. Acosta, «Producción de Xilooligosacáridos (XOs) a partir de biomasa residual procedente de la agroindustria colombiana», Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2019.
- [10] H. Chen, «3 - Lignocellulose biorefinery feedstock engineering», en *Lignocellulose Biorefinery Engineering*, H. Chen, Ed., Woodhead Publishing, 2015, pp. 37-86. doi: 10.1016/B978-0-08-100135-6.00003-X.
- [11] D. C. Salazar Toro, «Efecto de la cascarilla de cacao (*Theobroma cacao*) sobre los índices productivos en cuyes (*Cavia porcellus*)», bachelorThesis, 2017. Accedido: 4 de noviembre de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://repositorio.uta.edu.ec:8443/jspui/handle/123456789/26364>

- [12] «Repositorio Digital Universidad Casa Grande: Exportación de La Infusión de Cascarilla De Cacao a EE. UU.» Accedido: 3 de noviembre de 2023. [En línea]. Disponible en: <http://dspace.casagrande.edu.ec:8080/handle/ucasagrande/1945>
- [13] L. M. Ramírez Gómez, «Diseño de un producto horneado adicionado con fibra dietaria proveniente de la cascarilla de cacao (*Theobroma cacao* L.)», Trabajo de grado - Maestría, Universidad Nacional de Colombia, 2020. Accedido: 4 de noviembre de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/78712>
- [14] M. A. Pérez Toribio, «Fabricación de briquetas a partir de la cáscara de cacao (*Theobroma cacao* L.) y colofonia como aglutinante para ser utilizadas como biocombustible», other, Universidad de San Carlos de Guatemala, 2017. Accedido: 4 de noviembre de 2023. [En línea]. Disponible en: <http://biblioteca.ingenieria.usac.edu.gt/>
- [15] F. Fabbroni y G. Ramella, «HIDROGELES DE XILANO/QUITOSANO PARA POTENCIALES APLICACIONES BIOMÉDICAS». octubre de 2016. [En línea]. Disponible en: <https://bibliotecavirtual.unl.edu.ar:8443/bitstream/handle/11185/1792/8.8.1.pdf?sequence=1>
- [16] Prabakaran y Jayakumar, *Advances in Polymer Science*, vol. Advances in Polymer Science, 288 vols. en Chitosan for Biomaterials IV, no. 4, vol. Advances in Polymer Science. Springer, 2021. [En línea]. Disponible en: <file:///C:/Users/User/Downloads/978-3-030-83021-2.pdf>
- [17] Y. S. Zhang y A. Khademhosseini, «Advances in engineering hydrogels», *Science*, vol. 356, n.º 6337, p. eaaf3627, may 2017, doi: 10.1126/science.aaf3627.
- [18] D. soto y H. Oliva, «Métodos para preparar hidrogeles químicos y físicos basados en almidón: Una revisión», *Rev. LatinAm. Metal. Mater.*, vol. 32, n.º 2, diciembre de 2012. [En línea]. Disponible en: http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0255-69522012000200002
- [19] A. Arredondo y M. Londoño, «Hidrogeles. Potenciales biomateriales para la liberación controlada de medicamentos», *Rev. Ing. Bioméd.*, vol. 3, n.º 5, pp. 83-94, jun. 2009.
- [20] Md. S. Islam, Md. S. Rahaman, y J. H. Yeum, «Electrospun novel super-absorbent based on polysaccharide–polyvinyl alcohol–montmorillonite clay nanocomposites», *Carbohydr. Polym.*, vol. 115, pp. 69-77, ene. 2015, doi: 10.1016/j.carbpol.2014.08.086.
- [21] «(PDF) Los aditivos tóxicos del plástico y la economía circular · 2020. 9. 29. · Esta publicación titulada Los aditivos tóxicos del plástico y la economía circular se basa . tanto», dokumen.tips. Accedido: 4 de noviembre de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://dokumen.tips/documents/los-aditivos-txicos-del-plstico-y-la-economia-circular-2020-9-29-esta.html>
- [22] «Alcohol Polivinílico», *Química Industrial*. Accedido: 25 de septiembre de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://quimicaindustrialchile.cl/producto/alcohol-polivinilico/>
- [23] W. Carhuapoma y J. Santiago, «Caracterización de hidrogeles de quitosano-alcohol

- polivinílico obtenidos por radiación gamma», *Repos. Inst. Peru. Energ. Nucl.*, jul. 2006, Accedido: 4 de noviembre de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://repositorio.ipen.gob.pe/handle/20.500.13054/455>
- [24] A. C. Des Pérez, «Aerogeles y xerogeles de carbono dopados con metales», oct. 2020, Accedido: 4 de noviembre de 2023. [En línea]. Disponible en: <http://e-spacio.uned.es/fez/view/bibliuned:master-Ciencias-CyTQ-Acdes>
- [25] L. J. Eggermont, Z. J. Rogers, T. Colombani, A. Memic, y S. A. Bencherif, «Injectable Cryogels for Biomedical Applications», *Trends Biotechnol.*, vol. 38, n.º 4, pp. 418-431, abr. 2020, doi: 10.1016/j.tibtech.2019.09.008.
- [26] A. Lloyd, S. Mikhalovsky, M. R. Aguilar de Armas, D. Gómez, I. Galaev, y F. Plieva, «Los criogeles y su caracterización mediante microscopia electrónica de barrido ambiental», n.º 586, pp. 368-375, 2005, [En línea]. Disponible en: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=1154605>
- [27] «Amoniaco y gases de efecto invernadero en la industria avícola.», Instituto de ciencias de la atmósfera y cambio climático. [En línea]. Disponible en: <https://www.atmosfera.unam.mx/amoniaco-y-gases-de-efecto-invernadero-en-la-industria-avicola/>
- [28] V. M. Gun'ko, I. N. Savina, y S. V. Mikhalovsky, «Cryogels: Morphological, structural and adsorption characterisation», *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 187-188, pp. 1-46, ene. 2013, doi: 10.1016/j.cis.2012.11.001.
- [29] Z. Feng, A. Simeone, K. Odelius, y M. Hakkarainen, «Biobased Nanographene Oxide Creates Stronger Chitosan Hydrogels with Improved Adsorption Capacity for Trace Pharmaceuticals», *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, n.º 12, pp. 11525-11535, dic. 2017, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b02809.
- [30] H. A. L. Henry, «Soil freeze–thaw cycle experiments: Trends, methodological weaknesses and suggested improvements», *Soil Biol. Biochem.*, vol. 39, n.º 5, pp. 977-986, may 2007, doi: 10.1016/j.soilbio.2006.11.017.
- [31] J. Sanabria, «Caracterización de biomasa residual agrícola para la evaluación de su uso como materia prima en la producción de oligosacáridos», Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2016.
- [32] V. Quintero y D. Riaño, «Evaluación de la producción de Xilooligosacáridos mediante autohidrólisis de bagazo de caña panelera a escala piloto», Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2019.
- [33] N. Ortega *et al.*, «Obtention and Characterization of Phenolic Extracts from Different Cocoa Sources», *J. Agric. Food Chem.*, vol. 56, n.º 20, pp. 9621-9627, oct. 2008, doi: 10.1021/jf8014415.
- [34] Q. Qing, H. Li, R. Kumar, y C. E. Wyman, «Xylooligosaccharides Production, Quantification, and Characterization in Context of Lignocellulosic Biomass Pretreatment», en *Aqueous Pretreatment of Plant Biomass for Biological and Chemical Conversion to Fuels*

- and Chemicals*, John Wiley & Sons, Ltd, 2013, pp. 391-415. doi: 10.1002/9780470975831.ch19.
- [35] R. Bayerbach, V. D. Nguyen, U. Schurr, y D. Meier, «Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin): Part III. Molar mass characteristics by SEC, MALDI-TOF-MS, LDI-TOF-MS, and Py-FIMS», *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 77, n.º 2, pp. 95-101, oct. 2006, doi: 10.1016/j.jaap.2006.02.002.
- [36] S. Grcev, P. Schoenmakers, y P. Iedema, «Determination of molecular weight and size distribution and branching characteristics of PVAc by means of size exclusion chromatography/multi-angle laser light scattering (SEC/MALLS)», *Polymer*, vol. 45, n.º 1, pp. 39-48, ene. 2004, doi: 10.1016/j.polymer.2003.10.077.
- [37] C. M. Hassan y N. A. Peppas, «Structure and Applications of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels Produced by Conventional Crosslinking or by Freezing/Thawing Methods», en *Biopolymers · PVA Hydrogels, Anionic Polymerisation Nanocomposites*, en *Advances in Polymer Science*, Berlin, Heidelberg: Springer, 2000, pp. 37-65. doi: 10.1007/3-540-46414-X_2.
- [38] C. E. Echeverri, C. Vallejo, y M. E. Londoño, «SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYVINYL ALCOHOL HYDROGELS BY FREEZING/THAWING TECHNIQUE FOR MEDICAL APPLICATIONS», *Rev. EIA*, n.º 12, pp. 59-66, dic. 2009, Accedido: 4 de noviembre de 2023. [En línea]. Disponible en: http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S1794-12372009000200005&lng=en&nrm=iso&tlng=es
- [39] «Análisis y Diseño de Experimentos, 3a Ed. Gutiérrez, H.; De La Vara, R. McGraw-Hill, México, 2012 - Free Download PDF». Accedido: 7 de octubre de 2023. [En línea]. Disponible en: https://kupdf.net/download/an-aacute-lisis-y-dise-ntilde-o-de-experimentos-3a-ed-guti-eacute-rrez-h-de-la-vara-r-mcgraw-hill-m-eacute-xico-2012_5af84284e2b6f5e246f8d71d_pdf
- [40] E. Eriyaldi y W. Wildian, «Rancang Bangun Sistem Telemetri Pengukur Konsentrasi Gas Amonia Menggunakan Sensor MQ-137 dan Transceiver nRF24L01+», *J. Fis. Unand*, vol. 6, n.º 3, Art. n.º 3, jul. 2017, doi: 10.25077/jfu.6.3.247-254.2017.
- [41] D. I. Mendoza-Castillo, A. Bonilla-Petriciolet, y J. Jáuregui-Rincón, «Funciones de Pdé para la modelación de datos de adsorción», *Afinidad J. Chem. Eng. Theor. Appl. Chem.*, vol. 67, n.º 547, Art. n.º 547, 2010, Accedido: 2 de noviembre de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://raco.cat/index.php/afinidad/article/view/269147>
- [42] S. Calderón-Toledo, Y. Tapia-Bañez, K. Jiménez-Aliaga, C. Esquerre-Huallpa, y A. I. Zavaleta, «Caracterización bioinformática y producción de L-asparaginasa de Bacillus sp. M62 aislado de las salinas de Maras, Cusco, Perú», *Rev. Peru. Biol.*, vol. 30, n.º 1, pp. 1-10, 2023, doi: 10.15381/rpb.v30i1.22411.
- [43] F. Prieto García, A. J. Gordillo Martínez, J. Prieto Méndez, C. A. Gómez Aldapa, y A. D. Román Gutiérrez, «Evaluación de las isotermas de sorción en cereales para desayuno», *Superf. Vacío*, vol. 19, n.º 1, pp. 12-19, 2006, Accedido: 4 de noviembre de 2023. [En línea].

Disponible en: http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S1665-35212006000100003&lng=es&nrm=iso&tlng=es

- [44] V. Sotero, M. Luján, L. Freitas, C. Merino, y É. Dávila, «Stability and antioxidant activity of freeze-dried flour of three morphotypes of aguaje (*Mauritia flexuosa* L. f.)», *Rev. Soc. Quím. Perú*, vol. 79, n.º 2, pp. 136-143, abr. 2013.
- [45] C. S. Farinas, «Developments in solid-state fermentation for the production of biomass-degrading enzymes for the bioenergy sector», *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 52, pp. 179-188, dic. 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.07.092.
- [46] «EVALUACIÓN QUÍMICA DE LA FIBRA EN SEMILLA, PULPA Y CÁSCARA DE TRES VARIEDADES DE AGUACATE». Accedido: 1 de noviembre de 2023. [En línea]. Disponible en: http://www.scielo.org.co/scielo.php?pid=S1692-35612013000100013&script=sci_arttext
- [47] D. Nabarlantz, X. Farriol, y D. Montané, «Kinetic Modeling of the Autohydrolysis of Lignocellulosic Biomass for the Production of Hemicellulose-Derived Oligosaccharides», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, n.º 15, pp. 4124-4131, jul. 2004, doi: 10.1021/ie034238i.
- [48] F. Zuluaga, «ALGUNAS APLICACIONES DEL ÁCIDO POLI-L-LÁCTICO», *Rev. Acad. Colomb. Cienc. Exactas Físicas Nat.*, vol. 37, n.º 142, pp. 125-142, mar. 2013.
- [49] X.-F. Sun, B. Liu, Z. Jing, y H. Wang, «Preparation and adsorption property of xylan/poly(acrylic acid) magnetic nanocomposite hydrogel adsorbent», *Carbohydr. Polym.*, vol. 118, pp. 16-23, mar. 2015, doi: 10.1016/j.carbpol.2014.11.013.
- [50] M. J. P. Ribeiro, «Desenvolvimento de um Novo Hidrogel de Quitosano Para Futura Aplicação Como Substituto de Pele», Master's, Ann Arbor, United States, 2009. Accedido: 2 de noviembre de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://www.proquest.com/docview/2619224494/abstract/2737BAD7EE84013PQ/1>
- [51] H. Chavda y C. Patel, «Effect of crosslinker concentration on characteristics of superporous hydrogel», *Int. J. Pharm. Investig.*, vol. 1, n.º 1, pp. 17-21, 2011, doi: 10.4103/2230-973X.76724.
- [52] R. Kubota, K. Nakamura, S. Torigoe, y I. Hamachi, «The Power of Confocal Laser Scanning Microscopy in Supramolecular Chemistry: In situ Real-time Imaging of Stimuli-Responsive Multicomponent Supramolecular Hydrogels», *ChemistryOpen*, vol. 9, n.º 1, pp. 67-79, 2020, doi: 10.1002/open.201900328.
- [53] object Object, «Desarrollo de hidrogeles de alginato para úlceras diabéticas», Accedido: 10 de octubre de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://core.ac.uk/reader/196611750>
- [54] C. D. Díaz-Marín, L. Zhang, Z. Lu, M. Alshrah, J. C. Grossman, y E. N. Wang, «Kinetics of Sorption in Hygroscopic Hydrogels», *Nano Lett.*, vol. 22, n.º 3, pp. 1100-1107, feb. 2022, doi: 10.1021/acs.nanolett.1c04216.

- [55] C. Valenzuela, «Obtención de quitosano de pota (*Dosidicus gigas*) empleando altas dosis de radiación gamma». Accedido: 2 de noviembre de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://1library.co/document/z3jjvedy-obtencion-quitosano-dosidicus-gigas-empleando-altas-dosis-radiacion.html>
- [56] C. N. Schnell, M. V. Galván, M. A. Zanuttini, y P. Mocchiutti, «Hydrogels from xylan/chitosan complexes for the controlled release of diclofenac sodium», *Cellulose*, vol. 27, n.º 3, pp. 1465-1481, feb. 2020, doi: 10.1007/s10570-019-02850-x.
- [57] X. Liu, X. Zhao, Y. Liu, y T. Zhang, «Review on preparation and adsorption properties of chitosan and chitosan composites», *Polym. Bull.*, vol. 79, n.º 4, pp. 2633-2665, abr. 2022, doi: 10.1007/s00289-021-03626-9.
- [58] I. O. Saheed, W. D. Oh, y F. B. M. Suah, «Chitosan modifications for adsorption of pollutants – A review», *J. Hazard. Mater.*, vol. 408, p. 124889, abr. 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124889.
- [59] W. H. Cheung, Y. S. Szeto, y G. McKay, «Enhancing the adsorption capacities of acid dyes by chitosan nano particles», *Bioresour. Technol.*, vol. 100, n.º 3, pp. 1143-1148, feb. 2009, doi: 10.1016/j.biortech.2008.07.071.
- [60] Y. Zhao *et al.*, «Ammonia Detection Methods in Photocatalytic and Electrocatalytic Experiments: How to Improve the Reliability of NH₃ Production Rates?», *Adv. Sci.*, vol. 6, n.º 8, p. 1802109, 2019, doi: 10.1002/advs.201802109.
- [61] «ALGINATO SÓDICO», IR. [En línea]. Disponible en: <https://www.iroalginate.com/sp/Alginates/Sodium-Alginate.htm>

Apéndices

Apéndice A Métodos analíticos

Tabla A 1

Métodos de análisis utilizados

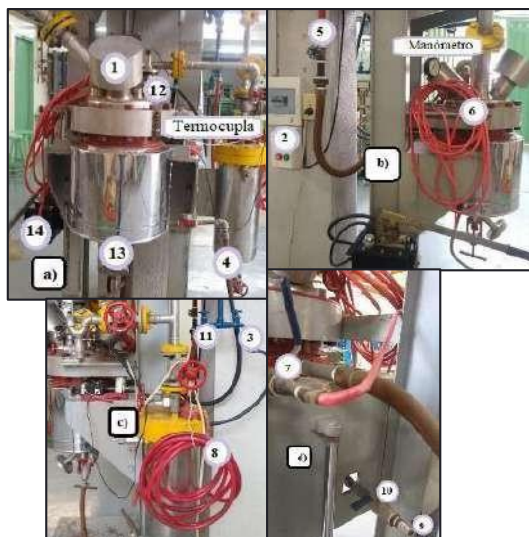
Análisis	Compuesto	Método	Norma	Laboratorio
HUMEDAD Y CENIZAS	Humedad y cenizas	Análisis termogravimétrico	ASTM D7582-10	PTG INTERFASE
	Extractivos Acuoso	Extracción Soxhlet	ASTM D1110-56(77)	
	Extractivos Orgánicos	Extracción Soxhlet	ASTM D1110-56(77)	
ANALISIS LIGNOCELULOSICO	Holocelulosa	Extracción con NaClO ₂ y CH ₃ COOH	Evtuguin, 2003 y Marques, 2010	
	Alfacelulosa	Extracción con NaOH	ASTM D1103-60(77)	
	Lignina	Hidrolisis acida	ASTM D1106-56(2007)	

Apéndice B Protocolos de operación

Protocolo de operación Reactor piloto 20 L – Escuela de Ingeniería Química

Figura A 1

Imágenes del reactor a) vista frontal b) vista lateral izquierda, c) vista lateral derecha, d) vista posterior



1. Cargar el reactor a través de la válvula de alimentación (1) con la biomasa y el agua destilada en relación 1:8 (1080 g de biomasa y 8640 mL de agua destilada).
2. Ajustar los tornillos de manera diagonal para evitar fugas durante el proceso.
3. Colocar la termocupla en el baño de aceite ubicado en el reactor y encenderla.
4. Verificar el funcionamiento correcto de la caldera y dirigirse al distribuidor para abrir la válvula de globo que permite el paso de vapor proveniente de la caldera al distribuidor, inmediatamente abrir la válvula de globo que permite la distribución de vapor de alta a los equipos.
5. Encender el sistema de agitación (2) y abrir la llave terminal (3) que permite el paso de agua para el sistema de enfriamiento del agitador.
6. Ubicar la manguera de salida del vapor (4) en el desagüe continuo, permitir el paso del vapor al abrir completamente la válvula de globo (5) de vapor de alta ubicada al costado del reactor.
7. Registrar datos de temperatura vs tiempo, hasta llegar al valor de severidad deseado.
8. Al llegar al factor de severidad de reacción cerrar válvula del paso de vapor (5).
9. Ubicar la manguera de salida de vapor (6) en el desagüe continuo al reactor, abrir la válvula de bola (7) que se encuentra en la parte lateral posterior del reactor para permitir la salida del vapor de la chaqueta, tener cuidado con la manguera de salida de vapor.

10. Colocar y ajustar la manguera para enfriamiento (8) de la chaqueta en la salida de la válvula (9) que se encuentra en la parte inferior posterior.
11. Permitir paso de agua lentamente a la chaqueta abriendo simultáneamente las válvulas (10) y (11).
12. Apagar sistema de agitación (2) y cerrar las válvulas de enfriamiento (3) y (11) al alcanzar temperatura ambiente.
13. Despresurizar el equipo al abrir completamente la válvula (12), ubicar un recipiente grande debajo del equipo y abrir lentamente la válvula de salida del reactor (13), permitiendo el paso del hidrolizado.
14. Abrir el reactor con ayuda del gato hidráulico (14), sacar la biomasa y filtrar con filtro liencillo, almacenar el hidrolizado congelado a -24°C y el residuo sólido secarlo.
15. Una vez extraída toda la biomasa, con la manguera de agua (8) lavar el reactor, pasar una esponja con agua y jabón por las paredes del reactor y lavar nuevamente con abundante agua.
16. Dejar secar el reactor y cerrarlo.

Apéndice C Curvas de calibración de HPLC

Figura A 2

Recta de calibración de xilosa

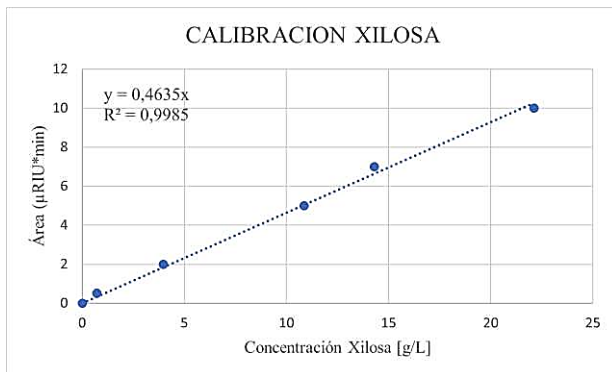


Figura A 3

Recta de calibración de arabinosa

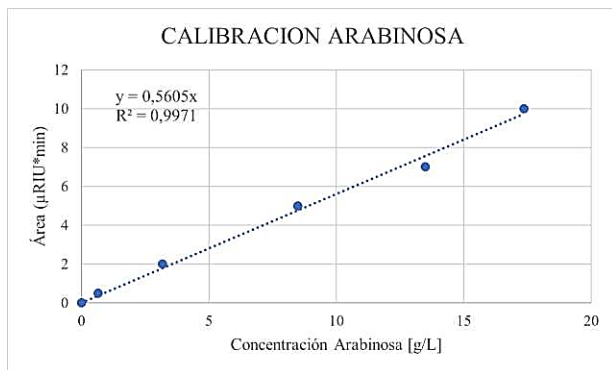
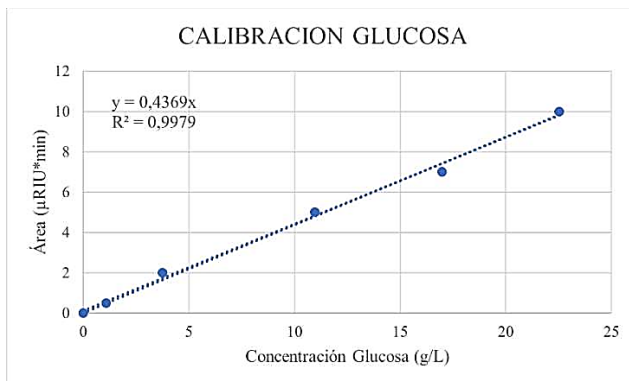


Figura A 4

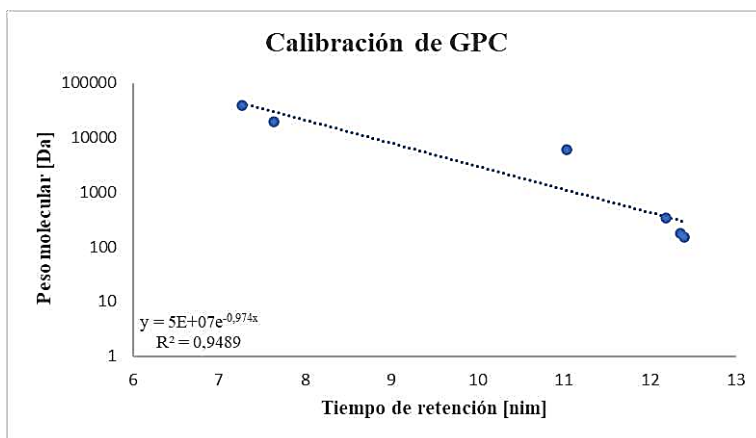
Recta de calibración de glucosa



Apéndice D Curvas de calibración de GPC

Figura A 5

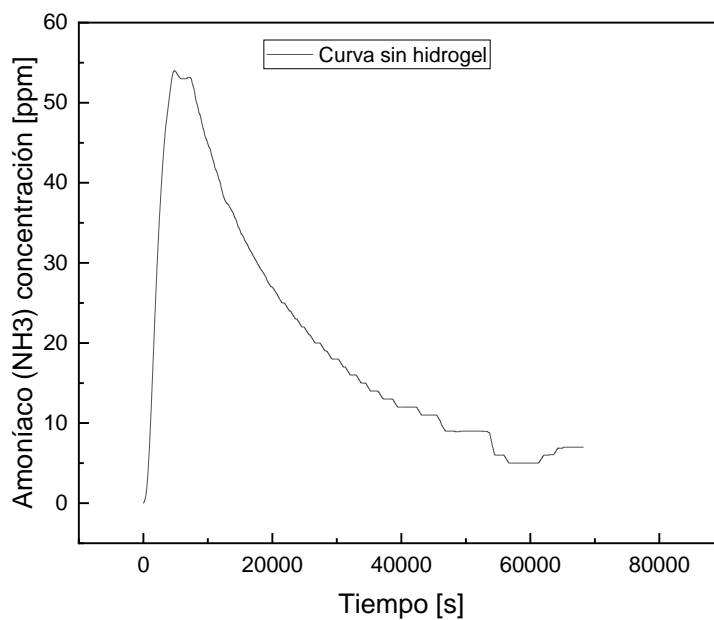
Peso molecular en función del tiempo de reacción medido por GPC



Apéndice E Curva de calibración (sensor MQ-137)

Figura A 6

Concentración promedio de amoniaco durante 24h



Apéndice F. Protocolo para preparación de hidrogeles

Materiales:

1. Alginato de sodio puro para análisis.
2. PVA.
3. Quitosano.
4. Bentonita.
5. Agua destilada.
6. Xilano (XOs).

Equipos:

7. 2 Vasos de precipitado de 100 mL.
 8. 4 Vidrios de reloj.
 9. 2 Mezcladores.
 10. Ultrasonido digital.
 11. Balanza analítica de alta precisión
 12. Autoclave.
- Preparación de las soluciones de PVA al 10% [p/v] y de XOs a 1, 5 y 10% [p/v]:
 1. Pesar 2 g de PVA y agregar a un vaso de precipitado con 10 mL de agua destilada
 2. Pesar y agregar en un vaso de precipitado 0.1g de alginato de sodio o quitosano,

agregar 0,5g de bentonita y la cantidad de xilano deseada, agregar finalmente 10 mL de agua destilada

3. Sonificar la solución de xilano, alginato y bentonita por 1 hora
4. Agregar la solución del paso 3 a la solución de PVA y sonificar por 1 hora más.
5. Autoclavar por 2 h (precalentar previamente el autoclave) a 120 °C (1,2 bar) y posteriormente despresurizar y dejar enfriar
6. Verter la solución en moldes Petri y dejar enfriar completamente.
7. Tapar herméticamente y congelar las muestras a -24 °C durante 20 h.
8. Sacar las muestras de congelación y dejar al ambiente (cerradas) por 2 h.
9. Repetir el ciclo de congelación y descongelación cuatro veces.
10. Liofilizar las muestras.

Apéndice G Protocolo para pruebas de adsorción

Materiales:

1. Cloruro de amonio puro para análisis.
2. Hidróxido de sodio en perlas
3. Agua destilada
4. Criogeles (Ver protocolo Preparación criogeles).

Equipos:

5. Probeta de 20 mL.
6. Espátulas.

7. Balanza analítica de alta precisión
 8. Higrómetro y termómetro.
 9. Plato Petri mediano.
- Preparación de la solución de cloruro de amonio al 0.06 % [p/v] e hidróxido de sodio:
 - 1 En la balanza situar un plato Petri vacío y limpio, pese 0.0121-0.0120 g de cloruro de amonio.
 - 2 Pese y agregue 0.1560 g de hidróxido de sodio y tape inmediatamente el plato Petri para evitar que absorba humedad.
 - 3 En la cámara de gases, agregue 20 mL de agua al plato Petri y deje reposar mientras se disuelve por 15 min.
 - Determinación de la concentración de amoníaco en un proceso de adsorción con criogeles:
 - 1 Tome la muestra de criogel y pésela, anote este peso W_o . ubíquela en un porta muestras y tápela.

- 1 El montaje de captura de gases está compuesto por un desecador en el cual está introducido el sensor de lectura de concentración de amoniaco (ver protocolo Sensor MQ137). Conecte el sensor a través de la tarjeta Arduino y el cable USB al computador, suba el programa Arduino a la tarjeta y abra la aplicación para lectura de concentración de amoniaco (ver protocolo Sensor MQ137).
- 2 Dentro del desecador, se encuentra un plato de plástico con una malla, en el orificio del plato sitúe con mucho cuidado sin provocar derrames, la solución de cloruro de amonio al 0,06 % [p/v] tapada. Ubique el plato de plástico nuevamente adentro del desecador.
- 3 En la aplicación de Matlab oprima ON al programa y espere que comiencen a realizarse las lecturas.
- 4 Ubique el criogel (sin el porta muestras) en la malla.
- 5 Retira la tapa del plato Petri.
- 6 Cierre el desecador y coloque el sensor del higrómetro en el orificio de la parte superior de la tapa, coloque cinta con teflón.
- 7 Deje la prueba correr durante 24 horas.

Apéndice H Resultados de caracterización**Tabla A 2***Resultados de análisis de humedad*

Muestra	Biomasa [g]	Biomasa Final [g]	Humedad [g]	%Humedad	Desv. Estándar
CJH2	2,00030	1,77970	0,22060	11,03%	0,0052
CJH3	2,00040	1,77700	0,22340	11,17%	
CJH4	1,99940	1,79520	0,20420	10,21%	
			Promedio	10,8031%	

Tabla A 3*Resultados análisis de cenizas*

Muestra [g]	Crisol	Muestra seca[g]	Crisol + Biomasa SC [g]	% cenizas	Desv. estándar
CJC1	30,3461	32,3441	30,4955	7,4775%	0,00080
CJC2	30,6630	32,6720	30,8163	7,6307%	
CJC3	29,2934	31,2993	29,4441	7,5133%	
			Promedio	7,540%	

Tabla A 4*Resultados análisis de extractivos acuosos*

Muestra	Cartucho	Muestra Húmeda [g]	Cartucho + Muestra sin EA	% EA	Desv. estándar
CJEA4	1,40100	10,30270	9,20600	15,068%	0,0144
CJEA5	1,43800	10,02200	8,77300	17,947%	
CJEA6	1,50170	10,04600	8,98800	16,454%	
			Promedio	16,490%	

Tabla A 5*Resultado análisis de extractivos orgánicos*

Muestra	Cartucho [g]	Cartucho + Muestra sin EA [g]	Cartucho + Muestra sin EO [g]	% EO	Desv. Estándar
CJEO1	2,25700	13,70700	13,57790	0,7322%	
CJEO2	1,91100	9,82470	9,57140	2,0955%	0,00726
CJEO3	1,78010	10,44730	10,32010	0,9817%	
			Promedio	1,270%	

Tabla A 6*Resultados análisis de holocelulosa*

Muestra	muestra libre de extractivos[g]	Filtro [g]	Holocelulosa [g]	%Holocelulosa	Desv. Estándar
CJH1	2,00350	0,22120	1,79670	52,524%	
CJH2	2,00030	0,16460	1,85990	55,559%	0,09196
CJH3	2,00620	0,22470	1,41560	38,332%	
			Promedio	48,805%	

Tabla A 7*Resultados análisis de alfacelulosa*

Muestra	Holocelulosa [g]	Alfacelulosa [g]	% Alfacelulosa	Desv Estándar
JCA1	0,7539	0,5754	30,51%	
JCA2	0,8958	0,6796	30,45%	0,0005
		Promedio	30,48%	

Tabla A 8*Resultados análisis de lignina*

Muestra	muestra libre de extractivos [g]	Filtro [g]	Lignina + filtro [g]	% Lignina	Desv. Estándar
JCL1-1	0,30050	0,17	0,28450	24,806%	0,00392589
JCL1-3	0,30040	0,162	0,27390	24,251%	
JCL2-1	0,30990	0,1705	0,30980	29,258%	0,003994168
JCL2-3	0,30670	0,159	0,29420	28,693%	
JCL3-2	0,30090	0,1724	0,31190	30,172%	0,000441945
JCL3-3	0,30200	0,1746	0,31490	30,234%	
			Promedio	27,902%	0,029857358

Apéndice I Análisis de composición**Tabla A 9***Caracterización de la cascara de cacao*

	(Chacon & Lagares, 2023)	(Sanabria 2017)
Humedad [%p]	10,803%	11,830%
Cenizas [%p]	7,540%	5,520%
Extractivos Acuosaos [%p]	15,068%	9,967%
Extractivos Orgánicos [%p]	1,270%	0,135%
Holocelulosa [%p]	48,805%	48,527%
Alfacelulosa [%p]	30,480%	33,375%
Lignina [%p]	27,902%	35,421%
	100,585%	99,57%

Apéndice J Producción de XOs por autohidrólisis**Tabla A10**

Concentración de monómeros y oligómeros obtenidos en el hidrolizado producto de autohidrólisis en reactor 20L, 100 psi-7 6min (severidad 3,73)

Autohidrólisis	Xilosa	Arabinosa	Glucosa
Monómeros [g/L]	0,710225685	2,9899144	3,316453288
Oligómeros [g/L]	0,465049457	0,1669983	5,448442888

Apéndice K Resultados cuantificación de azúcares por HPLC**Tabla A 11**

Concentración de azúcares determinados por HPLC [%p/p]

Tesis	Xilosa	Arabinosa	Glucosa	Azúcares HPLC	Azúcares no determinados
(Chacon & Lagares, 2023)	11,92%	6,92%	26,71%	53,23%	46,77%
(Javier Sanabria, 2017)	15,16%	5,54%	23,31%	47,19%	52,81%

Apéndice L Capacidad de sorción higroscópica

Tabla A 12

Capacidad de sorción higroscópica de los hidrogeles JCCA & JCCC

Muestra hidrogel	HR	Peso inicial [g]	Peso final [g]	% Humedad	% Humedad total
JCCA1	74%	0,543	0,614	0,1157	0,2778
	94%	0,574	0,753	0,2381	
JCCA5	74%	0,570	0,670	0,1489	0,3460
	94%	0,670	0,871	0,2313	
JCCA10	74%	1,114	1,259	0,1153	0,3629
	94%	0,987	1,609	0,3864	
JCCC1	74%	0,680	0,767	0,1136	0,2577
	94%	0,767	0,916	0,1626	
JCCC5	74%	0,690	0,801	0,1388	0,3213
	94%	0,801	1,017	0,2118	
JCCC10	74%	0,819	0,979	0,1637	0,3708
	94%	0,971	1,300	0,2527	