



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE  
MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y PROPIEDADES DE ADSORCIÓN DE  
BIOCARBÓN DERIVADO DE DESECHOS ORGÁNICOS (CAFÉ  
MOLIDO, CÁSCARA DE NARANJA Y AGUACATE).

**TESIS**

Para obtener el título de

**Licenciada en Biotecnología**

Presenta:

**María Kamila González Santillán**

ASESOR:

**DR. DELFINO REYES CONTRERAS**

COASESOR:

**DRA. MA. DEL CARMEN HERNÁNDEZ JAIMES**

SEPTIEMBRE 2023



# Tabla de contenido

---

Resumen.....	1
Introducción.....	2
Justificación.....	4
Hipótesis.....	5
Objetivos.....	5
Objetivo general.....	5
Objetivos particulares .....	5
1    Capítulo I. Antecedentes .....	6
1.1    Problemática ambiental relacionada con los desechos orgánicos .....	6
1.1.1    Producción de desechos orgánicos .....	7
1.1.2    Características de los desechos orgánicos .....	9
1.2    Usos y aplicaciones biotecnológicas .....	22
1.3    Tipos de carbón.....	24
1.3.1    Biocarbón.....	26
2    Capítulo II. Técnicas de caracterización.....	28
2.1    Técnicas de análisis calorimétrico TGA-DSC.....	28
2.1.1    DSC.....	28
2.1.2    TGA.....	30
2.2    Técnicas de Caracterización estructural.....	32
2.2.1    Espectroscopía Raman .....	32
2.2.2    SEM-EDS.....	34
2.3    Caracterización óptica: Espectroscopía de absorción.....	35
3    Capítulo III. Metodología .....	37
3.1    Recolección y preparación de muestras .....	37
3.2    Análisis DSC-TGA.....	37
3.3    Calcinación de muestras.....	38
3.4    Caracterización estructural.....	38
3.4.1    Espectroscopía Raman .....	38
3.4.2    Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	39

3.5	Análisis del proceso de adsorción .....	40
3.5.1	Preparación de soluciones acuosas.....	40
3.5.2	Pruebas de adsorción.....	40
3.5.3	Obtención de espectros de absorción óptica.....	41
3.6	Análisis estadístico .....	41
4	Capítulo IV. Resultados .....	42
4.1	Análisis DSC-TGA.....	42
4.2	Caracterización estructural.....	57
4.2.1	Raman.....	57
4.2.2	SEM-EDS.....	62
4.3	Obtención de biocarbón.....	66
4.4	Estudios de adsorción.....	73
5	Conclusiones.....	79
6	Perspectivas.....	80
7	Referencias.....	80
8	Anexos.....	87

## Índice de tablas

TABLA 1.1	CONSUMO MUNDIAL DE CAFÉ DE 2017 A 2021. ....	7
TABLA 1.2	PRINCIPALES PRODUCTORES DE NARANJA DESDE 2017 A 2021.....	8
TABLA 1.3	PRINCIPALES PAÍSES PRODUCTORES DE AGUACATE DESDE 2017 A 2021.....	9
TABLA 1.4	COMPOSICIÓN DEL GRANO VERDE DE CAFÉ DE LA ESPECIE <i>COFFEA ARABICA</i> .....	10
TABLA 1.5	COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL CAFÉ MOLIDO USADO. ....	12
TABLA 1.6	ÁCIDOS GRASOS PRESENTES EN EL CAFÉ MOLIDO USADO. ....	14
TABLA 1.7.	COMPOSICIÓN DE LA CÁSCARA DE NARANJA EN BASE CON LA EXTRACCIÓN DE CARBOHIDRATOS MEDIANTE ETANOL Y AGUA (PORCENTAJE DE LA MATERIA SECA). ....	16
TABLA 1.8	COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA CÁSCARA DE NARANJA.....	17
TABLA 1.9	COMPOSICIÓN FENÓLICA DE LA CÁSCARA DE NARANJA.....	17
TABLA 1.10	CONTENIDO DE CAROTENOIDES EN CÁSCARA DE NARANJA. ....	18
TABLA 1.11	COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA CÁSCARA DE AGUACATE. ....	19
TABLA 1.12	CAPACIDAD ANTIOXIDANTE Y CAPTADORA DE RADICALES.....	20
TABLA 1.13	METABOLITOS SECUNDARIOS DE LA CÁSCARA DE AGUACATE. ....	21

TABLA 4.1 EVALUACIÓN DE LA ENTALPIA DE LAS TRANSICIONES ENERGÉTICAS DEL PROCESO DE PIRÓLISIS DE LA CÁSCARA DE NARANJA.....	53
TABLA 4.2 EVALUACIÓN DE ENTALPIAS DE LAS TRANSICIONES ENERGÉTICAS DEL PROCESO DE PIRÓLISIS DEL CAFÉ MOLIDO USADO. ....	53
TABLA 4.3 EVALUACIÓN DE LA ENTALPIA DE LAS TRANSICIONES ENERGÉTICAS DEL PROCESO DE PIRÓLISIS DE LA CÁSCARA DE AGUACATE.....	54
TABLA 4.4 ASIGNACIÓN DE BANDAS RAMAN. ....	60
TABLA 4.5. ANÁLISIS DE AJUSTE DE MÚLTIPLES PICOS.....	60
TABLA 4.6 ANÁLISIS EDS DEL BIOCARBÓN A PARTIR DE CÁSCARA DE AGUACATE.....	63
TABLA 4.7 ANÁLISIS EDS DEL BIOCARBÓN DERIVADO CAFÉ MOLIDO USADO. ....	65
TABLA 4.8 ANÁLISIS EDS DEL BIOCARBÓN PROCEDENTE DE CÁSCARA DE NARANJA. ....	66
TABLA 4.9 PORCENTAJE DE RENDIMIENTO DE PIRÓLISIS.....	67
TABLA 4.10 ASIGNACIÓN DE BANDAS RAMAN DE BIOCARBÓN.....	70
TABLA 4.11 ANÁLISIS DE AJUSTE DE PICOS DE LAS MUESTRAS DE BIOCARBÓN. ....	71
TABLA 4.12 COMPARACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE AZUL DE METILENO, PORCENTAJES DE REMOCIÓN Y CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DEL BIOCARBÓN .....	77

## Índice de figuras

FIGURA 1.1 MODIFICACIONES DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS GRANOS DE CAFÉ DURANTE LA ETAPA DE TOSTADO.	11
FIGURA 1.2 DIFERENTES ESTRUCTURAS DEL CARBONO. ....	25
FIGURA 2.1 ESQUEMA DEL ANÁLISIS DE LA CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO.....	29
FIGURA 2.2 ESQUEMA DEL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.....	31
FIGURA 2.3 ESQUEMA DE ESPECTROSCOPÍA RAMAN.....	33
FIGURA 2.4 ESQUEMA DE MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.....	35
FIGURA 2.5 DIAGRAMA DE ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN.....	36
FIGURA 3.1 PROCESO DE SECADO DE MUESTRAS.....	37
FIGURA 3.2 CALORÍMETRO SIMULTANEOUS THERMAL ANALYZER STA 8000 (PERKIN ELMER). ....	38
FIGURA 3.3 MUFLA DE ALTA ENERGÍA. ....	38
FIGURA 3.4 ESPECTRÓMETRO RAMAN HORIBA JOBIN YVON, MODELO XPLORA-PLUS.....	39
FIGURA 3.5 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO ACOPLADO A ESPECTRÓMETRO DE RAYOS X DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA (SEM-EDS).....	40
FIGURA 3.6 ESPECTRÓMETRO UV-VIS-NIR. ....	41
FIGURA 4.1. TERMOGRAMAS TGA DEL PESO DE LA MUESTRA. ....	43
FIGURA 4.2. TERMOGRAMA DE TGA CON PORCENTAJE DE LA MASA. ....	45
FIGURA 4.3 CURVAS DTG Y TGA DE PORCENTAJE DE MASA.....	46

FIGURA 4.4. COMPARACIÓN DE GRAFICO TGA DE LAS TRES MUESTRAS .....	49
FIGURA 4.5. TERMOGRAMAS DSC. ....	51
FIGURA 4.6 ANÁLISIS CURVAS DSC Y SU DERIVADA. ....	52
FIGURA 4.7. COMPARACIÓN DSC-TGA .....	55
FIGURA 4.8. COMPARACIÓN DSC DE LAS TRES MUESTRAS. ....	56
FIGURA 4.9 ESPECTRO RAMAN. ....	57
FIGURA 4.10 ESPECTRO RAMAN NORMALIZADO.....	59
FIGURA 4.11. ANÁLISIS DE AJUSTE DE CURVAS LORENTZIANAS DE MUESTRA DE CAFÉ MOLIDO USADO. ....	61
FIGURA 4.12. ANÁLISIS DE AJUSTE DE PICOS DE MUESTRA DE CÁSCARA DE NARANJA. ....	61
FIGURA 4.13. ANÁLISIS DE AJUSTE DE PICOS DE MUESTRA DE CÁSCARA DE AGUACATE. ....	62
FIGURA 4.14 IMÁGENES SEM DE BIOCARBÓN A PARTIR DE CÁSCARA DE AGUACATE .....	63
FIGURA 4.15 IMÁGENES SEM DE BIOCARBÓN DERIVADO DE CAFÉ MOLIDO USADO.....	64
FIGURA 4.16 IMÁGENES SEM DE BIOCARBÓN OBTENIDO DE CÁSCARA DE AGUACATE.....	65
FIGURA 4.17 TRATAMIENTO DE MUESTRAS PARA LA OBTENCIÓN DEL BIOCARBÓN. ....	67
FIGURA 4.18 GRÁFICO DE MEDIAS DEL PORCENTAJE DE RENDIMIENTO.....	68
FIGURA 4.19 ESPECTRO RAMAN DE BIOCARBÓN OBTENIDO DE MUFLA.....	69
FIGURA 4.20 ESPECTRO RAMAN NORMALIZADO DE BIOCARBÓN.....	70
FIGURA 4.21 ANÁLISIS DE AJUSTE DE PICOS DE MUESTRA DE BC-CA.....	72
FIGURA 4.22 ANÁLISIS DE AJUSTE DE PICOS DE MUESTRA DE BC-CN.....	72
FIGURA 4.23 ANÁLISIS DE AJUSTE DE PICOS DE MUESTRA BC-CMU.....	73
FIGURA 4.24 PROCESO DE ADSORCIÓN DE COLORANTE. ....	74
FIGURA 4.25 SOLUCIONES DE AZUL DE METILENO.....	74
FIGURA 4.26 ESPECTRO DE ABSORCIÓN DE LAS 4 DIFERENTES CONCENTRACIONES ANTES Y DESPUÉS DE FILTRAR. ....	75
FIGURA 4.27 COMPARACIÓN DE ESPECTRO DE ABSORCIÓN.....	76
FIGURA 4.28 GRAFICO DE MEDIAS DE PORCENTAJE DE REMOCIÓN.....	77
FIGURA 4.29 CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DEL BIOCARBÓN DEPENDIENTE DE LAS CONCENTRACIONES INICIALES DE AM. ....	78

## Resumen

---

El incremento de la población mundial y la urbanización son la causa del alza de producción de residuos sólidos orgánicos. La falta de protocolos para el manejo de este tipo de desechos genera contaminación ambiental, daño estético al paisaje urbano, emisión de gases de efecto invernadero, efectos en la salud humana, propiciando también el crecimiento de insectos y microbios patógenos.

México es uno de los principales productores de desechos de café molido (*Coffea arabica*), cáscara de naranja (*Citrus sinensis*) y cáscara de aguacate (*Persea americana*). En la presente tesis se llevó a cabo el proceso de pirólisis de estas muestras con el fin de obtener biocarbón y analizar sus características estructurales y propiedades de adsorción a colorantes presentes en el agua. La estructura del biocarbón obtenido se caracterizó mediante espectroscopía Raman, de donde se determinó la presencia de carbón amorfo de tipo grafitico. Así mismo, se determinó que el biocarbón obtenido presenta superficies altamente porosas, las cuales fueron observadas mediante micrografías obtenidas a partir de microscopía electrónica de barrido (SEM). La evaluación de sus propiedades de adsorción ante el colorante azul de metileno presente en agua a concentraciones de 10 ppm, 15 ppm, 20 ppm y 25 ppm, determinó que el biocarbón derivado de los desechos orgánicos mencionados presenta un porcentaje de remoción del ~95.5%.

## Introducción

---

Uno de los principales retos en el mundo actual es el cuidado del medio ambiente, particularmente la contaminación del agua, volviéndose un objeto de estudio persistente a lo largo de las últimas décadas, con el fin de proponer estrategias de remediación. Dentro de los principales factores de contaminación del agua se encuentran las descargas de aguas residuales provenientes de la industria petrolera, química y textil, que contienen contaminantes químicos como detergentes, grasas, sólidos y colorantes, los cuales se incorporan a los mantos acuíferos, ocasionando diversos daños que incrementan el impacto ambiental [1].

A pesar de los avances en el suministro de agua en las últimas décadas, más del 80% de las aguas residuales en todo el mundo e incluso más del 90% en los países en desarrollo, no es tratada correctamente, y los asentamientos urbanos son la principal fuente de contaminación. Estos efluentes industriales causan contaminación en aguas superficiales y acuíferas, así como grandes amenazas para la salud de las personas y el medio ambiente. Los contaminantes dentro del agua han sido el objeto de estudio de diversos trabajos de investigación, enfocándose en los contaminantes orgánicos, dentro de los que se encuentran los colorantes. Estos componentes son un foco de atención debido a su alta toxicidad y resistencia a la degradación, así como al riesgo que implican tanto a la salud humana, como a la fauna y la flora, ya que no son biodegradables por naturaleza [2].

Como resultado de esta situación, es imprescindible la implementación de tecnologías que ayuden a mitigar estas fuentes de contaminación. Se han desarrollado diferentes métodos como precipitación, filtración con membrana e intercambio iónico y adsorción. Siendo esta última la más evaluada debido a que se considera como la más económica y eficiente para remover metales pesados, contaminantes orgánicos y colorantes del agua contaminada [3].

Por su parte, otro problema ambiental es la producción excesiva de desechos orgánicos, y la falta de un manejo correcto y eficiente, o incluso erróneo; como consecuencia, estos desechos son capaces de producir gases que contribuyen al efecto invernadero y sustancias tóxicas.

Es por ello que, en los últimos años, se ha empleado la utilización de desechos orgánicos como materia prima para la producción de biocarbón mediante un proceso de pirólisis en ambientes limitados de oxígeno. Gracias a su característica estructura porosa, el biocarbón derivado de la biomasa de los desechos orgánicos, es un buen candidato para su implementación en la adsorción de contaminantes en medios acuosos.

Con base en lo anterior, el proyecto propone la calcinación de desechos de café molido, cáscara de naranja y cáscara de aguacate para la producción de carbón (biocarbón), analizar sus propiedades estructurales y de adsorción de un colorante (azul de metileno) en medio acuoso con un volumen limitado a distintas concentraciones.

## Justificación

---

Actualmente, uno de los principales problemas ambientales es la contaminación de las fuentes de agua natural por la industria, siendo de las más contaminantes la farmacéutica, textil, alimenticia, entre otras. Lo anterior genera afectaciones en los ecosistemas acuáticos y en la salud humana, debido a que estas industrias tienen una alta producción de contaminantes, siendo los colorantes, uno de los principales. Como resultado de esta problemática, en las últimas décadas diversas investigaciones se han centrado en la búsqueda de nuevas tecnologías de remediación.

México es de los principales consumidores y productores de café molido, naranja y aguacate. Sin embargo, hay una producción de desechos orgánicos en grandes cantidades, como son las cáscaras y los residuos de café molido tras el proceso de obtención de café instantáneo, los cuales representan un problema ambiental debido a la acumulación de toxinas y la emisión de gases de efecto invernadero como resultado de la falta de tratamientos a estos desechos.

La composición lignocelulósica y química de estos desechos los hace una fuente potencial para la obtención de biocarbón con propiedades de adsorción, el cual puede ser empleado para la remoción de colorantes en medios acuosos.

## Hipótesis

---

El biocarbón obtenido a partir de desechos orgánicos (cáscara de naranja, cáscara de aguacate y café molido usado) presentará una naturaleza de carbón amorfo con estructura porosa que permitirá la adsorción del colorante Azul de metileno.

## Objetivos

---

### Objetivo general

Obtener biocarbón a partir de la calcinación de desechos de café (*Coffea arabica*) molido, cáscara de naranja (*Citrus sinensis*) y cáscara de aguacate (*Persea americana*), caracterizar su estructura y analizar sus propiedades de adsorción ante el colorante azul de metileno disuelto en agua.

### Objetivos particulares

- Determinar mediante el análisis de termogramas DSC-TGA la temperatura de calcinación de cada muestra orgánica.
- Caracterizar la estructura y tipo de carbón obtenido del proceso de calcinación.
- Evaluar la actividad adsorbente del colorante presente en agua mediante un sistema de tipo Batch con un volumen limitado.

# 1 Capítulo I. Antecedentes

---

## 1.1 Problemática ambiental relacionada con los desechos orgánicos

El notable incremento de la población mundial, y consecuentemente, la urbanización y el aumento de procesos industriales, resultan en el alza de producción de residuos sólidos, como es el caso de lodos de depuradora, desechos agrícolas, sólidos urbanos, de alimentos y cocina, de jardinería, agroindustriales, animales, entre otros. A este tipo de desechos se les denomina desechos orgánicos sólidos debido a que cuentan con una porción orgánica biodegradable y un contenido de humedad por debajo del 85-90%, siendo la fracción orgánica biodegradable la principal fuente de desechos sólidos, los cuales generan fuertes emisiones antropogénicas de gases de efecto invernadero [4, 5, 6]. Sin embargo, a pesar de la gran producción de estos desechos, en los países en desarrollo no cuentan con un manejo y gestión óptima, considerando al mismo tiempo la falta de segregación de desechos y la ausencia de instalaciones de eliminación adecuadas [7].

Actualmente, la evidencia científica indica que la actividad humana es la causa directa del cambio climático global, un fenómeno que ya afecta a muchos eventos climáticos y meteorológicos extremos en todo el mundo. Se espera que las temperaturas globales continúen aumentando a menos que se realicen reducciones sustanciales en las emisiones de CO<sub>2</sub> y otros gases de efecto invernadero [8]. Los principales retos relacionados a la gestión inadecuada de los residuos orgánicos son la contaminación ambiental, la eutrofización, el daño estético al paisaje urbano, la emisión de gases de efecto invernadero y las incidencias en la salud humana, aunado a que propician el crecimiento de insectos y microbios patógenos. La falta de protocolos para el manejo de este tipo de desechos representa, tanto una amenaza a la calidad ambiental, como una pérdida de los nutrientes presentes en los desechos y una pérdida de su valor económico [7, 9].

Como resultado de los procesos de fabricación de baterías, tintas, plásticos, pinturas, materiales domésticos desechables, productos para el cuidado del cuerpo y pesticidas domésticos, hoy en día hay un gran esparcimiento de metales pesados en el suelo y alimentos, generando un incremento de concentraciones de estos en los desechos orgánicos, convirtiéndose en fuentes de toxicidad que afectan a diferentes niveles tróficos de la cadena alimentaria, lo que puede causar diversos problemas ambientales y de salud humana [10].

Esta es la razón del por qué se deben seguir desarrollando alternativas para el tratamiento y manejo de los desechos orgánicos, con el fin de evitar una mayor contaminación ambiental y recuperar el valor económico que estos representan.

En este trabajo nos centramos en tres desechos orgánicos, el café molido usado, la cáscara de naranja y la cáscara de aguacate, debido a su alta producción y consumo tanto a nivel nacional como internacional. Sus principales características se describen a continuación.

### 1.1.1 Producción de desechos orgánicos

El café es consumido desde hace más de 1000 años y hoy en día es la bebida más consumida mundialmente. La International Coffee Organization (ICO) reporta que entre México y Centroamérica entre 2017 a 2021 se consumieron aproximadamente 320 mil toneladas (t) de café anualmente. Por su parte, únicamente en México, en estas mismas fechas se consumieron 145,425 toneladas de café anualmente (**Tabla 1.1**) [11] y produjo ~252 mil toneladas de granos de café anualmente, posicionándose como el octavo exportador mundial de café [12].

**Tabla 1.1** Consumo mundial de café de 2017 a 2021.

	2017/18	2018/19	2019/20	2020/21
Consumo mundial	9682620 t	10109520 t	9852120 t	9980760 t
África	665220 t	721020 t	721440 t	734520 t
Asia y Oceanía	2094180 t	2188320 t	2160120 t	2190180 t
México y América Central	316380 t	325860 t	319620 t	321840 t
Europa	3195060 t	3338220 t	3202320 t	3243900 t
Norteamérica	1796460 t	1906740 t	1834800 t	1859580 t
Sudamérica	1615320 t	1629360 t	1613880 t	1630800 t

International Coffee Organization, (2021).

El café se considera como la bebida más consumida y uno de los productos más comercializados a nivel mundial, gracias a su sabor aromático y a los beneficios que brindan sus componentes, principalmente la cafeína. Sin embargo, su producción a nivel industrial genera grandes cantidades de subproductos como la cascarilla y pulpa de la cereza, piel de plata y, tras la producción de la bebida, el café molido usado [13, 14].

Los granos de café molido usados se obtienen como resultado de la extracción del café en polvo con agua caliente para producir una bebida de café o durante la producción de preparación de café instantáneo. Se estima que, por cada kilogramo de café soluble, se obtienen 2 kg de café

molido usado, mientras que una tonelada de cerezas verdes de café genera 650 kg de este residuo, por lo que se considera que anualmente se producen aproximadamente 6 millones de toneladas en todo el mundo [14, 15]. Como resultado, tanto México como los países productores de café enfrentan el desafío de tratar económicamente los desechos de café, evitando la contaminación del suelo y del agua.

El cultivo de naranja de la especie *Citrus sinensis*, es una industria agronómica primaria a nivel mundial, siendo Brasil, India, China, México y EE. UU., los principales productores representando el 56.43 % (42,645,311 toneladas) de la producción total de naranja en 2021. Por su parte México es el cuarto productor de naranja a nivel mundial, con una producción estimada de 4,595,129 toneladas en 2021; algunos datos se resumen en la **Tabla 1.2**. En 2019 México importó 38,000 t y se exportaron 405,000 t [16].

**Tabla 1.2** Principales productores de naranja desde 2017 a 2021.

País/ año	2017	2018	2019	2020	2021
Brasil	17,492,882 t	16,841,548 t	17,090,362 t	16,707,897 t	16,214,982 t
India	7,647,000 t	8,367,000 t	9,509,000 t	10,176,000 t	10,270,000 t
China	8,247,815 t	7,906,828 t	7,731,251 t	7,500,000 t	7,550,000 t
México	4,629,758 t	4,737,991 t	4,736,715 t	4,648,620 t	4,595,129 t
Estados Unidos	4,615,760 t	3,535,340 t	4,923,290 t	4,766,350 t	4,015,200 t
España	3,357,163 t	3,639,850 t	3,226,870 t	3,343,960 t	3,604,800 t
Egipto	3,147,545 t	3,085,986 t	3,067,630 t	3,966,200 t	3,000,000 t
Indonesia	2,295,325 t	2,510,420 t	2,563,486 t	2,722,952 t	2,513,861 t
Iran	1,755,632 t	2,184,676 t	2,308,730 t	2,214,203 t	2,139,913 t
Italia	1,621,682 t	1,592,400 t	1,650,210 t	1,772,770 t	1,770,910 t

Hannah Ritchie et al. (2023).

La naranja representa aproximadamente la mitad de la producción mundial total de cítricos, que supera los 146 millones de toneladas. Un tercio de eso se usa para producir jugo, mientras que el resto se comercializa como fruta entera [8]. Los principales desechos derivados de la producción de jugo de naranja son las cáscaras y orujo, los cuales representan el 50% del peso total de la fruta. Se considera que la producción mundial de la cáscara de naranja podría ascender a 10 millones de toneladas anuales, generando impactos ambientales y económicos adversos relacionados con su descomposición y eliminación [8, 17, 18].

Por su parte el aguacate pertenece a la familia de las *Lauraceae* la cual es una planta dicotiledónea de hoja perenne, autóctona de México [19], siendo este el mayor productor, exportador y consumidor de aguacate (*Persea americana*) en el mundo. En 2021 su producción anual fue de

8,685,672 toneladas, siendo México su principal productor representando el 28.13% (2,442,945 toneladas) de la producción total de aguacate en este año (Tabla 1.3) [16].

Tabla 1.3 Principales países productores de aguacate desde 2017 a 2021.

País/ año	2017	2018	2019	2020	2021
México	2,029,886 t	2,184,663 t	2,300,889 t	2,393,849 t	2,442,945 t
Colombia	308,166 t	445,075 t	535,021 t	829,147 t	979,618 t
Perú	466,796 t	504,840 t	571,992 t	672,232 t	777,096 t
Indonesia	363,157 t	410,084 t	461,613 t	609,049 t	669,260 t
República dominicana	637,688 t	644,603 t	665,652 t	620,087 t	634,368 t
Kenia	217,688 t	233,933 t	264,032 t	322,556 t	416,803 t
Brasil	212,873 t	236,177 t	242,723 t	266,784 t	300,894 t
Haití	300,031 t	254,825 t	198,976 t	179,333 t	248,135 t
Vietnam	0 t	77,874 t	110,520 t	158,889 t	212,977 t
Chile	200,000 t	135,000 t	151,970 t	161,210 t	169,031 t

Hannah Ritchie et al. (2023).

La pulpa del aguacate es la única porción que es consumida y utilizada para la producción de aceites, guacamole, dulces, jugos, entre otros, por lo que su industrialización resulta en una alta generación de residuos de semilla y cáscara, las cuales no son aprovechadas en ninguna otra aplicación. Estos subproductos representan alrededor del 27-35% del peso fresco total de la fruta, generando anualmente más de 2 millones de toneladas de residuos, por lo que su desperdicio podría ocasionar problemas ambientales [20, 21].

## 1.1.2 Características de los desechos orgánicos

### 1.1.2.1 *Café*

Como resultado de la alta demanda de la bebida de café, grandes cantidades de residuos son generados por la industria cafetera, los cuales son tóxicos y representan un serio problema a nivel ambiental y económico. Los principales desechos producidos son la cáscara del grano obtenidas en el proceso de tostado y el café molido procesado como resultado de la preparación de café instantáneo [22].

El árbol de café pertenece a la familia *Rubiaceae* y sus semillas se extraen de la planta *Coffea* L., de la cual se han reportado más de 70 especies. Sin embargo, solo dos de ellas han sido explotadas comercialmente, *Coffea arabica* (Arábica) y *Coffea canephora* (Robusta), que representan el 75% y el 25%, respectivamente, de la producción mundial de café [23].

Las cerezas de café son la fruta cruda de la planta de café, la cual está compuesta por dos semillas de café cubiertas por una delgada capa llamada piel de plata y posteriormente la pulpa de la fruta. El grano de café está formado por dos hemisferios de semillas elípticas que contienen endospermo y embriones [24, 25, 26]. La cafeína es su componente más conocido, sin embargo, está conformado por distintos compuestos, como carbohidratos, polisacáridos, minerales, lípidos, taninos, polifenoles y vitaminas (como vitaminas del complejo B, niacina (Vitamina B3 y PP) y ácido clorogénico). La **Tabla 1.4** muestra los principales componentes del grano de café.

**Tabla 1.4** Composición del grano verde de café de la especie *Coffea arabica*

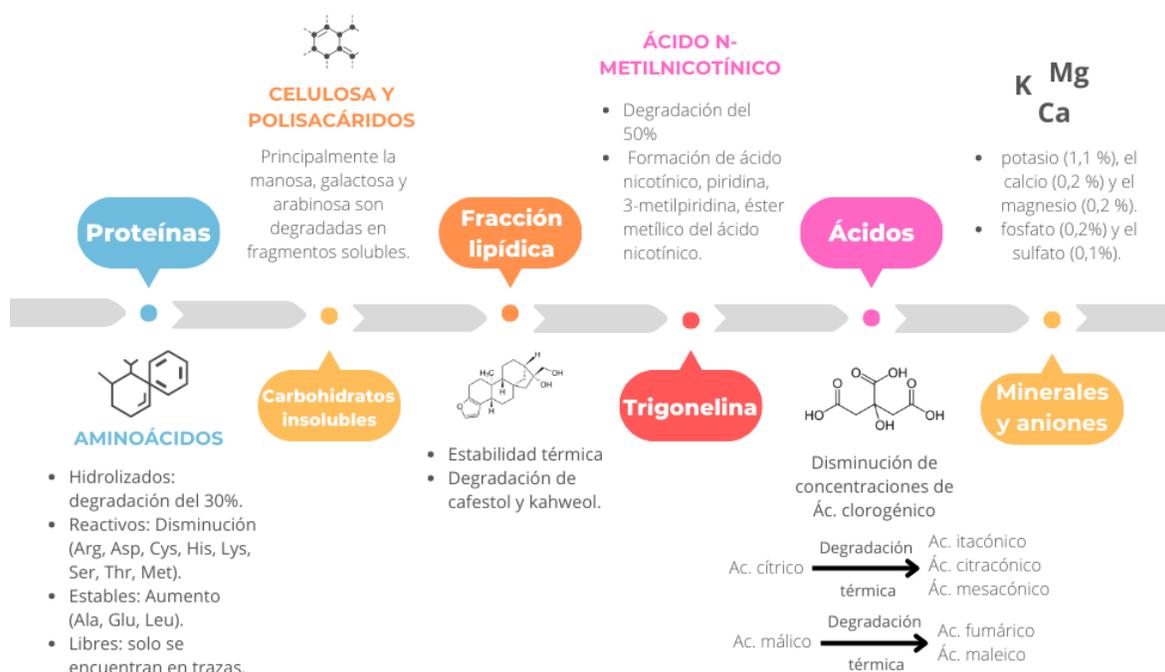
Constituyentes	Porcentaje en sólido	Componentes
<b>Carbohidratos solubles</b>	9-12 %	
<b>Monosacáridos</b>	0.2-0.5 %	Fructuosa, glucosa, galactosa, arabinosa
<b>Oligosacáridos</b>	6-9 %	Sacarosa, rafinosa, estaquirosa
<b>Polisacáridos</b>	3-4 %	Polímeros de galactosa, manosa, arabinosa, glucosa
<b>Polisacáridos insolubles</b>	46-53 %	
<b>Hemicelulosa</b>	5-10 %	Polímeros de galactosa, arabinosa y manosa.
<b>Celulosa, β(1-4)manano</b>	41-43 %	
<b>Lignina</b>	1-3 %	
<b>Ácidos y fenoles</b>		
<b>Ácidos volátiles</b>	0.1 %	Ácidos acético, butanoico, decanoico, fórmico, hexánico, sovalerico y propanoico.
<b>Ácidos no volátiles</b>		Ácido láctico, ácido tartárico y ácido pirúvico.
<b>Ácidos alifáticos no volátiles</b>	2-2.9 %	Ácido cítrico, ácido málico, ácido quínico.
<b>Ácidos clorogénicos</b>	6.7-9.2 %	Ácidos mono-, dicafeoil- y feruloilquínico.
<b>Lípidos</b>	15- 18%	
<b>Cera</b>	0.2-0.3 %	ésteres de hidroxitriptamida de ácidos grasos (araquídico, behénico y lignocérico)
<b>Aceites</b>	7.7-17.7 %	Principales ácidos grasos: 16:0 y 18:2. ácido linoleico, ácido palmítico
<b>Diterpenos</b>	0.06–0.1%	cafestol (I, R = H), 16-O-metilcafestol (I, R = CH3) y kahweol (II)
<b>Compuestos N</b>	11-15 %	
<b>Aminoácidos libres</b>	0.2- 0.8 %	Ala, Arg, Asg, Cys, Glu, Gli, His, Ile, Leu, Lys, Met, Phe, Pro, Ser, Tre, Try y Val.
<b>Proteínas</b>	8.5-12 %	
<b>Cafeína</b>	0.8-1.4 %	Fraciones de teobromina y teofilina
<b>Trigonelina</b>	0.6-1.2 %	
<b>Minerales</b>	3-5.4 %	Potasio, magnesio, calcio, sodio, hierro, manganeso, rubidio, zinc, cobre, estroncio, cromo, vanadio, bario, níquel, cobalto, plomo, titanio, cadmio

Belitz et al. (2009).

El proceso del café inicia con la conversión de las cerezas de café en semillas verdes al remover la pulpa y la piel de plata, ya sea por métodos secos, generalmente utilizados para la especie *Coffea canephora* o en humedad, como es el caso de *Coffea arábica*. En este último, se remueven la pulpa y la cáscara mientras la cereza se encuentra fresca, durante una de las etapas de este proceso, se realiza una fermentación microbiana con el fin de eliminar cualquier mucílago que se encuentre adherido a los granos, causando la producción de compuestos volátiles microbianos [27].

Posteriormente son sometidos a un proceso de tostado, en el cual los granos sufren cambios de coloración pasando de verde a marrón; en este proceso existe una pérdida del 11 al 20% de la masa, pérdida de humedad, degradación de las proteínas del tejido celular y liberación de productos volátiles como H<sub>2</sub>O, CO y CO<sub>2</sub> [28].

Aunado a esto, hay una variación de la composición del grano de café como resultado del proceso de tostado, la cual se presenta en la **Figura 1.1**. Es importante recalcar que la cafeína es el único compuesto termoestable [28, 29].



**Figura 1.1** Modificaciones de la composición química de los granos de café durante la etapa de tostado. Adaptado de Mussatto et al. (2023).

Después del proceso de tostado, los granos de café son enfriados rápidamente con el fin de detener las reacciones exotérmicas y evitar el tostado excesivo; posteriormente, los granos tostados son molidos. Finalmente, el café molido es empacado al vacío.

Los principales residuos que se producen en la industria del café son la cáscara del grano, conocida como piel de plata, y el café molido procesado [30]. El café molido usado contiene una amplia gama de compuestos orgánicos valiosos como taninos, celulosas, hemicelulosas, polifenoles y ácidos orgánicos que lo hacen adecuado para la producción de biocarbón y biodiesel; esto también lo vuelve útil como agente absorbente o para fines de compostaje [31, 32].

El café molido usado es un residuo de partículas de tamaño pequeño, con una humedad de entre 80-85%, carga orgánica y acidez, contienen grandes cantidades de compuestos orgánicos como ácidos grasos, lignina, celulosa, hemicelulosa y otros polisacáridos; en la **Tabla 1.5** se muestra la composición química reportada en la literatura. Sin embargo, es importante mencionar que sus porcentajes pueden diferir entre estudios dependiendo del modo de procesamiento, variedad de cultivos, condiciones de cultivo, tipo de suelo, etc. [29, 33, 34].

**Tabla 1.5** Composición química del café molido usado.

Componentes	Peso en seco (g/100 g)	Minerales	Mg/kg
Celulosa (glucosa)	8.6	Potasio	312.9-2188.6
Hemicelulosa	36.7	Magnesio	87.2- 684.2
Arabinosa	1.7	Fosforo	64.6-276.9
Galactosa	13.8	Calcio	16.5-70.8
Manosa	21.2	Sodio	5.3-75.7
Proteínas	13.6	Hierro	2.4-14.1
Lípidos	19.8	Manganeso	1.4-5.5
Grupos acetilo	2.2	Cobre	1.2-6.3
Cenizas	1.6		
Materia orgánica	90.5		
Nitrógeno	2.3		
Radio C/N	22/1		

Mussatto et al. (2011); Thenepalli et al. (2017); Mussatto et al. (2011).

Los principales componentes de los granos de café son los carbohidratos, por lo que los residuos de café molido presentan una naturaleza similar; la celulosa y hemicelulosa conforman el 45.3% del peso de la materia seca. En el caso de la hemicelulosa que se encuentra en el café

molido usado, esta se encuentra conformada por diferentes azúcares, principalmente por manosa, seguida por galactosa y menores cantidades de arabinosa. Considerando la cantidad de azúcares totales presentes en los residuos de café molido, la manosa representa el 46.8-57%, seguida de la galactosa con 26-30.4%, la glucosa con 11-19.0% y, finalmente, la arabinosa con 3.8-6% [34, 35]. Los porcentajes llegan a variar dentro de la literatura, debido a la diferencia de los procedimientos, origen del café y las especies, sin embargo, todos coinciden en el orden de la concentración de los azúcares, siendo manosa>galactosa>glucosa>arabinosa.

Los granos de café molido, tras el proceso de preparación de café instantáneo, cuentan con una relación C:N total de 22:1, en el que ~2.24% del peso en seco corresponde a compuestos nitrogenados, mientras que el 12.8-16.9% refleja el porcentaje de la proteína cruda, observándose un incremento de la relación C:N en comparación con los valores presentados tras el proceso de tostado [28, 31].

La cantidad total de minerales del café molido usado varía de 0.82 a 3.52%, en comparación con los valores del grano de café (5.4%), demostrando que hay una lixiviación de minerales durante la preparación del café. Los minerales que se encuentran presentes en el café, en orden decreciente de concentración son, potasio (~842.26 mg/100 g), magnesio (~197.56 mg/100 g), fósforo (~150.46 mg/100 g), calcio (~31.32 mg/100 g), sodio (~18.94 mg/100 g), hierro (~4.32 mg/100 g), manganeso (~2.54 mg/ 100 g) y cobre (~2.42 mg/100 g) (Tabla 1.5). Al igual que en los granos tostados, el mineral que se encuentra más presente en los residuos de café molido es el potasio correspondiendo al 40% de la ceniza de óxido, mientras que el magnesio comprende el 11% [34, 36].

Como se mencionó anteriormente, los lípidos que se encuentran principalmente en el café son triacilgliceroles (75%), esteroides (5%) y diterpenos de la familia kaurene (19%), además de una pequeña fracción de tocoferoles y estos son bastante estables a las temperaturas del proceso de tostado. Así mismo, los lípidos difícilmente se extraen de manera eficiente en medios acuosos, por lo que la mayoría se retienen en el café usado, con valores entre 9.3 y 16.2% del peso en seco. Por este motivo, es de suma importancia que los residuos de café molido usado sean secados a la mayor brevedad, con el fin de evitar el crecimiento de bacterias que hidrolizan los lípidos [37, 38]. Los principales ácidos grasos que se encuentran en el café molido se muestran en la Tabla 1.6. Esta alta homogeneidad en la fracción lipídica es relevante para una optimización consistente de estrategias y procesos para la reutilización de este residuo [39, 40, 41].

Tabla 1.6 Ácidos grasos presentes en el café molido usado.

Ácido graso	Nombre común	mg/g	Porcentaje del peso en seco	Características
<b>C14:0</b>	Ácido mirístico	0.21 ± 0.01	0.11	Ácido graso saturado
<b>C15:0</b>	Ácido pentadecílico	0.09 ± 0.00	0.05	Ácido graso saturado
<b>C16:0</b>	Ácido palmítico	62.58 ± 2.38	31.58-32.8	Ácido graso saturado
<b>C16:1n7</b>	Ácido palmitoleico	0.14 ± 0.01	0.1- 0.7	Ácido graso monoinsaturado
<b>C17:0</b>	Ácido margárico	0.17 ± 0.01	0.09	Ácidos grasos peculiares
<b>C18:0</b>	Ácido esteárico	14.76 ± 0.56	7.1-7.45	Ácido graso saturado
<b>C18:1n7c</b>	Ácido vaccénico	0.77 ± 0.03	0.39	Ácido graso monoinsaturado
<b>C18:1n9c</b>	Ácido oleico	20.38 ± 0.84	10.28-10.3	Ácido graso monoinsaturado
<b>C18:2n6c</b>	Ácido linoleico	87.36 ± 3.73	44.07-44.2	Ácido graso poliinsaturado
<b>C18:3n3</b>	Ácido linolénico	1.75 ± 0.09	0.88-1.5	Ácido graso poliinsaturado
<b>C20:0</b>	Ácido araquídico	6.68 ± 0.26	2.6 – 3.37	Ácido graso saturado
<b>C20:1n9</b>	Ácido gadoleico	0.83 ± 0.04	0.42	Ácido graso monoinsaturado
<b>C20:2n6</b>	Ácido eicosadenoico	0.12 ± 0.01	0.06	Ácido graso saturado
<b>C20:5</b>	Ácido eicosapentaenoico	0.14 ± 0.01	0.07	Ácido graso poliinsaturado
<b>C22:0</b>	Ácido behénico	0.96 ± 0.03	0.49-0.5	Ácido graso saturado
<b>C22:1n9</b>	Ácido erúcico	0.21 ± 0.01	0.11	Ácido graso monoinsaturado
<b>C23:0</b>	Ácido tricosílico	0.25 ± 0.00	0.13	Ácido graso saturado
<b>C24:0</b>	Ácido lignocérico	0.58 ± 0.02	0.2 – 0.29	Ácido graso saturado

Calixto et al. (2011).

A pesar de que la cafeína es relativamente termoestable, su coeficiente de extracción en la preparación de café es de 75 a 85%, correspondiendo a un contenido medio de cafeína de ~2250 mg/100 g de la materia seca. Por lo que en los residuos de café molido se presentan cantidades que oscilan entre 194.0 y 787.7 mg/100 g de la materia seca, con una media de 452.6 mg/100 g [32, 42, 43].

A diferencia de la cafeína, los compuestos fenólicos se degradan parcialmente, representando el 3% del café tostado, en comparación con el 12% de los granos de café verde [24, 43]. La principal familia de compuesto fenólico presentes en el café son los ácidos clorogénicos, en el café molido usado se estima que hay entre 212.1 a 765.6 mg/100 g, con un promedio de 478.93 mg/100 g. Dentro de la familia de los ácidos clorogénicos, el compuesto que se encuentra en mayor cantidad en el café es el ácido 5-cafeoilquínico, cuyos valores oscilan entre 39.7 a 264.2 mg/100 g de la materia seca de residuos de café molido, con un promedio de 140.82 mg/100 g [32].

Casi el 50% de la producción mundial de café es procesado con el fin de obtener café soluble. Un problema importante al que se enfrenta la industria es la eliminación de los residuos de café molido procesado. Las opciones que hoy en día son consideradas para la eliminación o

utilización del café usado son descargas de alcantarillado, rellenos sanitarios, incineración, alimento para ganado y como rellenos y adsorbentes en material termoendurecible [44]. Sin embargo, la falta de tratamientos previo representa un problema ecológico, pues estos residuos son considerados como compuestos tóxicos debido a su composición, ya que tienen un fuerte efecto fitotóxico debido a su considerable contenido de cafeína, tanino y polifenoles [31].

Aunado a lo anterior, estudios previos han demostrado que el café es susceptible a la contaminación por micotoxinas, principalmente aflatoxina B1, la eniantina B y la ocratoxina A OTA, los cuales son compuestos tóxicos derivados del metabolismo secundario de hongos. Estas micotoxinas son conocidas por tener efectos toxicológicos en humanos, especialmente problemas hepáticos. En los residuos de café molido los niveles de OTA son de  $2.31 \pm 0.07$   $\mu\text{g}/\text{kg}$ . [45, 46].

#### 1.1.2.2 *Cáscara de naranja*

En las últimas décadas se ha registrado un incremento en la producción mundial de cítricos, siendo la naranja la que encabeza la lista. Debido a que la mayor parte de la producción de esta fruta es destinada a la extracción industrial de jugos, se genera una alta producción de desechos orgánicos, especialmente la cáscara. El incorrecto manejo de estos residuos produce una gran contaminación del suelo, el cual representa uno de los principales problemas a los que se enfrentan las industrias [47], debido a que la cáscara de naranja está compuesta por un alto contenido de agua (>75%), lo que la convierte en un subproducto sumamente perecedero, el cual requiere de una aplicación o tratamientos prácticamente instantáneo para evitar la fermentación y el crecimiento de moho [48].

La naranja (*Citrus sinensis*) está compuesta por una capa externa denominada flavedo, la cual corresponde al 8-10% del peso total del fruto, seguida por una capa interna llamada albedo (12-25% peso) el cual recubre las vesículas de jugo que representan el 50-60% del peso del fruto [49].

Este residuo es considerado una fuente de carbohidratos solubles e insolubles. Dentro de los azúcares solubles que se encuentran en la cáscara de naranja están la glucosa, fructuosa y sacarosa, los cuales representan el 38-40% en peso, mientras que en los polisacáridos insolubles de su pared celular están la celulosa, hemicelulosa y pectina [47]. Sin embargo, puede haber una considerable fluctuación de los porcentajes de glucosa, sacarosa y fructuosa debido a que estos pueden llegar a variar relativamente rápido durante el proceso de maduración de

la fruta, como resultado de la actividad de la enzima invertasa [50], así mismo, el método de extracción puede provocar variaciones en los porcentajes obtenidos, como se muestra en la **Tabla 1.7**, donde se observan valores de carbohidratos mayores mediante una extracción por medio de agua, mejorando un 50% más los valores en comparación con el etanol como medio de extracción.

**Tabla 1.7.** Composición de la cáscara de Naranja en base con la extracción de carbohidratos mediante etanol y agua (porcentaje de la materia seca).

Componente	Etanol	Agua
Rendimiento de extractivos (g/g)	<b>0.25</b>	<b>0.45</b>
Glucosa	3.61	13.1
Sacarosa	30.1	11.4
Fructuosa	8.52	16.2
Glucooligosacaridos	12.0	5.34
Polímeros de ácido uránico	0.11	11.8
Residuo insoluble en ácido	25.0	3.50
Rendimiento de composición de fracción insoluble (g/g)	<b>0.75</b>	<b>0.54</b>
Glucanos	18.0	16.9
Polisacáridos formados por xilosa, manosa y/o o galactosa.	11.7	11.5
Polisacáridos formados por arabinosa y/o ramnosa.	9.89	6.46
Grupos acetilos	1.20	1.00
Ácido uronico	23.2	23.9
Residuos insolubles en ácido	2.95	9.68
~ Los residuos insolubles en ácido están compuestos por ceras, grasas y aceites esenciales, entre otros		
~ Los polímeros de ácido urónico representa la fracción de pectina altamente soluble o metoxilada.		

Rivas et al. (2008).

Como se aprecia en la **Tabla 1.8**, el principal componente de la cáscara de naranja es la fibra, en especial la pectina, la cual representa el 42.5% del peso en seco. El 4.35% corresponde a diversos compuestos entre los que se pueden encontrar los ácidos orgánicos, principalmente ácido cítrico, málico y oxálico, los cuales constituyen alrededor del 1% en peso de la cáscara [51]. También se encuentran vitaminas, siendo la primordial la vitamina C, debido a que en su mayoría se encuentra en la cáscara, únicamente la cuarta parte de esta se encuentra en el jugo, así mismo, estos residuos contienen un alto contenido de cenizas, las cuales son fuente de oligoelementos, y proteínas [47, 50].

Su contenido de grasas se encuentra compuesto principalmente por terpenoides, aldehídos, cetonas y ésteres alifáticos. Dentro de estos, se encuentra el limoneno representando el 95%, el cual es un terpeno de gran interés para la industria alimenticia y cosmética. Mientras que su contenido de flavonoides se encuentra entre el 2 y el 4% del peso seco [47, 52].

**Tabla 1.8** Composición química de la cáscara de naranja.

Componentes	Porcentaje (%)	Minerales	Mg/kg
Azúcares solubles	16.9	Potasio	8,297
Fibra		Calcio	5,457
Celulosa	9.21	Magnesio	827
Hemicelulosa	10.5	Sodio	506
Lignina	0.84	Zinc	4.95
Pectina	42.5	Manganeso	4.60
Lípidos	0.8-1.95	Hierro	15.1
Proteínas	5.3-8.1	Aluminio	< 105
Ácidos orgánicos	1	Niquel	< 20
Flavonoides	2-4	Cobre	6.00
Vitaminas	0.1	Cromo	< 10
Cenizas	3.1-3.6		

Rivas et al. (2008).

**Tabla 1.9** Composición fenólica de la cáscara de naranja.

Compuesto fenólico	Concentración	Compuestos fenólicos	Concentración
Eriocitrina	0.061 g/100 g	Ácido siríngico	0.05-0.46 mg/100 g
Narirutina	0.031 g/100 g	Ácido 1,2-dihidroxibenceno	0.19-3.65 mg/100 g
Naringina	0.060 g/100 g	Ácido p-cumárico	0.01-0.03 mg/100 g
Hesperidina	0.990 g/100 g	Ácido ferúlico	0.04-0.15 mg/100 g
Neohesperidina	1.312 g/100 g	Ácido cafeico	0.02-0.69 mg/100 g
Didimina	0.049 g/100 g	Trihidrato de rutina	0.07-0.5 mg/100 g
Sinensetina	0.047 g/100 g	Apigenina glucósido <sup>7</sup>	0.02-0.21 mg/100 g
3',4', 5,5'6,7, Hexametoxiflavona	0.007 g/100 g	Resveratrol	0.02-0.43 mg/100 g
Nobiletina	0.109 g/100 g	Quercetina	0.09-1.18 mg/100 g
Tangerina	0.019 g/100 g	Ácido transcinámico	0.03-0.12 mg/100 g
Ácido gálico	1.56-9.54 mg/100 g	Naringenina	0.06-0.71 mg/100 g
Ácido 3,4-dihidroxibenzoico	1.46-6.64 mg/100 g	Kaempferol	0.23-1.38 mg/100 g
(+)-catequina	0.82-7.63 mg/100 g	Isorhamnetina	0.16-0.98 mg/100 g

M'hiri et al. (2015); Özcan et al. (2021).

Por otro lado, la cáscara de naranja es considerada como una fuente importante de fitoquímicos y metabolitos secundarios reconocidos por su actividad antioxidante y otras propiedades [49]. Los más reconocidos son la vitamina C ( $0.105 \pm 0.003$  g/100 g de la materia seca), y flavonoides totales ( $2.685 \pm 0.062$  g/100 g peso en seco) los cuales se especifican en la **Tabla 1.9** [48, 51, 53]. Escobedo-Avellaneda et al. (2014) reportaron que el contenido de vitamina C total (L-ascórbico y ácido dehidroascórbico) presente en el flavedo es de 74.7-98.2 mg/100g, mientras que en el albedo es de 10.8-13 mg/100g. En el caso del contenido de fenoles totales, el albedo

es el que presenta una mayor proporción, con un contenido de 553.1-730 mg/g, mientras que en el flavedo es de 588.6-679.9 mg/g [49].

Es importante recalcar que la variación en los porcentajes de los compuestos es atribuible a factores climáticos del cultivo como el tipo de suelo, exposición solar y precipitaciones; factores agrícolas como el cultivo orgánico, estado de maduración, área de cultivo, fertilización y riego; así como factores genéticos y métodos analíticos utilizados. En el caso de los carotenoides, los cuales se presentan en la **Tabla 1.10**, se ha reportado que no se encuentran distribuidos uniformemente en las fracciones de naranja y el periodo de cosecha influye fuertemente en sus concentraciones [49].

**Tabla 1.10** Contenido de carotenoides en cáscara de naranja.

Tipos de carotenoides	Carotenoide	Porcentaje de carotenoide en flavedo
<b>Epoxicarotenoides</b>	Violaxantina	12.2-20.1 %
	Luteoxantina	2.8-5.8 %
	9-cis-violaxantina	30.4-45.9 %
	Z-luteoxantina	2.55.5 %
<b>Dihidroxicarotenoides</b>	Luteína	2.4-13.9 %
	Zeaxantina	0.6-2.6 %
	Isoluteína	3.5-11.4 %
<b>Monohidroxicarotenoide</b>	b-criptoxantina	3.5-7.9 %
<b>Caroteno</b>	b-caroteno	0.5-2.4 %

Escobedo-Avellaneda et al. (2014).

### 1.1.2.3 *Cáscara de aguacate*

El aguacate (*Persea Americana*) es un miembro de la familia de plantas *Lauraceae*. La palabra “aguacate” proviene del término náhuatl “*ahuacatl*”. Esta fruta es originaria de las zonas montañosas ubicadas entre México y Guatemala. Por décadas México ha sido el mayor productor, exportador y consumidor de aguacate del mundo [54].

Sin embargo, su consumo se ha incrementado considerablemente, no solo en las zonas nativas, sino en todo el mundo. Esto como resultado de su alto contenido de nutrientes, especialmente aceites, minerales (potasio, fósforo, calcio, magnesio) y vitaminas del complejo B, como niacina, piridoxina, riboflavina, tiamina y biotina [55]. Tienen un bajo contenido en azúcar y son ricos en algunos compuestos de bajo peso molecular como ácidos grasos insaturados, acetogeninas, fitoesteroles, fitoestanoles, clorofilas, carotenoides, tocoferoles, tocotrienoles, compuestos fenólicos, ácidos orgánicos y azúcares de siete átomos de carbono. El contenido de estos

compuestos depende del genotipo del aguacate, etapa de maduración, fecha de cosecha y varios factores bióticos y abióticos [54, 56].

El fruto se constituye de la semilla la cual representa entre el 20 y 21% del peso total, la pulpa que corresponde al 65-72% del peso y finalmente el 7-15% equivale al peso de la cáscara [57]. Como resultado de la industrialización del aguacate, hay una gran cantidad de desechos de semillas y cáscaras, las cuales se convierten en un problema ambiental al ser producidas en grandes cantidades y no ser aprovechadas en otras aplicaciones.

La cáscara de aguacate es un desecho que no ha sido ampliamente aprovechado, sin embargo, es considerado como una buena fuente de lípidos y compuestos bioactivos. Como lo muestra la **Tabla 1.11**, este residuo presenta un alto contenido de lípidos, es por ello que algunos autores han centrado sus estudios en la extracción de sus aceites para su uso en industrias alimentarias y cosméticas [58, 59, 60, 61].

**Tabla 1.11** Composición química de la cáscara de aguacate.

Compuestos	Porcentaje en seco (%)	Minerales	Concentración
Lípidos	2.18 – 6.36	Zn	29.0 g/kg
Fibra insoluble	56.9-67.80	K	16.60 g/kg
Fibra soluble	1.29- 21.01	Mn	12.67 g/kg
Proteínas	0.17 – 6.3	N	8.45 g/kg
Azúcares		Ca	0.87 g/ kg
Glucosa	13.4	Mg	0.87 g/kg
Xilosa	8.6	B	84.91 mg/kg
Galactosa	1.93	Fe	32.67 mg/kg
Arabinosa	2.5	Cu	9.0 mg/kg
Lignina		S	1.66 mg/kg
Soluble en ácido	0.34	P	1.02 mg/kg
Insoluble en ácido	35		
Minerales	2.15		
Extractivos acuosos	15.57		
Extractivos etanólicos	5		
Cenizas	0.75 – 3.57		

Araujo et al. (2021); Daiuto et al. (2014).

En el caso de los macronutrientes, los que se encuentran en mayor cantidad son el zinc, manganeso y potasio, con valores de 29, 12.67 y 16.60 g/kg, respectivamente. Daiuto et al. (2014) reportaron que las concentraciones de potasio y magnesio en la pulpa y la cáscara no tienen una considerable variación, pues mientras que la concentración de magnesio, tanto en la cáscara como la pulpa, es de 0.87 mg/kg, la de potasio en la pulpa es de 17.37 g/kg, únicamente 0.77 g/kg más que en la cáscara. Por su parte, las concentraciones de calcio y hierro en la

cáscara son superiores a las de la semilla y la pulpa en un 65.52% y 63.27%, respectivamente [62].

En lo que respecta a los carbohidratos, Liu et al. (2002) reportaron diversas concentraciones de sus componentes, por ejemplo, de almidón (14 mg/g), sacarosa (8.6 mg/g), hexosa (0.3 mg/g), manoheptulosa (22.3 mg/g) y perseitol (124 mg/g), las cuales corresponden al peso seco de la cáscara de aguacate [63]. García-Vargas et al. (2020) demostraron que la composición química de la cáscara es bastante similar a la de la semilla, no obstante, esta última presenta valores mayores de glucosa, mientras que la cáscara contiene aproximadamente 20% más de lignina insoluble en ácido y 7% de xilosa en comparación con la semilla [64].

Los residuos del aguacate presentan un alto contenido de compuestos antioxidantes, con valores reportados de compuestos fenólicos totales entre 181.2 y 13313 mg GAE/100 g [61, 65]. Asimismo, diversos estudios han demostrado que los extractos de la cáscara presentan una mayor actividad antioxidante en comparación con los extractos de semilla. Como se observa en la **Tabla 1.12** los extractos de cáscara de aguacate contienen concentraciones mayores de los componentes con capacidad antioxidante y presentan una mayor eficacia en la eliminación de especies reactivas de oxígeno (ROS) [62, 66]. Sin embargo, es importante mencionar que los valores de contenido de estos compuestos dependerán del diseño de extracción y de los solventes empleados, debido a que estos tienen un rol importante en la solubilidad de los compuestos fenólicos, pues su estructura química y polaridad afectarán la eficacia de extracción [61].

**Tabla 1.12** Capacidad antioxidante y captadora de radicales.

Compuesto	Cáscara	Semilla
Fenoles totales (mg GAE/ g extracto)	19.7 ± 1	5.7 ± 0.2
Flavonoides totales (mg QER/ g extracto)	10.9 ± 1.03	2.8 ± 0.8
Contenido de taninos (mg GAE/g extracto)	0.04 ± 0.0001	0.09 ± 0.001
ORAC (µg Trolox/g extracto)	216.8 ± 2.5	1.6 ± 0.09
FRAP (mg Trolox/ g extracto)	23.1 ± 5.9	9.5 ± 1.5
O <sub>2</sub> •-	0.83 ± 0.08	0.87 ± 0.03
OH•	26.5 ± 1.0	430 ± 86
O <sub>2</sub>	1741 ± 3	2854 ± 72
ONOO-	198 ± 44	612 ± 184
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.6 ± 0.09	0.8 ± 0.03

- GAE = equivalentes de ácido gálico, QER = equivalentes de quercetina. ORAC= capacidad de absorción de radicales derivados del oxígeno. FRAP= Poder antioxidante reductor férrico
- Los datos de las capacidades de eliminación se expresan en IC50 (mg/mL).

Calderón-Oliver et al. (2016).

Dentro de los compuestos bioactivos que se encuentran en la cáscara de aguacate están los taninos, ácidos fenólicos y flavonoides como la catequina, procianidinas, flavonoles, ácidos hidroxibenzoicos y ácidos hidroxicinámicos, de los cuales el 87% se encuentran en extracciones acuosas [64]. Los compuestos fenólicos, así como principales metabolitos secundarios que se encuentran en la cáscara de aguacate se enlistan en la **Tabla 1.13**, siendo los más frecuentes los ácidos málico, quínico, succínico o metilmalónico, clorogénico y abscísico, 7-hidroxi-6,8-di-C-metilflavanona 7-O-arabinósido, isorhamnetina, kaempferida, epicatequina, galato de epicatequina, quercetina-3-O-arabinosa, ácido 3-O-p-cumaroilquínico, procianidina (A o B) y *p*-cumaroil-D-glucosa [19, 66, 67, 68]. Estos compuestos están asociados a propiedades anticancerígenas, antibacteriales, antiinflamatorias, antioxidativas y antihipertensivas, las cuales hacen a la cáscara de aguacate un candidato de fuentes naturales de compuestos bioactivos de interés para industrias alimentarias, cosméticas y farmacéuticas [65, 68, 69].

**Tabla 1.13** Metabolitos secundarios de la cáscara de aguacate.

Compuesto fenólico	Fórmula	Compuesto fenólico	Fórmula
(2E,12Z,15Z)-1-hidroxi-heneicosá-2,5,12,15 tetraen-4-uno	C <sub>21</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	Ácido pantoténico (vitamina B5)	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> N <sub>1</sub> O <sub>5</sub>
(2S,3R)-2,3-dihidroxi-éster etílico del ácido decanoico	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	Ácido <i>p</i> -cumárico	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>
Ácido dihidroxiocadecanoico	C <sub>10</sub> H <sub>38</sub> N <sub>1</sub> O <sub>9</sub>	Ácido protocatecúico	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>
(9Z,11E)-ácido octadecadienoico	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> N <sub>3</sub> O <sub>1</sub>	Ácido quínico	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>
1,2,4-trihidroxinonadecano	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>3</sub>	Ácido sinapínico	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>
18-hidroxi-9R,10S-epoxi-ácido esteárico	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	Ácido succínico o ácido metilmalónico	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>
2-(1-pentadecenil)-furan= Aguacatefuran	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>1</sub>	Ácido trans-cinámico	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
4-dodecilresorcinol	C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> N <sub>3</sub> O <sub>1</sub>	Catequina	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>
4-hidroxibenzoato de tetradecilo o 3-metoxibenzoato de tridecilo	C <sub>19</sub> H <sub>30</sub> N <sub>3</sub> O <sub>1</sub>	Centarol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>
4-O-β-D-glucosil-4-hidroxicinamato	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>8</sub>	Crisina	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>
9,9-dimetoxinonanoato de metilo	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub>	Dauco	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> N <sub>3</sub> O <sub>1</sub>
Acetato de (2S,4S)-2,4-dihidroxiheptadec-16-inilo o 4-acetoxi-1,2-dihidroxi-heptadec-16-ina	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub>	Epicatequina	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub>
Acetato de miristilo	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> N <sub>3</sub> O <sub>1</sub>	Éster 1,10-dimetílico del ácido decanodioico o o éster di- <i>n</i> -propílico del ácido adípico	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>
Ácido (13S)-hidroxioctadecadienoico	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	Éster metílico del ácido 3-hidroxipalmítico	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>3</sub>
Ácido 2-metoxihexadecanoico	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	Galato de isoctilo	C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Ácido 4-hidroxibenzoico	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	Galato de octilo	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>5</sub>
Ácido 4-tetradecoxibenzoico	C <sub>21</sub> H <sub>34</sub> O <sub>3</sub>	Gentiopirina	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O <sub>9</sub>
Ácido 8-hidroxilinoico	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>3</sub>	Isocumarano	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>1</sub>
Ácido 9,10,13-trihidroxiocadec-11-enoico	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>5</sub>	Kaempferida	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>
Ácido 9,10-dihidroxiesteárico	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub>	Laricitrina	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>8</sub>
Ácido 9-ceto-heptadecilico	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	Naringenina	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>
Ácido abscísico	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	Palmitato de etilo o ácido isoocadecanoico	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> N <sub>3</sub> O <sub>1</sub>

Ácido benzoico	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	P-cumaroil-d-glucosa	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O <sub>7</sub>
Ácido cafeico	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	Pentadecil d-glucósido o ácido 9,10,12,13-tetrahidroxihenicanoico	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O <sub>6</sub>
Ácido clorogénico	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>9</sub>	Pentadecilfurano	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>1</sub>
Ácido dodecanoico	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	Procianidina A	C <sub>30</sub> H <sub>24</sub> O <sub>12</sub>
Ácido eláidico	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> N <sub>3</sub> O <sub>1</sub>	Procianidina B	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> O <sub>12</sub>
Ácido esteárico	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	Quercetina 3-o-galactósido	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>12</sub>
Ácido ferúlico	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	Quercetina 3-o-rutinósido	C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> O <sub>16</sub>
Ácido gentísico	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	Quercetina-3,4'-diglucósido	C <sub>27</sub> H <sub>30</sub> O <sub>17</sub>
Ácido linoleico	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	Quercetina-3-o-arabinosa	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> O <sub>11</sub>
Ácido linolénico	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	Quercetina-3-o-arabinosilglucósido	C <sub>26</sub> H <sub>28</sub> O <sub>16</sub>
Ácido oleico	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	Quercetina-3-o-glucósido	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>12</sub>
Ácido palmítico	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	Vainillina	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>

Calderón-Oliver et al. (2016); Kosińska et al. (2012); Rosero et al. (2019).

## 1.2 Usos y aplicaciones biotecnológicas

Como resultado del incremento de los problemas relacionados a la contaminación a nivel mundial, hoy en día hay una gran presión tanto social como política sobre las industrias para que realicen modificaciones a sus procesos con el fin de disminuir la producción de sus residuos o que estos puedan ser considerados como materia prima para otro tipo de procesos [44].

El desarrollo de procesos químicos y biotecnológicos que permitan la recuperación de químicos y metabolitos valiosos a partir de los residuos, como el caso de antioxidantes naturales, agentes antimicrobianos, macromoléculas como enzimas, celulosa, lípidos, proteínas, etc., permite establecer un enfoque sostenible de la economía del país, debido a que estos compuestos son de gran interés para la industria farmacéutica, cosmética y alimentaria [15].

Distintos tipos de desechos orgánicos, como es el caso de los residuos de café molido, debido a su alta cantidad de materia lignocelulósica, ácidos grasos y polifenoles, han sido implementados para la producción de biocombustibles como biodiésel, bioaceite, bioetanol, biogás, hidrocarburos combustibles, biohidrógeno y biobutanol. De igual forma, se han visto implementados en aplicaciones de productos con valor agregado como un compuesto bioactivo, adsorbente, polímeros, compostaje, vermicompostaje, nanocompuestos y producción de pulpa de papel [70].

Así mismo, se han extraído aceites a partir de este tipo de residuos de café, representando el 10-15% de su peso en seco. Como resultado de la transesterificación de estos aceites, se obtiene

biodiesel estable por más de un mes bajo condiciones ambientales. Lo que permite hacer una proyección de una producción de 340 millones de galones de biodiesel a partir de estos desechos [71]. Machado (2009), por ejemplo, sometió el desecho de café molido a procesos de hidrólisis ácida y el hidrolizado obtenido fue utilizado como medio de fermentación por la levadura *Saccharomyces cerevisiae*, permitiendo la producción de etanol de 50.1% de eficiencia [72].

A su vez, Simões et al., (2009) realizaron una extracción de mananos acetilados a partir de infusiones de los residuos de café molido, los cuales presentaron actividades inmunoestimuladoras, debido a la estimulación de los linfocitos B y T murinos. Lo cual los hace candidatos como fuentes de polisacáridos bioactivos [35].

Aunado a lo anterior, la cáscara de naranja se ha considerado como una fuente de alto potencial para ser aplicado como ingrediente funcional en productos alimenticios. Wang et al. (2015) aplicó un pretratamiento combinado a la cáscara de naranja con explosión de vapor y remojo en ácido sulfúrico con el fin de aumentar el rendimiento y mejorar la funcionalidad de la fibra dietética soluble con alta solubilidad, capacidad de retención de agua y de aceite, capacidad de hinchamiento, actividad emulsionante y estabilidad de emulsión y de espuma [73].

Un estudio realizado por Skenderidis et al., 2021 permitió determinar las propiedades antimicrobianas ante bacterias y hongos (*P. expansum*) transmitidos por alimentos del extracto de cáscara y semilla de aguacate en polvo liofilizados encapsulados, como resultado de su cantidad contenido fenólico total, principalmente por los flavonoides de procianidina A y B, catequinas, quercetina, glicéridos, triamcinolona acetaminofén, saponinas, esteroides, ácido cafeoalquínico y ácido cumárico. Los cuales ayudan a la inhibición del crecimiento bacteriano debido a sus efectos sobre la desestabilización de la membrana citoplasmática, la permeabilización de la membrana celular, la inhibición de enzimas microbianas extracelulares, las acciones directas sobre el metabolismo microbiano o la privación de sustratos de crecimiento microbiano, minerales particularmente esenciales [74].

Se han propuestos diferentes alternativas de monotratamiento (pirólisis, incineración y monodigestión anaeróbica) y cotratamiento (estrategias de codigestión anaeróbica con estiércol animal y algas) de los residuos de cítricos, principalmente la naranja, destinados a la recuperación de energía. Negro et al. (2017) y Pourbafrani et al. (2013) han demostrado que se pueden lograr importantes ahorros ambientales mediante la recuperación de biocombustibles,

nutrientes y productos químicos de transporte (por ejemplo, D-limoneno) de la cáscara de naranja a través de tratamientos biológicos [75, 76].

En el caso específico de la cáscara de aguacate, las principales aplicaciones que se han propuesto en las últimas décadas se encuentran relacionadas a sus propiedades antioxidantes y a que sus extractos no presentan componentes potencialmente tóxicos o dañinos [20]. Los trabajos de Rodríguez-Carpena et al. (2011) se enfocaron en el análisis de la actividad anti oxidativa y antimicrobiana frente a bacterias Gram-positivas, permitiendo el empleo de su extracto a partir de acetona al 70% como inhibidor de reacciones oxidativas en carne, mostrando que su actividad protege los lípidos y proteínas de la carne contra la oxidación. Por otro lado, Merino et al. (2021) desarrollaron biopelículas con propiedades antioxidantes y biodegradables con aplicaciones para envasado de alimentos a partir de la cáscara y semilla de aguacate [21].

Una de las aplicaciones que se ha incrementado en los últimos años es la producción de biocarbón y carbón activado a partir de estos desechos orgánicos, debido a que su naturaleza y composición química permite la adsorción y remoción de componentes tóxicos en medios acuosos.

### 1.3 Tipos de carbón

El carbono es el sexto elemento de la tabla periódica y es característico por ser un elemento básico que forma parte de todos los compuestos orgánicos y a partir del cual se conforman una amplia gama de estos. Esto se debe a las propiedades que presentan los átomos de carbono, como es su capacidad para formar enlaces estables tanto con otros átomos de carbono, permitiendo la formación de compuestos con cadenas muy largas de carbonos, así como su unión con otros elementos. Este elemento posee una configuración electrónica  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Sus átomos pueden adoptar tres tipos de hibridación de orbitales:  $sp^3$ ,  $sp^2$  y  $sp$ , que dan lugar a las diferentes formas alotrópicas que se encuentran en la naturaleza, como es el caso del grafito, diamante, carbón amorfo, fullerenos, entre otros (Figura 1.2). A partir de estas formas alotrópicas es posible obtener distintas estructuras como nanofibras de carbono, nanotubos, entre otros nanomateriales, carbón activado, carbono pirolítico, carbono tipo vidrio, coque, fibras de carbono, mesofases carbonosas, negros de carbono, etc. [77, 78].

Las propiedades de cada uno de estos tipos de carbono dependen de sus estructuras, por ejemplo, en el diamante, los átomos de carbono tienen una hibridación  $sp^3$ , presenta un estereoquímica tetraédrica formando una estructura cúbica centrada; en el caso de los fullerenos, estos presentan una hibridación intermedia entre  $sp^3$  y  $sp^2$ , que les brinda una estructura a base de poliedros formados por pentágonos y hexágonos de átomos de carbono ensamblados entre sí; por su parte el grafito, presenta una estructura tridimensional que consta de láminas de átomos de carbono, denominadas grafenos, que forman un sistema de anillos hexagonales planos unidos entre si paralelamente mediante enlaces metálicos de muy baja energía [78, 79, 80, 81, 82].

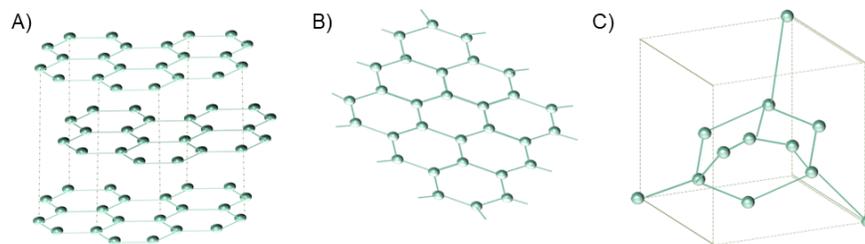


Figura 1.2 Diferentes estructuras del Carbono.  
A)grafito, B)grafeno, C)diamante

No obstante, es importante mencionar que los materiales de estructura grafitica son los más considerados en los campos de ciencia y tecnología, ya que es considerada como referencia del máximo grado de perfección estructural [78]. A pesar de esto, existen materiales a base de carbono que, tras un tratamiento térmico a más de 2500 K, puede adquirir estructuras grafiticas tridimensionales, a este proceso se le conoce como grafitización. En 1951 Rosalin Franklin estableció las diferencias entre los sólidos grafitizables y no grafitizables, determinando que para que un sólido carbonoso pueda ser convertido a grafito mediante un tratamiento térmico a 2273 K, estos deben de poseer un conjunto de unidades turbostráticas orientadas paralelamente entre sí (pre-grafítico), mientras que los no grafitizables presentan unidades dispuestas de modo aleatorio [83]. Dentro del grupo de los materiales grafitizables se encuentran el coque, la brea, la mesofase carbonosa, el carbono pirolítico y la mayoría de las fibras de carbono. Por su parte, los compuestos que son considerados no grafitizables son el negro de carbono, el hollín, el carbono tipo vidrio, el carbón activado, el carbonizado, el carbón mineral, y el carbón vegetal o de madera. El tipo más representativo de los sólidos carbonosos no grafitizables es el carbonizado, el cual es el producto de la carbonización de materia orgánica natural que no ha pasado por un estado fluido durante la carbonización [78, 84].

### 1.3.1 Biocarbón

El manejo inadecuado de las grandes cantidades de desechos orgánicos representa una importante fuente de contaminación y una amenaza para el medio ambiente. No obstante, cuando este tipo de desechos son sometidos a procesos de pirólisis a temperaturas relativamente bajas (menores a 700°C), se obtiene biocarbón, el cual es el resultado de la transformación termoquímica de la biomasa en un ambiente limitado de oxígeno o en ausencia de este. Una de sus propiedades principales es que se encuentra constituido principalmente por formas resistentes a la oxidación, con lo que el carbono puede permanecer por largo tiempo en el suelo sin regresar a la atmósfera, se ha estimado que al menos de cientos a miles de años [85, 86].

El biocarbón es considerado como un producto altamente factible para diversas aplicaciones y que puede ser obtenido de diversas fuentes, siempre y cuando cuenten con suficiente biomasa disponible. Algunas fuentes que pueden ser empleados como materia prima son los subproductos de actividades agroforestales o residuos orgánicos urbanos; dentro de las opciones que se han reportado en la literatura se encuentran las cáscaras de cítricos, diferentes maderas, bambú, maíz, paja de trigo, fibra de cáscara de coco, viruta de madera dura, encina, vinaza de cerveza, entre otros [87].

Las principales propiedades del biocarbón son delimitadas por su materia prima y la temperatura de pirólisis. Dentro de estas propiedades se encuentran la estructura, composición elemental, capacidad redox, conductividad, pH, capacidad de intercambio iónico, compuestos orgánicos volátiles y propiedades superficiales [88].

La composición química del biocarbón esta principalmente delimitada por la materia prima utilizada. Los constituyentes principales de su estructura son el hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y carbono, siendo este último el más abundante (30-90%), no obstante, en algunos tipos se han presentado pequeños niveles de silicio, hierro, fósforo y azufre. Mientras que su contenido de ceniza varía entre 0 y 40% [89].

Durante su producción, la temperatura tiene un papel importante en las características fisicoquímicas del biocarbón. Los procesos a bajas temperaturas generalmente presentan menor área superficial, menor cantidad de compuestos aromáticos y un mayor contenido de grupos funcionales oxigenados. En los procesos a altas temperaturas, por su parte, se asocian a mayor área superficial con una alta proporción de grupos aromáticos y menores concentraciones de grupos funcionales oxigenados, aunado a que su peso molecular incrementa

[90, 91, 92]. Se ha reportado que, durante el proceso de pirolisis, al ir incrementando la temperatura, el pH, contenido de ceniza, porosidad, área superficial, contenido de C, Cu, Ni, Zn, Cd y Pb incrementa, mientras que el contenido de la materia volátil, la capacidad de intercambio iónico, las concentraciones de H, O, N y S, disminuye [93, 94].

Una característica propia del biocarbón es la alta reactividad de su superficie, la cual es brindada por los grupos funcionales reactivos como grupos hidroxilo, epoxi, carboxilo, quinonilo, acilo, carbonilo, éter, amido, éster, sulfónico y acilo [89]. Gracias a estos grupos funcionales, se generan sitios activos que favorecen la capacidad de adsorción frente a cationes metálicos y contaminantes orgánicos ionizables, mediante procesos de oxidación, aminación y sulfonación [87, 95].

En diversos estudios se han comprobado los beneficios que aporta al suelo, debido a que favorecen sus propiedades y el crecimiento de los cultivos gracias a sus propiedades fisicoquímicas [96], es por ello que ha sido ampliamente considerado como un aditivo para el compostaje, pues su alta porosidad y baja densidad aumenta la aireación del compostaje, lo que beneficia la actividad microbiana y los procesos de humidificación, asimismo su alta capacidad de absorción favorece la reducción de la pérdida de nitrógeno en las compostas [97].

Asimismo, gracias a sus propiedades intrínsecas como su alta área superficial y estructura porosa, se ha implementado en la adsorción de contaminantes en medios acuosos. El proceso de adsorción de moléculas contaminantes por medio de adsorbentes derivados de biomasa cumple con los principales etapas de la adsorción: movimiento de moléculas de adsorbato desde la matriz, la difusión del adsorbato a través de la película líquida que rodea la molécula de adsorbato, el movimiento de adsorbato moléculas a los sitios activos del adsorbente y de las interacciones adsorbente-adsorbente, mientras que el mecanismo de adsorción depende de este último paso [98, 99].

## 2 Capítulo II. Técnicas de caracterización

---

### 2.1 Técnicas de análisis calorimétrico TGA-DSC

Dentro del grupo de técnicas de análisis térmico se encuentran la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y el Análisis Termogravimétrico (TGA), con las cuales se determina el cambio de las propiedades físicas de los compuestos químicos y materiales en función de la temperatura o el tiempo.

#### 2.1.1 DSC

La Calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés *Differential Scanning Calorimetry*) es el método de análisis térmico más utilizado, debido a su velocidad, simplicidad y disponibilidad para brindar información acerca de las propiedades físicas y energéticas de una sustancia [100]. Este método calorimétrico hace referencia a la medida del cambio de las diferentes tasas de flujo de calor entre una muestra de interés, y una muestra de referencia al ser sujetas a un programa de temperatura controlado, es decir, mide las diferencias de energía calorífica para empatar la temperatura de ambas muestras [101].

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) determina de manera cuantitativa el cambio en la entalpía, es decir, la cantidad de calor absorbido o emitido por una muestra, en comparación con una referencia durante una transición térmica específica. Los cambios presentados debido a las propiedades térmicas de la muestra pueden ser determinadas isotérmicamente en función de la tasa del tiempo o de la constante de calentamiento o enfriamiento en función de la temperatura [102].

Existen dos tipos de instrumentación para la obtención del DSC, el primero es el DSC de potencia compensada y el DSC de flujo de calor. El primero posee dos hornos individuales en los que se suministra energía al mismo tiempo, generando un incremento lineal de la temperatura con respecto al tiempo. Este equipo se encarga de compensar la energía suministrada a la muestra mediante una variación de calor a fin de mantener en ceros las diferencias de temperatura que hay entre la muestra de interés y la referencia cuando la muestra experimenta un cambio de fase o transición térmica, lo que permite establecer una compensación de potencia que es directamente proporcional a la cantidad de calor que fue transferida a la muestra [102]. Por su parte, como se muestra en la **Figura 2.1**, el DSC de flujo de calor utiliza un solo horno y el calor fluye hacia la muestra y al material de referencia a través de un disco termoeléctrico de

constatán (aleación de níquel y cobre) calentado eléctricamente, de manera que este flujo de calor es proporcional a la diferencia en la salida de las dos uniones del termopar [103].

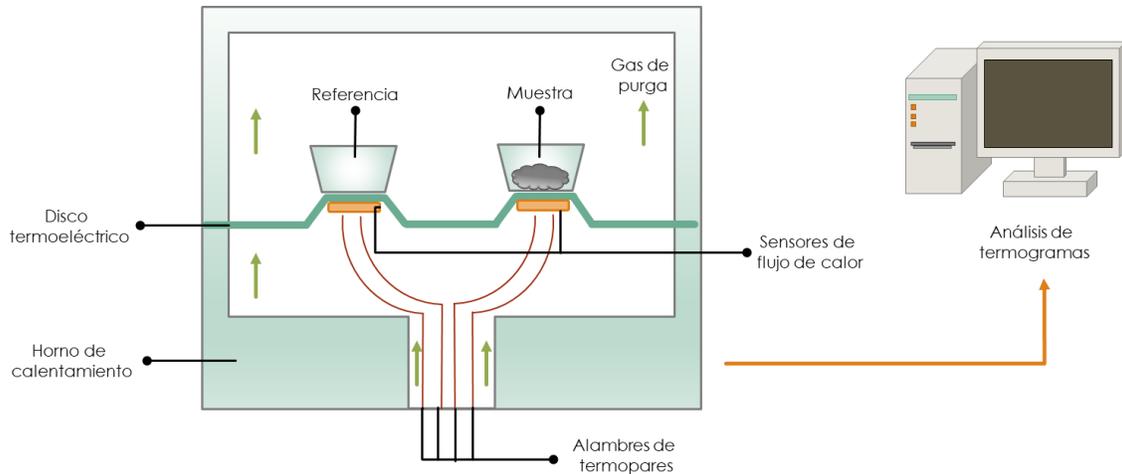


Figura 2.1 Esquema del análisis de la Calorimetría diferencial de barrido.

Para el análisis de DSC las muestras son colocadas en recipientes pequeños, los cuales pueden ser fabricados de aleación de aluminio, platino, acero inoxidable, plata, entre otros. Estos son diseñados de manera que tengan una reacción mínima con las muestras y una conductividad térmica óptima. Estos dispositivos pueden ser abiertos, perforados, cubiertos o sellados. Habitualmente las muestras a analizar son de poco peso, pues de esta manera presentan menos gradientes térmicos. Sin embargo, los criterios de tamaño y forma de las partículas pueden afectar el empaque de la muestra, es por ello que se recomienda triturar ligeramente las muestras en polvo para lograr resultados reproducibles [104].

Existen diferentes parámetros que se deben considerar al momento de realizar estas pruebas, como la temperatura inicial y final de las etapas de calentamiento y enfriamiento, así como las velocidades de escaneo, los parámetros de calibración y las condiciones el gas de purga, como es el caso del caudal y del tipo de gas [103]. Normalmente se emplea helio o nitrógeno como gas de purga, no obstante, es posible usar aire u oxígeno cuando se tiene como objetivo estudiar los procesos de oxidación. Gracias a este gas de purga es posible eliminar la humedad y el oxígeno de la muestra, favoreciendo la transferencia de calor a la bandeja de muestra [100].

Los equipos DSC son capaces de determinar los comportamientos térmicos que presentan los diferentes componentes de la muestra. Dentro de estos comportamientos térmicos podemos tener reacciones endotérmicas, como es el caso de la fusión, vaporización, sublimación, desorción, desolvatación, reducción, descomposición, degradación y transiciones vítreas. Por otro lado, tenemos transiciones exotérmicas entre ellas la cristalización, condensación, solidificación, adsorción, quimisorción, solvatación, descomposición, oxidación y degradación [105]. Al conocer los pesos iniciales y finales tras el análisis DSC es posible obtener estimaciones cuantitativas de los parámetros energéticos como es el caso de la capacidad calorífica y la entalpía de fusión [106].

Las funcionalidades del análisis DSC, se emplean para la caracterización de materiales. Para las evaluaciones cuantitativas se recurre a la determinación del calor de fusión y el grado de cristalización de materiales cristalinos, mientras que para los análisis cualitativos se utilizan las temperaturas de transición vítrea y los puntos de fusión. No obstante, es importante recalcar que para una correcta caracterización es necesario comparar la información con otros métodos. DSC también permite comprobar los niveles de pureza de ciertas muestras, en donde se consideran puntos de fusión variables dependiendo de la pureza, e incluso cristalinidad de las muestras de estudio. Gracias a estos factores, los métodos térmicos son de gran utilidad para evaluaciones de control de calidad [107].

### 2.1.2 TGA

La termogravimetría se encarga del análisis térmico que evalúa el cambio de peso de una muestra sólida en función del tiempo o la temperatura cuando esta es sometida a un entorno de calentamiento o enfriamiento controlado. Se le conoce como *modo isotérmico* cuando la variación del peso es analizada en función del tiempo, mientras que cuando se registra respecto a la temperatura, se le denomina *modo de escaneo* [108].

El análisis termogravimétrico (TGA) se fundamenta en que es posible estudiar el cambio de masa de una muestra bajo condiciones programadas de variaciones en la temperatura. Por esta razón, se emplea en el análisis de algunos eventos térmicos como absorción, adsorción, desorción, vaporización, sublimación, descomposición, oxidación y reducción. Asimismo, es de gran utilidad para la estimación de productos volátiles o gaseosos perdidos durante estas reacciones químicas o transiciones de fase, permitiendo estudiar la estabilidad térmica de las muestras, así como la cinética de las reacciones químicas en diversas condiciones [109].

Si bien las condiciones de temperatura son capaces de generar variaciones en la masa de la muestra, no todos los tipos de cambios térmicos son capaces de provocar un cambio de peso en las muestras, como es el caso del comportamiento de fusión y cristalización de las muestras, por lo que estos cambios no podrían ser estudiados mediante TGA [110].

Como se ejemplifica en la **Figura 2.2**, la pérdida de peso se mide por medio de una microbalanza conectada a un plato de muestra dentro de un horno con un programador de temperatura y una termobalanza controladora. La muestra, que generalmente es de 2-20 mg, se introduce en un “bandeja de muestras” o recipiente diseñado específicamente para este tipo de mediciones. Con respecto a las condiciones de temperatura y su medición, la variación de temperatura se establece de acuerdo con un programa de temperatura personalizado que puede incluir calefacción, refrigeración, mantenimiento isotérmico o una combinación de ellos, mientras que la temperatura se mide con termopares que están en contacto con el recipiente de la muestra [111].

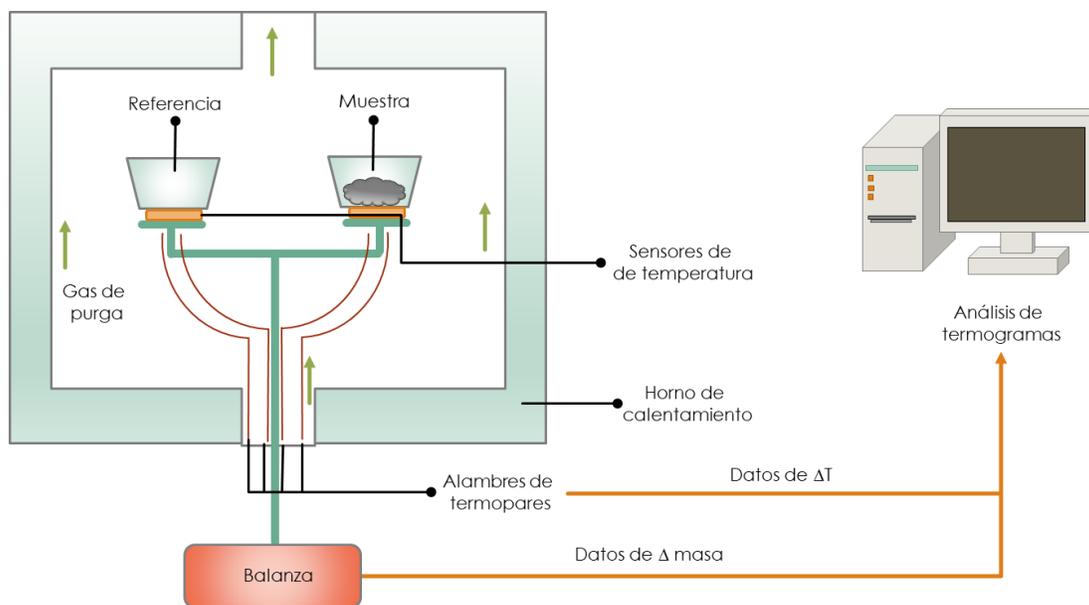


Figura 2.2 Esquema del análisis termogravimétrico.

El sistema termogravimétrico se calienta mediante un horno eléctrico, que en ciertos casos puede alcanzar hasta 2000°C, dependiendo de los materiales específicos y el diseño del horno y otros componentes. Las bandejas de muestra que se utilizan en un dispositivo TGA pueden ser de diferentes formas y materiales, y como en el caso del DSC, estos deben de almacenar la muestra de una manera segura, ser aptos para las temperaturas utilizadas y no deben

reaccionar con la muestra. Normalmente se encuentran fabricados de alúmina, platino y aluminio. Los dispositivos TGA se clasifican en tres tipos principales, en voladizo, colgante y columna de carga superior, cuya diferencia radica en el diseño del sistema porta muestras-microbalanza [112].

Al derivar con respecto a la temperatura los datos obtenidos del análisis TGA, se obtiene la curva DTG, la cual es útil de muchas maneras, por ejemplo, para distinguir eventos de pérdida de masa superpuestos, para identificar formas y máximos de procesos de pérdida de masa, y para ayudar a identificar eventos menores de pérdida de masa. Los picos máximos de DTG indican la tasa máxima de pérdida de masa. Cada pico en el DTG representa un evento separado. La primera derivada puede indicar de forma más detallada, que la propia curva de pérdida de masa, si están teniendo lugar más de un proceso, reacción química o fenómeno físico. La curva DTG es una medida sensible y proporciona al analista información sobre las tasas relativas de volatilización y descomposición de un polímero, por ejemplo. La curva DTG generalmente tiene más ruido que una curva DSC y, por lo tanto, no debe usarse para análisis cinéticos.

A fin de realizar un estudio más exhaustivo del comportamiento térmico de los materiales, así como para obtener información cuantitativa y cualitativa de los fenómenos endotérmicos y exotérmicos, es posible combinar el análisis TGA con la calorimetría diferencial de barrido (DSC) o con el análisis térmico diferencial (DTA). Gracias al estudio del comportamiento térmico de la biomasa a partir del TGA, es posible recabar información sobre su composición y reactividad, así como su contenido de humedad, el carbono fijo, la materia volátil y las cenizas [113].

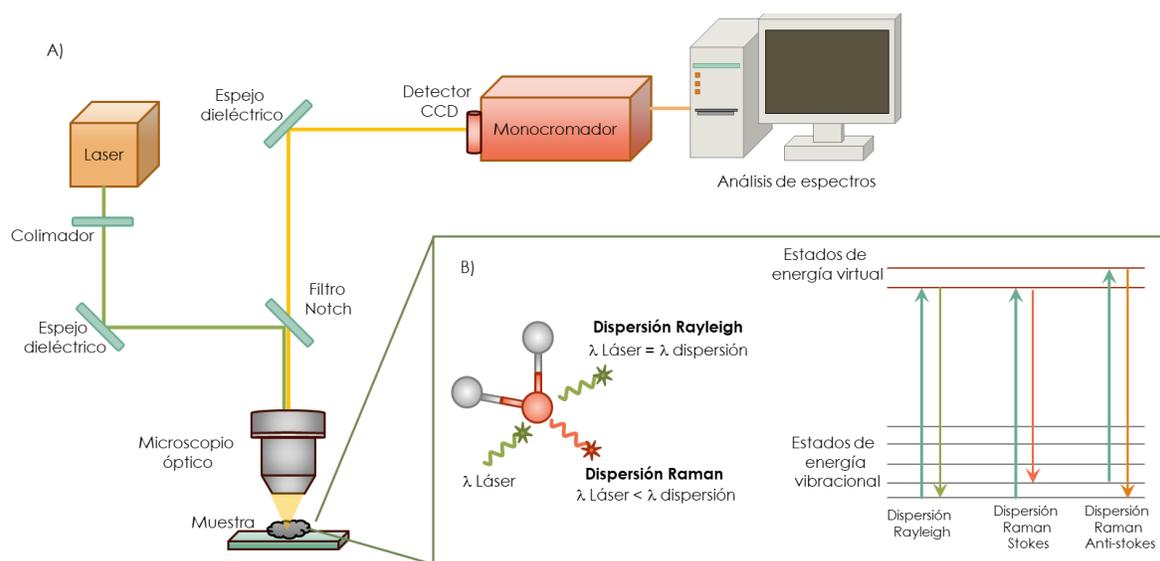
## 2.2 Técnicas de Caracterización estructural

### 2.2.1 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica analítica en el estudio de materiales diversos, incluso biológicos y líquidos, que permite la adquisición rápida y de alta resolución espacial de información bioquímica y estructural a través de la generación de espectros puntuales o imágenes espectrales [114].

Como se observa en la **Figura 2.3 A**, la espectroscopia Raman se basa en hacer incidir una muestra con un haz de luz que interactúa con la superficie de la muestra, generando vibraciones que inducen una nube de electrones. Esta energía es dispersada hacia detectores que generan

espectros. Este tipo de técnica hace uso de luz monocromática, en el rango de infrarrojo cercano (NIR), visible o UV, con el fin de inducir fenómenos de dispersión inelástica de fotones, o efecto Raman, que describe la excitación de fotones a estados de energía virtual y la pérdida resultante o ganancia de energía que ocurre debido a la interacción de la luz (fotones) con los modos de vibración asociados con los enlaces químicos dentro de la muestra. Este cambio de energía es indicativo de modos de vibración discretos de moléculas polarizables y, por lo tanto, se puede obtener una medida cualitativa de la composición bioquímica mediante el análisis de patrones espectrales característicos de cada compuesto (“fingerprinting”) [115, 116].



**Figura 2.3 Esquema de Espectroscopía Raman.**

A) Funcionamiento de espectrómetro. B) Esquemización de las diferentes dispersiones que puede presentar la materia al interactuar con el haz de luz

Existen diversos tipos de interacción entre el haz de luz y la muestra. Cuando los fotones del haz de luz llegan a la muestra, estos pueden ser absorbidos o dispersados, sin embargo, también pueden atravesarla, evitando una interacción. Los tipos de interacción dependerán de la energía de los fotones; en los casos en los que esta energía corresponda a la diferencia de energía entre los estados fundamental y excitados de la molécula, se dará el fenómeno de absorción. En caso contrario, se dará el fenómeno de dispersión [117].

Durante la dispersión Raman, la luz interactúa con la molécula y distorsiona (polariza) la nube de electrones alrededor de los núcleos para formar un estado de corta duración llamado "estado virtual", el cual, no es estable y el fotón se vuelve a irradiar rápidamente. Cuando la distorsión de esta nube de electrones está involucrada en la dispersión, los cambios de frecuencia de los

fotones dispersados tendrán cambios de frecuencia pequeños, a este proceso de dispersión se le denomina dispersión elástica y es el fenómeno dominante. Para las moléculas se llama dispersión de Rayleigh (**Figura 2.3 B**). Por el contrario, cuando se induce el movimiento nuclear durante el proceso de dispersión, la energía será transferida del fotón incidente a la molécula o de la molécula al fotón dispersado, este proceso es inelástico y la energía del fotón dispersado es diferente de la del fotón incidente en una unidad de vibración, a este fenómeno se le conoce como dispersión Raman. Sin embargo, este último es considerado como un proceso débil debido a que únicamente uno de cada  $10^6$ – $10^8$  fotones dispersados, tiene una dispersión Raman. No obstante, eso no significa que sea un proceso insensible, ya que los láseres y microscopios modernos, inciden densidades de potencia muy altas a muestras muy pequeñas [117, 118].

### 2.2.2 SEM-EDS

A raíz de las limitaciones que presentaban los microscopios ópticos, se desarrollaron microscopios electrónicos, los cuales tienen una mayor capacidad de magnificación y mayor poder de resolución. El microscopio electrónico de barrido (SEM) permite analizar la morfología de microestructuras y caracterizaciones de composición química de materiales orgánicos e inorgánicos, en escala nanométrica o micrométrica, pues tiene un alcance de magnificación desde 5x hasta 300,000x e inclusive los equipos más modernos tienen un alcance de hasta 1,000,000x. Los dispositivos de SEM permiten analizar muestras orgánicas e inorgánicas, con diámetros superiores a 200 mm y altura de 80 mm. [119].

La microscopía electrónica de barrido consiste en hacer incidir un haz de electrones, con energías de 5-40 kV, sobre la muestra y registrar el resultado de la interacción en un detector apropiado (**Figura 2.4**). Sin embargo, como el punto focal del haz de electrones incrementa con la distancia, es necesaria la implementación de lentes que ayuden a enfocar y comprimir el haz de electrones, con un punto focal final de menos de 10 nm, en el que los electrones penetran cerca de  $1\mu\text{m}$ , de manera que se puedan obtener imágenes más precisas que son formadas punto a punto según el desplazamiento de los electrones [120, 121].

El haz de electrones interacciona con los átomos de la muestra, generando señales que proveen la información de la superficie topográfica, composición y otras propiedades eléctricas. La interacción de los electrones con los átomos de la muestra, generan una emisión de energía, la cual es analizada mediante detectores de electrones, los cuales son detectores de electrones

secundarios y detectores de electrones retrodispersados, los cuales son recolectados cuando se inciden voltajes positivos, mientras que cuando se inducen voltajes negativos, solo se recolectan los electrones retrodispersados; transformando estas señales en imágenes [119, 122].

Al llevar a cabo la microscopía SEM, generalmente se trabaja en conjunto con la espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS), la cual brinda resultados cualitativos y semicuantitativos. El conjunto de estas técnicas tiene el potencial de evaluar la composición química del material de las muestras analizadas [123]. Esto se logra cuando los electrones del haz interactúan con los electrones de los átomos de la muestra, generando la expulsión de uno de estos, ionizando temporalmente el átomo hasta que un electrón ocupe este hueco. Este tipo de interacción produce una liberación de energía en forma de rayos X, los cuales son específicos para cada elemento químico, permitiendo la caracterización química de las muestras [122].

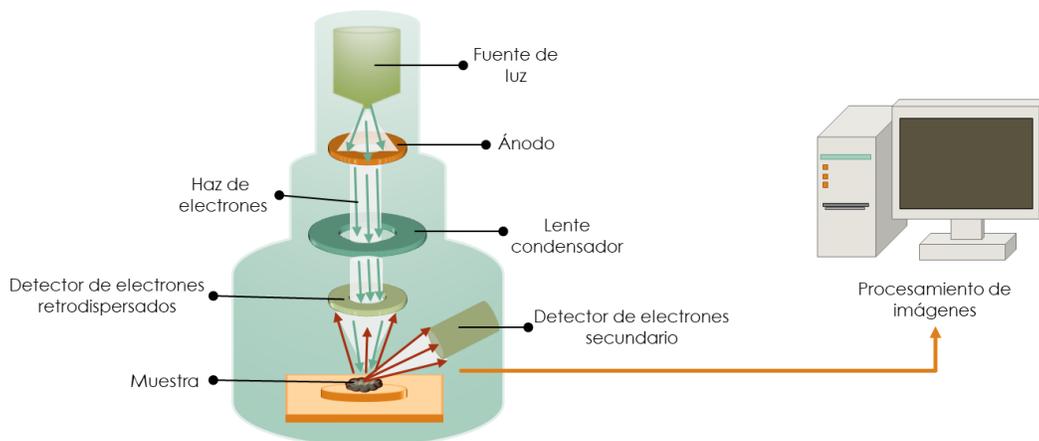


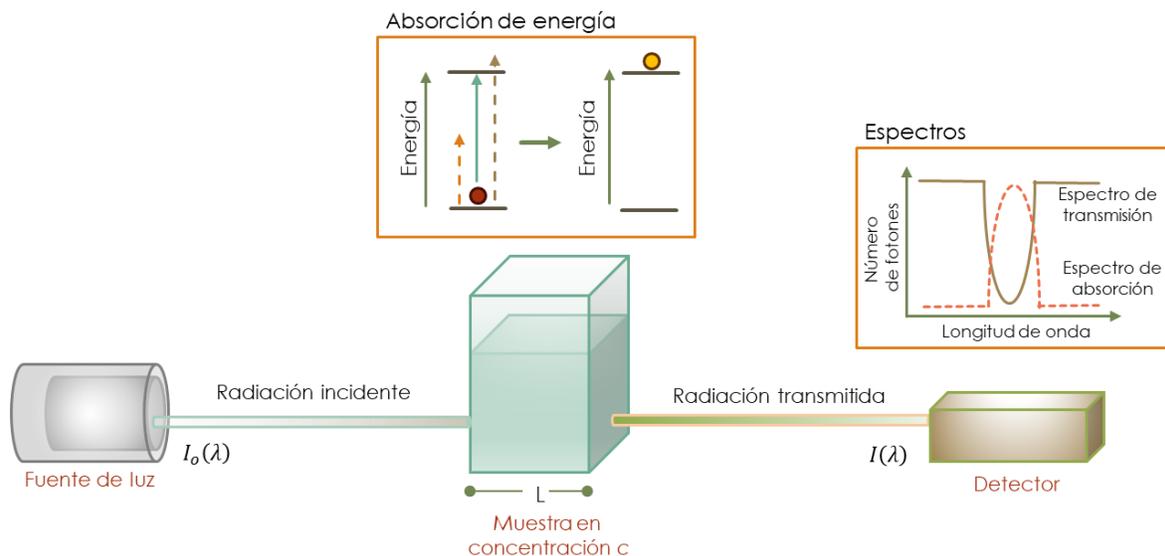
Figura 2.4 Esquema de Microscopía electrónica de Barrido.

### 2.3 Caracterización óptica: Espectroscopía de absorción

La espectroscopía de absorción es una técnica establecida para el análisis de propiedades físicas y químicas de gases y líquidos, principalmente, aunque también es posible analizar materiales sólidos, siempre y cuando no sean muy gruesos ni altamente absorbentes [124]. Se denomina espectrofotometría a la medición de la cantidad de energía radiante que absorbe un sistema en función de la longitud de onda de la radiación que interactúa con él [125].

Cuando a una muestra se le incide un haz de luz, los fotones que lo componen tienden a ser absorbidos, dispersados, o pueden atravesar la materia a falta de interacción entre estos. Cuando la energía de un fotón incidente corresponde con la brecha de energía entre el estado

fundamental de una molécula y un estado excitado, el fotón es absorbido y la molécula pasa a un estado excitado de mayor energía (**Figura 2.5**). En la espectrometría de absorción, se compara la intensidad de un haz de luz medida antes y después de la interacción con una muestra, calculando la absorción a través de la pérdida de energía de radiación de la luz [117, 125].



**Figura 2.5** Diagrama de espectroscopía de absorción

Esta técnica se basa en la ley de Lambert-Beer, también conocida como ley de Bouguer-Lambert, la cual se puede describir como:

$$I(\lambda) = I_o(\lambda) \cdot \exp(-\sigma(\lambda) \cdot c \cdot L)$$

Donde,  $I_o(\lambda)$  es la intensidad inicial del haz de luz emitido por la fuente de radiación;  $I(\lambda)$  hace referencia a la intensidad de radiación del haz después de pasar a través de una capa de espesor  $L$ , donde la muestra se encuentra en una concentración  $c$  uniforme;  $\sigma(\lambda)$  indica la sección transversal de absorción en la longitud de onda  $\lambda$ .

Tras conocer las variables anteriores, la concentración promedio de compuestos en la muestra se puede obtener a partir de la relación  $I_o(\lambda)/I(\lambda)$ :

$$c = \frac{\ln\left(\frac{I_o(\lambda)}{I(\lambda)}\right)}{\sigma(\lambda) \cdot L} = \frac{D}{\sigma(\lambda) \cdot L}$$

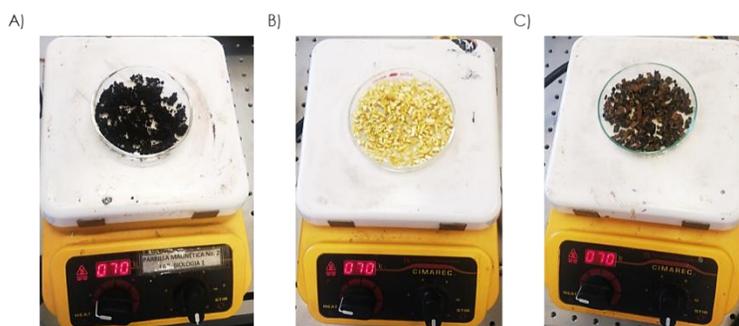
Siendo la expresión  $D$  la densidad óptica del absorbente [124].

### 3 Capítulo III. Metodología

#### 3.1 Recolección y preparación de muestras

Los desechos orgánicos utilizados, fueron recolectados del consumo personal. En el caso del café, se utilizaron residuos de café de la marca Oro Maya®, la muestra de cáscara de naranja fue proveniente de la especie (*Citrus solaris*), mientras que la cáscara de aguacate pertenecía a la especie (*Persea americana*) de la variedad denominada como Hass.

Las muestras fueron colocadas en contenedores de plástico para su almacenamiento. Posteriormente, fueron colocadas en cajas Petri de vidrio en parrillas eléctricas a 70°C durante 2 horas y media (**Figura 3.1**), a fin de evaporar parte del agua contenida en las muestras. Dichas muestras, de aproximadamente 200 g, fueron preparadas para su posterior análisis calorimétrico.



**Figura 3.1** Proceso de secado de muestras  
A) Café molido, B) Cáscara de naranja C) Cáscara de aguacate.

#### 3.2 Análisis DSC-TGA

El análisis TGA y DSC se realizó en el calorímetro *Simultaneous Thermal Analyzer STA 8000* de la marca Perkin Elmer (**Figura 3.2**) que cuenta con ambas técnicas acopladas. Para el análisis, se tomó 1 g de la muestra desecada y se fragmentó en un mortero, hasta obtener el material particulado, con tamaño de partícula menores a 1 mm. En el experimento de calorimetría, se colocaron 20 mg. El proceso de calentamiento se inició a temperatura ambiente (25 °C) hasta 800 °C, con una rampa de calentamiento de 20 °C/min. El material obtenido del calorímetro fue almacenado en viales de vidrio, para su posterior análisis mediante espectroscopía Raman y Microscopía electrónica de barrido.

El análisis se realizó en el Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA), Facultad de Química Campus el Rosedal, de la Universidad Autónoma del Estado de México.

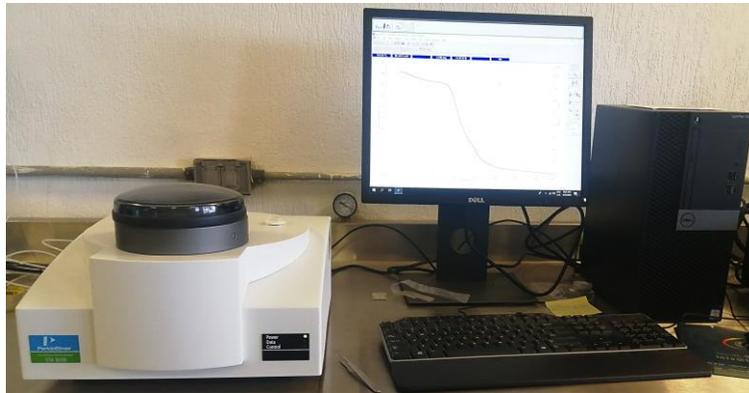


Figura 3.2 Calorímetro Simultaneous Thermal Analyzer STA 8000 (Perkin Elmer).

### 3.3 Calcínación de muestras

A partir del análisis termogravimétrico se designaron las temperaturas de 350°C, 400°C y 450°C, para la calcínación. El proceso de calcínación de cada muestra se realizó en una mufla (Evelsa) a la temperatura fija definida, durante 30 y 60 minutos (**Figura 3.3**). Para el proceso de calcínación se colocaron 3 g de cada muestra, por separado, en viales de vidrio dentro del horno. El carbón obtenido fue almacenado en contenedores de vidrio, para su posterior análisis estructural.



Figura 3.3 Mufla de alta energía.

### 3.4 Caracterización estructural

#### 3.4.1 Espectroscopía Raman

El análisis Raman de las tres muestras de carbón, derivadas del proceso de calcínación de las tres fuentes de carbono, se realizó en un equipo Raman Horiba Jobin Yvon, modelo XPLORA-

PLUS (**Figura 3.4**). Se empleó un láser de longitud de onda de 785 nm como fuente de excitación, correspondiente a un color rojo y una potencia nominal de 50% de 100 mJ. El haz láser se dirigió y enfocó sobre las muestras con un objetivo de 50X, que también sirve para recoger la luz dispersada y dirigirla a un dispositivo de carga acoplada (cámara CCD). Se utilizó una rejilla de 1200 líneas/mm y se promedió 50 espectros acumulados con un tiempo de adquisiciones de 2s. Los espectros Raman se obtuvo en un intervalo de número de onda de 1000 a 3750  $\text{cm}^{-1}$  para todas las muestras. En cada caso, se utilizaron 0.3 g de muestra y se colocaron en un portaobjetos, para su evaluación en el equipo Raman.



**Figura 3.4** Espectrómetro Raman Horiba Jobin Yvon, modelo XPLORA-PLUS

### 3.4.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La caracterización mediante microscopía electrónica de barrido acoplado a espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (SEM-EDS) se realizó en un microscopio de la marca JEOL-JSM IT-100 (**Figura 3.5**), operando en alto vacío y un voltaje de aceleración de 12 kV para la obtención de imágenes y 20 kV para determinar la composición elemental del carbón obtenido, y determinar tanto los elementos presentes, como sus porcentajes. Para ello, se tomaron 0.3 g de cada muestra y se colocaron en el soporte del equipo.

Los análisis de espectroscopía Raman y SEM-EDS se llevaron a cabo en el Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán a cargo del Dr. Víctor Hugo Castrejón Sánchez.



Figura 3.5 Microscopio Electrónico de Barrido acoplado a espectrómetro de rayos X de dispersión de energía (SEM-EDS).

### 3.5 Análisis del proceso de adsorción

#### 3.5.1 Preparación de soluciones acuosas

Debido a que uno de los objetivos de la tesis, fue evaluar la actividad adsorbente del biocarbón obtenido ante un colorante presente en soluciones acuosas, se evaluó dicha actividad utilizando el biocarbón en soluciones acuosas conteniendo diversas concentraciones de azul de metileno, como a continuación se describe.

Para las soluciones de azul de metileno se preparó una solución stock de 100 ppm con azul de metileno de 99.99% de pureza disuelto en agua destilada. Posteriormente se realizaron disoluciones con agua destilada a concentraciones de 10 ppm, 15 ppm, 20 ppm y 25 ppm. Las distintas soluciones se almacenaron en ausencia de luz a fin de evitar la fotodegradación del azul de metileno.

#### 3.5.2 Pruebas de adsorción

Se realizaron pruebas de adsorción de tipo Batch en volumen fijo. El cual consiste en la adición una masa conocida de adsorbente (biocarbón) en una solución líquida con un volumen fijo a una concentración inicial de adsorbato (azul de metileno) determinada, manteniendo el sistema en agitación por un tiempo establecido.

Se consideró una dosis de biocarbón de cáscara de aguacate de 10 g/L para 10 ml de solución de azul de metileno, la mezcla de biocarbón con la solución de azul de metileno se sometieron a una hora a agitación a 200 rpm mediante la ayuda de parrillas de agitación. Posteriormente las muestras fueron centrifugadas por 45 minutos a  $2105 \times g$ . El sobrenadante fue recolectado en viales de vidrio para su posterior medición. Se realizaron pruebas de adsorción por

triplicado para cada solución de las distintas concentraciones de azul de metileno, teniendo como resultado 12 soluciones de colorante tras el proceso de adsorción, las cuales fueron almacenadas en ausencia de luz hasta su posterior análisis.

Las pruebas fueron llevadas a cabo en ausencia de luz para evitar la fotodegradación del colorante.

### 3.5.3 Obtención de espectros de absorción óptica

La caracterización óptica se realizó mediante espectroscopía de absorción en el espectrómetro Varian Cary 5000 UV-Vis-NIR (**Figura 3.6**), las mediciones se llevaron a cabo en un intervalo de 400-800 nm. Se obtuvieron los espectros de absorción de las soluciones acuosas originales (muestras madre), preparadas de acuerdo con la sección anterior, colocando 5 ml de cada una de ellas, por separado, en un vial de cuarzo. Posteriormente, se obtuvieron los espectros, para cada solución, tras el proceso de adsorción previamente descrito. Se compararon las intensidades de absorción para cada concentración de los colorantes con respecto a las muestras madre para determinar la adsorción del colorante por el biocarbón.



Figura 3.6 Espectrómetro UV-Vis-NIR.

### 3.6 Análisis estadístico

Los datos obtenidos en las mediciones serán sometidos a un análisis de varianza unifactorial (ANOVA) y una prueba Tukey de comparación de medias con una significancia estadística de  $p \leq 0.05$ , se usará el software estadístico STATGRAPHICS Centurion XVII.I.

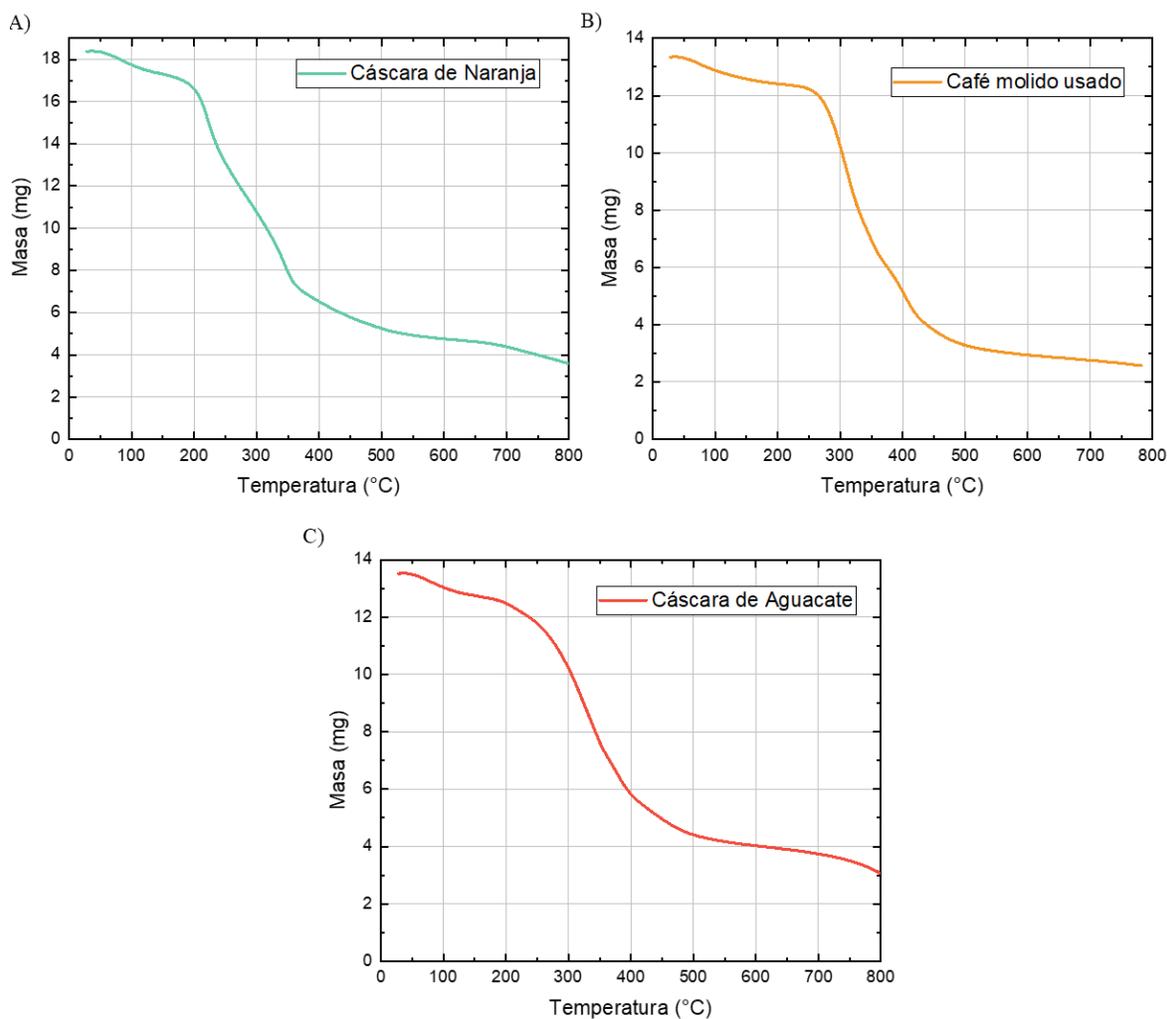
## 4 Capítulo IV. Resultados

---

### 4.1 Análisis DSC-TGA

Como se mencionó anteriormente en el

**Capítulo II. Técnicas de caracterización**, la correlación entre la variación de masa y el tiempo en las señales de TGA permite estudiar la cinética de conversión termoquímica bajo diferentes atmósferas, lo que significa que es posible investigar la cinética de torrefacción, pirólisis, gasificación y combustión. En este caso al desarrollarse una descomposición térmica en un ambiente limitado de oxígeno, mediante la utilización de nitrógeno como gas de purga, en el experimento se evitó la oxidación de compuestos, logrando una degradación exclusivamente térmica, considerándose como un proceso de pirólisis.



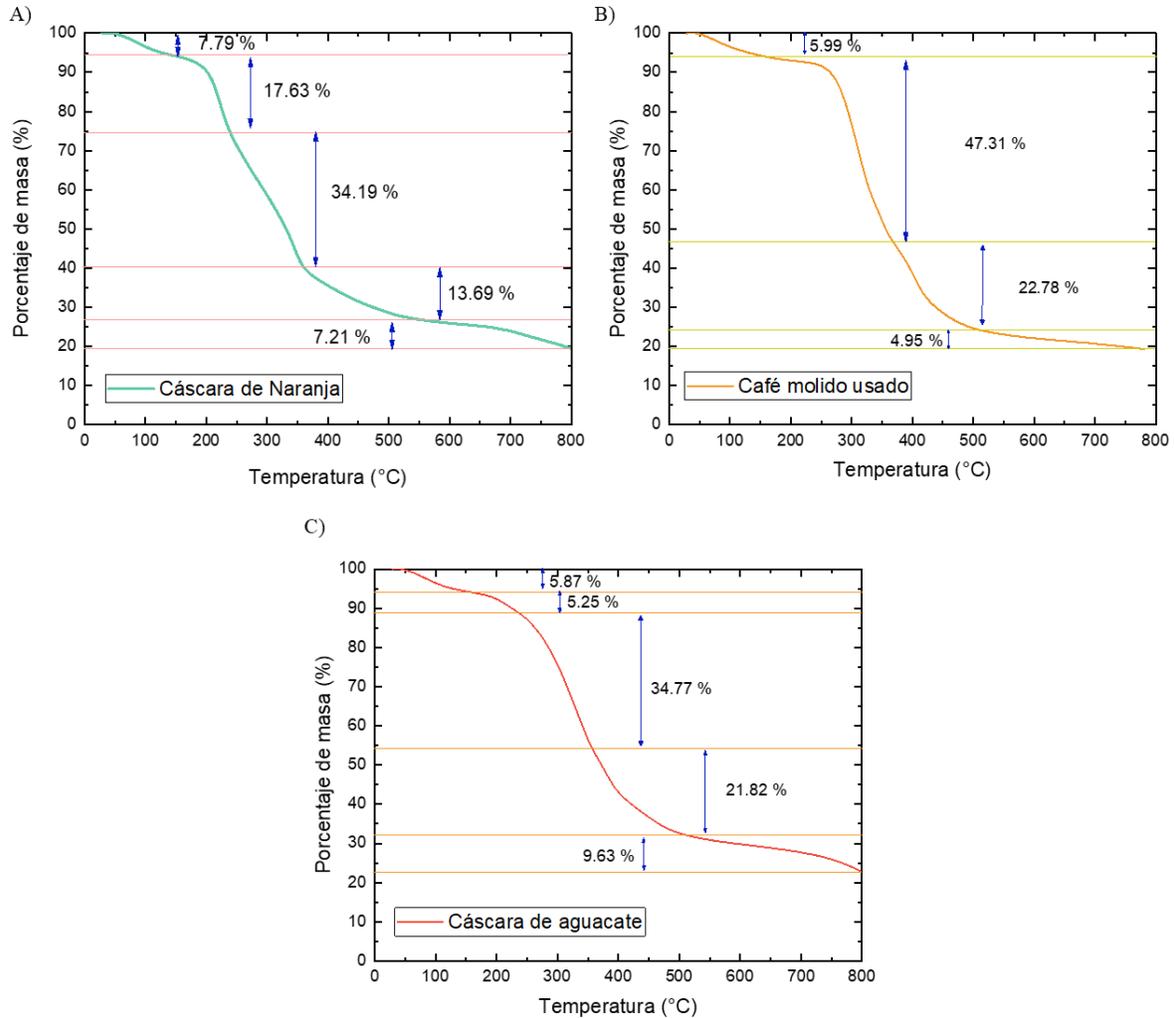
**Figura 4.1. Termogramas TGA del peso de la muestra.**

Termogramas obtenidos a partir del Biocarbón de a) cáscara de naranja, b) café molido usado y c) cáscara de aguacate, a partir del análisis TGA, comparando el peso de la muestra (miligramos) tras el incremento de la temperatura.

A partir de los datos obtenidos en los estudios de DSC-TGA que se realizaron, se obtuvieron los termogramas de cada una de las muestras. En los resultados de TGA se compara la pérdida del peso de la masa en función de la temperatura, considerando un rango a partir de la temperatura ambiente hasta alcanzar los 800°C como temperatura final. En la **Figura 4.1** se presenta la comparación de los termogramas TGA de las muestras de cáscara de naranja, café molido usado y cáscara de aguacate, los cuales mostraron un perfil correspondiente a la descomposición térmica de la biomasa, en el que se observa que nuestras muestras presentan un peso inicial entre 13-19 mg y al llegar a los 800°C se obtiene un peso de 2 a 4 mg. En el caso de la cáscara de naranja el peso inicial fue 18.37 mg y el final es de 3.58 mg; por su parte, la muestra de café molido inició el proceso con un peso de 13.34 y al llegar a los 800°C su peso fue de 2.57; mientras que la cáscara de aguacate inicio con un peso de 13.52 mg y culminó el proceso con 3.06 mg.

Con el fin de poder comparar los resultados de cada muestra, se normalizaron a 100 % los datos obtenidos en el análisis de TGA y se representaron en función del porcentaje de la masa. Con ayuda de la **Figura 4.2** se observa que, de las muestras de cáscara de naranja, café molido usado y cáscara de aguacate, tras el proceso de pirolisis, obtuvieron un rendimiento de 19.50%, 19.26% y 22.64% de la masa inicial, respectivamente.

Mediante las curvas TGA, se observaron cambios en el porcentaje de peso, los cuales pueden suceder al haber una pérdida de masa o tras haber una reacción o transformación de la muestra. Este tipo de curvas pueden presentar una sola etapa de pérdida de peso o descomposición térmica, sin embargo, se pueden mostrar cambios térmicos que representen un proceso de descomposición de múltiples etapas, representados en forma de “escalones” [110]. Las tres muestras analizadas presentaron una pérdida principal de masa entre los 200 y 450°C, no obstante, se presentaron variaciones en la curva principal, los cuales se indican en la **Figura 4.2**, así como el porcentaje correspondiente a la pérdida de la masa, indicando que en el proceso hay una degradación simultánea de varios componentes.

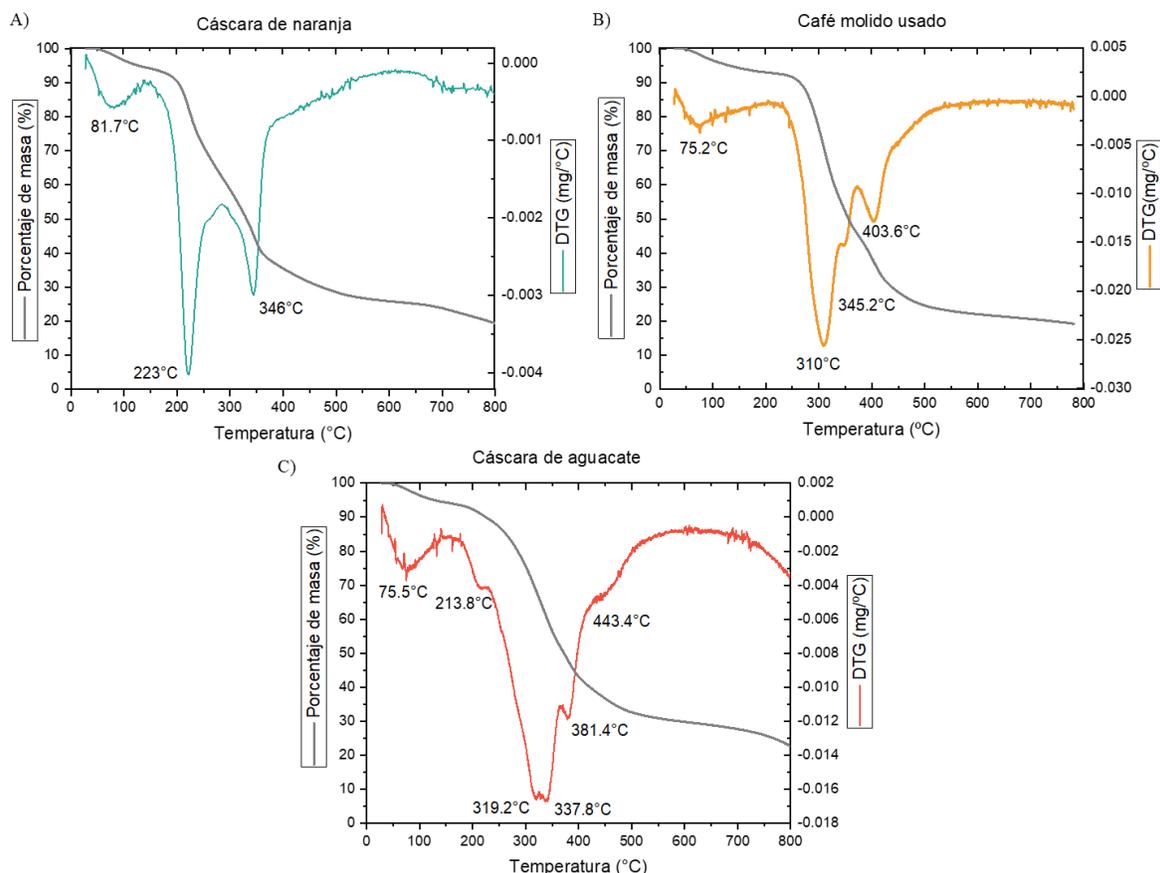


**Figura 4.2. Termograma de TGA con porcentaje de la masa.**

Termogramas obtenidos de las 3 muestras: a) cáscara de naranja, b) café molido usado y c) cáscara de aguacate. Gráficos obtenidos a partir del análisis TGA, comparando el porcentaje de la masa en función de la temperatura. Las líneas horizontales muestran los niveles en los que se ha ido perdiendo la masa, así como los porcentajes que representan.

Con el fin de determinar los puntos máximos de pérdida de masa, se evaluó la curva DTG, la cual es conocida como el termogravimétrico diferencial. El análisis DTG presenta la tasa en la que cambia el peso de la muestra, comparando la primera derivada de la curva TGA con respecto a la temperatura o el tiempo [113]. En esta curva los principales cambios de la masa se muestran como picos, como se observa en la **Figura 4.3**. En esta figura se puede apreciar que las 3 muestras presentan tres principales etapas de pérdida de masa, la primera entre los 30°C y los 150°C para el caso de las cáscaras de naranja y aguacate, respectivamente, y entre 30°C y 200°C para el café molido usado, con un pico de pérdida con una  $T_{max}$  de 75-82°C, en el que se tuvo una pérdida de ~7.8% en la cáscara de naranja, ~5.6% en el café molido usado y ~5.9 en la

cáscara de aguacate. Dicha pérdida de peso es el resultado de la evaporación de agua y pérdida de algunos compuestos volátiles ligeros [126, 127].



**Figura 4.3** Curvas DTG y TGA de porcentaje de masa.

Comparación de las curvas DTG y TGA en función de la temperatura de las 3 muestras: a) cáscara de naranja, b) café molido usado y c) cáscara de aguacate. Las líneas verticales indican las temperaturas en las que se han presentado los principales picos de pérdida de masa.

La principal etapa de pérdida de masa se presentó en una temperatura inicial ( $T_i$ ) de 150-200°C y una temperatura final ( $T_f$ ) de 350-450°C, con una temperatura del punto máximo a los 223°C, 310°C y ~329°C para la cáscara de naranja, café molido usado y cáscara de aguacate, respectivamente. Las pérdidas de masa respectivas fueron de ~65.51% en la cáscara de naranja, ~70.09% en café molido usado y ~61.84% en el caso de la cáscara de aguacate; este alto porcentaje de pérdida de masa se debe principalmente a la descomposición de hemicelulosa y celulosa, y una ligera pérdida de lignina [127, 128].

En los termogramas de la cáscara de naranja (**Figura 4.3 A**) se aprecia que la principal pérdida de masa se observa a los 223, 267, 305 y 346°C, en comparación con Zapata et al. (2009), en el que se presentaron las principales pérdidas a los 212, 310, 443-466, y 527°C para esta misma muestra. Dentro de la curva TGA obtenida a partir de la cáscara de naranja se muestra un

primer escalón de 150 a 288°C correspondiente a un pico exotérmico a los 223°C, con una pérdida de masa del 17.63%, la cual es atribuida a la degradación de la pectina. Enseguida se presenta una pérdida entre los 285 y 374°C con un pico exotérmico en 346°C, representando una disminución del 34.19% debido a la degradación de la hemicelulosa y celulosa. Finalmente, se observa una etapa entre los 350 y 580°C, correspondiente a una a pérdida del 13.69% de la masa total. Esta última etapa puede atribuirse a la degradación de la lignina, residuos de carbono y alquitrán, donde los compuestos fenólicos homólogos podrían ser el producto principal [128, 129, 130]. Estos resultados fueron similares a los presentados por Lugo et al. (2017) en muestras de cáscara de naranja, en el que presentaron 3 principales etapas de pérdida de masa, la primera entre los 25 y 95°C correspondiente a la pérdida de humedad y partir de 200°C reportan una continua descomposición de muestras de cáscara de naranja. En este estudio Lugo et al. (2017) reporta que en 250°C se da la pérdida de pectina y hemicelulosa, a 348°C la pérdida de celulosa y en 487°C la degradación de la lignina [131].

En el caso del café molido usado (**Figura 4.3 B**), la descomposición térmica inicia aproximadamente a 230°C, finalizando a los 450°C, temperatura en la que se observa una estabilidad de la masa, en comparación con Andrade et al. (2020) en el que el biocarbón obtenido a partir de residuos de café molido presenta una estabilidad hasta los 400°C, temperatura a la que inicia la descomposición térmica en atmosfera ambiente, completándose la pérdida de masa a ~500°C, dejando un 6% de masa restante [132]. Mediante el análisis de la curva DTG obtenida en este trabajo se determinó que durante el proceso de descomposición térmica del café molido usado se presentaron tres principales picos de pérdida de masa a 310, 345.2 y 403.6°C, los cuales corresponden a una reacción simultánea asociada a la descomposición de la celulosa, hemicelulosa y ácidos grasos [133]. El trabajo presentado por Polat y Sayan (2023) en el mismo tipo de muestra presentaron resultados similares a los mostrados en esta tesis, debido a que presentaron una zona de pirólisis activa en un mismo rango de temperatura (230-480°C) donde hubo formación de sustancias volátiles como CO y CO<sub>2</sub>, con una pérdida de masa dividido en tres etapas de descomposición referentes a la descomposición de hemicelulosa, celulosa y lignina. Sin embargo, ellos presentaron una menor pérdida de masa de aproximadamente 50%, en comparación a los obtenidos en esta tesis cuya pérdida fue de 70% en este rango de temperatura [134].

Como se observa en la **Figura 4.3 C**, los picos en la curva TGA de la cáscara de aguacate correspondientes a la etapa más grande de pérdida de masa, están muy cercanos, esto se debe a que los intervalos de descomposición térmica de diferentes compuestos tienden a

superponerse. Analizando la curva DTG se puede observar la presencia de tres principales picos a una temperatura de 319.2, 337.8 y 381.4°C, los cuales se pueden atribuir a la degradación de la hemicelulosa y celulosa. Del Castillo-Llamosas et al. (2021) tras realizar el análisis termogravimétrico de la cáscara de aguacate reportaron picos en 193, 240 y 447°C asociándolos a la pérdida de hemicelulosa, celulosa y lignina, respectivamente [135].

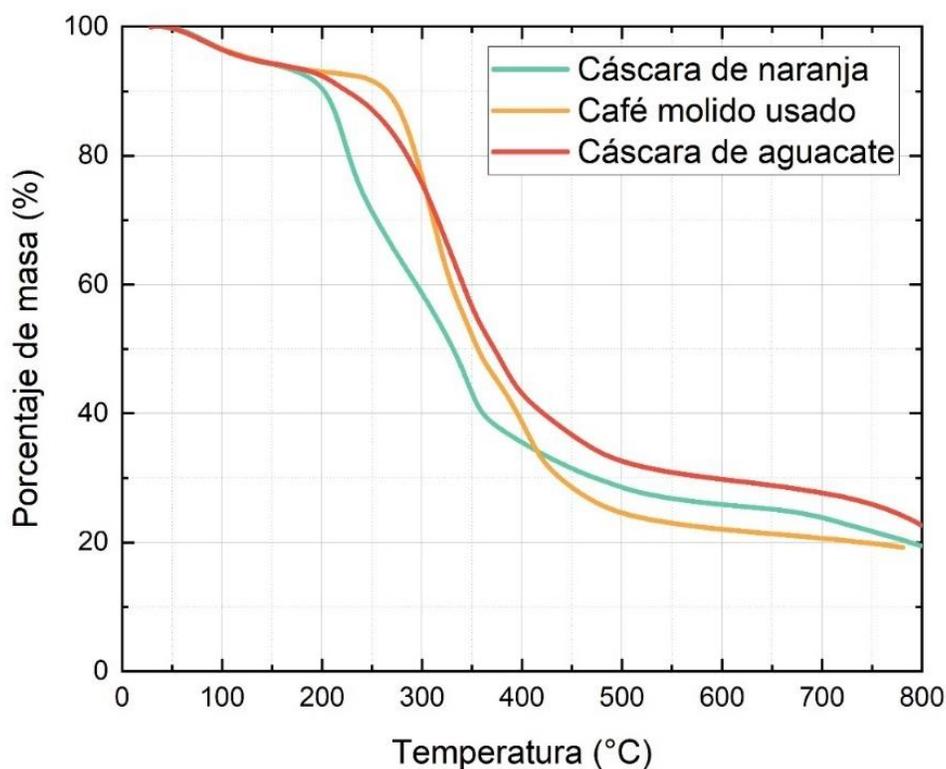
La última etapa de degradación térmica se produce a los 600-800°C, la cual corresponde a la descomposición del residuo remanente en compuestos gaseosos, entre los que se encuentran CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COOH o HCOOH entre otros, obteniendo una masa residual del 19.50% para la cáscara de naranja, 19.26% en el café molido usado y 22.64% en la cáscara de aguacate, esta masa corresponde a los depósitos minerales del biocarbón [132, 136].

Como se observa en el análisis de las curvas TGA, el proceso de pirólisis se desarrolla en tres principales etapas, evaporación de la humedad, pirólisis activa y pirólisis pasiva. La pirólisis activa es considerada la etapa en la que se presenta la principal pérdida de masa, la cual está asociada a la degradación de los principales componentes de la materia lignocelulósica, es decir la hemicelulosa, celulosa y lignina, y en el caso de la cáscara de naranja, la pectina. Sin embargo, esta degradación se puede dar en distintos rangos de temperatura, dependiendo de distintos factores como fuente del biocarbón, gas de purga y rampa de calentamiento.

Ejemplificando lo anterior, Faleeva et al. (2022) reportaron que la pirólisis de la hemicelulosa tiene lugar de 220°C a 315°C; en el caso de la celulosa, su pirólisis se presenta de 315-390°C, sin embargo, a partir de los 390°C puede seguir degradándose con una tasa de pérdida de masa menor; mientras que la lignina tiene una tasa de pérdida de masa lenta (<0.15%/°C) entre la temperatura ambiente y los 700°C, generando una pérdida de alrededor del 40% de su masa debido a su carbonización lenta, lo que lleva a que su principal producto sea el carbón. Al alcanzar temperaturas superiores a 750°C, su tasa de pérdida aumenta ligeramente y alcanza una pérdida de ~67% de la masa [137].

Por su parte, Lugo et al. (2017), mencionan que el intervalo de degradación de la pectina es 210-270°C, 220-315°C en el caso de la hemicelulosa, 315-450°C para la celulosa y la degradación de la lignina se presenta entre 280-500°C [131]. Sin embargo, Du et al. (2021) mencionan que la degradación térmica de la lignina es un proceso que conlleva tres etapas. La primera ocurre entre la temperatura ambiente, hasta los 100°C, en la que se da la pérdida de humedad. La siguiente etapa comprende de 200 °C a 400 °C y se le atribuye la fractura de los enlaces de éter arilo β-0-4 y la eliminación de las cadenas laterales de lignina, siendo los

responsables del ~40% de pérdida de masa [138]. Finalmente, hay una pérdida de ~10% masa entre 400 °C a 700 °C debido a la degradación de los anillos aromáticos principales. Es por ello por lo que esta etapa de pérdida de masa se puede considerar como el conjunto de la descomposición de varios compuestos simultáneamente [139, 140]. Lo mencionado por Du et al. (2021) concuerda con los estudios realizados por Yang et al. (2006) en los que mencionan que la lignina tiene una estabilidad térmica considerable por lo que su pérdida de peso ocurre en un amplio rango de temperatura (160-900°C) a una tasa de pérdida lenta; mientras que la hemicelulosa se descompone entre 220 y 315°C y la celulosa entre 315-400°C [141136]. Estos rangos de pérdida de masa reportados en la literatura coinciden con los obtenidos en este trabajo.



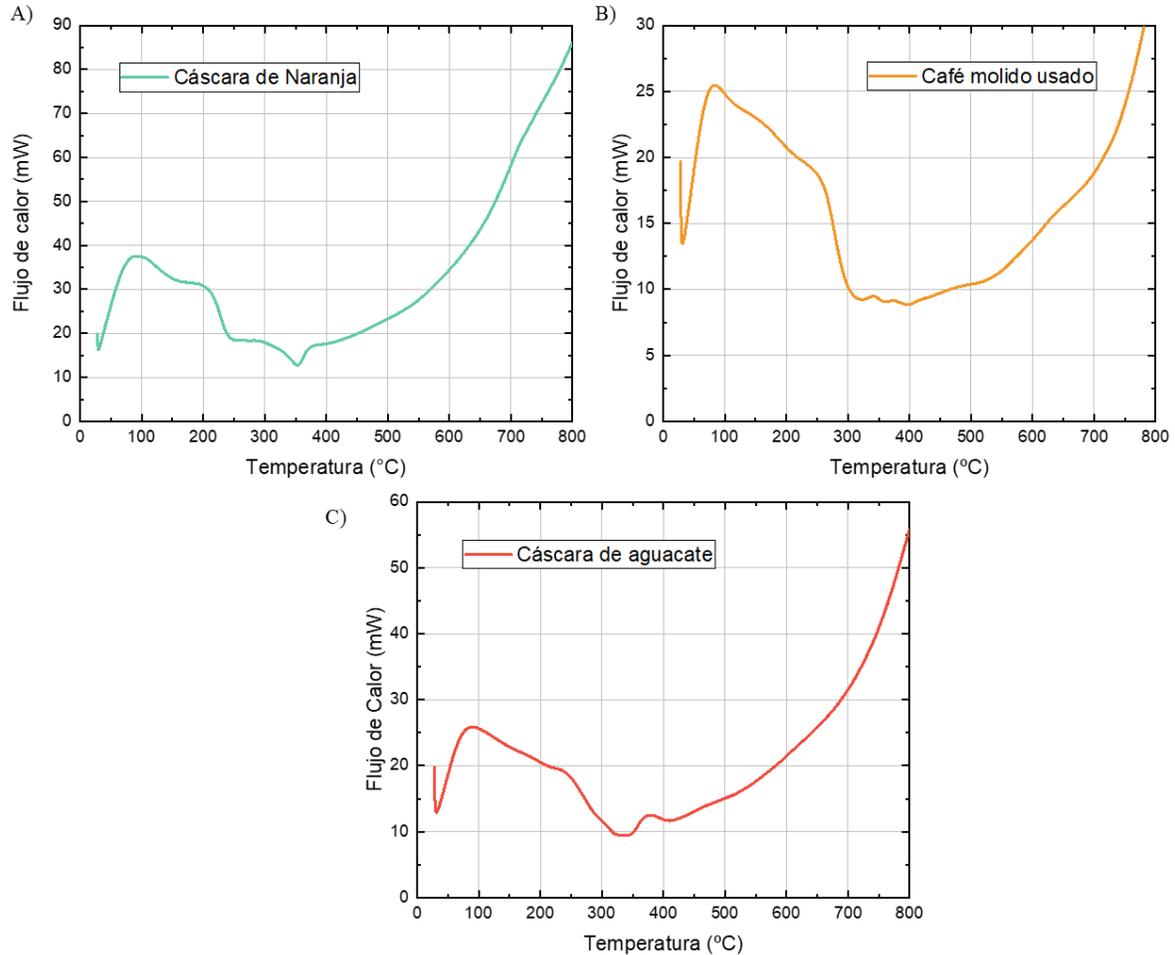
**Figura 4.4. Comparación de gráfico TGA de las tres muestras**

Comparación de los resultados del análisis de TGA de las tres muestras, el termograma evalúa el comportamiento del porcentaje de la masa perdida dependiendo de la temperatura.

Al comparar las tres muestras en un mismo gráfico (**Figura 4.4**) es posible observar que las 3 muestras presentan un comportamiento similar, las cuales siguen el perfil de descomposición térmica típico de la biomasa vegetal [139]. Confirmando con las curvas TGA de porcentaje de masa, y las curvas DTG, se muestra que las 3 muestras presentan un primer segmento en el que se pierde del 5.5-8% de la masa entre los 30°C y 160°C, de donde se puede establecer que, de

acuerdo con lo citado en los párrafos anteriores, esto se debe a la pérdida de agua que restaba en las muestras. Las gráficas muestran que, al alcanzar los 450°C, se redujo en un 60-70% la masa de las muestras, siendo los principales segmentos de pérdida. Sin embargo, se refleja que la muestra de cáscara de naranja presenta una menor estabilidad térmica, generando una pérdida de masa antes que las 2 muestras restantes, mientras que la cáscara de aguacate es la que tiene una menor pérdida de masa en comparación con la cáscara de naranja y el café molido usado. Esto se debe a que el comportamiento de la descomposición térmica está asociado a la composición de la muestra.

Cómo se mencionó anteriormente en el **Capítulo I. Antecedentes**, en la sección de **Características de los desechos orgánicos**, la cáscara de naranja, esta compuesta principalmente de pectina, hemicelulosa y celulosa (**Tabla 1.8**), los cuales son compuestos menos estables térmicamente en diferentes rangos de temperatura debido a que tienen un bajo peso molecular y su estructura está unida mediante enlaces glucosídicos y puentes de hidrógeno, generando una mayor pérdida de peso debido a su degradación. La cáscara de aguacate está compuesta por hemicelulosa, celulosa y una mayor proporción de lignina en comparación con las muestras anteriores (**Tabla 1.11**), este compuesto al ser más estable térmicamente ya que es el único compuesto orgánico que cuenta con grupos aromáticos dentro de su composición, y su estructura se encuentra unida mediante enlaces covalentes y glucosídicos, su degradación requiere temperaturas más elevadas, hasta 900°C, por lo que no hay una tasa de pérdida elevada, generando una carbonización lenta que resulta en un mayor rendimiento tras el proceso de calcinación, como se muestra en el análisis termogravimétrico. Por su parte, el café molido usado presenta una mayor proporción de hemicelulosa y celulosa, los cuales se degradan en un rango similar de temperatura (**Tabla 1.5**) debido a que presentan las mismas características estructurales, con la diferencia que la celulosa presenta un mayor peso molecular, con una porción reducida de lignina, permitiendo una mayor estabilidad de la pérdida de la masa tras la degradación de sus compuestos.



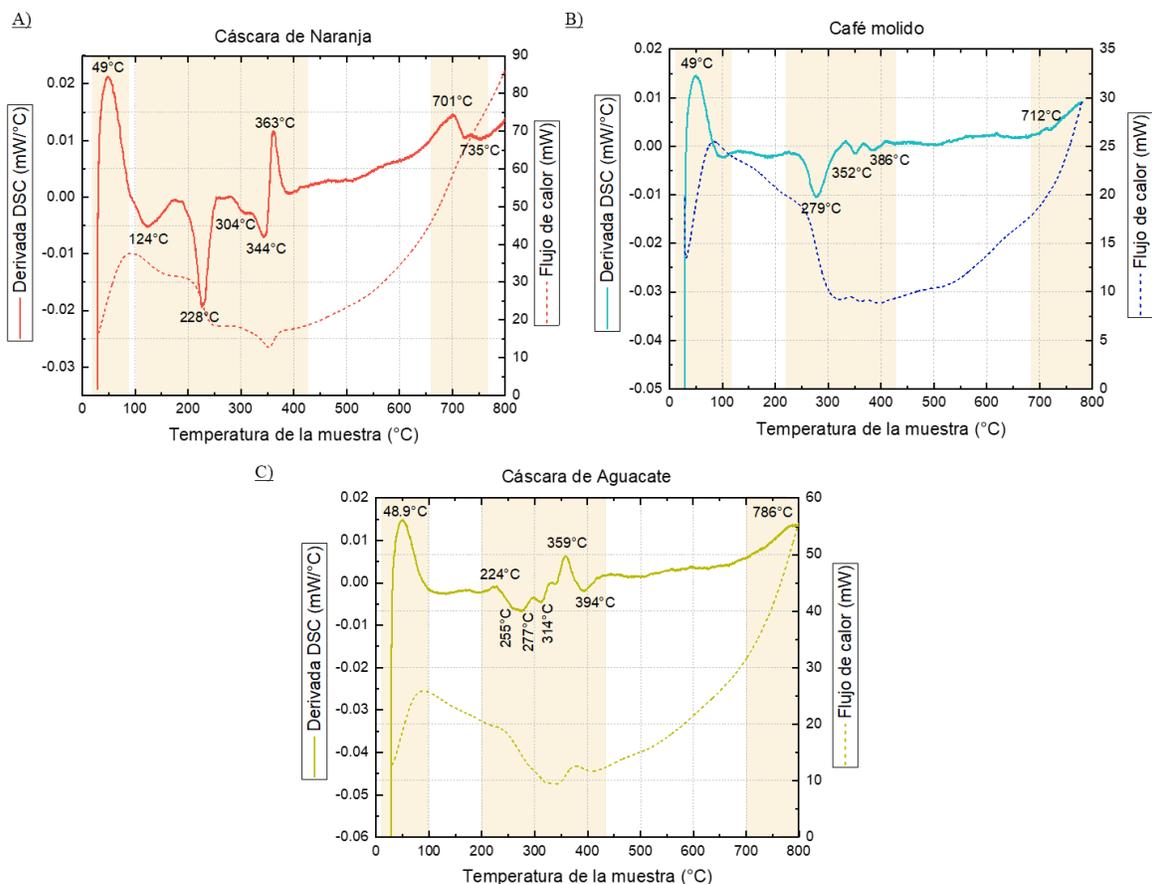
**Figura 4.5. Termogramas DSC.**

Gráficos obtenidos a partir del análisis DSC en el que se evalúa el flujo de calor (mW) en función de la temperatura (°C) de las muestras a) Cáscara de naranja, b) Café molido usado y c) Cáscara de aguacate.

En el análisis DSC se evalúa el flujo de calor en la muestra dependiendo de la temperatura de esta, permitiendo la absorción o liberación de calor en una muestra. En la **Figura 4.5** se observa que las tres muestras presentan un comportamiento similar en el que hay un comportamiento endotérmico antes de los 100°C y posteriormente hay una combinación de variaciones endotérmicas y exotérmicas. Es posible notar un incremento en el flujo de calor conforme incrementa la temperatura, esto es resultado de la disminución de carbón sólido, y principalmente a que el contenido volátil del biocarbón va disminuyendo, mientras que el porcentaje de carbón fijo, el cual tiene una capacidad calorífica más alta, incrementa en función de la temperatura [136, 137].

Cuando las muestras presentan transiciones de primer orden, como el caso de la descomposición térmica, la capacidad calorífica presenta picos en los termogramas de DSC; el

área bajo la curva de dichos picos endotérmicos o exotérmicos representan cambios en la entalpía asociadas a transiciones de primer orden. Sin embargo, por la naturaleza de las muestras, como se mencionó anteriormente, es posible que ciertos procesos sean simultáneos, por lo que con el objetivo de determinar la ubicación de los picos se obtuvo la derivada de la curva DSC, la cual se presenta en la **Figura 4.6**, en la que se observa que las tres muestras tienen un evento endotérmico a  $\sim 49^\circ\text{C}$ , el cual se puede asociar a la evaporación de la humedad de las muestras.



**Figura 4.6** Análisis curvas DSC y su derivada.

Se presentan las variaciones del flujo de energía al incrementar la temperatura del sistema mediante la curva DSC (línea punteada), así como las principales temperaturas en las que se dan los eventos térmicos, mediante la derivada de la curva DSC (línea continua) de las muestras de carbón de A) Cáscara de naranja, B) Café molido y C) Cáscara de aguacate.

El análisis DSC permite realizar la medición de las temperaturas de transición, entalpías de transición y capacidad calorífica. En el caso de la entalpía, esta puede ser determinada mediante la integración de los picos de flujo o absorción de calor entre las temperaturas final e inicial que los caracteriza [107]. Considerando que la entalpía (Ec. 1) hace referencia a la cantidad de energía liberada o absorbida en una reacción o transformación, cuya variación se denota como la integral de la capacidad calorífica en función de la temperatura.

$$\Delta H = \int_{T_0}^{T_f} C_p dT \dots\dots\dots \text{Ec. 1}$$

La variación de la entalpía en cada transición energética se obtuvo mediante el análisis de la integral de la curva DSC en el programa Origin. Con el fin de determinar la energía requerida para cada proceso, se recurrió a la ley de la potencia, en la que se establece la cantidad de trabajo realizado en un tiempo determinado (Ec. 2).

$$P = \frac{\omega}{t} \dots\dots \text{ec. 2}$$

Donde,  $\omega$  es el trabajo realizado,  $p$  la potencia y  $t$  el tiempo en el que se llevó a cabo la transformación. Los valores del tiempo y potencia fueron tomados de los datos experimentales. Con el fin de conocer la energía requerida para los procesos implicados en la pirólisis se empleó la Ec. 3

$$\omega = P \cdot t \dots\dots \text{ec. 3}$$

En las **Tabla 4.1**, **Tabla 4.2** y **Tabla 4.3** se presenta el resumen de la evaluación de las energías absorbidas o liberadas en los procesos en las diferentes muestras a partir de los datos experimentales para cada evento determinado presentado en los termogramas.

**Tabla 4.1** Evaluación de la entalpía de las transiciones energéticas del proceso de pirólisis de la Cáscara de naranja

$T_{\min}$	$T_{\max}$	$T_f$	$t$	$\Delta H$	$\omega$	Evento asociado
28.39°C	49°C	91.05°C	235.13 s	1.334 J/s	313.71J	Evaporación de la humedad
102.92°C	124°C	168.41°C	200.37 s	-1.535 J/s	-307.66 J	Emisión de CO, CO <sub>2</sub>
192.27°C	228°C	252.31°C	177.38 s	-1.182 J/s	-209.60 J	Degradación de pectina
285.16°C	304°C	322.55°C	111.88 s	-0.381J/s	-42.67 J	Degradación de hemicelulosa
322.55°C	344°C	351.37°C	85.87 s	-0.268 J/s	-22.98 J	Degradación de hemicelulosa y celulosa
351.37°C	363°C	382.58°C	94.37 s	0.286 J/s	27.03 J	Degradación de lignina
670.82°C	701°C	722.83°C	157.88 s	0.987 J/s	155.90 J	Degradación de lignina
722.83°C	735°C	746.9°C	72.88 s	0.535 J/s	38.99 J	Degradación de lignina

**Tabla 4.2** Evaluación de entalpías de las transiciones energéticas del proceso de pirólisis del café molido usado.

$T_{\min}$	$T_{\max}$	$T_f$	$t$	$\Delta H$	$\omega$	Evento asociado
28.39 °C	49°C	84.81°C	212.88 s	1.156 J/s	245.98 J	Evaporación de humedad
244.48°C	279°C	309.99°C	195.25 s	-0.945 J/s	-184.42 J	Degradación de hemicelulosa
334.58°C	352°C	366.33°C	95.25 s	-0.294 J/s	-28.01 J	Degradación de hemicelulosa y celulosa
366.33°C	386°C	407.96°C	124.88 s	-0.374 J/s	-46.75 J	Degradación de celulosa

**Tabla 4.3** Evaluación de la entalpía de las transiciones energéticas del proceso de pirólisis de la Cáscara de aguacate

$T_{\min}$	$T_{\max}$	$T_f$	$t$	$\Delta H$	$\omega$	Evento asociado
28.3 °C	48.9°C	99.99°C	262.25 s	1.531 J/s	401.5 J	Evaporación de humedad
207.41°C	224°C	239.36°C	95.50 s	0.628 J/s	59.97 J	Descomposición de hemicelulosa
239.36 °C	255°C	265.83°C	79.00 s	-0.470 J/s	37.13 J	Emisión de CO <sub>2</sub> , CO
265.83°C	277°C	296.63°C	91.88 s	-0.424 J/s	38.96 J	Emisión de CO <sub>2</sub> , CO
296.63°C	314°C	327.51°C	92.38 s	-0.326 J/s	30.12 J	Descomposición de hemicelulosa y celulosa
339.33°C	359°C	377.3°C	114.38 s	0.415 J/s	47.47 J	Descomposición de celulosa
377.3°C	394°C	419.99°C	127.88 s	-0.513 J/s	65.60 J	Descomposición de celulosa

En el proceso de pirólisis de la muestra de cáscara de naranja (**Figura 4.6 A**) en el rango de temperatura de 100 y ~430°C se encuentran alrededor de cuatro eventos maximizados en 124, 228, 344 y 363°C que corresponden a eventos de carácter exotérmico a excepción del último. En resultados previos presentados por Zapata et al. (2009) en el que se utilizó una tasa de calentamiento de 10°C/min, se observaron eventos exotérmicos a 215, 302, 432 y 468°C, y un pico endotérmico a 515°C. Mientras que Meenatchi et al., (2021) reporta transferencias de energía a las temperaturas 222, 317, 392, 498 y 896 °C en una tasa de calentamiento de 10°C/min [142]. En general, los eventos exotérmicos de primer orden están asociados a la descomposición térmica de la biomasa. Al comparar los gráficos TGA-DSC de la **Figura 4.7 A**, se pueden observar dos picos de pérdida de masa que coinciden con los picos de transferencia de energía de 228°C y 344°C, cuya energía liberada (entalpía) es de 209.6 J y 22.98 J, respectivamente, como se observa en la **Tabla 4.1**, los cuales se pueden asociar con la descomposición térmica de la hemicelulosa y celulosa. Los eventos exotérmicos que se presentan en la descomposición de la biomasa, están relacionados con la oxidación de diferentes compuestos orgánicos a CO<sub>2</sub>, CO y H<sub>2</sub>O [128]. Por su parte, el pico endotérmico de 365°C, así como a los eventos presentados con  $T_{\max}$  a 701°C y 722.83°C, con energía liberada de 27.03 J, 155.9 J y 38.99 J, respectivamente, se pueden relacionar a la degradación térmica de la lignina y a la formación del biocarbón, puesto que la lignina al ser un compuesto fuertemente reticulado, con una estructura molecular con compuestos aromáticos de tres tipos de benceno-propano, presenta una alta estabilidad térmica y requiere de una mayor absorción de energía para su degradación [136, 137].

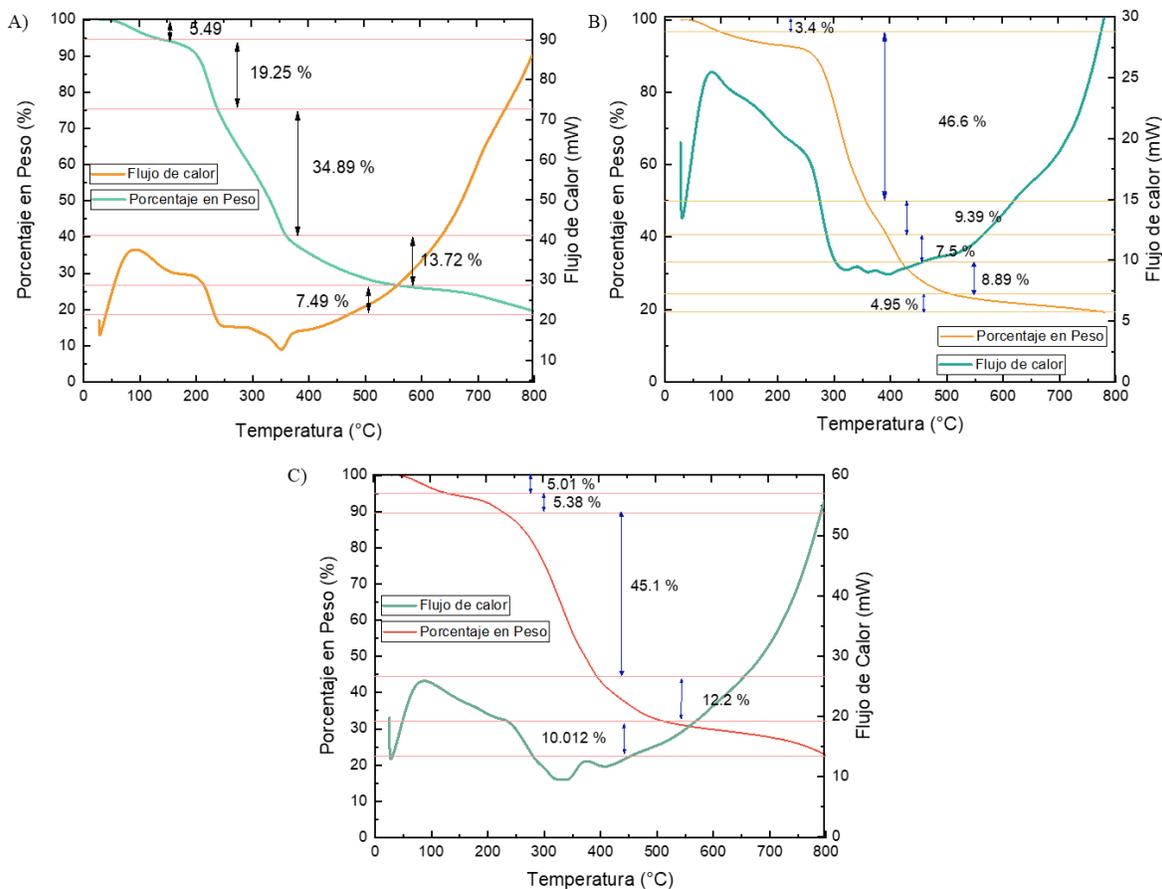


Figura 4.7. Comparación DSC-TGA

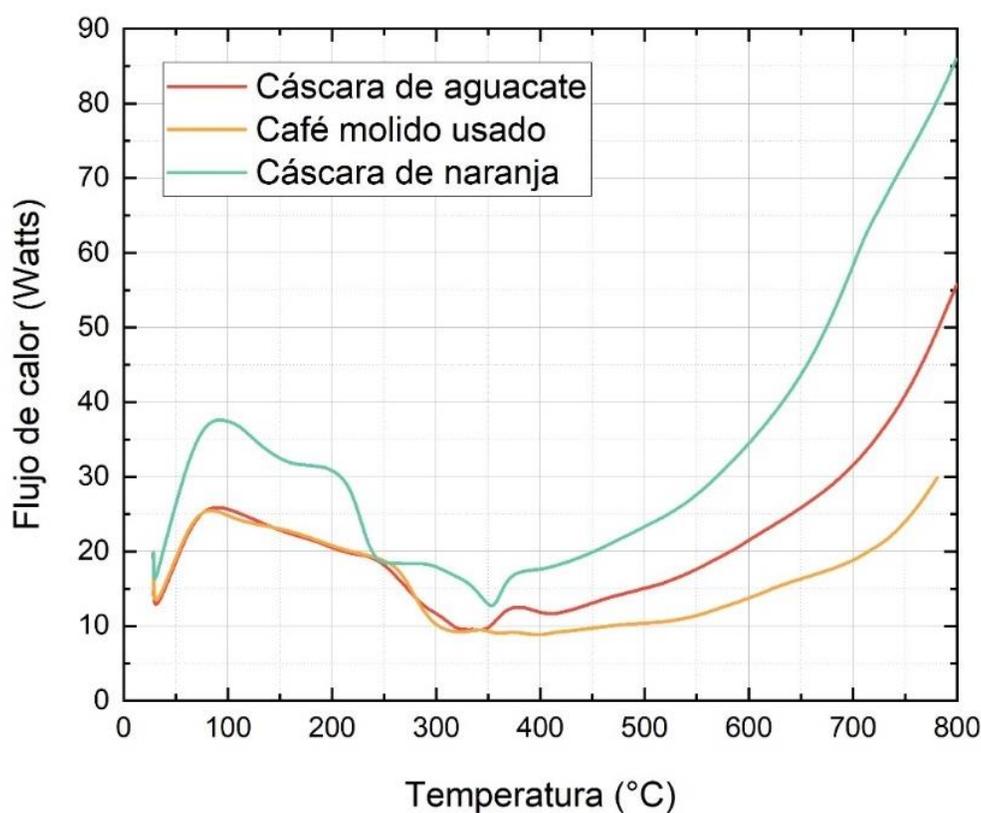
Comparación de análisis DSC y TGA de las tres muestras. A) Cáscara de naranja. B) Café molido usado. C) Cáscara de aguacate.

Analizando los resultados de DSC del café molido usado (**Figura 4.6 B**), excluyendo el evento endotérmico de la evaporación de la humedad, en el rango de temperatura de 220 y 430°C únicamente se presentan eventos exotérmicos con picos en 279, 352 y 386°C, con energía de trabajo de 184.42 J, 28.01 J, 46.75 J (**Tabla 4.2**), respectivamente, los cuales al comparar con los gráficos de TGA (**Figura 4.7 B**), se pueden asociar con la descomposición térmica de la biomasa del café molido usado y a la liberación de gases como CO y CO<sub>2</sub>, como resultado de la descarbonilación y descarboxilación de los biopolímeros de hemicelulosa, celulosa y lignina [143]. En un estudio realizado por Atabani et al. (2018) la descomposición térmica de la biomasa presentó transiciones exotérmicas a las temperaturas 249 y 260°C [144].

Finalmente, la **Figura 4.6 C** nos muestra los eventos de transferencia de energía de la muestra de cáscara de aguacate entre 200°C y 430°C, en la que se observa la presencia de cuatro picos exotérmicos a 255, 277, 314 y 394°C, así como la presencia de dos picos endotérmicos a 224 y 359°C. Dentro de estos picos, cuatro coinciden con los eventos de pérdida de masa, los cuales son 224, 314, 359 y 394°C, cuya energía requerida para que se den los procesos es 37.13, 30.12,

47.47 y 65.6 J, según el orden (**Figura 4.7 C, Tabla 4.3**), de manera que los exotérmicos los podemos relacionar con la descomposición térmica de la hemicelulosa y celulosa, mientras que los endotérmicos se asocian con la degradación de la lignina. Como lo mencionamos anteriormente, el resto de los picos exotérmicos se pueden explicar mediante la liberación de compuestos como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

Analizando los resultados de los termogramas de DSC (**Figura 4.8**) en los que se comparan las tres muestras, es posible notar que la cáscara de naranja requiere un mayor flujo de energía para llevar a cabo los procesos termodinámicos o transformaciones involucradas, en comparación con las dos muestras restantes. De igual manera, esta muestra presenta una mayor variación del flujo de calor, en el que representan una variación de procesos endotérmicos y exotérmicos, mientras que la muestra de café molido presenta una mayor estabilidad energética.



**Figura 4.8.** Comparación DSC de las tres muestras.

Comparación de los resultados del análisis DSC de las tres muestras, comparando el flujo de calor en función de la temperatura.

## 4.2 Caracterización estructural

### 4.2.1 Raman

Con el fin de determinar la estructura del biocarbón obtenido a partir del análisis termogravimétrico discutido en la sección anterior, se realizó un análisis mediante espectroscopia Raman, la cual es una técnica que permite el análisis de estructuras gráficas en materiales de carbono altamente desordenados. El análisis de las muestras se presenta en la **Figura 4.9**, en la que es posible apreciar que las tres muestras presentan picos en números de onda  $\sim 1078\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1310\text{ cm}^{-1}$  y  $1560\text{ cm}^{-1}$ , conocidos como picos o bandas Raman. Sin embargo, las muestras de cáscara de aguacate y de naranja presentan un pico más en  $\sim 1172\text{ cm}^{-1}$ , adicionalmente el espectro Raman de la cáscara de aguacate presenta un pico más en  $\sim 1870\text{ cm}^{-1}$ . A partir de los  $2500\text{ cm}^{-1}$ , se observan ligeras señales en las tres muestras, sin embargo, no presentan una intensidad significativa, por lo que se puede inducir que se presenta un mismo tipo de carbón en las tres muestras, sin presencia de algún tipo de grafeno.

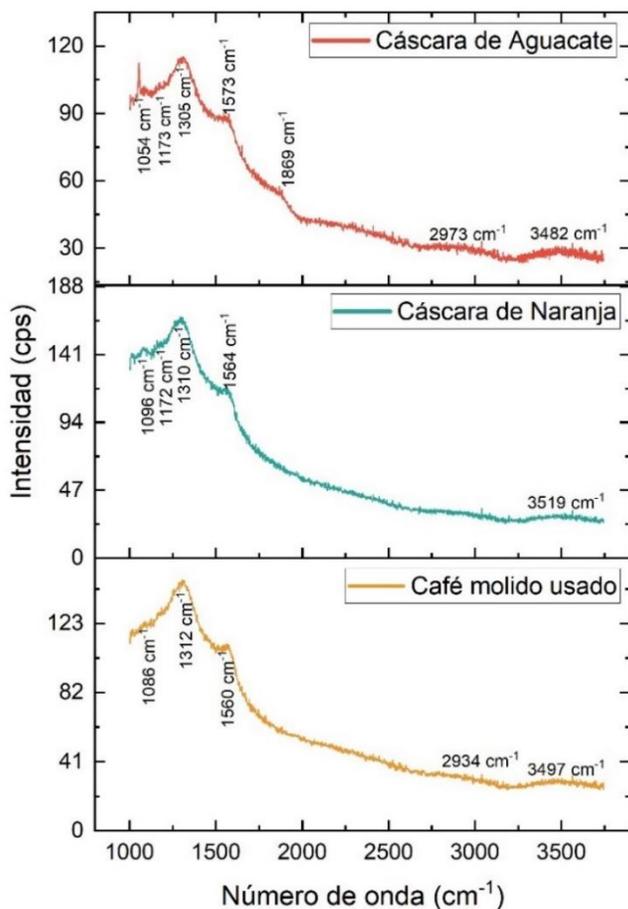


Figura 4.9 Espectro Raman.

Espectro Raman de las muestras de Cáscara de aguacate, cáscara de naranja y café molido en un intervalo de número de onda de  $1000\text{--}3750\text{ cm}^{-1}$ .

Las principales bandas del espectro Raman que son evaluadas para el análisis de la estructura del carbón  $sp^2$  son las bandas G ( $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ ) y D ( $1300 \sim 1400\text{ cm}^{-1}$ ), la primera banda es asociada al grafito del carbono debido a que se deriva del modo de vibración  $E_{2g}$  de la estructura de carbono grafitico con enlaces  $sp^2$ , y la segunda representa la estructura derivada de estructuras desordenadas o de la presencia de defectos, asociados a la vibración del sistema de carbono con más de seis anillos aromáticos provenientes de la pirólisis de la celulosa, xilano y lignina [138, 145, 146, 147].

Con el fin de poder comparar adecuadamente las bandas Raman identificadas en las muestras, los datos se normalizaron y se graficaron en la **Figura 4.10**. Es posible apreciar que la banda principal de las tres muestras es la presentada en  $\sim 1310\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la banda D, seguida de la banda G ( $1560\text{ cm}^{-1}$ ). Resultados similares fueron presentados por Aup-Ngoen y Noipitak (2020) al obtener bandas D entre  $1304.4$  y  $1312.7\text{ cm}^{-1}$  y bandas D entre  $2566.3$ - $1585.5\text{ cm}^{-1}$  en biocarbón a partir de residuos agrícolas de rizoma de yuca, cáscara de durián, cáscara de piña y mazorca de maíz [148]. Sin embargo, también se observa la presencia de bandas D', la cual está asociada con la presencia de polienos de carbono desordenados, impurezas iónicas  $sp^2$ - $sp^3$  o estiramientos C=C o C-C [149, 150]. Adicionalmente se muestran bandas 2D y 2D' las cuales son activadas por defectos o incluso la presencia de capas de grafeno [151].

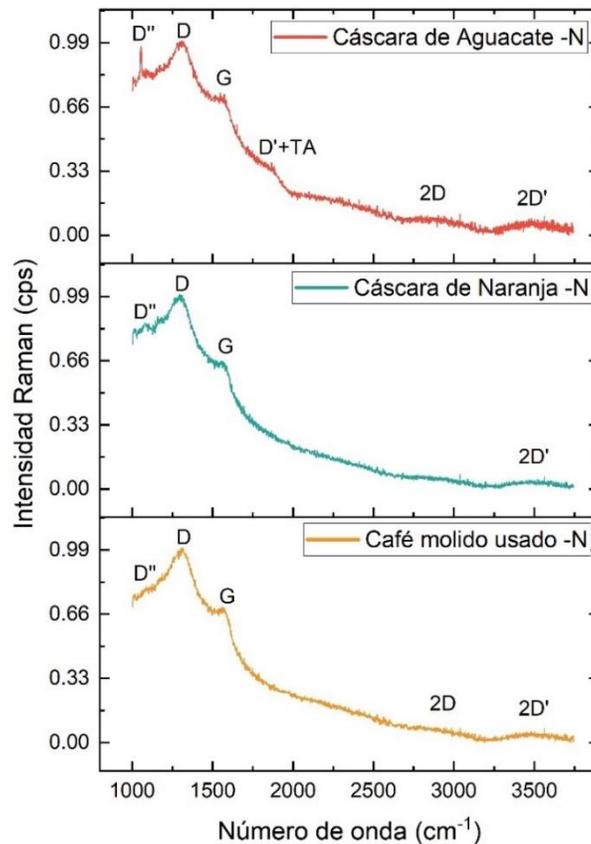


Figura 4.10 Espectro Raman normalizado.

Espectro Raman de las muestras de Cáscara de aguacate, cáscara de naranja y café molido, cuyos datos fueron normalizados en valores de 0 a 1, en un intervalo de número de onda de 1000-3750  $\text{cm}^{-1}$ .

La asignación de las bandas Raman identificadas se presentan en la **Tabla 4.4**, en la que se aprecia que estas presentan un ligero desplazamiento de número de onda, notando una disminución en el posicionamiento de la banda D, directamente asociado al aumento de la posición de la banda G. Xu et al. (2020) asocian este comportamiento a la disminución de la materia volátil presente en la ceniza del biocarbón [152, 149]. Como se ha mencionado anteriormente, la temperatura es uno de los parámetros que más influencia tienen en el proceso de pirólisis, pues su incremento induce la disminución del contenido volátil, la liberación continua de estructuras de alcano, C-H, C-O, etc., y la aromatización del biocarbón lo que, a su vez, favorece el aumento del grado de orden de las estructuras de carbono [152, 153], generando como resultado la variación del posicionamiento de las bandas D y G, provocando una disminución en la primera y un aumento en los valores de posicionamiento de la banda G [154, 155]. Sin embargo, es importante señalar que el posicionamiento de las bandas puede diferir dependiendo de la biomasa de la que se obtuvo el biocarbón, debido a la diferencia de sus estructuras químicas [152, 149].

Tabla 4.4 Asignación de bandas Raman.

Bandas	Cáscara de Aguacate	Cáscara de Naranja	Café molido usado
<b>D</b>	1305 cm <sup>-1</sup>	1310 cm <sup>-1</sup>	1312 cm <sup>-1</sup>
<b>G</b>	1573 cm <sup>-1</sup>	1564 cm <sup>-1</sup>	1560 cm <sup>-1</sup>
<b>D''</b>	1054 cm <sup>-1</sup>	1096 cm <sup>-1</sup>	1086 cm <sup>-1</sup>
<b>D'+TA</b>	1869 cm <sup>-1</sup>	-	-

Un factor importante por considerar en la espectroscopía Raman, es la relación entre la intensidad de la banda D a la banda G, pues es considerado como un indicador del grado de desorden estructural de los materiales carbonosos [138]. La relación de las intensidades de los picos Raman ID/IG es de 1.34 para la muestra de Café molido usado, 1.41 en la Cáscara de naranja y 1.27 en la muestra de Cáscara de aguacate. La literatura reporta que a medida que aumenta la relación ID/IG, aumenta la densidad de defectos en los materiales de carbono, como defectos de borde y vacancias, que ocurren en el caso del grafito amorfo debido a que carece de una estructura cristalina regular, la cual puede ser derivada del incremento de la temperatura [78, 145]. Yu et al. (2018) asocian el aumento de la intensidad de la banda D con respecto a la banda G al incrementar la temperatura de pirólisis, como resultado de la formación de anillos aromáticos y cristalitas de carbono en el biocarbón [154].

Los espectros Raman pueden analizarse al ajustarse a curvas Lorentzianas, lo que permite identificar los picos específicos que las componen, los cuales se determinan como *Fit peaks*, cuyo conjunto de estos picos establecen una curva de ajuste acumulativo (*Cumulative fit peak*), el cual se asimila al espectro Raman. Para esto se utilizó el programa Origin, en el que se evaluaron los picos del espectro Raman en un intervalo de 1000 a 1800 cm<sup>-1</sup>. El análisis de picos de cada muestra se ajustó a tres picos que acordaran un ajuste acumulativo adecuado, a excepción de la cáscara de aguacate, la cual tuvo un mejor ajuste a cuatro picos (Tabla 4.5).

Tabla 4.5. Análisis de ajuste de múltiples picos.

	Banda D''	Banda D	Banda G	Banda D'+TA	R cuadrada
<b>Café molido usado</b>	1179.19896 ± 5.183	1317.77068 ± 0.811	1560.4907 ± 1.015	-	0.99753
<b>Cáscara de naranja</b>	1084.9924 ± 8.3803	1300.03942 ± 1.857	1510.32105 ± 11.151	-	0.99521
<b>Cáscara de aguacate</b>	1057.73715 ± 6.770	1321.9497 ± 3.7046	1541.3943 ± 4.6315	1774.39514 ± 20.781	0.99536

La **Figura 4.11** muestra el análisis de la muestra de café molido usado, en el que se determinaron los picos principales a través del ajuste, los cuales fueron obtenidos en  $1179\text{ cm}^{-1}$ ,  $1318\text{ cm}^{-1}$  y  $1561\text{ cm}^{-1}$ , siendo estos últimos los picos correspondientes a las bandas D y G, mientras que el pico presente en  $1179\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la banda D''.

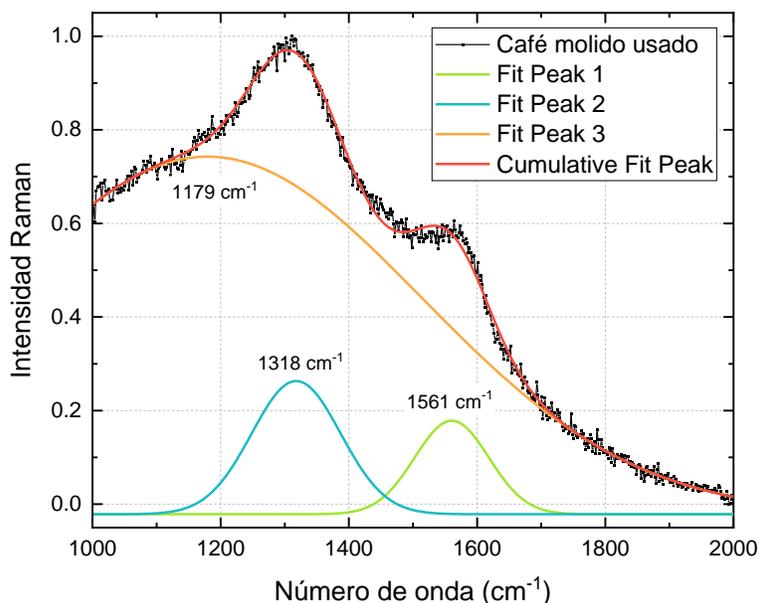


Figura 4.11. Análisis de ajuste de curvas Lorentzianas de muestra de Café molido usado.

El análisis de la cáscara de naranja se presenta en la **Figura 4.12**, en la que se observa que los principales picos de ajuste se encuentran en  $1085\text{ cm}^{-1}$ ,  $1300\text{ cm}^{-1}$  y  $1510\text{ cm}^{-1}$ , correspondiendo a las bandas T (asociada a vibraciones C=O), D y G respectivamente [79].

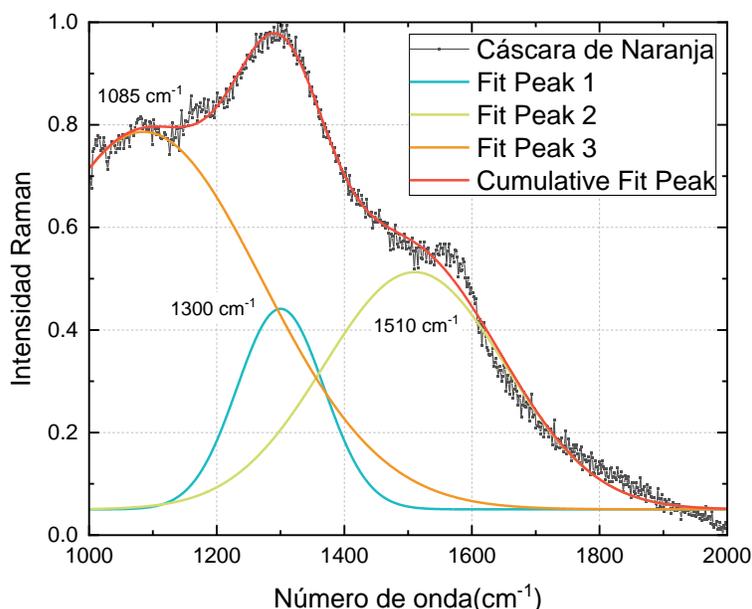


Figura 4.12. Análisis de ajuste de picos de muestra de cáscara de naranja.

Finalmente, el análisis de la cáscara de aguacate se presenta en la **Figura 4.13**, que muestra que en  $1058\text{ cm}^{-1}$ ,  $1322\text{ cm}^{-1}$ ,  $1542\text{ cm}^{-1}$  y  $1774\text{ cm}^{-1}$  se encuentran los principales picos de ajuste, los cuales corresponden a las bandas T, D, G y M (D5), respectivamente. Esta última asociada a vibraciones C=O [150], no observada comúnmente en materiales de carbono.

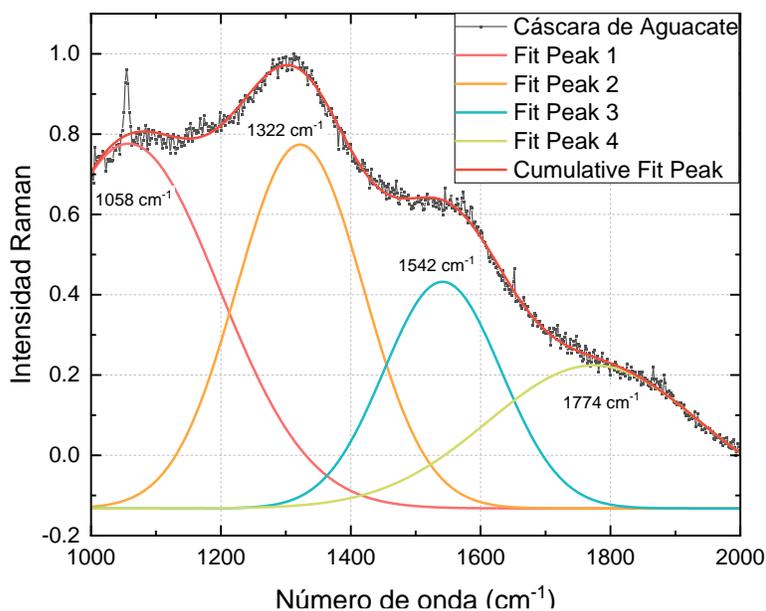


Figura 4.13. Análisis de ajuste de picos de muestra de cáscara de aguacate.

A partir del análisis Raman del biocarbón proveniente del análisis termogravimétrico de las muestras de cáscara de naranja, cáscara de aguacate y café molido usado, podemos determinar que el biocarbón de las tres muestras se conforman de un mismo tipo de carbón amorfo, el cual está estructurado ordenadamente con formación de anillos aromáticos y cristalitas de carbono, sin embargo, presentan una densidad de defectos, la cual se puede atribuir al incremento de la temperatura final.

#### 4.2.2 SEM-EDS

De forma similar al análisis Raman, las imágenes SEM que se presentan, son de las muestras obtenidas del análisis TGA-DSC. Las imágenes obtenidas a través del microscopio electrónico de barrido (SEM) brindan una idea de la estructura morfológica de las diferentes muestras analizadas tras el proceso de calcinación. A través de la **Figura 4.14** se puede apreciar la morfología del biocarbón obtenido a partir de la cáscara de aguacate, la cual cuenta con una

superficie altamente porosa, con estructuras definidas en forma casi circulares, con un diámetro de  $\sim 30 \mu\text{m}$ .

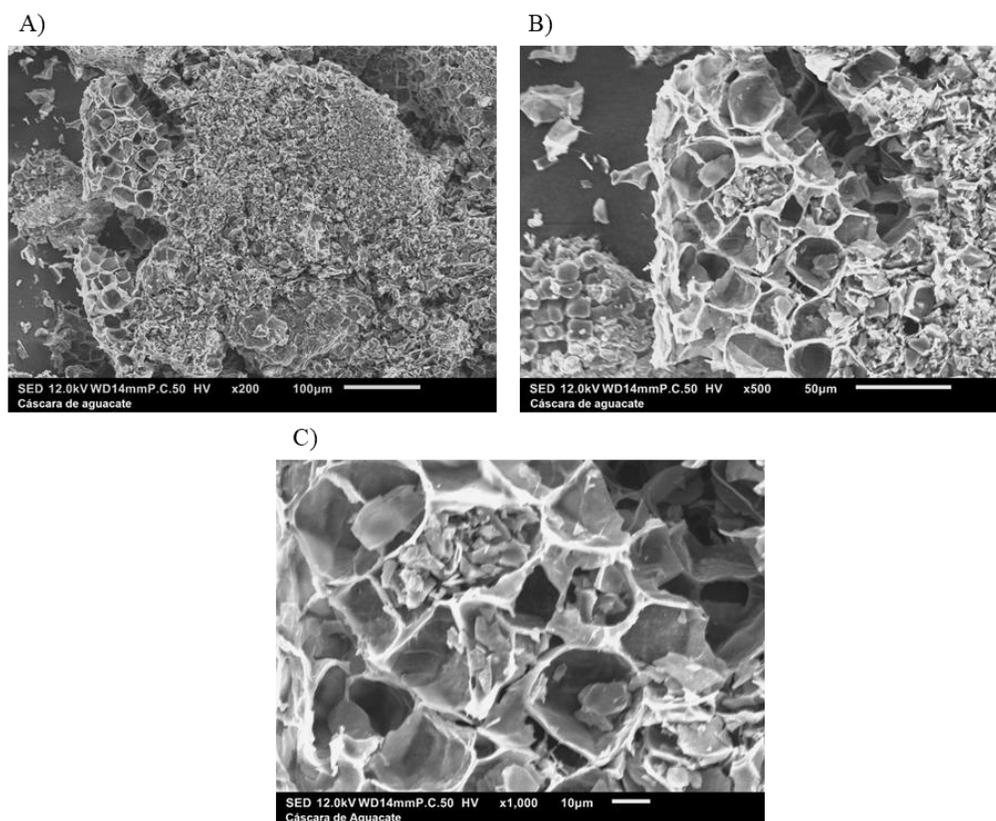


Figura 4.14 Imágenes SEM de biocarbón a partir de cáscara de aguacate.

Imágenes de la morfología del biocarbón de la cáscara de aguacate obtenidas mediante SEM a a) 200x, b) 500x y c) 1000x.

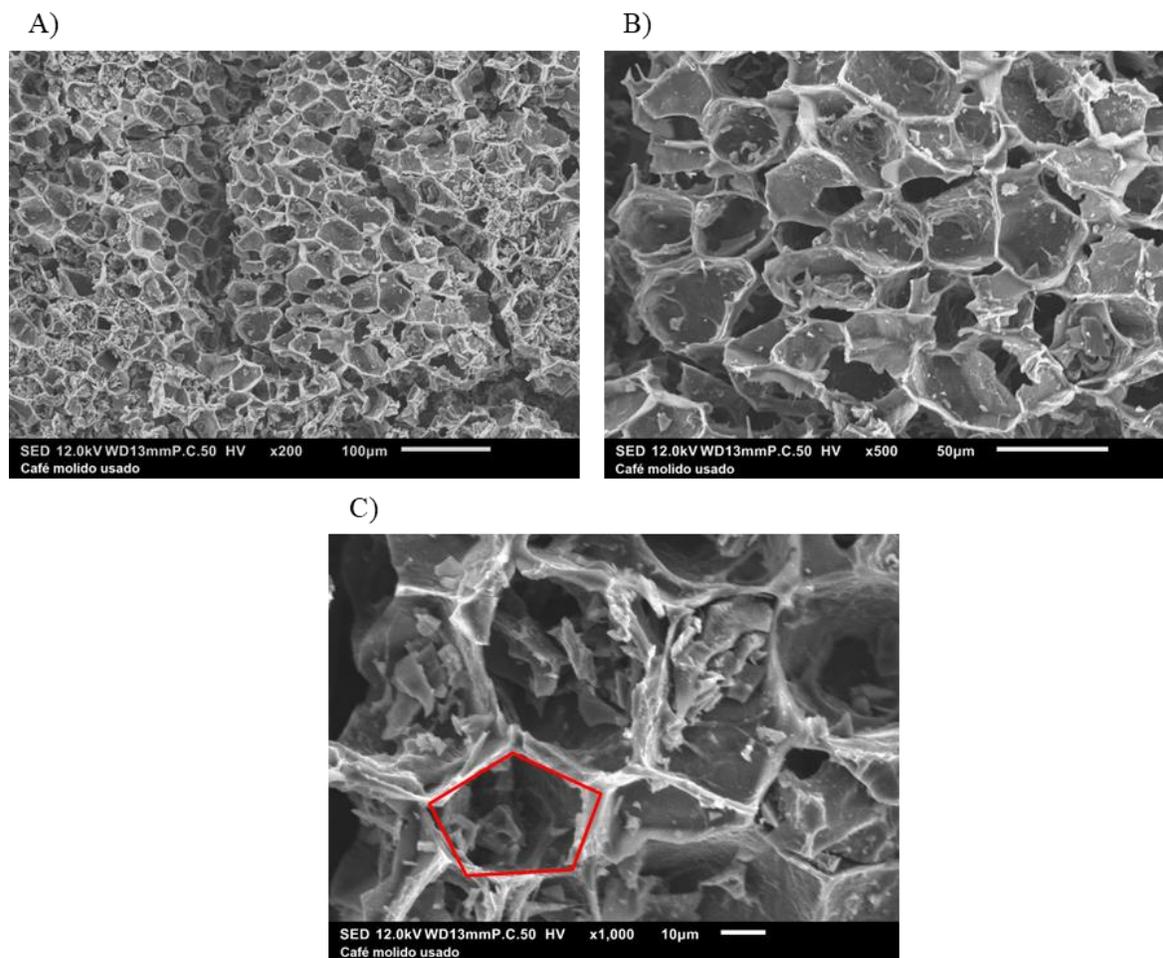
Los resultados obtenidos a partir del análisis EDS indican la presencia de átomos de carbono, oxígeno y potasio principalmente, con un porcentaje de átomos de 70.54, 15.57 y 12.22 %, respectivamente, así como una ligera presencia de magnesio y calcio (Tabla 4.6).

Tabla 4.6 Análisis EDS del biocarbón a partir de cáscara de aguacate

Elemento	No. Átomo	Neto	% de masa	% de átomos
<b>Carbón</b>	6	53081	68.02	78.77
<b>Oxígeno</b>	8	4964	18.82	16.36
<b>Potasio</b>	19	37495	11	4.22
<b>Fósforo</b>	15	3150	0.79	0.36
<b>Magnesio</b>	12	1422	0.51	0.29
		<b>Suma</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>

Por su parte, la morfología del biocarbón derivado del café molido usado se presenta en la imagen Figura 4.15, en la que se observa una superficie uniformemente porosa con la

formación de estructuras con bordes hexagonales y pentagonales, de aproximadamente 30-40  $\mu\text{m}$ , como se esquematiza a través del pentágono dibujado en la **Figura 4.15 C**. Es posible observar la formación de nanoestructuras ancladas al interior de los poros, lo que brinda una mayor área superficial. Estos resultados concuerdan con los presentados por Atabani et al., (2018) [144].



**Figura 4.15 Imágenes SEM de biocarbón derivado de café molido usado**  
Imágenes de la morfología del biocarbón procedente del café molido usado obtenidas mediante SEM a a) 200x, b) 500x y c) 1000x.

A raíz de los resultados obtenidos a partir del análisis EDS se confirma que los principales elementos que conforman el biocarbón del café molido usado son el carbono y oxígeno, con un porcentaje de átomos de 90.38 y 7.42%, respectivamente, así como una ligera presencia de magnesio, fósforo, potasio y calcio (**Tabla 4.7**).

Tabla 4.7 Análisis EDS del biocarbón derivado café molido usado.

Elemento	No. Átomo	Neto	% de masa	% átomos
<b>Carbón</b>	6	17612	84.77	90.38
<b>Oxígeno</b>	8	548	9.28	7.42
<b>Potasio</b>	19	2389	2.93	0.96
<b>Calcio</b>	20	803	1.19	0.38
<b>Fósforo</b>	15	817	0.93	0.39
<b>Magnesio</b>	12	581	0.90	0.47
		<b>Suma</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>

En cambio, la morfología observada en el biocarbón procedente de la cáscara de naranja presenta una superficie altamente porosa y con un alto grado de desorden, pues no se observa una estructura definida, en comparación con las muestras anteriores (**Figura 4.16**).

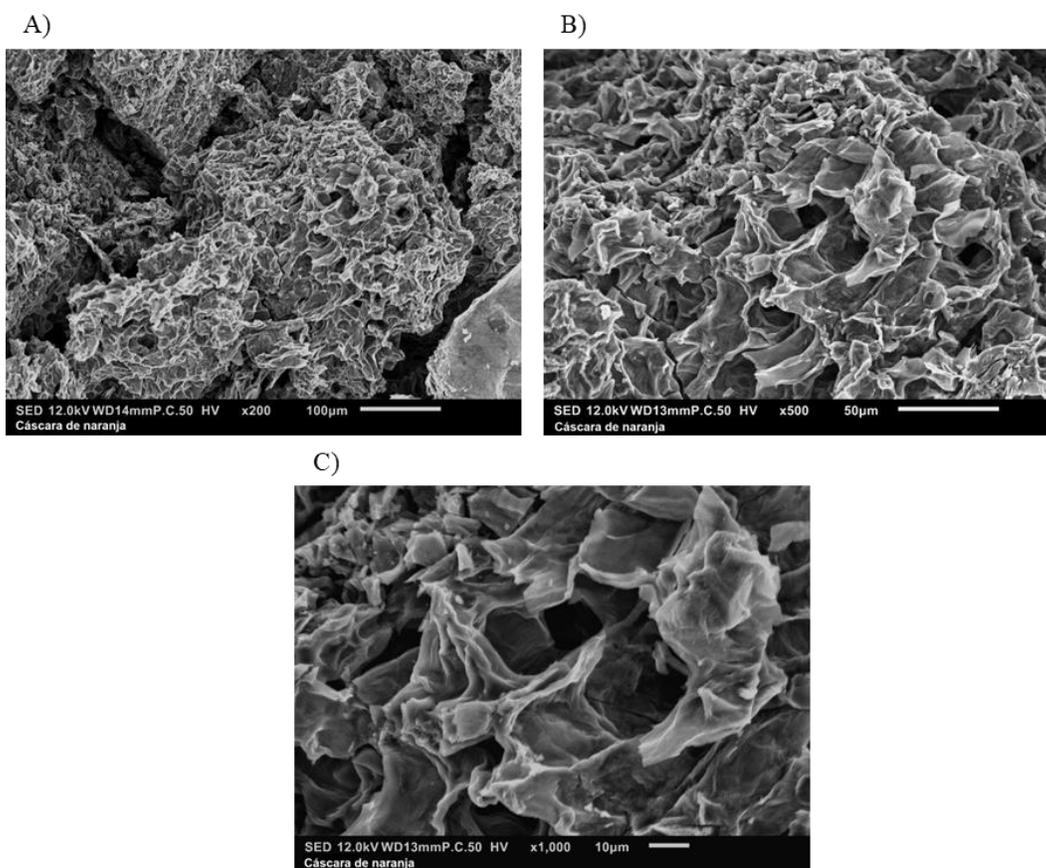


Figura 4.16 Imágenes SEM de biocarbón obtenido de cáscara de aguacate.

Imágenes de la morfología del biocarbón procedente de la cáscara de aguacate obtenidas mediante SEM a a) 200x, b) 500x y c) 1000x.

Como se observa en la **Tabla 4.8**, los resultados obtenidos a partir del análisis EDS indican que los principales elementos que conforman el biocarbón son carbono, oxígeno, potasio y calcio, con pequeña presencia de magnesio y fósforo.

Tabla 4.8 Análisis EDS del biocarbón procedente de cáscara de naranja.

Elemento	No. Átomo	Neto	% de masa	% de átomos
<b>Carbón</b>	6	68502	73.96	82.87
<b>Oxígeno</b>	8	4575	16.43	13.82
<b>Calcio</b>	20	16670	5.79	1.94
<b>Potasio</b>	19	12802	3.43	1.18
<b>Magnesio</b>	12	668	0.20	0.11
<b>Fósforo</b>	15	886	0.19	0.08
		<b>Suma</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>

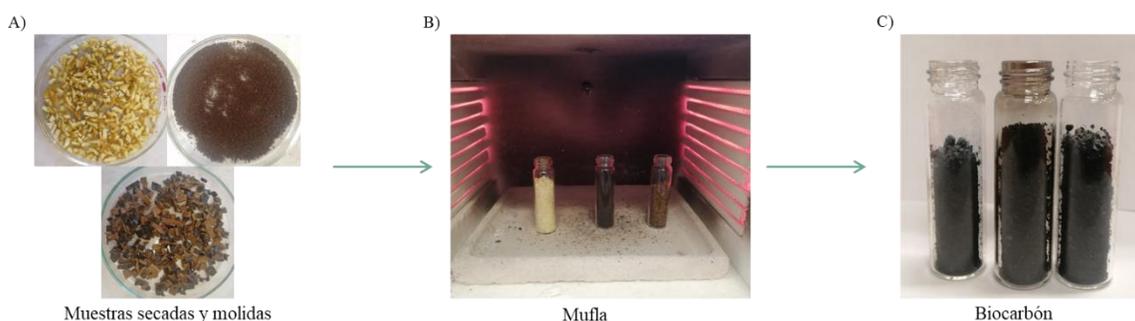
La alta porosidad del biocarbón obtenido le confiere un área superficial muy grande, y como visualmente lo indican las imágenes SEM, se observan irregularidades en la superficie, así como poros de diferentes tamaños, lo que tiene concordancia con los resultados Raman, que indican la obtención de biocarbón con una alta densidad de defectos en una estructura amorfa. Los defectos existentes, poros y la amplia área superficial, le confieren al biocarbón sitios de captura para moléculas o partículas de varios nanómetros, propiedad que es útil en procesos de adsorción.

Considerando que el biocarbón está conformado por compuestos volátiles, carbón fijo y ceniza, los resultados del análisis EDS de las tres muestras confirman que la mayor composición del biocarbón está compuesto por carbón y oxígeno, provenientes de las estructuras lignocelulósicas de las muestras, los cuales representan el carbón fijo y restos o fragmentos de compuestos volátiles como lípidos, ácidos y compuestos fenólicos, los cuales confieren sitios activos al carbón. Asimismo, se observó una presencia considerable de potasio, calcio, fósforo y magnesio, los cuales están relacionados a los principales minerales de la composición química de las muestras, los cuales, dentro del biocarbón, se encuentran principalmente en las cenizas.

### 4.3 Obtención de biocarbón

A partir del análisis termogravimétrico se determinaron como temperatura de calcinación 350°C, 400°C y 450°C, debido a que, al alcanzar estas temperaturas, las muestras han finalizado la etapa principal de pérdida de masa, observándose una estabilidad en el peso de la masa y en el flujo de calor que se le induce a la muestra. Cada muestra se sometió a estas temperaturas por 30 min y 60 min con el fin de determinar el tiempo y temperatura óptima de pirólisis. La **Figura 4.17** muestra el tratamiento de las muestras para la obtención del biocarbón. Para la determinación del porcentaje de rendimiento, se pesaron las muestras antes y después del

tratamiento de pirólisis. Este proceso, a diferencia del análisis térmico, se hizo en una mufla de alta energía, tal como se describió en la sección de metodología (**Capítulo III. Metodología**).



**Figura 4.17 Tratamiento de muestras para la obtención del biocarbón.**

A) Muestras de cáscara de naranja, cáscara de aguacate y café molido usado previamente secadas y pulverizadas. B) Proceso de pirólisis mediante una mufla de alta energía. Las muestras se almacenaron en viales de borosilicato para limitar el contacto con el oxígeno. C) Muestras de biocarbón provenientes del proceso de pirólisis.

Cada **tratamiento** de pirólisis fue llevado a cabo por triplicado y por medio de un análisis estadístico se obtuvo la media y desviación estándar de cada uno de los porcentajes de rendimiento, los cuales se presentan en la **Tabla 4.9**. En la que se observa que las muestras de cáscara de aguacate presentaron un mejor rendimiento en comparación con las dos muestras restantes.

**Tabla 4.9** Porcentaje de rendimiento de pirólisis.

Temperatura	Tiempo	Porcentaje de rendimiento.		
		Cáscara de Aguacate	Cáscara de Naranja	Café molido usado
350°C	30 min	43.08 ± 0.50	32.88 ± 0.17	34.81 ± 1.63
	60 min	42.35 ± 1.25	32.17 ± 0.47	34.41 ± 0.44
400°C	30 min	36.04 ± 0.51	26.13 ± 0.18	26.08 ± 0.59
	60 min	33.25 ± 1.61	26.19 ± 0.77	25.68 ± 0.37
450°C	30 min	32.36 ± 2.19	25.29 ± 0.15	23.04 ± 0.22
	60 min	32.12 ± 0.17	24.50 ± 0.18	22.27 ± 0.03

Estadísticamente se realizó un análisis de medias con un 95% de confianza comparando todos los tratamientos (**Figura 4.18**), el cual permitió determinar que las muestras con un mejor porcentaje de rendimiento fueron las de cáscara de aguacate a 350°C, mientras que las de café molido usado a 450°C tuvieron el menor rendimiento.

Para cada fuente de biocarbón se realizó un análisis estadístico de medias con un 95% de confianza (**Anexo 1**). En el que se observa que en la mayor parte de las muestras no hay una

diferencia estadística entre los tiempos en que se llevó a cabo cada tratamiento. Adicionalmente, se realizó un análisis estadístico dependiendo de las diferentes temperaturas en el que se observó que a 350°C, 400°C y 450°C las muestras de Cáscara de aguacate, tanto a 30 min como 60 min, presentaron un porcentaje de rendimiento significativamente mayor en comparación a las muestras de Cáscara de Naranja y Café molido usado, las cuales no mostraron una diferencia estadísticamente significativa entre ellas.

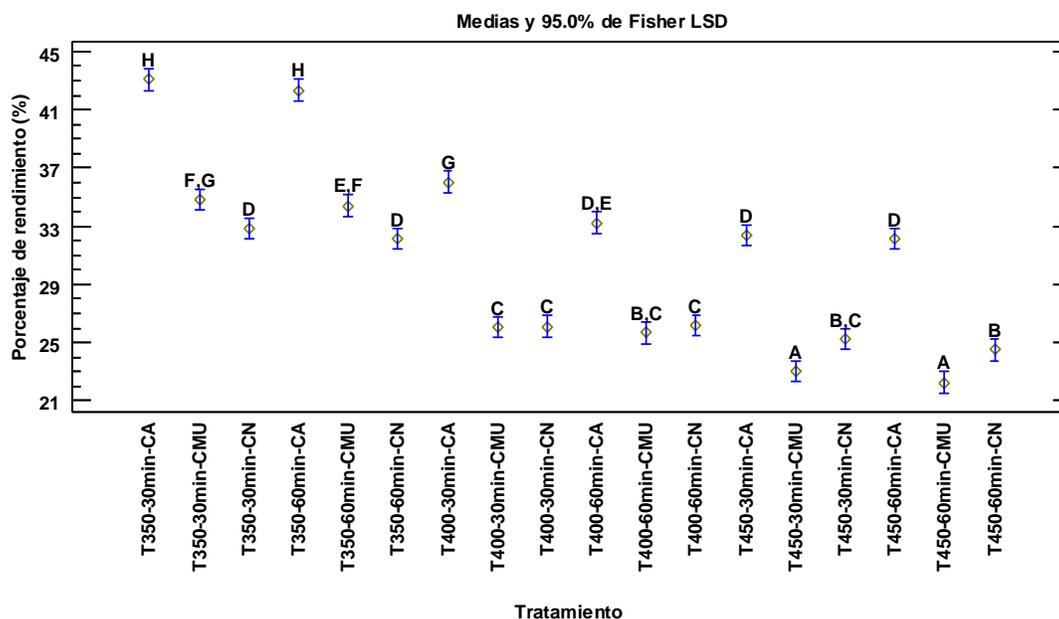


Figura 4.18 Gráfico de medias del porcentaje de rendimiento.

Análisis del rendimiento de los tratamientos de pirólisis de las muestras de Cáscara de Naranja (CN), Cáscara de aguacate (CA) y café molido usado (CMU).

Considerando los porcentajes de rendimiento, y la presencia de ceniza y residuos de compuestos volátiles de las distintas muestras, se consideró como mejor opción las muestras de biocarbón obtenidas a partir de 400°C. Los cuales se denominarán a partir de este momento BC-CA (biocarbón a partir de cáscara de aguacate), BC-CN (Biocarbón a partir de Cáscara de naranja) y BC-CMU (Biocarbón de café molido usado).

Con el fin de corroborar la estructura del biocarbón obtenido a partir de la mufla y compararlos con los resultados obtenidos a partir del análisis termogravimétrico (Figura 4.10), se llevó a cabo un análisis de espectroscopia Raman, el cual se muestra en la Figura 4.19, en la que se observan las señales de dos bandas, la primera entre 1359-1380  $\text{cm}^{-1}$ , y la segunda entre 1568-1584  $\text{cm}^{-1}$ .

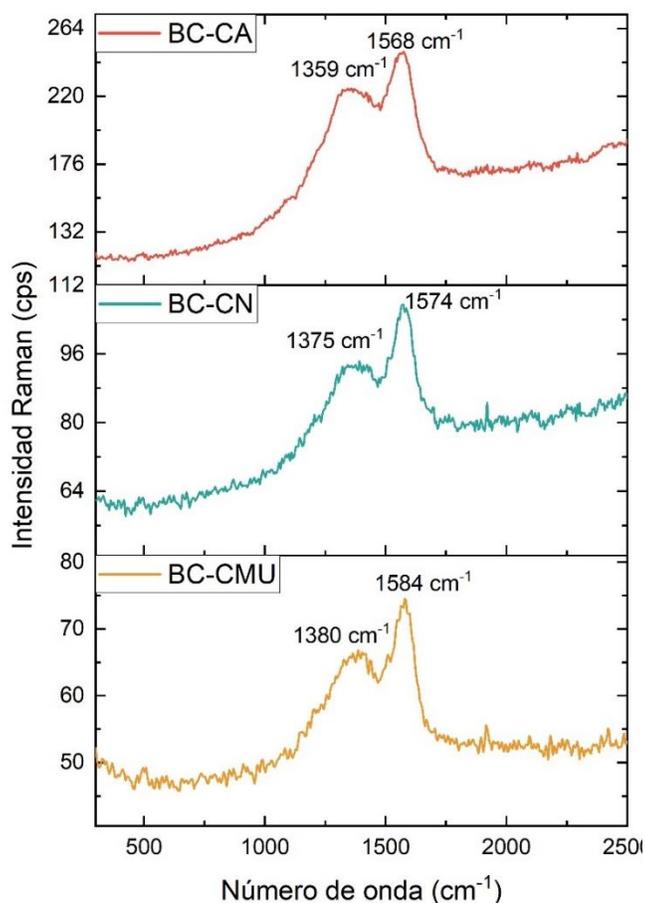


Figura 4.19 Espectro Raman de biocarbón obtenido de mufla.  
Espectro Raman de las 3 muestras en un intervalo de número de onda de 50-2500  $\text{cm}^{-1}$ .

Como se mencionó anteriormente, las principales bandas presentes en los espectros Raman de materiales de carbono son las bandas D y G. Con el fin de poder comparar adecuadamente estas bandas, los datos se normalizaron en un intervalo de 800 a 2000  $\text{cm}^{-1}$  y se graficaron como se muestra en la **Figura 4.20**, en la que se define la presencia de las bandas D y G en  $\sim 1370 \text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 1575 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Al analizar la asignación de bandas de la **Tabla 4.10**, es posible notar que estas muestras presentan un desplazamiento aumentando el valor de la posición de la banda D y los valores de posición de la banda G se mantienen ligeramente en comparación con la asignación de las bandas del biocarbón obtenido en el análisis termogravimétrico (**Figura 4.10**). Estos resultados se pueden asociar al contenido volátil, el cual es mayor debido a la diferencia de temperatura en la que se llevó a cabo la pirólisis. Por lo que podemos inducir un menor grado de ordenamiento de las estructuras de carbono, el cual se puede confirmar a partir de los índices ID/IG, los cuales son de 0.91, 0.87 y 0.90 para las muestras de BC-CA, BC-

CN y BC-CMU, respectivamente, confirmando la presencia de carbono con estructuras desordenadas [142, 152, 153, 154, 155].

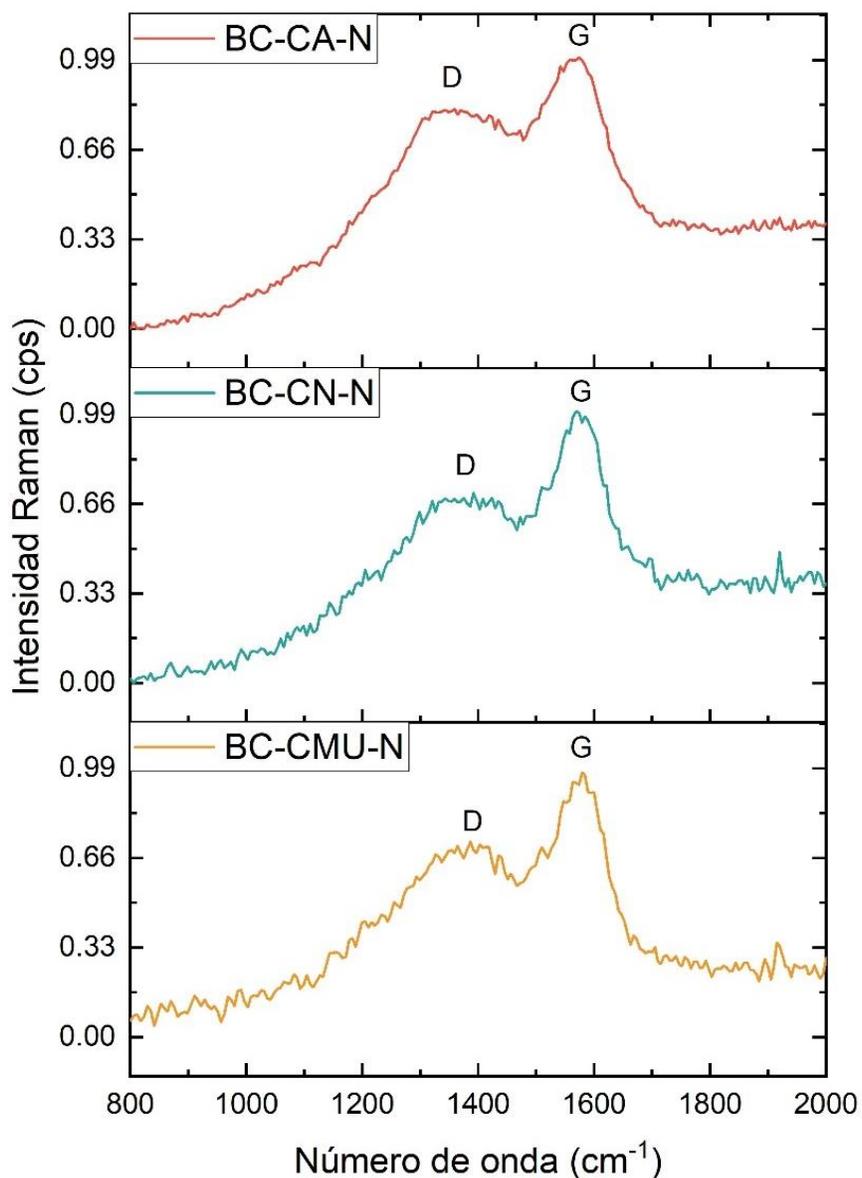


Figura 4.20 Espectro Raman normalizado de biocarbón.  
Espectro Raman de las 3 muestras en un intervalo de número de onda de 800-2000  $\text{cm}^{-1}$ .

Tabla 4.10 Asignación de bandas Raman de biocarbón.

Bandas	Cáscara de Aguacate	Cáscara de Naranja	Café molido usado
<b>D</b>	1359 $\text{cm}^{-1}$	1375 $\text{cm}^{-1}$	1380 $\text{cm}^{-1}$
<b>G</b>	1568 $\text{cm}^{-1}$	1574 $\text{cm}^{-1}$	1584 $\text{cm}^{-1}$

Como se observa en los espectros Raman, la banda G tiene una intensidad mayor en comparación a la banda D. Esto es resultado de la disminución del contenido volátil, pues el

comportamiento de la banda G conlleva inicialmente una disminución, y posteriormente un aumento. Durante el proceso de pirólisis, al alcanzar temperaturas relativamente altas, se da una reorganización de las estructuras lignocelulósicas en estructuras poliaromáticas para su posterior organización en estructuras de cristalitas de grafito y, por lo tanto, la banda G se vuelve dominante y aumenta continuamente. Esta banda G se atribuye principalmente a los anillos aromáticos y al cristalito de grafito como resultado de la carbonización de la biomasa vegetal [149, 152, 156, 157].

No obstante, a pesar de la definición de las bandas D y G, es posible que estas estén conformadas por otras sub-bandas con una menor intensidad, es por ello por lo que se realizó correlación de una función de múltiples picos de tipo Lorentziano con ayuda del programa Origin, en un espectro con intervalo de 1000 a 1800  $\text{cm}^{-1}$ , ajustándose a tres picos para un ajuste adecuado. El análisis de las bandas se presenta en la **Tabla 4.11**.

**Tabla 4.11** Análisis de ajuste de picos de las muestras de biocarbón.

	Pico 1		Pico 2		Pico 3		R cuadrada
	Banda	$\lambda$	Banda	$\lambda$	Banda	$\lambda$	
<b>BC- CA</b>	D	1307.15221 $\pm$ 11.47988	G	1566.61717 $\pm$ 2.44464	D3 (D", A)	1398.43501 $\pm$ 10.62358	0.97599
<b>BC-CN</b>	D	1318.22161 $\pm$ 13.09725	G	1575.26216 $\pm$ 2.17939	D3 (D", A)	1409.16624 $\pm$ 9.68637	0.9518
<b>BC-CMU</b>	D	1366.80245 $\pm$ 4.03298	G	1577.7911 $\pm$ 1.5044	D4 (I)	1208.65037 $\pm$ 9.16204	0.96345

La **Figura 4.21** muestra el análisis de ajuste de picos de la muestra de biocarbón de la cáscara de aguacate (BC-CA), en el que se analizaron sus picos principales, los cuales se presentaron en 1307  $\text{cm}^{-1}$ , 1398  $\text{cm}^{-1}$  y 1567  $\text{cm}^{-1}$ , los cuales corresponden a las bandas D, D3 (D", A) y G, respectivamente. Por lo que podemos asociar el ensanchamiento de la banda D, como el resultado de la superposición de la banda D con la banda D", A, la cual se considera como un indicador de carbón amorfo [150].

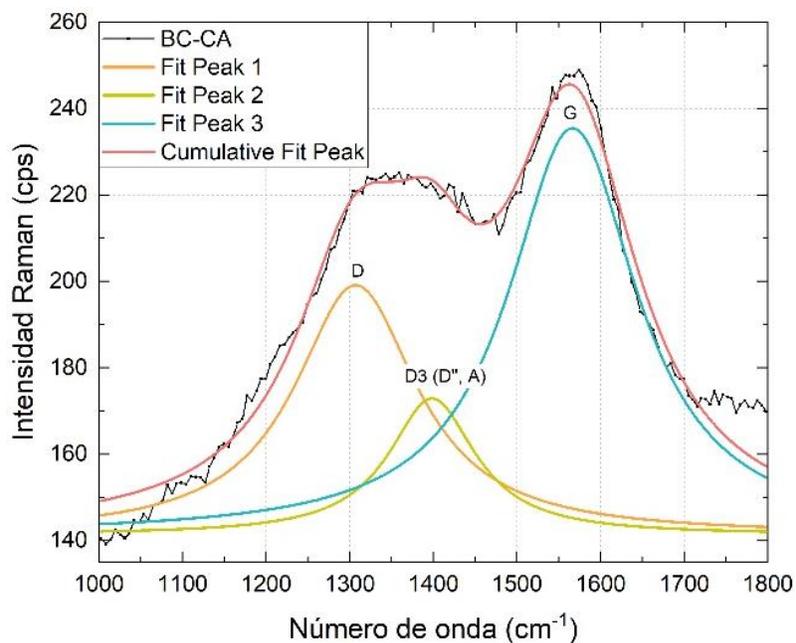


Figura 4.21 Análisis de ajuste de picos de muestra de BC-CA.

El ajuste de tipo Lorentziano de la muestra de biocarbón proveniente de la mufla (BC-CN) se muestra en la [Figura 4.22](#), en la que se aprecia el mismo comportamiento que la muestra BC-CA, con la presencia de tres bandas en 1318  $\text{cm}^{-1}$ , 1409  $\text{cm}^{-1}$  y 1575  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a las bandas D, D3 (D'', A) y G.

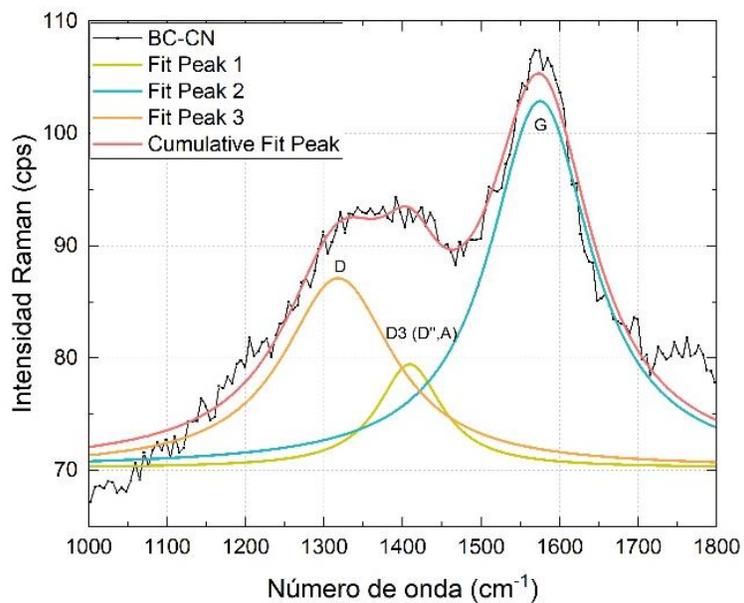


Figura 4.22 Análisis de ajuste de picos de muestra de BC-CN

Finalmente, el análisis de la muestra de biocarbón del Café molido usado se presenta en la **Figura 4.23**, que muestra señales en  $1209\text{ cm}^{-1}$ ,  $1367\text{ cm}^{-1}$  y  $1578\text{ cm}^{-1}$ , las dos últimas asociadas a las bandas D y G, mientras que la primera que presenta una intensidad menor está relacionada a la banda D4 (I), la cual es representativa del arreglo de grafito discordante  $\text{sp}^2$  en anillos [150].

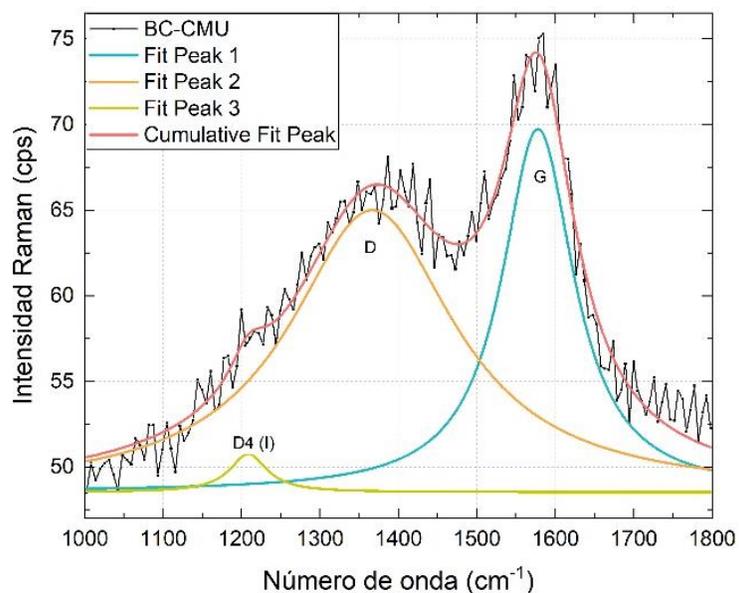


Figura 4.23 Análisis de ajuste de picos de muestra BC-CMU

La caracterización por espectroscopia Raman de las muestras de biocarbón obtenido a partir de la mufla de alta energía permitió determinar que el biocarbón proveniente de las muestras de cáscara de naranja, cáscara de aguacate y café molido es de tipo amorfo con anillos de carbono y cristalitas de grafito, sin embargo, estas estructuras tienen un menor grado de ordenamiento en las estructuras de carbono en comparación con el biocarbón obtenido a partir del análisis TGA-DSC, esto se puede deber a que en el análisis termogravimétrico el ambiente es más controlado.

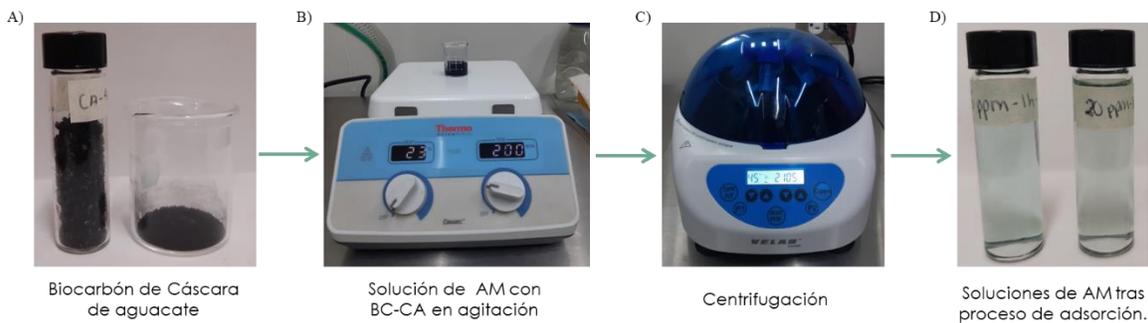
#### 4.4 Estudios de adsorción

Considerando los valores de rendimiento y las pruebas de caracterización se consideró al biocarbón derivado de la cáscara de aguacate (BC-CA) para realizar las pruebas de adsorción.

Como se indicó en el

**Capítulo III. Metodología,** se preparó una solución stock de 100 ppm de Azul de metileno (AM), de la cual se obtuvieron disoluciones de 10, 15, 20 y 25 ppm de AM. Para las pruebas de adsorción de tipo Batch se empleó una dosis de biocarbón de 10 g/L, y se mantuvieron en agitación durante una hora con las soluciones de azul de metileno y posteriormente se centrifugaron a  $2120 \times g$  por 45 minutos, y finalmente el sobrenadante fue recolectado en viales de vidrio (**Figura 4.24**).

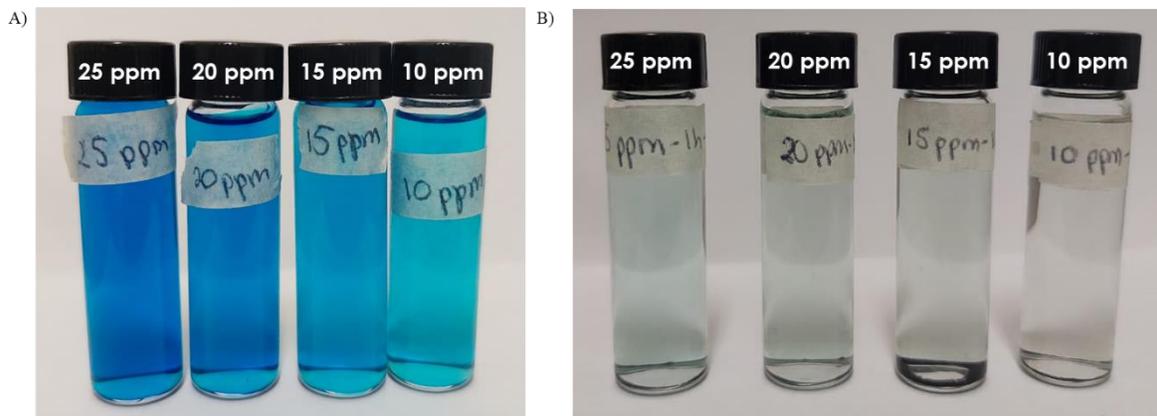
Las pruebas de adsorción se realizaron en ausencia de luz para evitar la fotodegradación del colorante y de igual manera las muestras finales se almacenaron en estas condiciones hasta sus mediciones posteriores.



**Figura 4.24 Proceso de adsorción de colorante.**

A) Dosis de biocarbón derivado de cáscara de aguacate. B) Proceso de agitación de la solución de azul de metileno y biocarbón. C) Proceso de centrifugación de la solución de azul de metileno y biocarbón. D) Sobrenadante de la centrifugación. Soluciones de azul de metileno después del proceso de adsorción.

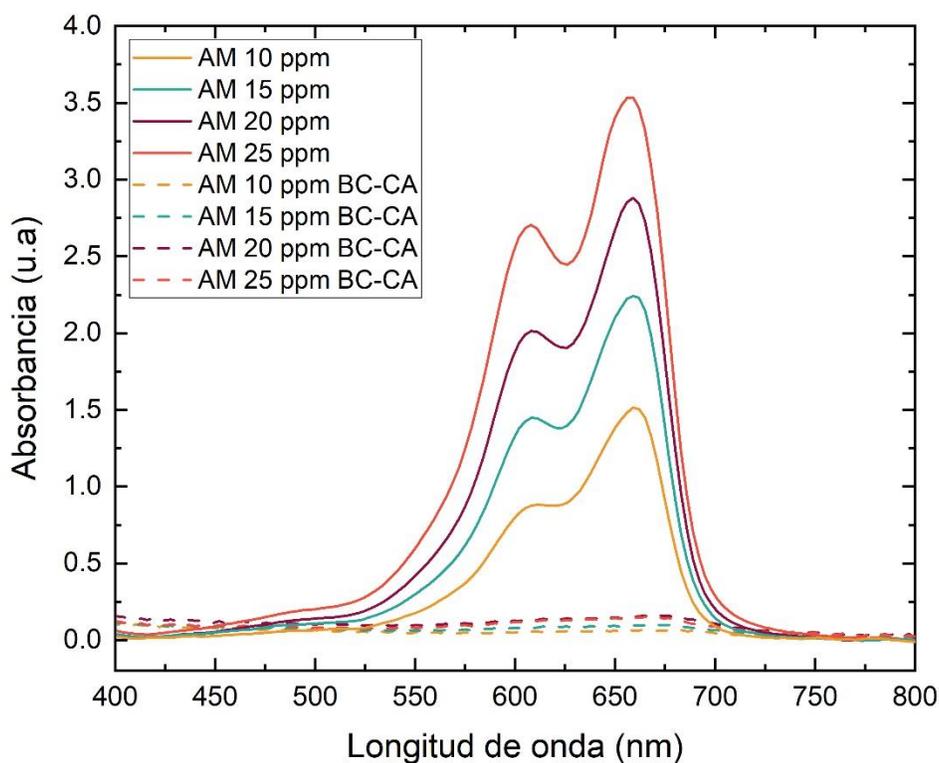
Las pruebas fueron realizadas por triplicado; los resultados presentados a continuación son el promedio de estos. Como se observa en la **Figura 4.25**, tras el proceso de adsorción hay una diferencia de concentración visiblemente notoria mediante el cambio de coloración.



**Figura 4.25 Soluciones de Azul de metileno.**

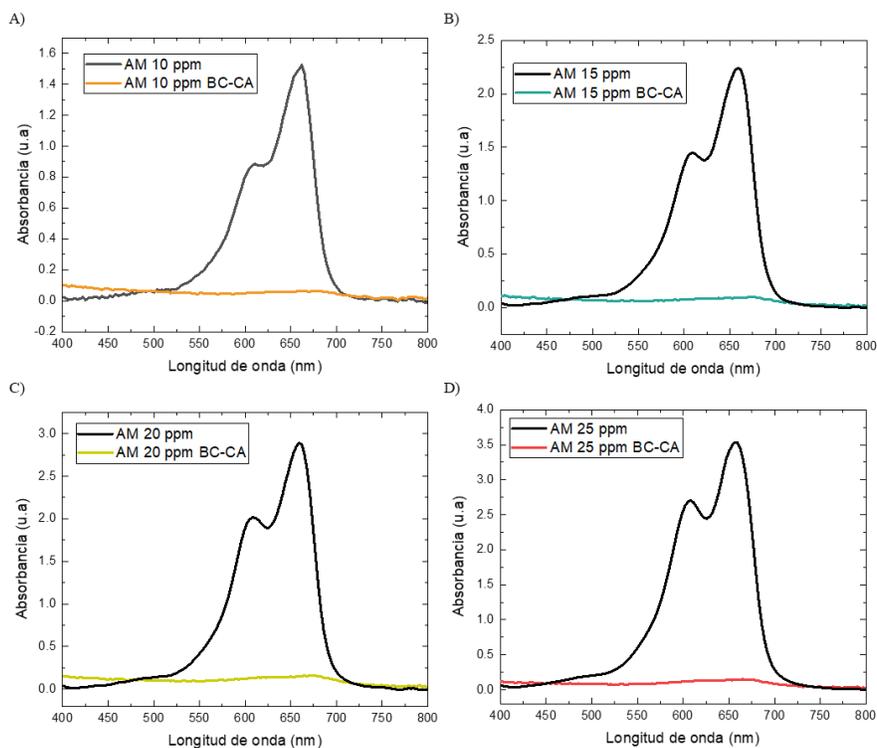
A) Soluciones de colorante azul de metileno a 25 ppm, 20 ppm, 15 ppm y 10 ppm. B) Soluciones de azul de metileno de 25 ppm, 20 ppm, 15 ppm y 10 ppm tras el proceso de adsorción.

Con el fin de determinar la variación de las concentraciones del azul de metileno en las soluciones del colorante, tanto previas, como posteriores al proceso de adsorción, se realizaron mediciones de absorbancia. La **Figura 4.26** muestra los espectros de absorción de las muestras de las cuatro diferentes concentraciones de colorante previas al proceso de adsorción (líneas continuas), en las que se observa una disminución de la absorbancia en relación con la concentración, y en la misma figura, mediante líneas discontinuas se muestra las soluciones tras las pruebas de adsorción, en las que se observa una disminución notoria de la absorbancia, con valores similares entre ellas.



**Figura 4.26 Espectro de absorción de las 4 diferentes concentraciones antes y después de filtrar.**  
Espectros de adsorción de soluciones de azul de metileno (AM) en distintas concentraciones (líneas continuas) y soluciones de azul de metileno en distintas concentraciones tras el proceso de adsorción (líneas punteadas) mediante el biocarbón de cáscara de aguacate (BC-CA).

La **Figura 4.27** es un comparativo de cada una de las muestras donde puede apreciarse el principal pico de absorción del azul de metileno, el cual se ubica en  $\sim 663$  nm. Como se ha mencionado anteriormente, se aprecia una clara disminución de los valores de absorbancia, la cual se puede atribuir a la captación del azul de metileno en las estructuras porosas del biocarbón.



**Figura 4.27 Comparación de espectro de Absorción.**

Comparación de espectros de absorción de soluciones de azul de metileno (AM) antes (negro) y después del proceso de adsorción (color). A) 10 ppm, B) 15 ppm, C) 20 ppm y D) 25 ppm.

En la **Tabla 4.12** se muestra la comparación de las concentraciones iniciales y finales tras el proceso de adsorción mediante el biocarbón de cáscara de aguacate, así como los porcentajes de remoción del azul de metileno, el cual se calculó mediante la medición de la absorbancia antes y después del tratamiento con biocarbón y fue definido mediante la siguiente ecuación:

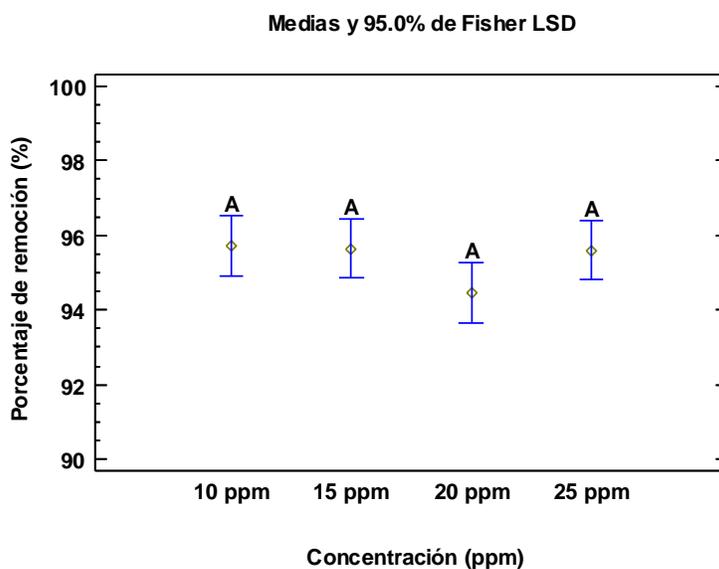
$$\% \text{ Remoción} = \frac{C_o - C_f}{C_o} \times 100$$

Donde  $C_o$  es la concentración inicial de azul de metileno (mg/L) antes del tratamiento con biocarbón y  $C_f$  es la concentración de azul de metileno posterior a la adsorción. El biocarbón indujo un porcentaje de remoción mayor a 94% en todas las muestras de diferentes concentraciones de azul de metileno. Estos valores son similares a los presentados por Meenatchi et al. (2021), en los que comparó el porcentaje de remoción de azul de metileno mediante carbón activado químicamente proveniente de polvo de bambú, cáscara de coco, cáscara de arroz y paja, los cuales presentaron un porcentaje de remoción de entre 93-99% [142].

**Tabla 4.12** Comparación de las concentraciones de azul de metileno, porcentajes de remoción y capacidad de adsorción del biocarbón

	$C_o$ (mg/L)	$C_f$ (mg/L)	Porcentaje de remoción (%)	Capacidad de Adsorción (mg/g)
<b>10 ppm</b>	10 mg/L	$0.43 \pm 0.08$	$95.72 \pm 0.78$	$9.57 \pm 0.08$
<b>15 ppm</b>	15 mg/L	$0.65 \pm 0.16$	$95.65 \pm 1.04$	$14.35 \pm 0.16$
<b>20 ppm</b>	20 mg/L	$1.11 \pm 0.16$	$94.47 \pm 0.82$	$18.89 \pm 0.16$
<b>25 ppm</b>	25 mg/L	$1.10 \pm 0.18$	$95.60 \pm 0.72$	$23.90 \pm 0.18$

Se realizó un análisis estadístico de medias con un 95% de confianza comparando los porcentajes de remoción dependiente de la variación de concentración de AM, el cual se presenta en la **Figura 4.28**. El gráfico de medias muestra que no hay una diferencia estadísticamente significativa entre los porcentajes de remoción entre las cuatro concentraciones del colorante.



**Figura 4.28** Gráfico de medias de porcentaje de remoción.

De igual manera la **Tabla 4.12** presenta la capacidad de adsorción ( $q$ ), la cual es definida como la cantidad de colorante removido por el biocarbón, el cual fue determinado por la ecuación:

$$q = \frac{V(C_o - C_f)}{W}$$

Donde  $C_0$  es la concentración inicial de azul de metileno (mg/L) antes del tratamiento con biocarbón y  $C_f$  es la concentración de azul de metileno posterior a la adsorción;  $V$  es el volumen de la solución de colorante (L) y  $W$  representa la masa del biocarbón (g).

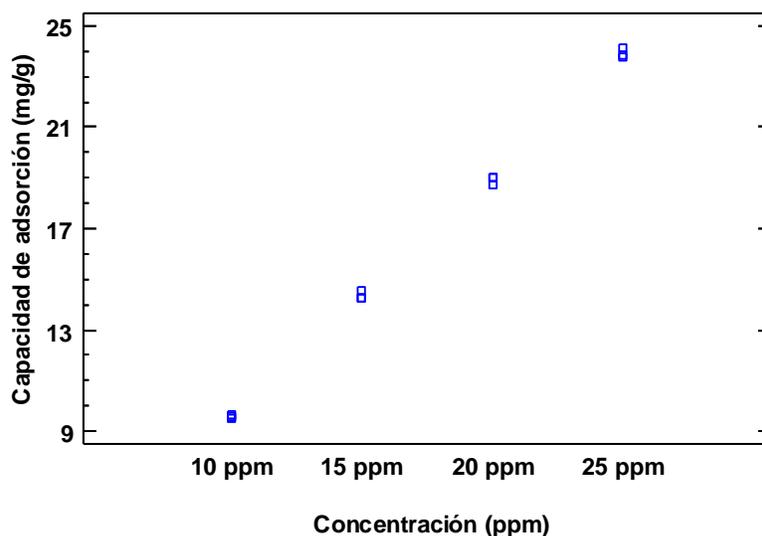


Figura 4.29 Capacidad de adsorción del biocarbón dependiente de las concentraciones iniciales de AM.

La **Figura 4.29** muestra la comparación de la capacidad de adsorción del biocarbón de cáscara de aguacate dependiendo de las distintas concentraciones de azul de metileno. Se observa que la cantidad de colorante adsorbido es bastante similar a la cantidad de azul de metileno que se encuentra disuelta en las soluciones. Lo que comprueba la efectividad del biocarbón para la adsorción del colorante analizado. Dotto et al. (2017) proponen como principales mecanismos de transferencia de masa durante el proceso de adsorción, la transferencia de masa externa, difusión intrapartícula y la adsorción del adsorbato por la interacción con los sitios activos del adsorbente [158]. La transferencia de masa externa está relacionada con el movimiento que tiene el adsorbato, mientras que el mecanismo de difusión intrapartícula se da por una difusión superficial, difusión en el volumen del poro o una mezcla de ambos [159]. Por lo que el biocarbón obtenido representa una alta efectividad en la captación del colorante, que puede ser asociada a sus propiedades fisicoquímicas derivadas de la naturaleza de su materia prima y a su estructura porosa.

## 5 Conclusiones

---

El análisis termogravimétrico DSC-TGA demostró que, en un ambiente controlado, limitado de oxígeno, las muestras de cáscara de naranja, café molido usado y cáscara de aguacate presentan un perfil típico de descomposición térmica de la biomasa vegetal, con un rendimiento del 20% de la masa a 800°C, siendo la muestra de cáscara de aguacate la que presentó un mejor rendimiento.

Las muestras presentan una etapa principal de pérdida de masa de carácter exotérmica con una temperatura inicial ( $T_i$ ) de 150-200°C y una temperatura final ( $T_f$ ) de 350-500°C, correspondiente a la descomposición térmica de la hemicelulosa, celulosa y lignina. Cuya descomposición tiene un carácter exotérmico con una energía requerida de ~151 J para la hemicelulosa y ~40.16J para la celulosa, mientras que la degradación de lignina tiene un carácter endotérmico con una energía requerida de ~150J.

La caracterización estructural mediante espectroscopia Raman mostró que el biocarbón obtenido del análisis termogravimétrico está constituido por el mismo tipo de carbón, con estructuras de carbono ordenadas con formaciones de anillos aromáticos y cristales de carbono, sin embargo, presenta una densidad de defectos como resultado del incremento de la temperatura. El análisis SEM-EDS permitió determinar las estructuras altamente porosas del biocarbón, con un contenido de carbón de ~70% de la masa total.

Para la obtención de biocarbón mediante una mufla, se determinó que las muestras de Cáscara de aguacate son las que presentan un mejor rendimiento, y la mejor temperatura de calcinación es de 400°C.

La caracterización por espectroscopia Raman del biocarbón proveniente de las muestras de cáscara de naranja, cáscara de aguacate y café molido usado determinaron que este biocarbón es de tipo amorfo con un menor grado de ordenamiento en las estructuras de carbono con anillos de carbono y cristalitos de grafito.

Los estudios de adsorción basados en el biocarbón de cáscara de aguacate determinaron la efectividad del proceso de adsorción de azul de metileno en concentraciones de 10, 15, 20 y 25 ppm con un porcentaje de remoción de ~95.36%, con un cambio de coloración notorio visiblemente.

## 6 Perspectivas

---

Se recomienda realizar análisis de caracterización del biocarbón mediante Espectroscopia de Infrarrojo o Espectroscopia de Rayos X, con el fin de determinar los grupos funcionales presentes en el biocarbón.

Sería pertinente realizar una comparación de pruebas de adsorción con los tres tipos de biocarbón por separado, así como pruebas con concentraciones más altas y a diferentes tiempos, hasta determinar el equilibrio de la capacidad de adsorción y un análisis cinético del proceso de adsorción.

Finalmente, es adecuado realizar una evaluación financiera del proceso de secado de muestras, proceso de pirólisis y proceso de adsorción.

## 7 Referencias

---

1. Isarain-Chávez, E., Ramírez-Martínez, S., Maldonado-Vega, M., Lambert, J., Peralta-Hernández, J. M., & Morales-Ortiz, U. (2015). Superficie de respuesta aplicada al tratamiento de aguas residuales acoplado DSA y fotocatalisis. *Tecnología y ciencias del agua*, 6(2), 51-67
2. Schwarzenbach, R. P., Egli, T., Hofstetter, T. B., Von Gunten, U., & Wehrli, B. (2010). Global water pollution and human health. *Annual review of environment and resources*, 35, 109-136.
3. Navarro Santos, D., Cruz Cerro, G., Rimaycuna Ramírez, J., Solís, J. L., Keiski, R., & Gómez, M. M. (2016). Adsorción de azul de metileno en medio acuoso empleando carbones activados y carbones activados modificados con nanopartículas de ZnO. *Revista de la sociedad química del Perú*, 82(1), 61-71.
4. Singh, R. P., Singh, P., Ibrahim, M. H., & Hashim, R. (2011). Land application of sewage sludge: physicochemical and microbial response. *Reviews of environmental contamination and toxicology*, 41-61.
5. Mata-Alvarez, J., Macé, S., & Llabres, P. (2000). Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. *Bioresource technology*, 74(1), 3-16.
6. Tian, H., Gao, J., Hao, J., Lu, L., Zhu, C., & Qiu, P. (2013). Atmospheric pollution problems and control proposals associated with solid waste management in China: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 252, 142-154.
7. Sharma, B., Vaish, B., Monika, Singh, U. K., Singh, P., & Singh, R. P. (2019). Recycling of organic wastes in agriculture: an environmental perspective. *International journal of environmental research*, 13, 409-429.
8. Navarro-Pineda, F. S., Equihua-Sánchez, M., Grande-Acosta, G. K., Sacramento Rivero, J. C., Islas-Samperio, J. M., Bonales Revuelta, J., ... & Manzini, F. (2021). Assessment of the environmental and economic performance of heat generation from orange peels and sugarcane straw. *BioEnergy Research*, 1-17.
9. Yadav, A., & Garg, V. K. (2011). Recycling of organic wastes by employing *Eisenia fetida*. *Bioresource technology*, 102(3), 2874-2880.
10. Mohee, R., & Soobhany, N. (2014). Comparison of heavy metals content in compost against vermicompost of organic solid waste: Past and present. *Resources, Conservation and Recycling*, 92, 206-213.
11. International Coffee Organization (2021). World coffee consumption. Data as at May 2021. Recuperado de la base de datos de International Coffee Organization <https://www.ico.org/prices/new-consumption-table.pdf>
12. International Coffee Organization (2021). Coffee year production by country. Data as at May 2021. Recuperado de la base de datos de International Coffee Organización <http://www.ico.org/prices/production.pdf>
13. Lachenmeier, D. W., Teipel, J., Scharinger, A., Kuballa, T., Walch, S. G., Grosch, F., ... & Schwarz, S. (2020). Fully automated identification of coffee species and simultaneous quantification of furfuryl alcohol using NMR spectroscopy. *Journal of AOAC International*, 103(2), 306-314

14. Klingel, T., Kremer, J. I., Gottstein, V., Rajcic de Rezende, T., Schwarz, S., & Lachenmeier, D. W. (2020). A review of coffee by-products including leaf, flower, cherry, husk, silver skin, and spent grounds as novel foods within the European Union. *Foods*, 9(5), 665.
15. Murthy, P. S., & Naidu, M. M. (2012). Sustainable management of coffee industry by-products and value addition—A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 66, 45-58.
16. Hannah Ritchie, Pablo Rosado and Max Roser (2023) - "Agricultural Production". Published online at OurWorldInData.org. Retrieved from: '<https://ourworldindata.org/agricultural-production>' [Online Resource]
17. Varmie, E. B., & Thakur, M. (2021). Utilization of citrus processing waste: A review. *Pharma Innov. J*, 10, 682-697.
18. Ayala, J. R., Montero, G., Campbell, H. E., García, C., Coronado, M. A., León, J. A., ... & Pérez, L. J. (2017). Extraction and characterization of orange peel essential oil from Mexico and United States of America. *Journal of Essential Oil Bearing Plants*, 20(4), 897-914.
19. Sadiye, A. K. A. N. (2021). Phytochemicals in avocado peel and their potential uses. *Food and Health*, 7(2), 138-149.
20. Rodríguez-Carpena, J. G., Morcuende, D., Andrade, M. J., Kylli, P., & Estévez, M. (2011). Avocado (*Persea americana* Mill.) phenolics, in vitro antioxidant and antimicrobial activities, and inhibition of lipid and protein oxidation in porcine patties. *Journal of agricultural and food chemistry*, 59(10), 5625-5635.
21. Merino, D., Bertolacci, L., Paul, U. C., Simonutti, R., & Athanassiou, A. (2021). Avocado peels and seeds: processing strategies for the development of highly antioxidant bioplastic films. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(32), 38688-38699.
22. Janissen, B., & Huynh, T. (2018). Chemical composition and value-adding applications of coffee industry by-products: A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 128, 110-117.
23. Coelho, L. M., Rezende, H. C., Coelho, L. M., De Sousa, P. A., Melo, D. F., & Coelho, N. M. (2015). Bioremediation of polluted waters using microorganisms. *Advances in bioremediation of wastewater and polluted soil*, 10, 60770.
24. Esquivel, P., & Jimenez, V. M. (2012). Functional properties of coffee and coffee by-products. *Food research international*, 46(2), 488-495.
25. Farah, A., & dos Santos, T. F. (2015). The coffee plant and beans: An introduction. In *Coffee in health and disease prevention* (pp. 5-10). Academic Press.
26. de Melo Pereira, G. V., de Carvalho Neto, D. P., Júnior, A. I. M., do Prado, F. G., Pagnoncelli, M. G. B., Karp, S. G., & Soccol, C. R. (2020). Chemical composition and health properties of coffee and coffee by-products. *Advances in food and nutrition research*, 91, 65-96.
27. Pandey, A., Soccol, C. R., Nigam, P., Brand, D., Mohan, R., & Roussos, S. (2000). Biotechnological potential of coffee pulp and coffee husk for bioprocesses. *Biochemical Engineering Journal*, 6(2), 153-162.
28. Belitz, H.-D., Grosch, W. and Schieberle, P. (2009) 'Coffee, Tea, Cocoa', in *Food Chemistry*. 4th edn. Berlin: Springer, pp. 938-970.
29. Mussatto, S. I., Machado, E. M., Martins, S., & Teixeira, J. A. (2011). Production, composition, and application of coffee and its industrial residues. *Food and Bioprocess Technology*, 4, 661-672.
30. Mantell, C. L. (1975). *Solid wastes: origin, collection, processing, and disposal*.
31. Ciesielczuk, T., Rosik-Dulewska, C., Poluszyńska, J., Miłek, D., Szewczyk, A., & Sławińska, I. (2018). Acute toxicity of experimental fertilizers made of spent coffee grounds. *Waste and Biomass Valorization*, 9, 2157-2164.
32. Cruz, R., Cardoso, M. M., Fernandes, L., Oliveira, M., Mendes, E., Baptista, P., ... & Casal, S. (2012). Espresso coffee residues: a valuable source of unextracted compounds. *Journal of agricultural and food chemistry*, 60(32), 7777-7784.
33. Thenepalli, T., Ramakrishna, C., & Ahn, J. W. (2017). Environmental effect of the coffee waste and anti-microbial property of oyster shell waste treatment. *Journal of Energy Engineering*, 26(2), 39-49.
34. Mussatto, S. I., Carneiro, L. M., Silva, J. P., Roberto, I. C., & Teixeira, J. A. (2011). A study on chemical constituents and sugars extraction from spent coffee grounds. *Carbohydrate polymers*, 83(2), 368-374.
35. Simões, J., Madureira, P., Nunes, F. M., do Rosário Domingues, M., Vilanova, M., & Coimbra, M. A. (2009). Immunostimulatory properties of coffee mannans. *Molecular nutrition & food research*, 53(8), 1036-1043.
36. Grembecka, M., Malinowska, E., & Szefer, P. (2007). Differentiation of market coffee and its infusions in view of their mineral composition. *Science of the Total Environment*, 383(1-3), 59-69.
37. Calixto, F., Fernandes, J., Couto, R., Hernández, E. J., Najdanovic-Visak, V., & Simões, P. C. (2011). Synthesis of fatty acid methyl esters via direct transesterification with methanol/carbon dioxide mixtures from spent coffee grounds feedstock. *Green Chemistry*, 13(5), 1196-1202.
38. Tokimoto, T., Kawasaki, N., Nakamura, T., Akutagawa, J., & Tanada, S. (2005). Removal of lead ions in drinking water by coffee grounds as vegetable biomass. *Journal of Colloid and interface Science*, 281(1), 56-61.

39. Couto, R. M., Fernandes, J., Da Silva, M. G., & Simoes, P. C. (2009). Supercritical fluid extraction of lipids from spent coffee grounds. *The Journal of Supercritical Fluids*, 51(2), 159-166.
40. Martín, M. J., Pablos, F., González, A. G., Valdenebro, M. S., & León-Camacho, M. (2001). Fatty acid profiles as discriminant parameters for coffee varieties differentiation. *Talanta*, 54(2), 291-297.
41. Iriondo-DeHond, A., Cornejo, F. S., Fernandez-Gomez, B., Vera, G., Guisantes-Batan, E., Alonso, S. G., ... & Del Castillo, M. D. (2019). Bioaccessibility, metabolism, and excretion of lipids composing spent coffee grounds. *Nutrients*, 11(6), 1411.
42. Petracco, M. (2005). The cup. Espresso coffee: The science of quality, 290-315.
43. Bicho, N. C., Leitao, A. E., Ramalho, J. C., & Lidon, F. C. (2011). Identification of chemical clusters discriminators of the roast degree in Arabica and Robusta coffee beans. *European Food Research and Technology*, 233, 303-311.
44. Ramalakshmi, K., Rao, L. J. M., Takano-Ishikawa, Y., & Goto, M. (2009). Bioactivities of low-grade green coffee and spent coffee in different in vitro model systems. *Food Chemistry*, 115(1), 79-85.
45. Afsah-Hejri, L., Jinap, S., Hajeb, P., Radu, S., & Shakibazadeh, S. H. (2013). A review on mycotoxins in food and feed: Malaysia case study. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 12(6), 629-651.
46. García-Moraleja, A., Font, G., Mañes, J., & Ferrer, E. (2015). Analysis of mycotoxins in coffee and risk assessment in Spanish adolescents and adults. *Food and Chemical Toxicology*, 86, 225-233.
47. Rivas, B., Torrado, A., Torre, P., Converti, A., & Domínguez, J. M. (2008). Submerged citric acid fermentation on orange peel autohydrolysate. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(7), 2380-2387.
48. M'hiri, N., Ioannou, I., Ghoul, M., Boudhrioua, N. M., Mezghenni, H., Hamrouni, L., ... & Khouja, M. L. (2015). Proximate chemical composition of orange peel and variation of phenols and antioxidant activity during convective air drying. *Journal of New Sciences*.
49. Escobedo-Avellaneda, Z., Gutiérrez-Urbe, J., Valdez-Fragoso, A., Torres, J. A., & Welti-Chanes, J. (2014). Phytochemicals and antioxidant activity of juice, flavedo, albedo and comminuted orange. *Journal of Functional Foods*, 6, 470-481.
50. Grohmann, K., Cameron, R. G., & Buslig, B. S. (1995). Fractionation and pretreatment of orange peel by dilute acid hydrolysis. *Bioresource Technology*, 54(2), 129-141.
51. Özcan, M. M., Ghafoor, K., Al Juhaimi, F., Uslu, N., Babiker, E. E., Mohamed Ahmed, I. A., & Almusallam, I. A. (2021). Influence of drying techniques on bioactive properties, phenolic compounds and fatty acid compositions of dried lemon and orange peel powders. *Journal of food science and technology*, 58, 147-158.
52. Jokić, S., Molnar, M., Cikoš, A. M., Jakovljević, M., Šafranko, S., & Jerković, I. (2020). Separation of selected bioactive compounds from orange peel using the sequence of supercritical CO<sub>2</sub> extraction and ultrasound solvent extraction: Optimization of limonene and hesperidin content. *Separation Science and Technology*, 55(15), 2799-2811.
53. Ángel Siles López, J., Li, Q., & Thompson, I. P. (2010). Biorefinery of waste orange peel. *Critical reviews in biotechnology*, 30(1), 63-69.
54. Ibarra-Junquera, V., Ramos-Aguilar, A. L., Ornelas-Paz, J., Tapia-Vargas, L. M., Ruiz-Cruz, S., Gardea-Béjar, A. A., ... & Rios-Velasco, C. (2019). The importance of the bioactive compounds of avocado fruit (*Persea americana* Mill) on human health. *Biotecnica*, 21(3), 154-162.
55. Yahia, E. M. (Ed.). (2011). *Postharvest biology and technology of tropical and subtropical fruits: Mangosteen to white sapote*. Elsevier.
56. Chervin, C., & Teissèdre, P. L. (2011). Health-promoting properties of fruit and vegetables (pp. 2-4). L. A. Terry (Ed.). Wallingford (United Kingdom): CABi.
57. Delinski, B. C., Henrique, W. L., Soltovski, D. O. C., Gustavo, L. L., & Schnitzler, E. (2017). Morphological and thermoanalytical study of modified avocado seeds starch with lactic acid. *Chemistry Journal of Moldova*, 12(2), 13-18.
58. Gómez-López, V. M. (2002). Fruit characterization of high oil content avocado varieties. *Scientia agricola*, 59, 403-406.
59. Salgado, J. M., Danieli, F., Regitano-D'arce, M. A. B., Frias, A., & Mansi, D. N. (2008). O óleo de abacate (*Persea americana* Mill) como matéria-prima para a indústria alimentícia. *Food Science and Technology*, 28, 20-26.
60. Tango, J. S., Carvalho, C. R. L., & Soares, N. B. (2004). Caracterização física e química de frutos de abacate visando a seu potencial para extração de óleo. *Revista Brasileira de Fruticultura*, 26, 17-23.
61. Araujo, R. G., Rodríguez-Jasso, R. M., Ruiz, H. A., Govea-Salas, M., Pintado, M., & Aguilar, C. N. (2021). Recovery of bioactive components from avocado peels using microwave-assisted extraction. *Food and Bioproducts Processing*, 127, 152-161.
62. Daiuto, É. R., Tremocoldi, M. A., Alencar, S. M. D., Vieites, R. L., & Minarelli, P. H. (2014). Composição química e atividade antioxidante da polpa e resíduos de abacate'Hass'. *Revista Brasileira de Fruticultura*, 36, 417-424.

63. Liu, X., Sievert, J., Arpaia, M. L., & Madore, M. A. (2002). Postulated physiological roles of the seven-carbon sugars, mannoheptulose, and perseitol in avocado. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 127(1), 108-114.
64. García-Vargas, M. C., Contreras, M. D. M., Gómez-Cruz, I., Romero-García, J. M., & Castro, E. (2020, November). Avocado-derived biomass: Chemical composition and antioxidant potential. In *Proceedings* (Vol. 70, No. 1, p. 100). MDPI.
65. Jimenez, P., Garcia, P., Quitral, V., Vasquez, K., Parra-Ruiz, C., Reyes-Farias, M., ... & Soto-Covasich, J. (2021). Pulp, leaf, peel and seed of avocado fruit: A review of bioactive compounds and healthy benefits. *Food Reviews International*, 37(6), 619-655.
66. Calderón-Oliver, M., Escalona-Buendía, H. B., Medina-Campos, O. N., Pedraza-Chaverri, J., Pedroza-Islas, R., & Ponce-Alquicira, E. (2016). Optimization of the antioxidant and antimicrobial response of the combined effect of nisin and avocado byproducts. *LWT-Food Science and Technology*, 65, 46-52.
67. Kosińska, A., Karamac, M., Estrella, I., Hernández, T., Bartolomé, B., & Dykes, G. A. (2012). Phenolic compound profiles and antioxidant capacity of *Persea americana* Mill. peels and seeds of two varieties. *Journal of agricultural and food chemistry*, 60(18), 4613-4619.
68. Rosero, J. C., Cruz, S., Osorio, C., & Hurtado, N. (2019). Analysis of phenolic composition of byproducts (seeds and peels) of avocado (*Persea americana* Mill.) cultivated in Colombia. *Molecules*, 24(17), 3209.
69. Hurtado-Fernandez, E., Carrasco-Pancorbo, A., & Fernandez-Gutierrez, A. (2011). Profiling LC-DAD-ESI-TOF MS method for the determination of phenolic metabolites from avocado (*Persea americana*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(6), 2255-2267.
70. Atabani, A. E., Shobana, S., Mohammed, M. N., Uğuz, G., Kumar, G., Arvindnarayan, S., ... & Ala'a, H. (2019). Integrated valorization of waste cooking oil and spent coffee grounds for biodiesel production: Blending with higher alcohols, FT-IR, TGA, DSC and NMR characterizations. *Fuel*, 244, 419-430.
71. Kondamudi, N., Mohapatra, S. K., & Misra, M. (2008). Spent coffee grounds as a versatile source of green energy. *Journal of agricultural and food chemistry*, 56(24), 11757-11760.
72. Machado, E.S.M. (2009). Reaproveitamento de resíduos da indústria do café como matéria-prima para a produção de etanol. MSc thesis, Department of Biological Engineering, University of Minho, Braga, Portugal.
73. Wang, L., Xu, H., Yuan, F., Fan, R., & Gao, Y. (2015). Preparation and physicochemical properties of soluble dietary fiber from orange peel assisted by steam explosion and dilute acid soaking. *Food Chemistry*, 185, 90-98.
74. Skenderidis, P., Leontopoulos, S., Petrotos, K., Mitsagga, C., & Giavasis, I. (2021). The in vitro and in vivo synergistic antimicrobial activity assessment of Vacuum Microwave Assisted aqueous extracts from pomegranate and avocado fruit peels and avocado seeds based on a mixtures design model. *Plants*, 10(9), 1757.
75. Negro, V., Ruggeri, B., Fino, D., & Tonini, D. (2017). Life cycle assessment of orange peel waste management. *Resources, Conservation and Recycling*, 127, 148-158.
76. Pourbafrani, M., McKechnie, J., MacLean, H. L., & Saville, B. A. (2013). Life cycle greenhouse gas impacts of ethanol, biomethane and limonene production from citrus waste. *Environmental Research Letters*, 8(1), 015007.
77. Sengupta, R., Bhattacharya, M., Bandyopadhyay, S., & Bhowmick, A. K. (2011). A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. *Progress in polymer science*, 36(5), 638-670.
78. Díez Tascón, J. M. (2007). *Materiales de carbono: estructuras y formas*.
79. Marquina, J., Power, C., & González, J. (2010). Espectroscopía Raman del grafeno monocapa y el grafito: acoplamiento electrón fonón y efectos no adiabáticos. *Tumbaga*, 1(5), 183-194.
80. Stachel, T., & Luth, R. W. (2015). Diamond formation—Where, when and how?. *Lithos*, 220, 200-220.
81. Haddon, R. C. (1993). The fullerenes: powerful carbon-based electron acceptors. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Physical and Engineering Sciences*, 343(1667), 53-62.
82. Rašović, I. (2017). Water-soluble fullerenes for medical applications. *Materials science and technology*, 33(7), 777-794.
83. Franklin, R. E. (1951). Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 209(1097), 196-218.
84. Fitzer, E., Kochling, K. H., Boehm, H. P., & Marsh, H. (1995). Recommended terminology for the description of carbon as a solid (IUPAC Recommendations 1995). *Pure and Applied Chemistry*, 67(3), 473-506.
85. Escalante Rebolledo, A., Pérez López, G., Hidalgo Moreno, C., López Collado, J., Campo Alves, J., Valtierra Pacheco, E., & Etchevers Barra, J. D. (2016). Biocarbón (biochar) I: Naturaleza, historia, fabricación y uso en el suelo. *Terra Latinoamericana*, 34(3), 367-382.
86. Shrestha, G., Traina, S. J., & Swanston, C. W. (2010). Black carbon's properties and role in the environment: A comprehensive review. *Sustainability*, 2(1), 294-320.

87. Guo, X. X., Liu, H. T., & Zhang, J. (2020). The role of biochar in organic waste composting and soil improvement: A review. *Waste Management*, 102, 884-899.
88. Zhu, X., Chen, B., Zhu, L., & Xing, B. (2017). Effects and mechanisms of biochar-microbe interactions in soil improvement and pollution remediation: a review. *Environmental pollution*, 227, 98-115.
89. Xiao, X., Chen, B., Chen, Z., Zhu, L., & Schnoor, J. L. (2018). Insight into multiple and multilevel structures of biochars and their potential environmental applications: a critical review. *Environmental science & technology*, 52(9), 5027-5047.
90. Iqbal, H., Garcia-Perez, M., & Flury, M. (2015). Effect of biochar on leaching of organic carbon, nitrogen, and phosphorus from compost in bioretention systems. *Science of the Total Environment*, 521, 37-45.
91. Guo, J., & Chen, B. (2014). Insights on the molecular mechanism for the recalcitrance of biochars: interactive effects of carbon and silicon components. *Environmental Science & Technology*, 48(16), 9103-9112.
92. Luo, L., Xu, C., Chen, Z., & Zhang, S. (2015). Properties of biomass-derived biochars: Combined effects of operating conditions and biomass types. *Bioresource Technology*, 192, 83-89.
93. Ennis, C. J., Evans, A. G., Islam, M., Ralebitso-Senior, T. K., & Senior, E. (2012). Biochar: carbon sequestration, land remediation, and impacts on soil microbiology. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42(22), 2311-2364.
94. Godlewska, P., Schmidt, H. P., Ok, Y. S., & Oleszczuk, P. (2017). Biochar for composting improvement and contaminants reduction. A review. *Bioresource technology*, 246, 193-202.
95. Kastner, J. R., Miller, J., Geller, D. P., Locklin, J., Keith, L. H., & Johnson, T. (2012). Catalytic esterification of fatty acids using solid acid catalysts generated from biochar and activated carbon. *Catalysis Today*, 190(1), 122-132.
96. Ippolito, J. A., Lentz, R. D., Novak, J., Spokas, K. A., Collins, H. P., & Streubel, J. (2011). Biochar usage: Pros and cons. In *Western Nutrient Management Conference Proceedings*, March 3-4, 2011, Reno, Nevada (Vol. 9, pp. 93-98).
97. Steiner, C., Das, K. C., Melear, N., & Lakly, D. (2010). Reducing nitrogen loss during poultry litter composting using biochar. *Journal of environmental quality*, 39(4), 1236-1242.
98. Ajala, O. A., Akinlawo, S. O., Bamisaye, A., Adedipe, D. T., Adesina, M. O., Okon-Akan, O. A., ... & Bello, O. S. (2023). Adsorptive removal of antibiotic pollutants from wastewater using biomass/biochar-based adsorbents. *RSC advances*, 13(7), 4678-4712.
99. Stylianou, M., Christou, A., Michael, C., Agapiou, A., Papanastasiou, P., & Fatta-Kassinos, D. (2021). Adsorption and removal of seven antibiotic compounds present in water with the use of biochar derived from the pyrolysis of organic waste feedstocks. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 105868.
100. Koshy, O., Subramanian, L., & Thomas, S. (2017). Differential scanning calorimetry in nanoscience and nanotechnology. In *Thermal and rheological measurement techniques for nanomaterials characterization* (pp. 109-122). Elsevier.
101. Hohne, G.W.H., Hemminger, W.F. and Flammersheim, H.-J. (2003) *Differential Scanning Calorimetry*. 2nd edn. Berlin, Berlin: Springer-Verlag.
102. Müller, A. J., & Michell, R. M. (2016). Differential scanning calorimetry of polymers. *Polymer Morphology: Principles, Characterization, and Processing*, 72-99.
103. Clas, S. D., Dalton, C. R., & Hancock, B. C. (1999). Differential scanning calorimetry: applications in drug development. *Pharmaceutical science & technology today*, 2(8), 311-320.
104. Spink, C. H. (2011). *Differential Scanning Calorimetry*. *Biophysical Tools for Biologists: In Vitro Techniques*, 115.
105. Hatakeyama, T., & Quinn, F. X. (1999). *Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science*. [sl].
106. SANDOVAL ALDANA, A. N. G. E. L. I. C. A., RODRIGUEZ SANDOVAL, E. D. U. A. R. D. O., & FERNANDEZ QUINTERO, A. L. E. J. A. N. D. R. O. (2005). Application of analysis by differential scanning calorimetry (DSC) for the characterization of the modifications of the starch. *Dyna*, 72(146), 45-53.
107. Schick, C., Lexa, D., Leibowitz, L., Schick, C., Lexa, D., & Leibowitz, L. (2012). *Differential scanning calorimetry and differential thermal analysis. Characterization of materials*. John Wiley & Sons Inc, New York, 483-495.
108. Jain, A. A., Mehra, A., & Ranade, V. V. (2016). Processing of TGA data: Analysis of isoconversional and model fitting methods. *Fuel*, 165, 490-498.
109. Menczel, J. D., & Prime, R. B. (Eds.). (2009). *Thermal analysis of polymers*.
110. Loganathan, S., Valapa, R. B., Mishra, R. K., Pugazhenthii, G., & Thomas, S. (2017). Thermogravimetric analysis for characterization of nanomaterials. In *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization* (pp. 67-108). Elsevier.
111. Saadatkhah, N., Carillo Garcia, A., Ackermann, S., Leclerc, P., Latifi, M., Samih, S., ... & Chaouki, J. (2020). Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98(1), 34-43.

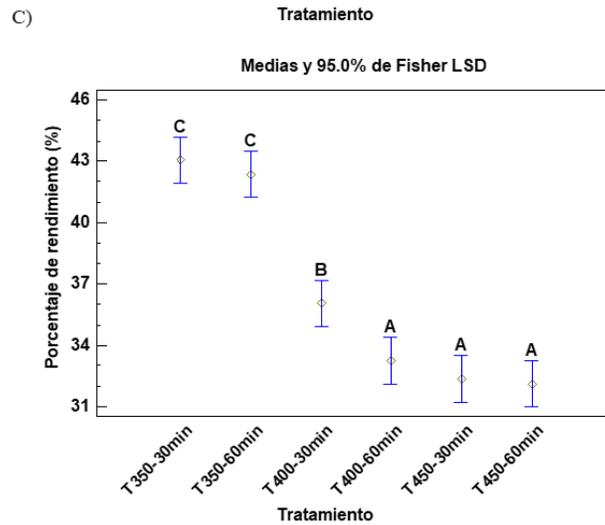
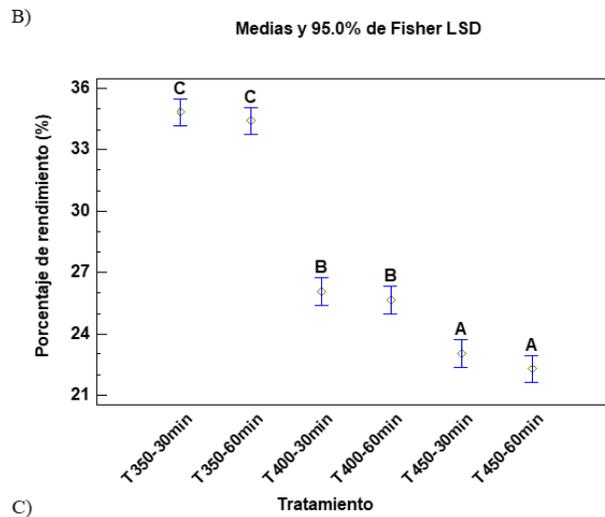
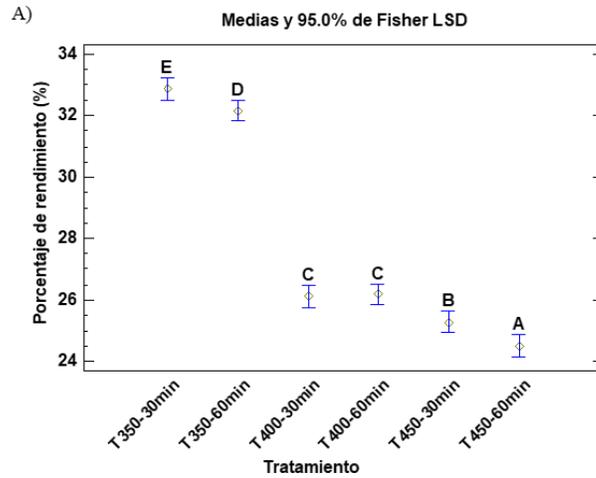
112. Prime, R. B., Bair, H. E., Vyazovkin, S., Gallagher, P. K., & Riga, A. (2009). Thermogravimetric analysis (TGA). *Thermal analysis of polymers: Fundamentals and applications*, 241-317.
113. De Blasio, C., & De Blasio, C. (2019). Thermogravimetric analysis (TGA). *Fundamentals of Biofuels Engineering and Technology*, 91-102.
114. Butler, H. J., Ashton, L., Bird, B., Cinque, G., Curtis, K., Dorney, J., ... & Martin, F. L. (2016). Using Raman spectroscopy to characterize biological materials. *Nature protocols*, 11(4), 664-687.
115. Talari, A. C. S., Movasaghi, Z., Rehman, S., & Rehman, I. U. (2015). Raman spectroscopy of biological tissues. *Applied spectroscopy reviews*, 50(1), 46-111.
116. Movasaghi, Z., Rehman, S., & Rehman, I. U. (2007). Raman spectroscopy of biological tissues. *Applied Spectroscopy Reviews*, 42(5), 493-541.
117. Smith, E., & Dent, G. (2019). *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*. John Wiley & Sons.
118. Vandenberghe, P. (2013). *Practical Raman spectroscopy: an introduction*. John Wiley & Sons.
119. Mohammed, A., & Abdullah, A. (2018, November). Scanning electron microscopy (SEM): A review. In *Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania (Vol. 2018, pp. 7-9)*.
120. Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Lyman, C. E., Lifshin, E., ... & Michael, J. R. (2003). Special topics in scanning electron microscopy. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: Third Edition*, 195-270.
121. Vernon-Parry, K. D. (2000). Scanning electron microscopy: an introduction. *III-Vs review*, 13(4), 40-44.
122. Kannan, M. (2018). Scanning electron microscopy: Principle, components and applications. *A textbook on fundamentals and applications of nanotechnology*, 81-92.
123. Aharinejad, S. H., Lametschwandtner, A., Aharinejad, S. H., & Lametschwandtner, A. (1992). Fundamentals of scanning electron microscopy. *Microvascular Corrosion Casting in Scanning Electron Microscopy: Techniques and Applications*, 44-51.
124. Platt, U., Stutz, J., Platt, U., & Stutz, J. (2008). *Differential absorption spectroscopy (pp. 135-174)*. Springer Berlin Heidelberg.
125. Brunatti, C., & Martín, A. (2010). Introducción a la espectroscopía de absorción molecular ultravioleta, visible e infrarrojo cercano. *Recuperado el*, 24.
126. Ankona, E., Multanen, V., Nisnevitch, M., Billig, M., & Anker, Y. (2021). Investigation of pyrolysis kinetics and gaseous compounds emitted during charcoal production from woods commonly used in the Eastern Mediterranean. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 15(3), 646-656.
127. Santana, I., dos Reis, L. M., Torres, A. G., Cabral, L. M., & Freitas, S. P. (2015). Avocado (*Persea americana* Mill.) oil produced by microwave drying and expeller pressing exhibits low acidity and high oxidative stability. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 117(7), 999-1007.
128. Zapata, B., Balmaseda, J., Fregoso-Israel, E., & Torres-Garcia, E. (2009). Thermo-kinetics study of orange peel in air. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 98(1), 309-315.
129. Qin, Z., Liu, H. M., Cheng, X. C., & Wang, X. D. (2019). Effect of drying pretreatment methods on structure and properties of pectins extracted from Chinese quince fruit. *International journal of biological macromolecules*, 137, 801-808.
130. Santos, C. M., Dweck, J., Viotto, R. S., Rosa, A. H., & de Morais, L. C. (2015). Application of orange peel waste in the production of solid biofuels and biosorbents. *Bioresource Technology*, 196, 469-479.
131. Lugo-Lugo, V., Ureña-Núñez, F., & Barrera-Díaz, C. (2017). Gamma irradiated orange peel for Cr (VI) bioreduction. *Separation Science and Technology*, 52(15), 2443-2455.
132. Andrade, T. S., Vakros, J., Mantzavinos, D., & Lianos, P. (2020). Biochar obtained by carbonization of spent coffee grounds and its application in the construction of an energy storage device. *Chemical Engineering Journal Advances*, 4, 100061.
133. Jeguirim, M., Limousy, L., & Dutournie, P. (2014). Pyrolysis kinetics and physicochemical properties of agropellets produced from spent ground coffee blended with conventional biomass. *Chemical Engineering Research and Design*, 92(10), 1876-1882.
134. Polat, S., & Sayan, P. (2023). Assessment of the thermal pyrolysis characteristics and kinetic parameters of spent coffee waste: a TGA-MS study. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 45(1), 74-87.
135. Del Castillo-Llamas, A., Rodríguez-Martínez, B., Del Río, P. G., Eibes, G., Garrote, G., & Gullón, B. (2021). Hydrothermal treatment of avocado peel waste for the simultaneous recovery of oligosaccharides and antioxidant phenolics. *Bioresource Technology*, 342, 125981.
136. Gullón, B., Eibes, G., Dávila, I., Moreira, M. T., Labidi, J., & Gullón, P. (2018). Hydrothermal treatment of chestnut shells (*Castanea sativa*) to produce oligosaccharides and antioxidant compounds. *Carbohydrate polymers*, 192, 75-83.

137. Faleeva, Y. M., Lavrenov, V. A., & Zaichenko, V. M. (2022). Investigation of plant biomass two-stage pyrolysis based on three major components: cellulose, hemicellulose, and lignin. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-11.
138. Du, B., Zhu, H., Wang, X., Xiao, L. P., Ma, J., Chen, X., ... & Sun, R. C. (2021). Tuning structure of spent coffee ground lignin by temperature fractionation to improve lignin-based carbon nanofibers mechanical performance. *International Journal of Biological Macromolecules*, 174, 254-262.
139. Monje, D. S., Chacon, K. M., Galindo, I. C., Castaño, C., Ballesteros-Rueda, L. M., Valencia, G. C., ... & Mercado, D. F. (2021). Carbon dots from agroindustrial residues: a critical comparison of the effect of physicochemical properties on their performance as photocatalyst and emulsion stabilizer. *Materials Today Chemistry*, 20, 100445.
140. Tran, L. T., Nguyen, M. Q., Hoang, H. T., Nguyen, H. T., & Vu, T. H. T. (2022). Catalytic Hydrothermal Carbonization of Avocado Peel. *Journal of Chemistry*, 2022.
141. Yang, H., Yan, R., Chen, H., Zheng, C., Lee, D. H., & Liang, D. T. (2006). In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin. *Energy & Fuels*, 20(1), 388-393.
142. Meenatchi, T., Priyanka, V., Subadevi, R., Liu, W. R., Huang, C. H., & Sivakumar, M. (2021). Probe on hard carbon electrode derived from orange peel for energy storage application. *Carbon letters*, 1-7.
143. Feroso, J., & Mašek, O. (2018). Thermochemical decomposition of coffee ground residues by TG-MS: A kinetic study. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 130, 358-367.
144. Atabani, A. E., Mercimek, S. M., Arvindnarayan, S., Shobana, S., Kumar, G., Cadir, M., & Al-Muhateb, A. A. H. (2018). Valorization of spent coffee grounds recycling as a potential alternative fuel resource in Turkey: An experimental study. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 68(3), 196-214.
145. Qian, K., Kumar, A., Zhang, H., Bellmer, D., & Huhnke, R. (2015). Recent advances in utilization of biochar. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42, 1055-1064.
146. Guizani, C., Haddad, K., Limousy, L., & Jeguirim, M. (2017). New insights on the structural evolution of biomass char upon pyrolysis as revealed by the Raman spectroscopy and elemental analysis. *Carbon*, 119, 519-521.
147. Smith, M. W., Pecha, B., Helms, G., Scudiero, L., & Garcia-Perez, M. (2017). Chemical and morphological evaluation of chars produced from primary biomass constituents: Cellulose, xylan, and lignin. *Biomass and Bioenergy*, 104, 17-35.
148. Aup-Ngoen, K., & Noipitak, M. (2020). Effect of carbon-rich biochar on mechanical properties of PLA-biochar composites. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 15, 100204.
149. Lee, A. Y., Yang, K., Anh, N. D., Park, C., Lee, S. M., Lee, T. G., & Jeong, M. S. (2021). Raman study of D\* band in graphene oxide and its correlation with reduction. *Applied surface science*, 536, 147990.
150. Sousa, D. V. D., Guimarães, L. M., Felix, J. F., Ker, J. C., Schaefer, C. E. R., & Rodet, M. J. (2020). Dynamic of the structural alteration of biochar in ancient Anthrosol over a long timescale by Raman spectroscopy. *PLoS one*, 15(3), e0229447.
151. Martinez, J., Reyes, D., Viguera, E., Patino, C., Reyes, J.A., Castrejon, V.H. and Garcia, I. (2022) Mechano-synthesis of Graphene Nanoribbons from Waste Zinc-Carbon Batteries. *Carbon Letters*, 32, 475-493".
152. Xu, J., Liu, J., Ling, P., Zhang, X., Xu, K., He, L., ... & Xiang, J. (2020). Raman spectroscopy of biochar from the pyrolysis of three typical Chinese biomasses: A novel method for rapidly evaluating the biochar property. *Energy*, 202, 117644.
153. Weber, K., & Quicker, P. (2018). Properties of biochar. *Fuel*, 217, 240-261.
154. Yu, J., Sun, L., Berruero, C., Fidalgo, B., Paterson, N., & Millan, M. (2018). Influence of temperature and particle size on structural characteristics of chars from Beechwood pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 130, 127-134.
155. Potgieter-Vermaak, S., Maledi, N., Wagner, N., Van Heerden, J. H. P., Van Grieken, R., & Potgieter, J. H. (2011). Raman spectroscopy for the analysis of coal: a review. *Journal of Raman Spectroscopy*, 42(2), 123-129.
156. Tsaneva, V. N., Kwapinski, W., Teng, X., & Glowacki, B. A. (2014). Assessment of the structural evolution of carbons from microwave plasma natural gas reforming and biomass pyrolysis using Raman spectroscopy. *Carbon*, 80, 617-628.
157. Sadezky, A., Muckenhuber, H., Grothe, H., Niessner, R., & Pöschl, U. (2005). Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon*, 43(8), 1731-1742.
158. Dotto, G. L., Salau, N. P. G., Piccin, J. S., Cadaval, T. R. S. A., & De Pinto, L. A. A. (2017). Adsorption kinetics in liquid phase: modeling for discontinuous and continuous systems. *Adsorption processes for water treatment and purification*, 53-76.
159. Dotto, G. L., Buriol, C., & Pinto, L. A. D. A. (2014). Diffusional mass transfer model for the adsorption of food dyes on chitosan films. *Chemical Engineering Research and Design*, 92(11), 2324-2332.

## 8 Anexos

### 8.1 Anexo 1 Análisis estadístico

Análisis estadístico de medias dependiente de la fuente de biocarbón. A) Muestra de Cáscara de Naranja, B) Muestra de Café molido usado y C) Muestra de Cáscara de Aguacate.



Análisis estadístico de medias del porcentaje de rendimiento según las temperaturas. A) Tratamiento a 350°C, B) Tratamiento a 400°C y C) Tratamiento a 450°C.

