

**DISEÑO DE UN MATERIAL ADSORBENTE A PARTIR DEL CUNCHO  
DE CAFÉ DOMÉSTICO PARA LA REMOCIÓN DE CARBOXIN**

**DANIEL ANTONIO VILLAMIZAR TORRES**



**UNIVERSIDAD DE PAMPLONA  
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PAMPLONA, COLOMBIA  
2022**

**DISEÑO DE UN MATERIAL ADSORBENTE A PARTIR DEL CUNCHO DE CAFÉ  
DOMÉSTICO PARA LA REMOCIÓN DE CARBOXIN**

**DANIEL ANTONIO VILLAMIZAR TORRES**

**Trabajo de investigación presentado como requisito para optar al título de Químico**

**Tutores**

**JOSÉ HERNANDO QUINTANA MENDOZA**

Magister

UNIVERSIDAD DE PAMPLONA

**DIANA ALEXANDRA TORRES SÁNCHEZ**

Doctora

UNIVERSIDAD DE PAMPLONA



**UNIVERSIDAD DE PAMPLONA  
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PAMPLONA, COLOMBIA**

**2022**

## **DEDICATORIA**

*“Para ser Triunfador, tengo que considerar cada noche, en mi medio, que soy el más productivo”* (John Cena). La vida no se trata de lograr y alcanzar el éxito sólo, todo requiere de entornos y personas que guíen tu camino para ser mejor cada día; es por ello, que este trabajo lo dedico a mis padres Juan de la Rosa y María Ofelia, que, desde algún lugar del cielo me cuidan, iluminan y protegen para que nunca decaiga, y como no, dedicarlo a mi motor de vida y el claro ejemplo de que siempre existirá alguien que te apoye hasta en tus peores momentos; con todo el cariño, esto va dedicado también a mi hermana Martha Yadira, porque gracias a ella estoy a las puertas de poder decir que logré mi tan anhelado título profesional.

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar, y como guía de todo este camino, quiero agradecer a papá Dios que me ha permitido vivir la vida para llegar hasta este punto, me ha llenado de valor, coraje, y valentía en los momentos difíciles y que siempre estará ahí atento a mis oraciones, ÉL nunca te abandona, todo siempre en nombre del más grande.

Agradecer también a mis padres por darme la vida y forjarme en esos primeros pasos de la vida, por estar para mí hasta su partida al cielo, y que es por, y para ellos que aún sigo en pie de lucha por mis propósitos; a mi hermana, que es y fue como mi segunda mamá, la que me crió, la nunca me dejó morir y la que nunca me decía que no, y la persona que siempre fue, es y será ese escalón de apoyo para estar donde me encuentro hoy.

Agradecer a mis tutores José Quintana y Diana Torres, que siempre estuvieron pendientes de mi proceso y evolución, y me ayudaron a crecer, no solo como un investigador, sino también como un ser humano capaz de poner siempre el valor como persona por delante de cualquier título o estudio, por ser pioneros siempre en que todo este proyecto se cumpliera y por ser ese pilar nutritivo de conocimiento que nunca cerraba las puertas a una inquietud o consejo en los momentos donde se necesitaba.

Finalmente, a las personas que me demostraron que la amistad sí existe y que se pueden encontrar los mejores amigos en la universidad; Vivian Montañez y Rainer Ruidiaz, esas personas que me apoyan en todo y que siempre siguen todas mis locuras, y que conocen a la perfección el concepto de ser humano y ser amigo, ¡son los mejores, la vida les recompensará con muchas bendiciones mis chinos!

## TABLA DE CONTENIDO

DEDICATORIA.....	3
Agradecimientos .....	4
Lista de tablas .....	7
Lista de figuras.....	8
Lista de abreviaturas .....	9
RESUMEN .....	10
Abstract .....	11
INTRODUCCIÓN .....	12
2. objetivos .....	16
2.1 Objetivo general.....	16
2.2 Objetivos específicos .....	16
3. Metodología .....	17
3.1 Reactivos.....	17
3.2 Materiales, equipos y métodos.....	17
3.3 Procedimiento .....	18
3.3.1. Recolección de la muestra. ....	19
3.3.2. Deshidratación. ....	20
3.4. Preparación del derivado.....	20
3.4.1. Preparación de soluciones.....	20
3.4.2. Activación del derivado. ....	20
3.4.3. Deshidratación. ....	20
3.5. Procesos de remoción .....	21
3.5.1. Determinación de longitud de onda de máxima absorbancia del Carboxin.....	21
3.5.2. Determinación de la capacidad de remoción. ....	21
3.5.3. Estudio cinético.....	22
3.5.4. Estudio de Adsorción.....	22
3.6. Caracterización. ....	23
3.6.1. FT-IR.....	23
3.6.2. HPLC-MS .....	23
4. Resultados y análisis.....	24
4.1. Muestreo .....	24
4.2. Preparación del derivado.....	27

4.3. Procesos de remoción .....	33
4.3.1. Caracterización del Carboxin.....	33
4.3.2 Análisis de la cromatografía de gases .....	35
4.3.3 Longitudes de onda .....	35
4.3.3. Estudio de remoción .....	36
4.3.5. Estudio cinético.....	37
Conclusiones .....	49
RECOMENDACIONES.....	51
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	52
ANEXOS.....	63

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. <i>Porcentaje en masa perdida posterior a la preparación del café</i> .....	24
Tabla 2. <i>Señales de los espectros IR</i> .....	27
Tabla 3. <i>Masa perdida de cuncho.</i> .....	28
Tabla 4. Descripción de las 14 componentes para el cuncho de café y cada uno de sus tratamientos. ....	28
Tabla 5. Remoción de Carboxin a concentraciones de 2, 3 y 4% para a) NaOH b) HCl c) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> d) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	37
Tabla 6. <i>Estudio cinético Peróxido de Hidrógeno 4%</i> .....	38
Tabla 7. Estudio cinético de remoción de 5 minutos para cada uno de los compuestos. ....	39
Tabla 8. <i>Estudio cinético a diferentes temperaturas</i> .....	44
Tabla A1. Matriz de datos para los tratamientos del cuncho .....	64
Tabla A2. Matriz de datos para el estudio cinético. ....	65

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. <i>Diagrama Metodológico</i> .....	19
Figura 2. <i>Resumen de los componentes del cuncho del café</i> .....	25
Figura 3. <i>Espectros FTIR de a) Café Puro b) Cuncho de café</i> .....	26
Figura 4. <i>Análisis de componentes principales para el cuncho y sus tratamientos</i> .....	30
Figura 5. <i>Análisis de componentes de datos seleccionados para los tratamientos del cuncho</i>	31
Figura 6. <i>Análisis por clústeres de los tratamientos de activación</i> .....	33
Figura 7. <i>Espectro IR del Carboxin</i> .....	34
Figura 8. <i>Análisis GC-MS del Carboxin</i> .....	35
Figura 9. <i>Curva de calibración del Carboxin</i> . .....	36
Figura 10. <i>Estudio cinético de remoción de 30 minutos</i> . .....	38
Figura 11. <i>Resultados de remoción para los compuestos</i> . .....	40
Figura 12. <i>PCA del estudio cinético para cada uno de los adsorbentes</i> .....	42
Figura 13. <i>Análisis por clústeres del estudio cinético</i> .....	42
Figura 14. <i>Tratamientos cinéticos con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i> .....	44
Figura 15. <i>Isoterma de Langmuir Linealizada</i> .....	46
Figura 16. <i>Interacciones moleculares entre el Carboxin y el cuncho activado</i> . .....	47
Figura 17. <i>Isoterma de adsorción/desorción de a) Cuncho Procesado b) Cuncho activado</i> ...	48
Figura 18. <i>Diagrama de poro de a) Cuncho b) Cuncho activado con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i> .....	49

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>Abreviatura</b>	<b>Término</b>
PCA	Principal component analysis
GC	Gas Chromatography
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy
ATR	Attenuated total reflectance
UV-Vis	Ultra Violeta Visible

## RESUMEN

Con el objetivo de buscar soluciones que sean favorables con el medio ambiente a la problemática de la generación de residuos, se tomó el cuncho de café y se realizó un proceso de activación con hidróxido de sodio, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno, realizando seguimiento gravimétrico, por ATR-FTIR y capacidad de remoción de Carboxin por UV-Vis, lo anterior permitió demostrar que la pérdida de masa después de cada tratamiento es de alrededor del 10%, con cambios en los grupos funcionales en el sólido activado diferenciables por PCA y agrupamiento K-means. Adicionalmente, se encontró que la máxima capacidad de remoción fue de  $125,3 \pm 0,2$  mg retenidos por cada gramo de adsorbente, propiedad que no se ve afectada por el tipo la sustancia que se emplee para activar el cuncho ni por la temperatura. Se comprobó mediante el ajuste a la isoterma de Langmuir que el proceso corresponde a una fisisorción. Finalmente, se comprobó la formación de un sólido mesoporoso.

**Palabras clave:** Cuncho de café, remoción, Carboxin.

## **ABSTRACT**

In order to find solutions that are favorable to the environment to the problem of waste generation, the coffee grounds were used to perform an activation process, carried out with sodium hydroxide, hydrochloric acid, sulfuric acid and hydrogen peroxide, carrying out gravimetric monitoring, by ATR-FTIR and Carboxin removal capacity by UV-Vis, which allowed to demonstrate that the loss of mass after each treatment is around 10%, with differentiable changes in the functional groups in the activated solid. by PCA and K-means clustering. Additionally, it was found that the maximum removal capacity was  $125.3 \pm 0.2$  mg retained for each gram of adsorbent, this property is not affected by the type of substance used to activate the coffee grounds, nor by the temperature. It was verified by means of the adjustment to the Langmuir isotherm that the process corresponds to a physisorption. Finally, the formation of a mesoporous solid was verified.

**Keywords:** Coffee grounds, removal, Carboxin.

## INTRODUCCIÓN

El cafeto o coffeea es una planta la cual pertenece a la familia “*Rubiacea*”, de la clase dicotiledónea, cuyas especies mayoritarias e importantes son la “*Coffea robusta*” y “*Coffea arabica*”, caracterizadas por su crecimiento y formación robusta, su susceptibilidad a la oxidación y por su excelente calidad al momento del consumo (Farah y dos Santos, 2015).

El café es un producto de alta producción, cuyo valor a nivel mundial se encuentra entre los 175 millones de sacos (Shahbandeh, 2022); donde Brasil encabeza la mayor producción y Colombia se encuentra como el tercer lugar (Indexmundi, 2022); adicionalmente Melo de Pereira (2020) reporta en su estudio que los mayores consumidores se encuentran en USA, lo cual ratifica la gran producción y exportación que realiza Brasil.

El proceso de preparación del café es un trabajo el cual conlleva varias etapas (Farah y dos Santos, 2015), donde se parte de un proceso de cosecha y selección de los frutos (cerezos), los cuales deben estar en un punto medio de su maduración y que se encuentre libre de microorganismos; ya que esto puede afectar la calidad de los granos y, por ende, presentar un café bajo de calidad, reflejado en propiedades como su sabor, o incluso llegando a alterar la salud del consumidor. Por otra parte, el procesado del café parte de la selección de semillas y su posterior secado para el tratamiento del pericarpio y los granos del mismo (Toci y Farah, 2008; Farah, 2009); para el proceso del tostado del grano, se genera la coloración característica del café, debido a la generación de melanoidinas, además la degradación de algunas proteínas, la disminución de la cafeína y la pérdida de humedad que lo deja listo para sus posteriores procesos de comercialización y envase (Franca et al., 2005; De Luca et al., 2016; Osorio-Pérez et al., 2021).

Los componentes principales del café radican en la presencia de 2 a 3% de cafeína; 3 a 5% de taninos, un 10% de proteínas y de un 13 a 15% de aceites fijos, además de contar con la presencia de ácido fórmico, acético, pirúvico, láctico, cítrico y otros ácidos que se encuentran en una composición menor (Sharma, 2020); al momento de la preparación del café, sólo se solubiliza alrededor del 25% de los componentes de café, como la cafeína, la trigonelina y el ácido nicotínico; lo anterior indica que un 75% de residuo que corresponde a los componentes lipídicos (Farah, 2012), biopolímeros como la hemicelulosa, celulosa y lignina (Ballesteros, 2014; Veiga, 2017) han demostrado tener propiedades aprovechables para procesos de extracción de componentes orgánicos como componentes fenólicos (Seo y Park, 2019), y el aprovechamiento de los residuos de su aceite para la generación de combustibles (Ballesteros et al., 2014), sin embargo, su principal aplicación se encuentra en la remoción de contaminantes en agua (Florez-Carvajal y Marulanda, 2020; Jae-Hoon, et al., 2021; Hadebe, et al.; 2022) como colorantes sintéticos (Safarik et al., 2011), y metales pesados como el plomo y cromo (Hu et al., 2021), lo cual, lo hace prometedor para la fijación de agroquímicos.

El Carboxin (5,6-dihidro-2-metil-1,4-oxati-in-3-carboxanilida) es un agroquímico comercial de fórmula molecular  $C_{12}H_{13}NO_2S$  utilizado como fungicida en el campo de la agricultura para tratamiento de cultivos, es poco soluble en agua (147 mg/L), tóxico por ingesta e inhalación y que acarrea peligro para la salud humana a largo plazo (Pubchem, 2022), además de ser un compuesto fotodegradable en sustancias húmedas y suelos a longitudes de onda de 255 y 285 nm (Hustert et al., 1998; DellaGerca et al., 2004); dicho fungicida es el más utilizado para tratar el hongo *Phytophthora infestans* (Fry, 2008), el cual produce la enfermedad del tizón tardío en la papa, siendo el Carboxin un buen remediador de dicha enfermedad (Grünwald y Flier, 2005; Islam et al., 2018). Sin embargo, es un contaminante que no se remueve completamente de

las especies con las que tiene contacto (Wei et al., 2018), por lo cual se convierte en una problemática de estudio interesante.

La papa es un tubérculo de la planta “*Solanum tuberosum*”; una dicotiledónea herbácea fibrosa perteneciente a la familia de las solanáceas (Rodríguez-Pérez, 2010) y caracterizado por ser uno de los productos de mayor consumo a nivel mundial, ocupando el tercer lugar después del arroz y el trigo, con una producción aproximadamente de 341 millones de toneladas promedio anualmente (Yara, 2022). El mayor productor de papa a nivel mundial es China, con una producción anual promedio de 90,3 millones de toneladas (AtlasBig, 2021); en Colombia el Ministerio de Agricultura (2019) reporta que la producción de papa se encuentra cercana a 2,8 millones de toneladas anuales, los cuales se producen en terrenos de la zona andina Colombiana que tiene alta prevalencia de heladas (Alvarado et al., 2007; Marmolejo y Ruiz, 2018) y fuertes lluvias que llevan al aumento del uso del Carboxin para prevenir enfermedades en la papa, lo cual deriva en que por el flujo de agua se contaminen fuentes hídricas aledañas a los cultivos, al estar en la parte superior se convierten en fuentes de contaminación de zonas pobladas ubicadas en la parte baja (Ucar et al., 2012; Huang, 2022). Lo anterior, hace necesario el uso de remediación ambiental o liberación controlada a través de diseño de adsorbentes (Puertas-Mejía et al., 2013).

Los procesos de adsorción y desorción son métodos que permite la retención (adsorción) o liberación (desorción) de partículas en diversos medios, dichos procesos son la base para el modelado de cinéticas según su comportamiento (Qiu et al., 2009) que predicen la estabilidad de polímeros (Hailwood y Horrobin, 1946), estos procesos también aportan a la caracterización de los materiales (Rakitovich y Neimark, 2001), lo cual se puede llevar a cabo mediante procesos isotérmicos donde se mantiene constante la cantidad de adsorbato, y se realiza un seguimiento a

la cantidad removida por el adsorbente a ciertos intervalos de tiempo (Vajda et al., 1985), lo cual, permite llevar los resultados a ajustes matemáticos para determinar si son procesos de quimisorción o fisisorción (Kinniburgh, 1986; Ayawei et al., 2017).

Los isotermas de Langmuir son un modelo que permiten establecer el comportamiento cinético de un sistema para corroborar los procesos de fisisorción, mediante parámetros de linealización (Tubert y Talanquer, 1997) que ratifican el comportamiento de remoción de los sistemas de estudio (Lowell, 1991), y cuya aplicación ha sido demostrada para los procesos de remoción (Banerjee y Sharma, 2013).

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo general**

Diseñar un material absorbente a partir del residuo (cuncho) de café doméstico para evaluar la capacidad de remoción de Carboxin.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Derivatizar y caracterizar un material absorbente a partir del “cuncho” de café doméstico.
- Evaluar la capacidad de adsorber el Carboxin por el cuncho de café modificado.

### 3. METODOLOGÍA

#### 3.1 Reactivos

- ✓ Agua destilada
- ✓ Ácido clorhídrico (HCl) al 37% de pureza, marca “MERCK”
- ✓ Ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) al 95-97% de Pureza, marca “MERCK”
- ✓ Hidróxido de sodio (NaOH), marca “LABORATORIOS LEÓN”
- ✓ Peróxido de hidrógeno al 30%, marca “VITTALY”
- ✓ Carboxin comercial, marca “VITAVAX 300”

#### 3.2 Materiales, equipos y métodos

- ✓ Balanza Analítica, marca aeADAM (0,0001g de precisión)
- ✓ Para la obtención de los espectros IR, se utilizó un Espectrofotómetro FTIR, de marca SHIMADZU PRESTIGE-21, con un detector DLATGS (Deuterated L-Alanine Doped Triglycene Sulphate), equipado con un ATR MIRacle de marca Pike Technologies, que contiene un cristal de diamante y cuyo rango de medición se encuentra de 4000 a 500 cm<sup>-1</sup> con 36 escaneos por muestra.
- ✓ Espectrofotómetro UV-Vis marca “SHIMADZU”, modelo UV-2401PC, en un rango de medición de 900 a 190 nm de longitud de onda, y con una medición a una longitud de onda de 553 nm.
- ✓ Cromatógrafo de gases Agilent Technologies 6890 Plus (Agilent Technologies, Palo Alto, CA, EE.UU.) acoplado a un detector selectivo de masas Agilent

Technologies MSD 5973 (EI, 70 eV), con una columna capilar apolar DB-5MS (J & W Scientific, Folsom, CA, EE.UU.) de 60 m (L) x 0,25 mm (D.I.) x 0,25m (df), con fase estacionaria de 5%-fenil-poli(metilsiloxano).

✓ Para el calentamiento de muestras a 30°C de temperatura, se utilizó un horno marca “MEMMERT”

✓ Para el calentamiento de muestras a 50°C de temperatura, se utilizó un horno marca “EQUIFAR”

✓ Manta de calentamiento MS7-H550 PRO, marca “DLAB”

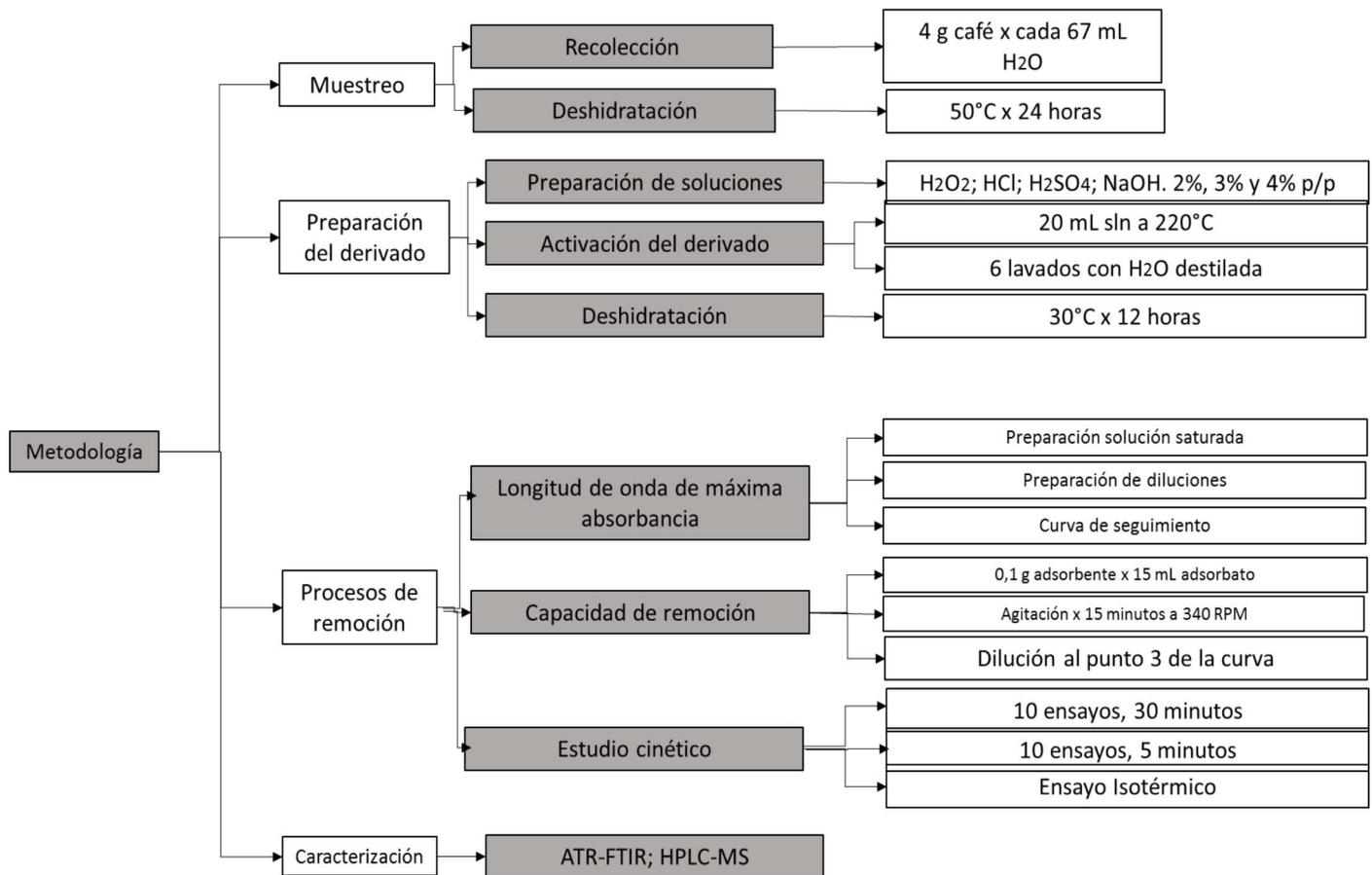
✓ Conductímetro marca “SCHOTT”

✓ Para el análisis espectral y estadístico de los datos, se utilizó el software “Origin 2022b”

### **3.3 Procedimiento**

Para lograr cumplir el objetivo de la investigación expuesta, se planteó la metodología que se presenta en la figura 1.

Figura 1. Diagrama Metodológico.



Nota. Adaptación propia.

### 3.3.1. Recolección de la muestra.

Partiendo del café molido tradicional de marca “viejo molino” de 100% de pureza, fabricado por café y compañía S.A.S y de lote 364 288 2 MF , se tomaron cien porciones de 4 gramos promedio de café, posteriormente se adicionó la muestra a 67 mL de agua a temperatura de ebullición, la mezcla se agitó durante cinco minutos y posteriormente se sometió a un proceso de filtrado; donde el primer filtrado se recogió para el análisis de conductividad, y seguidamente se realizó un proceso de tres lavados adicionales al cuncho; finalmente, el producto fue

recolectado y guardado en una bolsa de plástico de cierre hermético para su posterior tratamiento.

### ***3.3.2. Deshidratación.***

Con el fin de remover la humedad y el agua retenida, las muestras de cuncho previamente tratadas se llevaron al horno EQUIFAR a una temperatura de 50°C y se dejaron allí durante 24 horas.

## **3.4. Preparación del derivado**

### ***3.4.1. Preparación de soluciones.***

Con el fin de realizar la preparación y activación del material adsorbente, se prepararon soluciones al 2%, 3% y 4% p/p de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl y NaOH, para un total de doce soluciones.

### ***3.4.2. Activación del derivado.***

Partiendo de los cunchos previamente preparados, se tomaron alícuotas de 2 gramos promedio y se mezclaron con 20 mL de solución, la mezcla se calentó en una manta de calentamiento a 220 °C hasta alcanzar la ebullición y se dejó por cinco minutos más después de alcanzar dicho estado, posteriormente se filtró; el primer filtrado se guardó para su análisis de conductividad y, finalmente se hicieron seis lavados con agua destilada; este procedimiento se repitió para cada una de las soluciones preparadas.

### ***3.4.3. Deshidratación.***

Con el fin de retirar completamente la humedad, las muestras activadas se llevaron al horno MEMMERT a 30°C durante 12 horas, cada una de las muestras se analizó por ATR-FTIR.

### **3.5. Procesos de remoción**

#### ***3.5.1. Determinación de longitud de onda de máxima absorbancia del Carboxin***

##### ***3.5.1.1. Preparación de soluciones de Carboxin.***

Se preparó una solución saturada de Carboxin, para ello se pesaron 0,0454g de Carboxin comercial y se diluyó en 10 mL de agua destilada; la mezcla se agitó durante diez minutos y se filtró. Posteriormente se tomó una alícuota de 5 mL y se aforó hasta 25 mL con agua destilada, con ello se obtuvo la solución madre; seguidamente, se tomaron alícuotas de 1, 2, 3, 4 y 5 mL y se aforaron a 25 mL con agua destilada.

##### ***3.5.1.2. Determinación de la longitud de onda de máxima absorbancia.***

Partiendo de las soluciones previamente preparadas, se realizó un análisis por UV-Vis, donde se inició con un proceso de barrido en un rango de 900 nm a 190 nm de longitud de onda, posteriormente se tomaron cada una de las soluciones y se analizó cada una de ellas para determinar la longitud de máxima absorbancia, seguidamente se determinó la absorbancia de cada una de las soluciones en la longitud obtenida y se realizó la curva de calibración de forma lineal ( $y = mx + b$ ).

##### ***3.5.2. Determinación de la capacidad de remoción.***

Partiendo de la mejor curva de calibración, se pesó 0,1 g promedio de cuncho activado y se mezclaron con 15 mL de solución madre de Carboxin, seguidamente se agitó la mezcla en una manta a 340 RPM por 15 minutos, posteriormente se filtró y el filtrado fue diluido tomando 5 mL de la solución (solución 2), este se aforó a 25 mL con agua destilada, seguidamente se tomaron 3 mL de la solución preparada y se aforó nuevamente a 25 mL con agua destilada

(solución 3), finalmente, se registró la absorbancia de la solución 3 a 553 nm. Lo anterior se realizó para cada uno de los ensayos de remoción ejecutados.

### ***3.5.3. Estudio cinético.***

Con el fin de observar la tendencia de remoción del Carboxin por 0,1 g de adsorbente con respecto al tiempo; se tomaron 0,1 g de cuncho activado con 15mL de solución de Carboxin 850 ppm, la mezcla se agitó a 340 RPM durante 30 segundos a temperatura ambiente, posteriormente se filtró y el filtrado se diluyó con las condiciones establecidas en la sección 3.2 y se registró su absorbancia a 553nm, el sólido se secó a 30°C y se analizó por ATR-FTIR. El anterior procedimiento se repitió para 60, 90, 120, 150, 180, 240 y 300 s.

El procedimiento descrito anteriormente se repitió a las temperaturas de 25 y 30°C.

### ***3.5.4. Estudio de Adsorción***

Con el fin de observar el comportamiento de adsorción del Carboxin a medida que se variaba la concentración, se prepararon 5 soluciones de Carboxin a 750, 650, 550, 450 y 350 ppm de concentración, posteriormente se mezcló 15 mL de cada solución con 0,1 g promedio de adsorbente, se agitó a 340 RPM durante 3 minutos y posteriormente se filtró, seguidamente se preparó una disolución donde se tomó una alícuota de 5 mL de filtrado y se aforó a 25 mL; de la solución obtenida nuevamente se tomó una alícuota de 5 mL y se aforó a 25 mL con agua destilada, la solución resultante se caracterizó por UV-Vis; el procedimiento se repitió para cada una de las soluciones a diferentes concentraciones.

### **3.6. Caracterización.**

#### **3.6.1. FT-IR**

Con el fin de realizar seguimiento a los grupos funcionales característicos del café antes y después de cada uno de los tratamientos, se tomaron los espectros para el café puro, cuncho después de los lavados y cunchos activados por espectroscopía ATR-FTIR en rango de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  y con un número de 36 escaneos.

#### **3.6.2. GC-MS**

Se utilizó helio como gas de arrastre (99,999%, Aga-Fano S.A., Bogotá, Colombia), presión de entrada en la cabeza de la columna de 30 psi y una velocidad lineal de 26 cm/s. Volumen de inyección fue de 1  $\mu\text{L}$ , la inyección se realizó en modo split (1:30). La rampa de calentamiento del horno fue de 45°C durante 5 min, @ 4°C/min hasta 150°C (2 min), @ 5°C/min hasta 250°C (5min) y @ 10°C/min hasta 275°C (15 min). Las temperaturas del inyector, la cámara de ionización y la línea de transferencia se mantuvieron en 250, 230 y 285°C, respectivamente. Los datos cromatográficos se procesaron con el programa MS ChemStation (Version 1.05).

## 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 4.1. Muestreo

El seguimiento en el proceso de preparación del café se muestra en la tabla 1, donde se observa que al momento de preparación del extracto líquido del café o la bebida, se disuelven en promedio un 26,38%, que corresponde a los componentes de ácidos clorogénicos (35 a 500 mg), la cafeína (50 a 380 mg), niacina (10 mg), trigonelina (40 a 50 mg), fibras solubles (200 a 800 mg), minerales (250 a 700 mg), melanoidinas (500 a 1500 mg) y lípidos (0,8 mg) y otros componentes volátiles que son solubles en agua caliente, además de contar con la presencia de algunos ácidos carboxílicos y fenoles débiles (Oestreich-Jansen, 2010; ; Farah, 2012; Pujol, 2013; Gruczynska, et al., 2018).

**Tabla 1. Porcentaje en masa perdida posterior a la preparación del café**

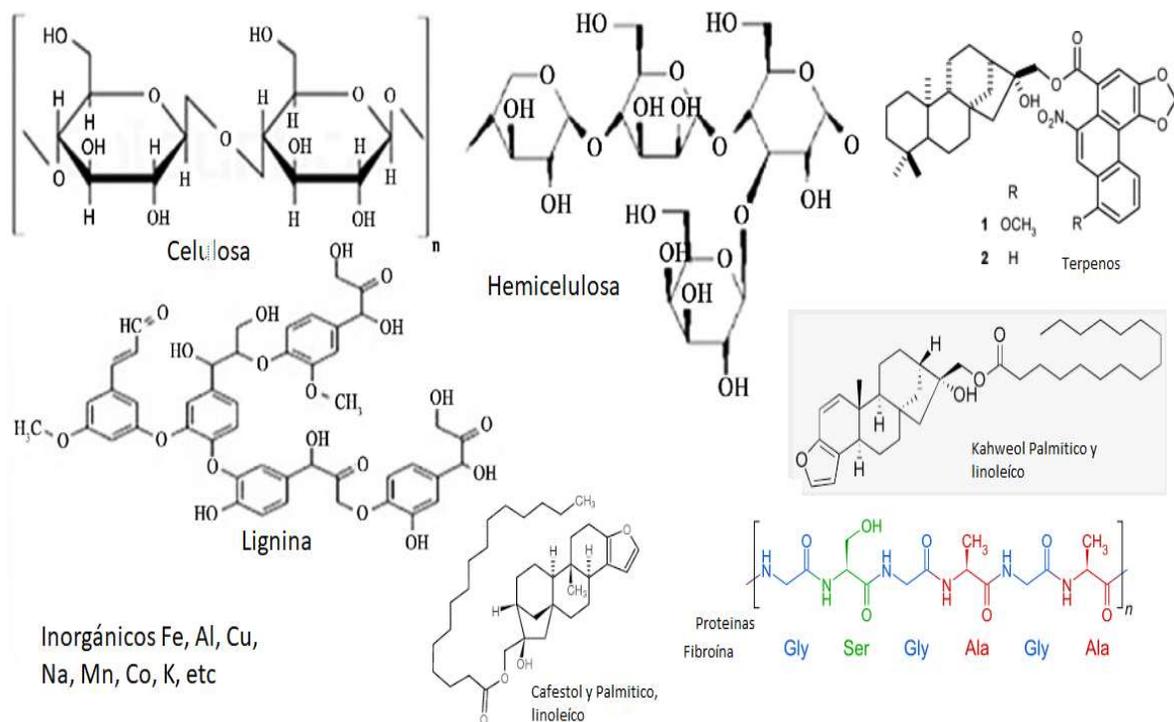
Masa perdida de muestra después de la preparación				
Muestra	Peso inicial (g)	Peso del cuncho seco (g)	Masa de café disuelta (g)	Porcentaje (%)
1	4,0006	2,8960	1,1046	27,61
2	4,0002	2,9520	1,0482	26,20
3	4,0001	2,9875	1,0126	25,31
<b>Media % perdido</b>	26,3763	<b>Desv. Est % perdido</b>	1,1579	

*Nota.* Elaboración propia.

Adicionalmente, Farah (2012) menciona que el 75% de los compuestos restantes en el cuncho corresponden únicamente a la parte lipídica, resultado que se asemeja a lo obtenido en

este experimento, el cual fue de 73,62%; sin embargo, se ha demostrado que además de los lípidos, los componentes principales del cuncho de café se basan en biopolímeros como la hemicelulosa, la celulosa y la lignina (Yang et al., 2007; Ballesteros et al., 2014; Veiga et al., 2017; Bettini et al., 2021); adicionalmente en el cuncho se encuentran algunos diterpenos como el cafestol y el kahweol, compuestos inorgánicos como el hierro, aluminio, sodio, entre otros, y algunas proteínas como la fibroína (Ballesteros et al., 2014; Muktham et al., 2016); cuyas estructuras se muestran en la figura 2.

**Figura 2. Resumen de los componentes del cuncho del café**

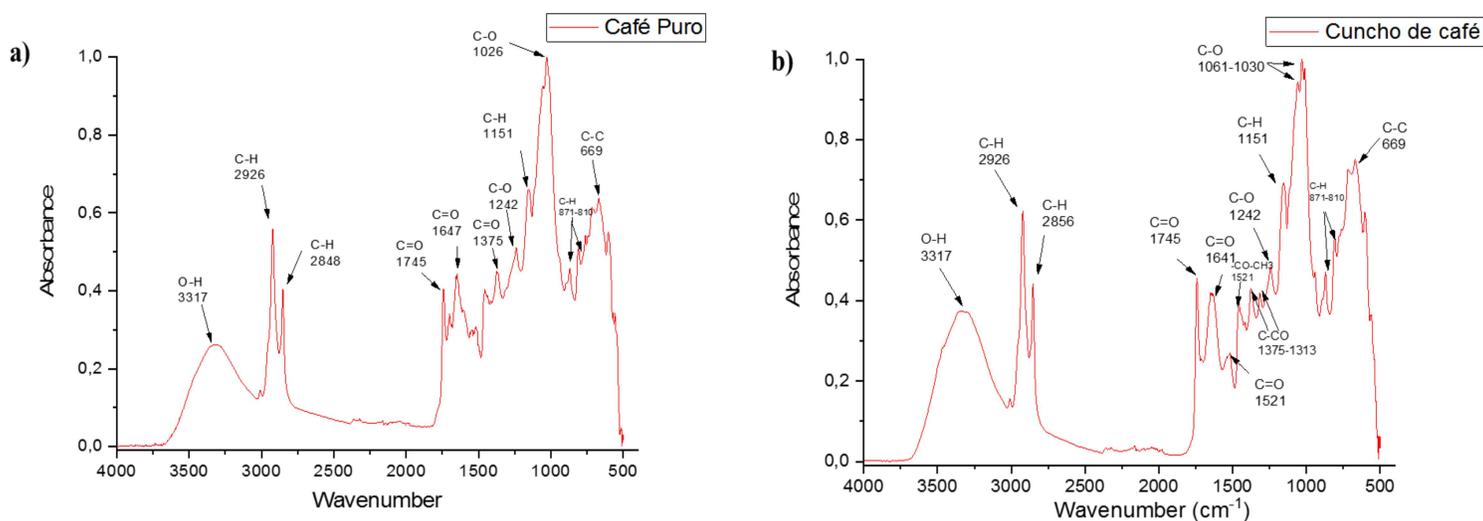


*Nota.* Adaptado de la literatura expresa en el párrafo anterior.

Como se muestra en la figura anterior, la alta presencia de compuestos que aportan grupos funcionales en el cuncho del café conlleva a que la técnica de infrarrojo se convierta en un método de seguimiento a dichos grupos funcionales antes y después de la preparación del café, dichos grupos aportan en mayores o menores cantidades de grupos funcionales según cada

compuesto, en la figura 3 se observan los espectros IR para el café puro y para el cuncho con sus respectivas señales.

**Figura 3. Espectros FTIR de a) Café Puro b) Cuncho de café**



Tal como se observa en la figura anterior, no es posible diferenciar con claridad entre un espectro y el otro; salvo el aumento de intensidad de algunas bandas en las regiones de 3300 a 2800  $\text{cm}^{-1}$  y la leve diferenciación de algunas bandas en la región de 1800 a 1100  $\text{cm}^{-1}$ ; sin embargo, con los espectros es posible establecer algunos de los picos de mayor importancia en cada uno de los espectros gracias a su comportamiento similar, por tanto, en la tabla 2 se muestran cada una de las bandas más importantes, su característica y a cuáles de los compuestos presentes en el cuncho y el café se esperan de acuerdo con la literatura (Wei-Lung et al., 2012; Nieva et al., 2019).

**Tabla 2. Señales de los espectros IR**

Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Característica	Mayor Contribución
3317	Estiramiento del enlace O-H	Lignina, Hemicelulosa
2926	Estiramiento de los enlaces C-H de los grupos metilos	Diterpenos, ácidos grasos
2856	Estiramiento de los enlaces C-H de los grupos metilos	Diterpenos, ácidos grasos
1745	Estiramientos de los enlaces C=O de los carbonilos	Ácidos carboxílicos
1642	Estiramientos de los enlaces C=O de los carbonilos	Ácidos carboxílicos
1375	Estiramientos de los enlaces C=O de los carbonilos (aminas)	Proteínas
1242	Deformación de los enlaces C-H en el plano	Compuestos aromáticos, fenoles
1151	Deformación de los enlaces C-H en el plano	Compuestos aromáticos, fenoles
1061	Deformación de los enlaces C-O en el plano	Lignina, Celulosa y Hemicelulosa
1030	Deformación de los enlaces C-O en el plano	Lignina, Celulosa y Hemicelulosa
871	Estiramientos de los enlaces C-H (Hidrógenos aromáticos)	Compuestos orgánicos presentes en el cuncho
810	Estiramientos de los enlaces C-H (Hidrógenos aromáticos)	Compuestos orgánicos presentes en el cuncho
669	Estiramientos de los enlaces C-C (Hidrógenos aromáticos)	Compuestos orgánicos presentes en el cuncho

#### 4.2. Preparación del derivado

La esterificación buscar convertir esteres en ácidos carboxílicos, al poner en contacto la solución con el cuncho activado, se promueve la generación de puentes de hidrógeno que permitan volver adsorbente la superficie de trabajo, estos procesos de activación se generaron tanto en medio ácido como en medio básico utilizando compuestos como HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y NaOH, adicionalmente, se observa que al momento de deshidratar nuevamente la muestra después del proceso de activación, se pierde masa, los datos se encuentran en la tabla 3, que expresa los porcentajes en masa perdidos posterior a cada uno de los procesos de activación a las diferentes concentraciones de cada uno de los compuestos, donde se encuentra un 10% de pérdida de masa aproximadamente para cada compuesto sometido a tratamiento, lo que se debe a la pérdida de taninos, proteínas y ácidos grasos que suministran color al café, las cuales se pierden conforme se realizan los procesos de esterificación, degradación y solubilidad en agua.

El anterior tratamiento presentó porcentajes de pérdida de masa menores a los reportados por Puertas-Mejía et al., (2013), debido a que no se usó en esta investigación solventes orgánicos polares, con el objeto de reducir la generación de contaminantes alternos.

**Tabla 3. Masa perdida de cuncho.**

Muestra	Concentración (%p/p)	Peso Inicial (g)	Peso después del secado (g)	Porcentaje (%)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2%	2,0005	1,8090	9,57
	3%	2,0000	1,7660	11,70
	4%	2,0003	1,8201	9,01
NaOH	2%	2,0004	1,8120	9,42
	3%	2,0004	1,7950	10,27
	4%	2,0008	1,8212	8,98
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2%	2,0010	1,8083	9,63
	3%	2,0008	1,8112	9,48
	4%	2,0010	1,8006	10,02
HCl	2%	2,0009	1,7992	10,08
	3%	2,0006	1,8014	9,96
	4%	2,0000	1,8117	9,42

A los sólidos se les realizó el seguimiento por ATR-FTIR, los cuales al aplicarle deconvolución de los datos, que toma las áreas de los radios de las bandas más significativas con el fin de clasificar los cunchos activados por similitud de características de naturaleza química y observar cuál era su aporte en relación a los grupos funcionales, como se muestra en la tabla 4.

**Tabla 4. Descripción de las 14 componentes para el cuncho de café y cada uno de sus tratamientos.**

Número de componente	Cociente de las bandas centradas (cm <sup>-1</sup> )	Observación
1	1745/2922	Interacción entre los estiramientos del grupo carbonilo de los enlaces C=O y los metilos -CH <sub>3</sub> -
2	1745/2852	Interacción entre los estiramientos del grupo carbonilo de los enlaces C=O y los metilos -CH <sub>2</sub> -

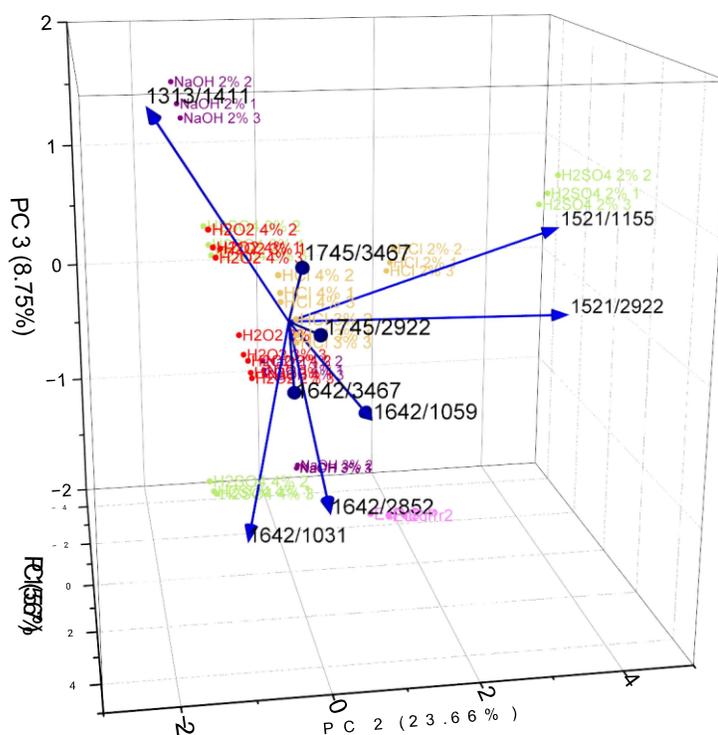
3	1642/2922	Interacción entre los estiramientos del grupo carbonilo de los enlaces C=O (amidas) y los metilos -CH <sub>3</sub> -
4	1642/2852	Interacción entre los estiramientos del grupo carbonilo de los enlaces C=O (amidas) y los metilos -CH <sub>2</sub> -
5	1521/2922	Interacción entre los doblamientos de los enlaces N-H con los estiramientos de los grupos -CH <sub>3</sub> -
6	1521/2852	Interacción entre los doblamientos de los enlaces N-H con los estiramientos de los grupos -CH <sub>2</sub> -
7	1745/3467	Interacción entre los estiramientos del grupo carbonilo de los enlaces C=O y grupos hidroxilo O-H
8	1642/3467	Interacción entre los estiramientos del grupo carbonilo de los enlaces C=O (amidas) y grupos hidroxilo O-H
9	1521/3467	Interacción entre los doblamientos de los enlaces N-H con los estiramientos de los grupos hidroxilo O-H
10	1642/1059	Interacción entre los estiramientos del grupo carbonilo de los enlaces C=O (amidas) y los enlaces C-O-C
11	1642/1031	Interacción entre los estiramientos del grupo carbonilo de los enlaces C=O (amidas) y los enlaces C-O
12	1521/1155	Interacción de los enlaces simétricos del CH <sub>2</sub> que se encuentran fuera del plano con las interacciones de deformación del enlace CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
13	1313/1411	Balaceo simétrico del CH <sub>2</sub> que se encuentran fuera del plano con las interacciones de deformación del enlace CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
14	1521/868	Interacción de los enlaces simétricos del CH <sub>2</sub> que se encuentran fuera del plano con las interacciones de vibración del enlace C-H de los compuestos aromáticos

La tabla anterior suministra la información de los cocientes y cada una de sus características, para observar la respectiva contribución de cada una de estas relaciones, en dicho tratamiento se relacionan los cocientes de las áreas, ya que a simple vista no fue posible determinar una diferencia significativa en los picos o bandas de los espectros; por lo cual, se realizó un análisis de componentes principales (PCA) para analizar la contribución de cada una



llegando así un total de nueve contribuciones y, tomando estas relaciones de características, se realizó un nuevo PCA para observar la agrupación de las áreas respecto a los tratamientos realizados, el cual se muestra en la figura 5. Adicionalmente, en el anexo 1 se encuentra la matriz de datos utilizados para la realización del análisis por componentes principales para los tratamientos.

**Figura 5. Análisis de componentes de datos seleccionados para los tratamientos del cuncho**

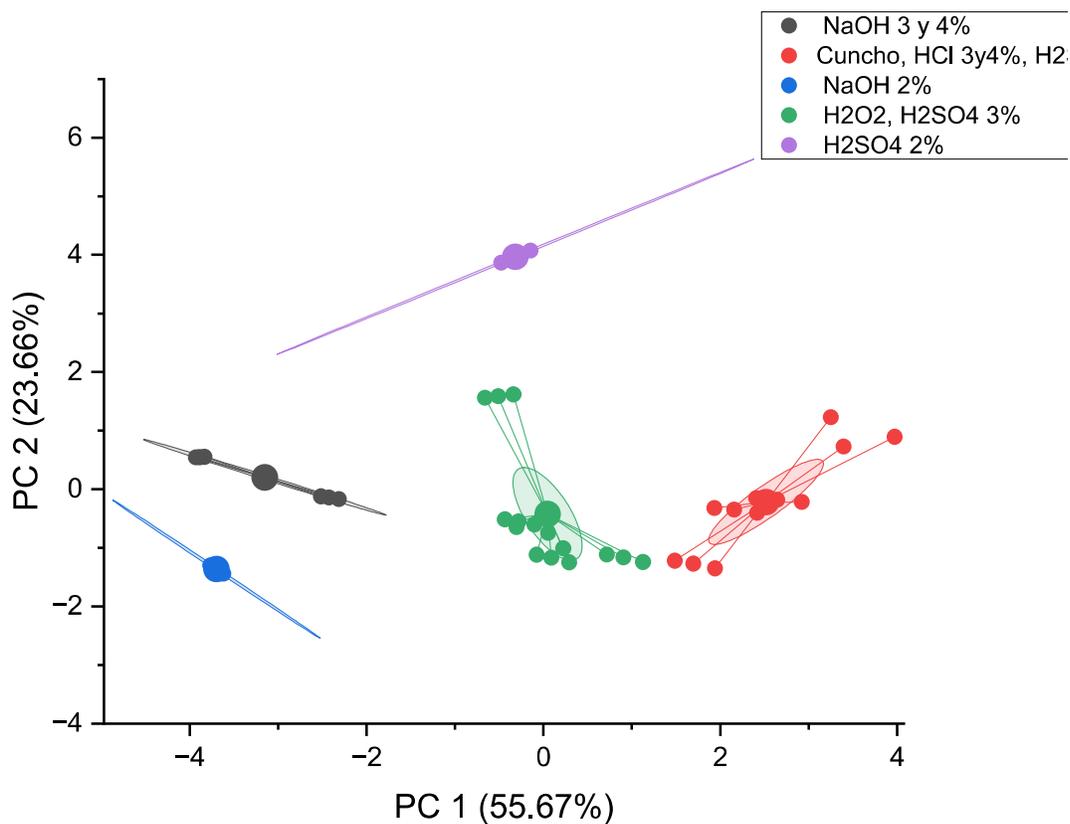


Como se pudo observar, el porcentaje de representatividad en el PCA para la relación de las áreas para determinados grupos funcionales, del 100 % de la información representada en 9 componentes, se logra una representativa en un plano factorial 3D con un porcentaje del 89%, logrando evidenciar las agrupaciones que existen entre las contribuciones y el compuesto de activación utilizado, donde el tratamiento con NaOH presenta una diferencia total respecto a los

demás compuestos de activación del cuncho; y además se logra observar que la contribución del cuncho viene generada en la región que contrasta la interacción de los enlaces con los grupos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$ , mientras que los demás compuestos presentan contribuciones similares entre ellos, adicionalmente se destaca una clara diferencia en cuanto a los procesos de activación respecto al cuncho inicial.

Basado en lo anterior, para observar la relación entre el tipo de cuncho activado y la contribución con una mayor claridad se buscó agrupar mediante el análisis de clústeres (k-means) el cual tiene en cuenta la distancia euclidiana para buscar un mayor índice de aceptación entre los grupos relacionados y el cuncho, en este caso se partió de un k igual a 5 debido a que se analizaron cuatro sustancias activadas y el cuncho sin procesar, cuyo fin era observar si se distinguían las cinco componentes por separado; en la figura 6 se muestra el análisis por clústeres en un plano factorial de dos dimensiones con un porcentaje de representatividad del 79,33%; para los tratamientos del cuncho, donde se muestra la existencia de un agrupamiento entre el cuncho y los tratamientos con ácido clorhídrico y ácido sulfúrico (solo en su mayor concentración), lo que quiere decir que los sólidos presentan una naturaleza química similar en sus grupos funcionales, lo cual denota que los biopolímeros se mantienen; caso que se repite para los tratamientos con  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Lo anterior es prometedor ya que se podría lograr un material activado con peróxido que es menos tóxico que el  $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y el  $\text{HCl}$ . Para evaluar mejor este efecto se realizó el estudio de absorción del Carboxin.

Figura 6. Análisis por clústeres de los tratamientos de activación



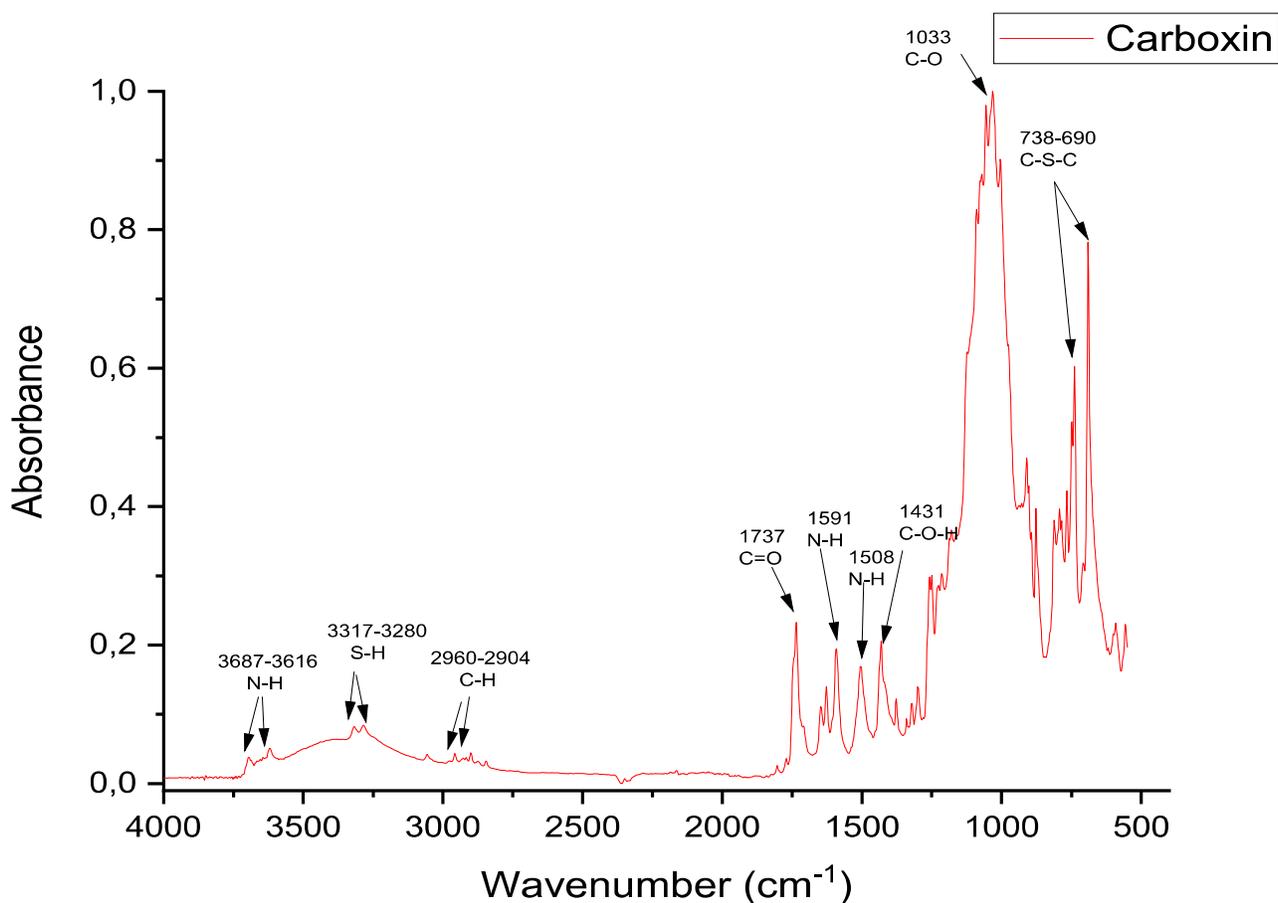
### 4.3. Procesos de remoción

#### 4.3.1. Caracterización del Carboxin.

La figura 7 nos muestra el espectro IR del Carboxin comercial donde destacan los siguientes picos: en primer lugar, en la región de  $3600\text{ cm}^{-1}$  se observan los estiramientos correspondientes a la interacción del enlace N-H; por otra parte se observa la presencia de azufre con el estiramiento de las interacciones del enlace S-H en la región de  $3300\text{ cm}^{-1}$ ; por otra parte, se obtienen una señales bajas en la región de  $2950\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ , las cuales corresponden a los estiramientos de los enlaces C-H de los metilos presentes en la molécula, la señal de  $1737\text{ cm}^{-1}$ ,

que corresponde a los estiramientos del doble enlace C=O que vienen dados por los carbonilos de la amina secundaria, los picos de la región 1600 a 1500  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a los estiramientos del enlace N-H de la amida presente en el Carboxin, en 1431  $\text{cm}^{-1}$  se encuentra uno de los picos correspondientes a la presencia de derivados de ácido carboxílico, reflejado en el doblamiento del enlace C-O-H, al igual que en la región de 1030  $\text{cm}^{-1}$  que expresa la deformación del enlace C-O presentes en la molécula de Carboxin, finalmente, la región de la huella nos muestra la interacción de los estiramientos de los enlaces C-S-C asociados a la molécula.

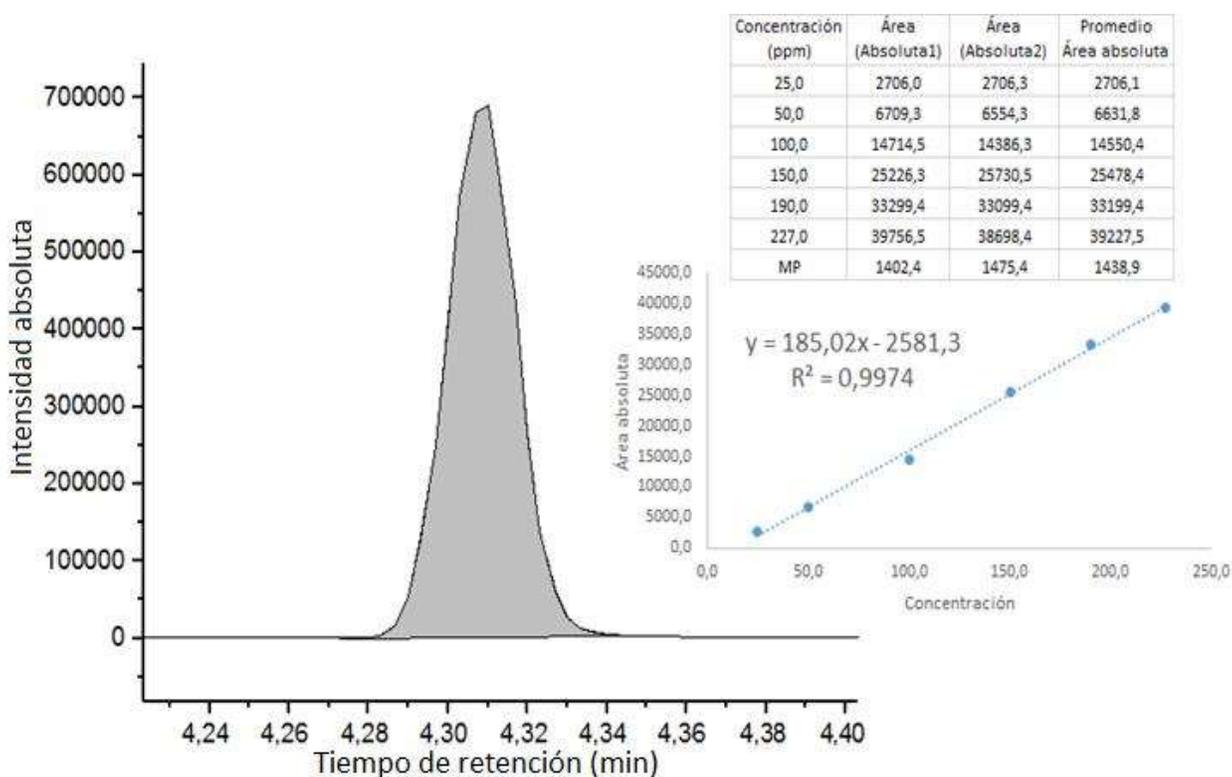
Figura 7. Espectro IR del Carboxin



### 4.3.2 Análisis de la cromatografía de gases

Al preparar soluciones a partir del estándar de Carboxin y en el equipo cromatográfico se logró demostrar la concentración de las soluciones y obtener una curva de calibración concentración Vs área bajo el pico, tal como se muestra en la figura 8. Lo anterior demuestra que la solución preparada contiene el principio activo, que es cuantificable y se le puede hacer seguimiento.

**Figura 8. Análisis GC-MS del Carboxin**

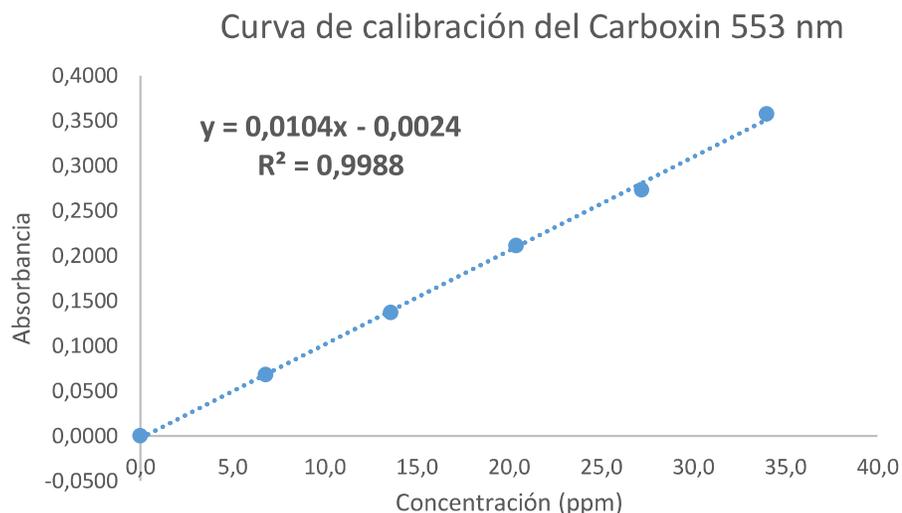


### 4.3.3 Longitudes de onda

La disolución saturada de Carboxin permite ver en el espectro las longitudes de onda de máxima absorbancia para el compuesto, que fueron las longitudes de 252, 283.5 y 553 nm respectivamente; posteriormente, se estableció una curva de concentración mediante disoluciones de Carboxin a diferentes concentraciones, a estas longitudes se midieron las absorbancias de

cada disolución y se estableció la curva de calibración tomando la longitud de onda de 553 nm, la cual se muestra en la figura 9.

**Figura 9. Curva de calibración del Carboxin.**



La ecuación se expresa de la forma  $y = mx + b$ ; la cual expresa una linealidad que se confirma con el valor de R cercano a la unidad. Los procesos de seguimiento por esta técnica partieron del punto medio de la curva expresada anteriormente. Además, tomando el punto de corte como factor de error se puede estimar la desviación de la concentración del método utilizado, lo cual muestra que las longitudes determinadas por este método tendrán un ruido de 0,2 ppm. A su vez, este ruido permite establecer los límites de detección y cuantificación (Currie, 1999; Currie, 2004; Quino et al., 2007) cuyos resultados fueron de 1,0 y 2,0 ppm respectivamente.

#### **4.3.3. Estudio de remoción**

Con base a la curva de calibración obtenida y analizada en el inciso anterior, se sometieron a procesos soluciones de 0,1 g promedio de adsorbente por cada 15 mL de adsorbato,

mediante agitación constante durante 15 minutos para cada uno de los diferentes adsorbentes a cada una de las concentraciones; los datos de concentración y retención se expresan en la tabla 5; lo que permitió observar que los procesos de remoción se dan mejor en los ácidos que en la base, lo que posiblemente demuestre que la generación de puentes de hidrógeno y enlaces de activación de la superficie sean mucho más estables en los ácidos que en la base.

Adicionalmente, en la tabla se puede observar que se usa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para los procesos de remoción, donde se refleja que la cantidad removida es bastante similar independientemente de la concentración, sin embargo, se utiliza H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 4% de concentración, ya que concentraciones más altas permiten que se lleve a cabo un proceso de dismutación, lo cual, lo convierte en un catalizador que produce la degradación de algunas proteínas presentes en el cuncho, con el fin de mantener únicamente los compuestos lignocelulósicos de interés (Berlett et al., 1990; Pessiki y Dismukes, 1994; Zamocky et al., 2012; Semchyshyn et al., 2013).

**Tabla 5. Remoción de Carboxin a concentraciones de 2, 3 y 4% para a) NaOH b) HCl c) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> d) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Remoción de Carboxin							
a) NaOH		b) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		c) HCl		d) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
Concentración	mg retenidos/g adsorbidos	Concentración	mg retenidos/g adsorbidos	Concentración	mg retenidos/g adsorbidos	Concentración	mg retenidos/g adsorbidos
2%	120,9±0,2	2%	124,3±0,4	2%	120,4±1,7	2%	125,1±0,2
3%	122,7±0,2	3%	125,1±0,4	3%	122,2±1,7	3%	125,5±0,2
4%	125,0±0,2	4%	124,4±0,4	4%	123,8±1,7	4%	125,4±0,2

#### 4.3.5. Estudio cinético

Partiendo de los mejores resultados obtenidos de la tabla 4, se mantuvieron las condiciones de cantidad y de solución, para el estudio cinético, inicialmente se realizó para el

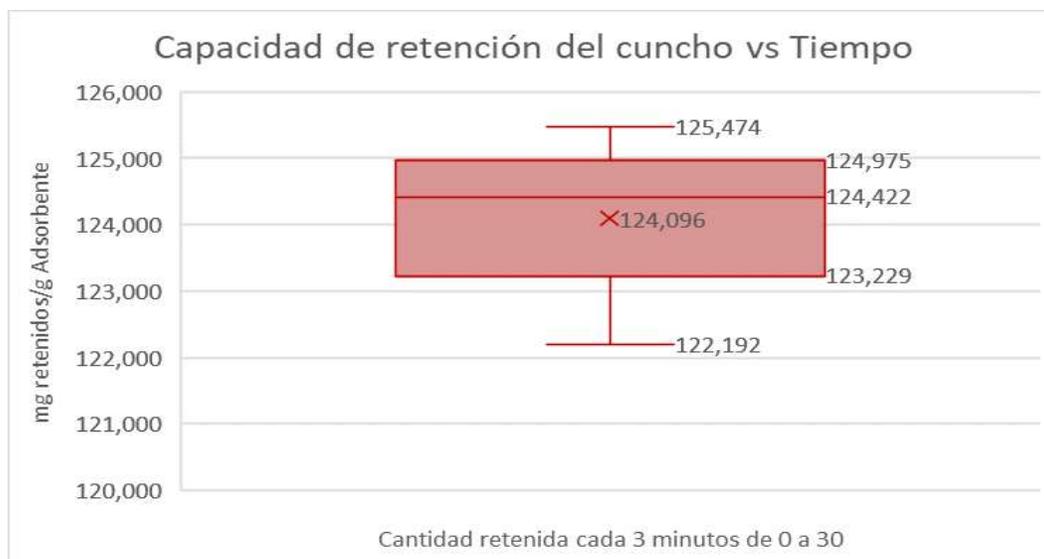
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en su concentración de 4%, donde se tomaron muestras de 0,1 g de adsorbente por 15 mL de adsorbato, y el estudio cinético se realizó para 30 minutos con intervalos de 3 minutos cada uno, mediante agitación constante, filtración, dilución al punto medio de la curva y medición en UV-Vis a una longitud de 553 nm, los resultados de remoción para cada uno de los intervalos de tiempo se muestra en la tabla 6; lo que permitió determinar que el proceso de adsorción se da de forma inmediata y alcanza un equilibrio de manera inmediata,

**Tabla 6. Estudio cinético Peróxido de Hidrógeno 4%**

Estudio cinético H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 4%			
Tiempo (s)	Concentraciones (ppm)	mg restantes en la solución	mg retenidos/g adsorbente
3	13,571	0,204	124,836
6	12,993	0,195	125,050
9	10,779	0,162	124,881
12	10,106	0,152	122,192
15	10,298	0,155	124,950
18	10,202	0,153	123,743
21	12,801	0,192	122,278
24	11,549	0,173	123,546
27	12,512	0,183	124,008
30	10,972	0,165	125,474

Con el fin de confirmar lo expresado en la tabla anterior, la figura 10 muestra el resultado obtenido mediante la representación en forma gráfica, donde se observa el equilibrio que existe respecto a la remoción de Carboxin, lo que representa que existe el proceso de adsorción y desorción en el trabajo.

**Figura 10. Estudio cinético de remoción de 30 minutos.**



La figura 10 y tabla 6 demuestran que el proceso de adsorción se da de manera inminente, por lo cual, se alcanza el estado de equilibrio de una manera rápida. Con el fin de evidenciar en qué punto se alcanza dicho estado, se realizó un nuevo ensayo manteniendo las cantidades y disminuyendo el tiempo de la cinética y los intervalos, siendo estos de 5 minutos en intervalos de 30 segundos respectivamente, lo que permitió confirmar que el equilibrio se alcanza muy rápido, los resultados se muestran en la tabla 7.

**Tabla 7. Estudio cinético de remoción de 5 minutos para cada uno de los compuestos.**

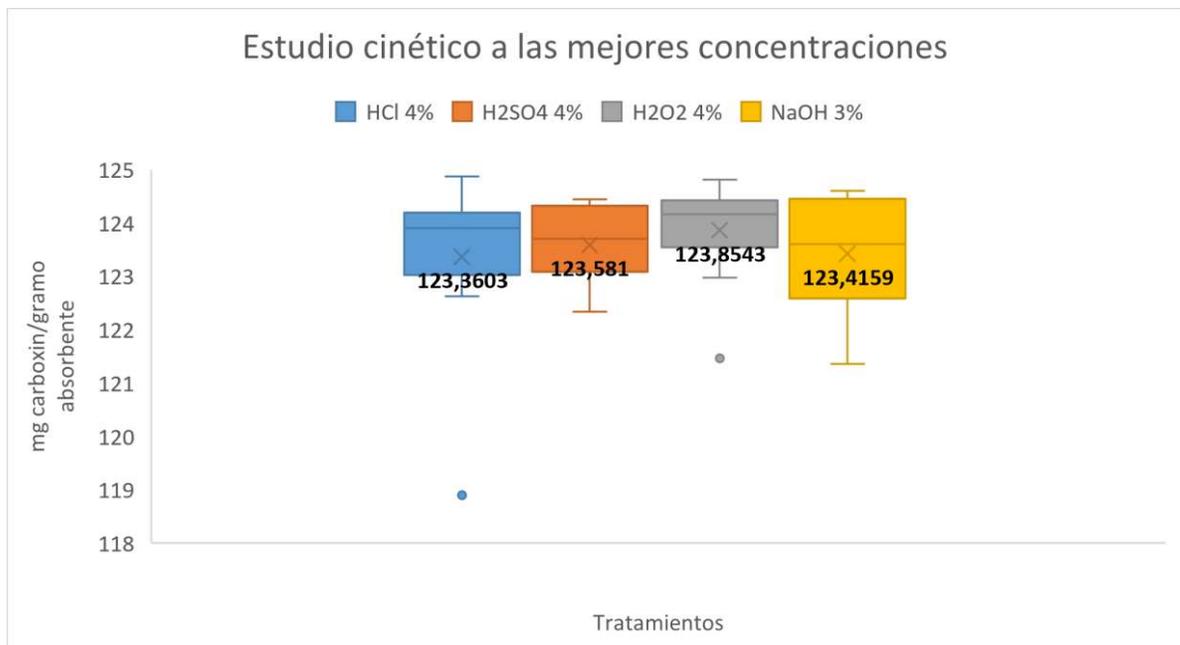
		Cinética de remoción de Carboxin			
		HCl (4%)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (4%)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (4%)	NaOH (3%)
Tiempo (s)		mg adsorbidos/g absorbente	mg adsorbidos/g absorbente	mg adsorbidos/g absorbente	mg adsorbidos/g absorbente
0		0	0	0	0
1	30	123,928	124,318	121,459	124,008
2	60	123,861	123,623	124,806	122,398
3	90	123,156	122,527	124,226	123,182
4	120	124,139	123,271	124,131	124,107
5	150	118,899	123,887	122,967	121,359
6	180	124,028	123,775	124,568	122,642
7	210	124,315	124,434	124,371	124,592
8	240	124,866	124,315	124,192	124,527

9	270	122,622	122,336	124,095	124,42
10	300	123,789	123,324	123,728	122,924

---

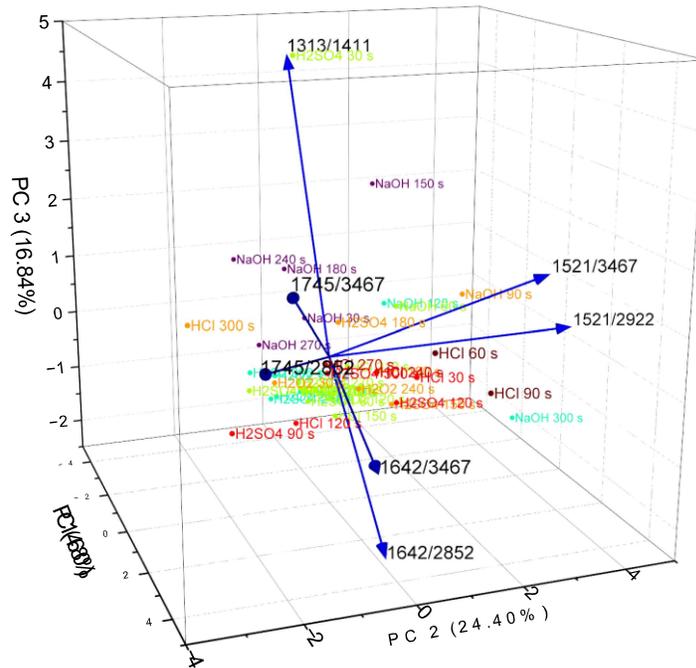
Con el fin de observar de una manera más clara cómo se comportan dichos equilibrios respecto al adsorbente utilizado, se realizó un diagrama de cajas y bigotes que corrobora la similitud observada en la tabla anterior; lo que quiere decir que el proceso de remoción se puede llevar a cabo con cualquiera de los adsorbentes estudiados, ya que se obtendrá un resultado de remoción similar para cualquiera de ellos, el resultado se expresa en la figura 11. Lo anterior indica que no sería necesario para futuras investigaciones el uso de activadores del tipo HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y NaOH, los cuales son reactivos que tienen alto carácter de toxicidad (Pelegri n-Ramírez y Suárez-Galíndez, 2021) respecto al peróxido de hidrógeno (ADSTR, 2016), que generaría un menor impacto en cuanto a salud y contaminación; esto a las concentraciones estudiadas, donde en el estudio de sus fichas de seguridad, los índices en cuanto a daños son más bajos en el peróxido que en los demás compuestos utilizados (CRC, 2022).

**Figura 11. Resultados de remoción para los compuestos.**



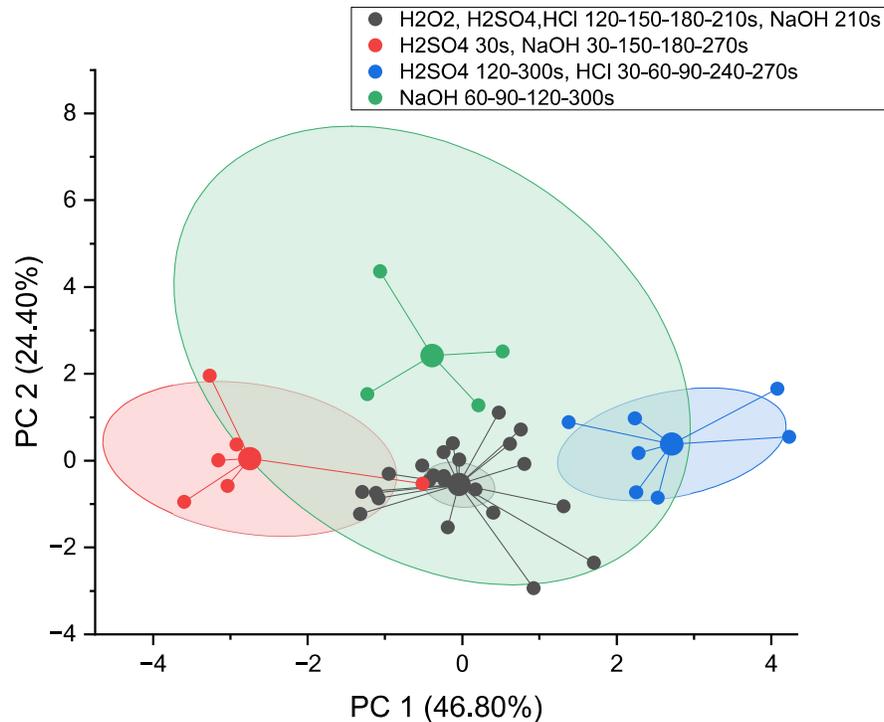
Con el fin de observar el cambio en los grupos funcionales a lo largo del análisis cinético para cada uno de los adsorbentes, se realizó un PCA manteniendo las nueve contribuciones analizadas previamente, donde a simple vista no se logra evidenciar un agrupamiento en cuanto a los adsorbentes y sus tiempos; la figura 12 muestra el PCA y sus contribuciones representativas para la parte cinética, el cual refleja un porcentaje de representatividad del 88,04% de los datos, valor bastante alto en lo que respecta a la contención de los mismos. Adicionalmente, en el anexo 2 se encuentra la matriz de datos utilizados para la realización del análisis por componentes principales para los tratamientos.

Figura 12. PCA del estudio cinético para cada uno de los adsorbentes



La figura anterior no permite establecer una diferencia entre los tratamientos cinéticos empleados respecto a un agrupamiento en cuanto a las características de las contribuciones; ya que no expresa concretamente la relación o el aporte que da en específico cada uno de los estudios por componente a los diferentes tiempos; es por ello que se realizó un agrupamiento por clúster para observar si existe algún agrupamiento entre los cunchos activados, para este caso se usó un valor de  $k$  igual a 4, que se muestra en la figura 13 con un índice de representatividad del 71,20% en un plano factorial de 2 dimensiones.

Figura 13. Análisis por clústeres del estudio cinético



Como se observa en la figura anterior, existe una intersección entre los centroides de los componentes analizados, lo que quiere decir que con el tratamiento cinético no es posible diferenciar un cambio entre los grupos funcionales al momento de la interacción entre el adsorbato y el adsorbente.

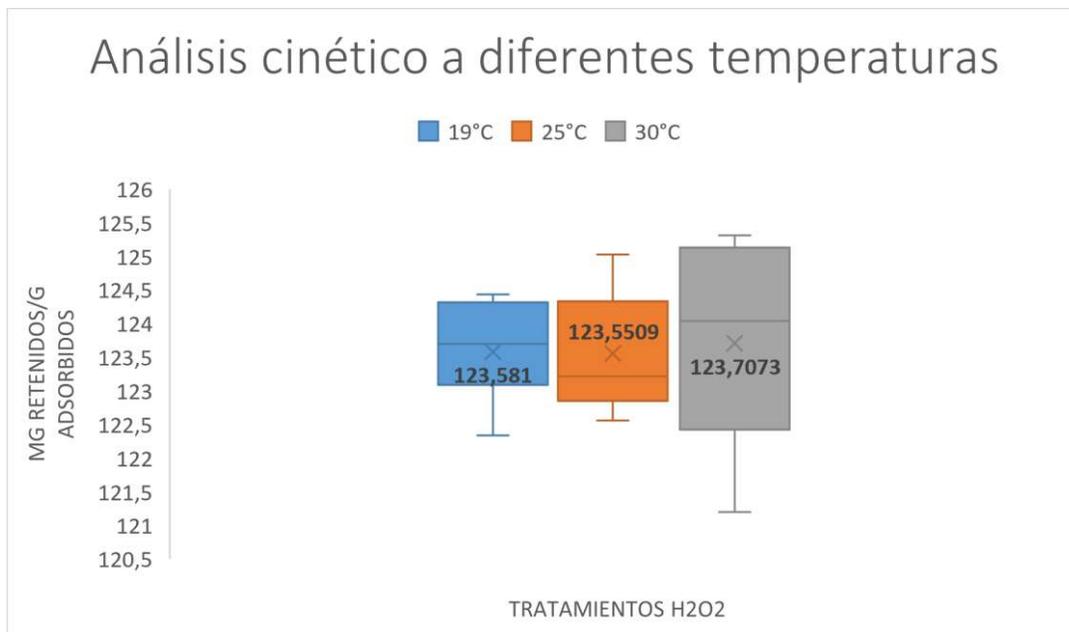
Una vez demostrado que no hay una diferencia entre los grupos funcionales al momento de la interacción, se analizó si la temperatura es o no una variable a tener en cuenta respecto al cambio en el tiempo de remoción, y sabiendo que la remoción se da de manera inmediata, se realizaron tres ensayos a temperatura ambiente, 25 y 30°C manteniendo las cantidades de adsorbente, adsorbato y el tiempo sin variar; la tabla 8 muestra los resultados obtenidos para la remoción que contrastan bastante similitud respecto a los obtenidos para la temperatura ambiente.

**Tabla 8. Estudio cinético a diferentes temperaturas**

	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (4%) 19°C	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (4%) 25°C	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (4%) 30°C
Tiempo (s)	mg adsorbidos/g absorbente	mg adsorbidos/g absorbente	mg adsorbidos/g absorbente
0	0	0	0
30	121,459	122,857	122,613
60	124,806	122,818	121,201
90	124,226	122,559	124,83
120	124,131	124,732	124,721
150	122,967	123,379	122,868
180	124,568	123,051	125,09
210	124,371	123,968	125,25
240	124,192	125,02	123,346
270	124,095	124,19	125,309
300	123,728	122,935	121,845

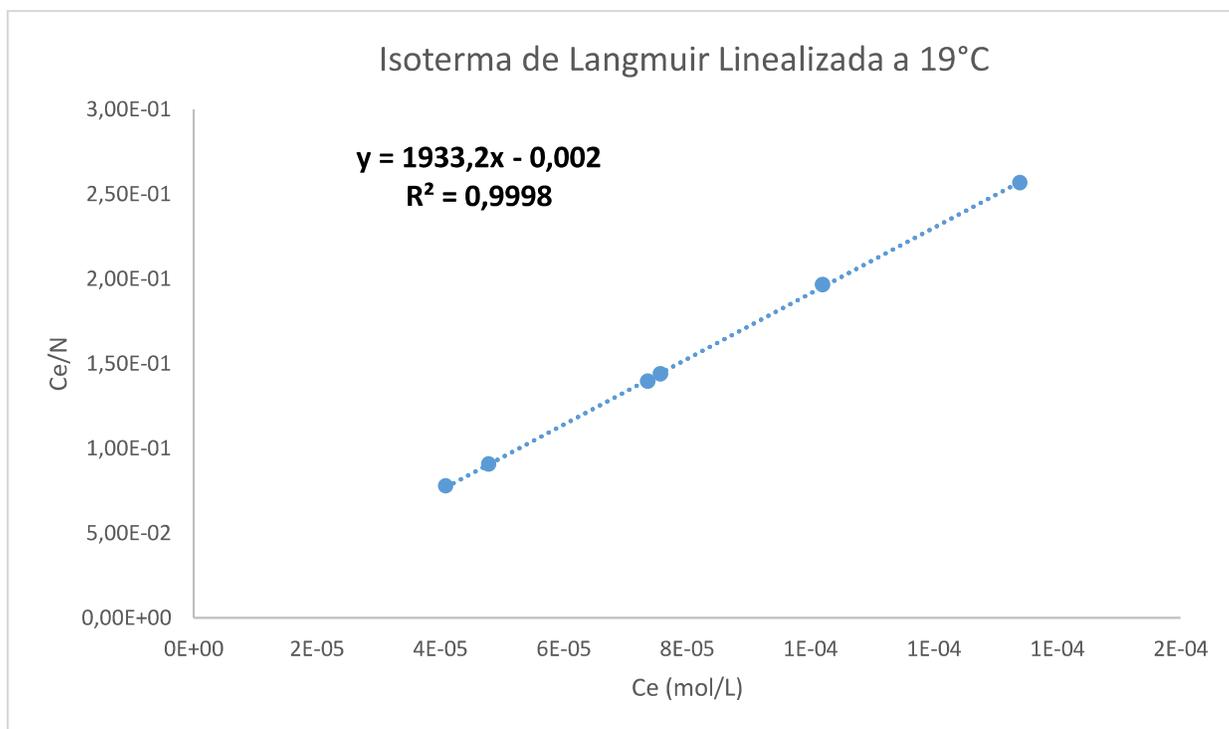
Como se observa en la tabla anterior, no existe un comportamiento o tendencia en cuanto a la adsorción de Carboxin respecto al tiempo; por lo cual, se comprueba que a cualquier temperatura la reacción alcanzará su punto de saturación de manera inmediata en la misma concentración de mg/g. Adicionalmente, al elaborar el gráfico de cajas (figura 14) se puede evidenciar que a medida que aumenta la temperatura aumenta el grado de dispersión haciendo la caja ancha, lo cual se adapta a un sistema de fisisorción en el que un aumento de la energía lleva se genere adsorción y desorción en mayor concentración.

**Figura 14. Tratamientos cinéticos con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**



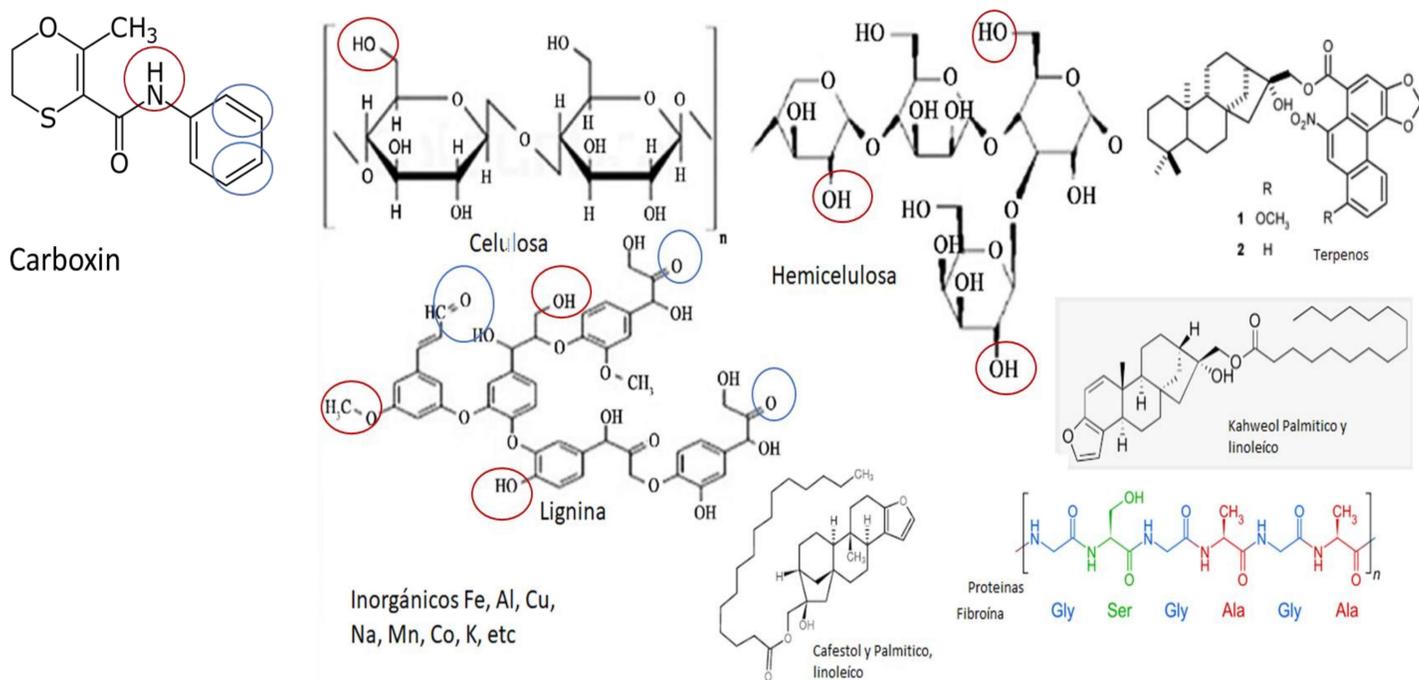
Con el fin de demostrar si el proceso se debe a fisisorción, se evaluó una curva a diferentes concentraciones, calculando la saturación y la concentración de la solución en el equilibrio, estos resultados permitieron demostrar que son linealizados para el modelo de Langmuir (Osmari et al., 2013; Guo y Wang, 2019) como lo muestra la figura 15, en cual se logró obtener una linealidad con  $R^2=0,9998$ , lo cual indica que el comportamiento de la remoción respecto a la concentración del adsorbato, genera enlaces de tipo “Van Der Waals”, y representa una adsorción de monocapa (Henderson, 1995; Mohammed et al., 2020), donde las cabezas polares presentes en los compuestos lignocelulósicos del adsorbato interaccionan con el enlace C=O para adherirse a la superficie del adsorbente, lo que quiere decir que el adsorbato se adhiere a la superficie del adsorbente, sin generar un mayor cambio químico en la composición de los materiales o grupos funcionales que la conforman, resultado que es acorde con lo obtenido en el PCA para los espectros de ATR-FTIR.

Figura 15. *Isoterma de Langmuir Linealizada*



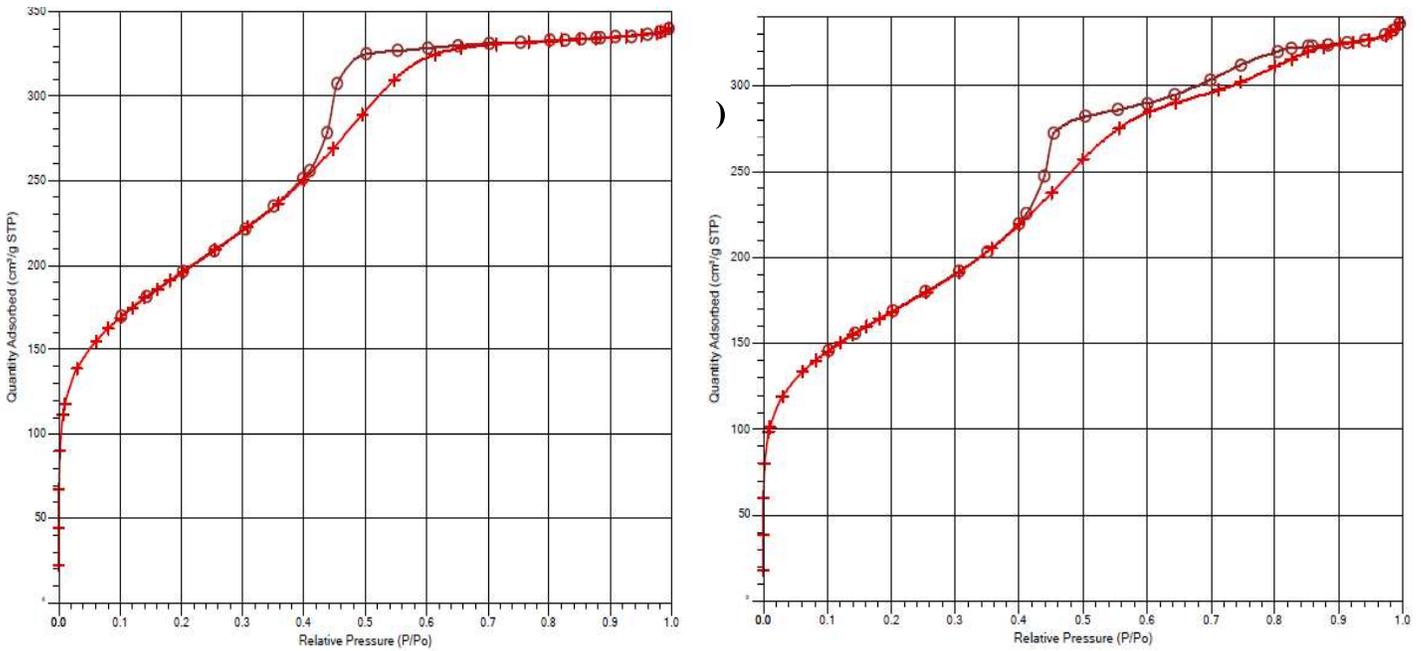
Al demostrar que es un proceso de fisisorción de monocapa, se muestra en la figura 16 las interacciones que existen entre la molécula de Carboxin y el cuncho activado, donde se señalan en color rojo las interacciones de tipo puentes de hidrógeno, las cuales se dan entre los grupos funcionales hidroxilo de las macromoléculas y el hidrógeno presente en el enlace N-H de la amida; y en color azul se muestran las interacciones de tipo Van der Waals entre los enlaces dobles del anillo aromático presente en la molécula de Carboxin y los enlaces dobles de los grupos carbonilos presentes en las macromoléculas.

Figura 16. Interacciones moleculares entre el Carboxin y el cuncho activado.



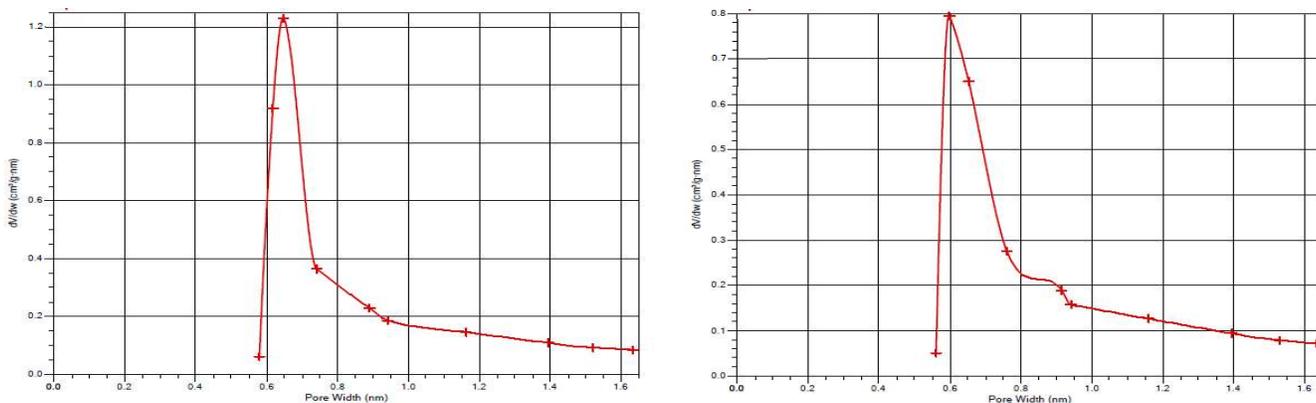
Después de demostrar la capacidad de fisorción se determinó las características de los poros, obteniendo un isoterma de adsorción y desorción del tipo IV, con histéresis  $H_2C$ , que es típica de mesoporos con forma esférica (Chang et al., 2007; Lester y Henderson, 2007) (figura 16), lo anterior se presentó para el cuncho de café sin tratar y el cucho tratado con  $H_2O_2$ , la diferencia en del tratamiento muestra una mayor dispersión en las entradas de poro, esto al observar una extensión de la histéresis, pero con diversos tamaños de entrada (Sing y Williams, 2004).

Figura 17. Isoterma de adsorción/desorción de a) Cuncho Procesado b) Cuncho activado



Por otra parte, se analizó el poro tanto para el cuncho en su estado normal, como para el cuncho activado con  $H_2O_2$ , cuya ilustración se muestra en la figura 17; la cual, en primer lugar, confirma la estructura mesoporosa, y donde se logra observar que la distribución de los poros no es de manera uniforme en ninguno de los dos casos, adicionalmente, se observa una mayor apertura en el poro del cuncho cuando es activado con  $H_2O_2$ , tal como se indicó previamente.

Figura 18. Diagrama de poro de a) Cuncho b) Cuncho activado con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



## CONCLUSIONES

A partir del cuncho del café, se logró obtener un material adsorbente con la capacidad de retener  $125,3 \pm 0,2$  mg de Carboxin/g, proceso que se ejecuta mediante fisisorción de monocapa demostrado por su linealidad bajo el modelo de Langmuir.

Se comprueba que para las temperaturas de 19, 25 y 30°C el adsorbente diseñado (cuncho de café tratado con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), no presenta cambios en su capacidad máxima de retención, pero presenta un efecto negativo en la dispersión del equilibrio adsorbente-adsorbato.

Los estudios de caracterización del adsorbente demostraron que es un material con grupos funcionales característicos de biopolímeros del tipo lignina, celulosa y hemicelulosa, de carácter mesoporoso, con isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno del tipo IV y con histéresis típica de material esférico con poros de entradas de diferente tamaño.

Se logró diseñar una metodología que evaluó los cambios en los grupos funcionales de acuerdo al tratamiento químico al que fue expuesto el cuncho, demostrando que los cambios son

significativos para el tratamiento con NaOH. Sin embargo, los cambios en los grupos funcionales de los adsorbentes con el adsorbato no se logran diferenciar y se agrupan en un solo plano Euclidiano.

## **RECOMENDACIONES**

Se recomienda estudios con otros contaminantes del sector agroquímico que se empleen en la papa, con el objeto de proyectar una formulación integral que permita la liberación controlada de estos productos, usando como matriz el cuncho de café.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alvarado, Á. E., Serrano, P. A., & Pérez, C. (2007). Caracterización de zonas sensibles a heladas en el cultivo de papa (*solanum tuberosum*) en Boyacá. *Ciencia y Agricultura*, 5(2), 29-38. ISSN: 0122-8420
- ATSDR (2016) *Peróxido de Hidrógeno (hydrogen peroxide)*, Centers for Disease Control and Prevention. Centers for Disease Control and Prevention. Available at: [https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es\\_tfacts174.html#:~:text=La%20exposici%C3%B3n%20al%20per%C3%B3xido%20de%20hidr%C3%B3geno%20puede%20producir%20irritaci%C3%B3n%20de,efectos%20gastrointestinales%20leves%20o%20severos.](https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts174.html#:~:text=La%20exposici%C3%B3n%20al%20per%C3%B3xido%20de%20hidr%C3%B3geno%20puede%20producir%20irritaci%C3%B3n%20de,efectos%20gastrointestinales%20leves%20o%20severos.) (Accessed: December 1, 2022).
- Ayawei, N., Ebelegi, A. N., & Wankasi, D. (2017). Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *Journal of chemistry*, 2017. <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>
- Ballesteros, L. F., Teixeira, J. A., & Mussatto, S. I. (2014). Chemical, functional, and structural properties of spent coffee grounds and coffee silverskin. *Food and bioprocess technology*, 7(12), 3493-3503. <https://doi.org/10.1007/s11947-014-1349-z>
- Banerjee, S., & Sharma, Y. C. (2013). Equilibrium and kinetic studies for removal of malachite green from aqueous solution by a low cost activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(4), 1099-1105. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.11.030>
- Berlett, B. S., Chock, P. B., Yim, M. B., & Stadtman, E. R. (1990). Manganese (II) catalyzes the bicarbonate-dependent oxidation of amino acids by hydrogen peroxide and the amino acid-

- facilitated dismutation of hydrogen peroxide. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 87(1), 389-393. <https://doi.org/10.1073/pnas.87.1.389>
- Bettini, S., Ottolini, M., Pagano, R., Pal, S., Licciulli, A., Valli, L., & Giancane, G. (2021). Coffee Grounds-Derived CNPs for Efficient Cr (VI) Water Remediation. *Nanomaterials*, 11(5), 1064. <https://doi.org/10.3390/nano11051064>
- Chang, S. S., Clair, B., Ruelle, J., Beauchêne, J., Di Renzo, F., Quignard, F., ... & Gril, J. (2009). Mesoporosity as a new parameter for understanding tension stress generation in trees. *Journal of experimental botany*, 60(11), 3023-3030. <https://doi.org/10.1093/jxb/erp133>
- Choy, K. K., Porter, J. F., & McKay, G. (2000). Langmuir isotherm models applied to the multicomponent sorption of acid dyes from effluent onto activated carbon. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 45(4), 575-584. <https://doi.org/10.1021/je9902894>
- CRC Industries. (2021) *Safety Data Sheet - Carl Roth*. Available at: <https://www.carlroth.com/medias/SDB-6846-IE-EN>. (Accessed: December 12, 2022).
- Currie, L. A. (1999). Detection and quantification limits: origins and historical overview. *Analytica Chimica Acta*, 391(2), 127-134. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(99\)00105-1](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(99)00105-1)
- Currie, L. (2004). Detection and quantification limits: basic concepts, international harmonization, and outstanding (“low-level”) issues. *Applied Radiation and Isotopes*, 61(2-3), 145-149. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2004.03.036>
- De Luca, S., De Filippis, M., Bucci, R., Magri, A. D., Magri, A. L., & Marini, F. (2016). Characterization of the effects of different roasting conditions on coffee samples of different geographical origins

- by HPLC-DAD, NIR and chemometrics. *Microchemical Journal*, 129, 348–361.  
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.07.021>
- 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.  
<https://doi.org/10.1016/bs.afnr.2019.10.002>
- DellaGreca, M., Iesce, M. R., Cermola, F., Rubino, M., & Isidori, M. (2004). Phototransformation of carboxin in water. Toxicity of the pesticide and its sulfoxide to aquatic organisms. *Journal of agricultural and food chemistry*, volume 52(20), pages 6228-6232.  
<https://doi.org/10.1021/jf049737o>
- Farah A. Coffee as a speciality and functional beverage. In: Paquin P, editor. Functional and speciality beverage technology. 1st ed. Cambridge (UK): Woodhead Publishing in Food Science, Technology and Nutrition; 2009. <https://doi.org/10.1533/9781845695569.3.370>
- Farah, A. (2012). Coffee constituents. *Coffee*, 21-58. <https://doi.org/10.1002/9781119949893.ch2>
- 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. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409517-5.00001-2>
- Florez, E. C., & Marulanda, L. F. (2020). Uso de residuos de café como biosorbente para la remoción de metales pesados en aguas residuales. *Ingenierías USBMed*, 11(1), 44-55.

- Franca, A. S., Oliveira, L. S., Mendonça, J. C. F., & Silva, X. A. (2005). Physical and chemical attributes of defective crude and roasted coffee beans. *Food Chemistry*, 90(1–2), 89–94. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.03.028>
- Fry, W. (2008). Phytophthora infestans: the plant (and R gene) destroyer. *Molecular plant pathology*, 9(3), 385–402. <https://doi.org/10.1111/j.1364-3703.2007.00465.x>
- Grünwald, N. J., & Flier, W. G. (2005). The biology of Phytophthora infestans at its center of origin. ISSN: 0066-4286
- Guo, X., & Wang, J. (2019). Comparison of linearization methods for modeling the Langmuir adsorption isotherm. *Journal of Molecular Liquids*, 296, 111850. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111850>
- Hadebe, L., Cele, Z., & Gumbi, B. (2022). Properties of porous carbon electrode material derived from biomass of coffee waste grounds for capacitive deionization. *Materials Today: Proceedings*, Volume 56. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.11.496>
- Henderson, J. (1995). The analysis of ancient glasses part I: Materials, properties, and early European glass. *Jom*, 47(11), 62-64. <https://doi.org/10.1007/BF03221315>
- Hu, Y., Zhi, M., Chen, S. et al. Efficient removal of Cr(VI) by spent coffee grounds: Molecular adsorption and reduction mechanism. *Korean J. Chem. Eng.* (2022). <https://doi-org.unipamplona.basesdedatosezproxy.com/10.1007/s11814-021-1045-4>

Huang, Y., Wang, Z., Peng, Y., Xu, R., Yan, J., Xiong, C., ... & Lu, H. (2022). *Carboxin can induce cardiotoxicity in zebrafish embryos*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 233, 113318.

<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.113318>

Hustert, K., Moza, P. N., & Kettrup, A. (1999). Photochemical degradation of carboxin and oxycarboxin in the presence of humic substances and soil. *Chemosphere*, 38(14), 3423-3429.

[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(98\)00555-4](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(98)00555-4)

Indexamundi. (2022) *Green coffee production by country, Green Coffee Production by Country in 1000 60*

*KG BAGS - Country Rankings*. Available at:

<https://www.indexmundi.com/agriculture/?commodity=green-coffee&graph=production>

(Accessed: November 30, 2022).

Islam, S., Middy, R., & Mondal, B. (2018). Bioefficacy of Fungicides against *Phytophthora infestans* causing late blight of potato under laboratory condition. *Curr J Appl Sci Technol*, 26(1), 1-5. ISSN: 2231-0843

Jae-Hoon Shin, Deok-Hye Park, Woo-Jun Lee, Sang-Hyun Moon, Jin-Hyeok Choi, Ji-Hwan Kim, Jae-Sung Jang, Sung-Beom Kim, Kyung-Won Park. (2021) Coffee waste-derived one-step synthesis of a composite structure with Ge nanoparticles surrounded by amorphous carbon for Li-ion batteries, *Journal of Alloys and Compounds*. Volume: 889, ISSN 0925-8388, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161685>.

Kinniburgh, D. G. (1986). General purpose adsorption isotherms. *Environmental science & technology*, volume 20 (9), pages 895-904. <https://doi.org/10.1021/es00151a008>

- Lester, E., Hilal, N., & Henderson, J. (2004). Porosity in ancient glass from Syria (c. 800 AD) using gas adsorption and atomic force microscopy. *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*, 36(9), 1323-1329. <https://doi.org/10.1002/sia.1911>
- Lowell, S., & Shields, J. E. (1991). Adsorption isotherms. In Powder Surface Area and Porosity (pp. 11-13). Springer, Dordrecht.
- Mohammed, I., Afagwu, C. C., Adjei, S., Kadafur, I. B., Jamal, M. S., & Awotunde, A. A. (2020). A review on polymer, gas, surfactant and nanoparticle adsorption modeling in porous media. *Oil & Gas Science and Technology—Revue d'IFP Energies nouvelles*, 75, 77. <https://doi.org/10.2516/ogst/2020063>
- Mondal, B., Pauria, N. K., & Khatua, D. C. (2015). Rapid laboratory evaluation of fungicides against *Phytophthora infestans* causing late blight of potato. *Journal of Scientific Research & Reports*, 4(2), 168-173. <https://doi.org/10.9734/JSRR/2015/13107>
- National Center for Biotechnology Information (2022). *PubChem Compound Summary for CID 539946*.
- Nieva, A. D., Buenafe, R. J. Q., Guinto, D. R., & Leaño, J. C. F. (2019). Biosorption of Copper (II) from Simulated Wastewater Using Spent Coffee Grounds: A Column Study. *International Journal of Environmental Science and Development*, 10(9), 261-265. <https://doi:10.18178/ijesd.2019.10.9.1184>
- Oestreich-Janzen, S. (2010). *Chemistry of coffee*. *Comprehensive natural products II*, 3, 1085-1117. <https://doi.org/10.1016/B978-008045382-8.00708-5>

- Osmari, T. A., Gallon, R., Schwaab, M., Barbosa-Coutinho, E., Severo Jr, J. B., & Pinto, J. C. (2013). Statistical analysis of linear and non-linear regression for the estimation of adsorption isotherm parameters. *Adsorption Science & Technology*, 31(5), 433-458. <https://doi.org/10.1260/0263-6174.31.5.433>
- Osorio Pérez , V., Pabón Usaquén , J. P. ., Gallego Agudelo , C. P. ., & Echeverri-Giraldo , L. F. (2021). Efecto de las temperaturas y tiempos de tueste en la composición química del café. *Revista Cenicafé*, 72(1), p 72-103. <https://doi.org/10.38141/10778/72103>
- Pelegrín Ramírez, J. S., & Suárez Galíndez, J. R. (2021). Impactos ambientales de la industria química: análisis de un estudio de caso y propuesta de manejo frente a derrames ácidos y/o básicos-Tópicos de Gestión Ambiental: Enlazando ciencia, sociedad y educación. Universidad Santiago de Cali.
- Pessiki, P. J., & Dismukes, G. C. (1994). Structural and functional models of the dimanganese catalase enzymes. 3. Kinetics and mechanism of hydrogen peroxide dismutation. *Journal of the American Chemical Society*, 116(3), 898-903. <https://doi.org/10.1021/ja00082a009>
- Producción Mundial de Papa Por País (2021) AtlasBig. Available at: <https://www.atlasbig.com/es-es/paises-por-produccion-de-papa> (Accessed: November 30, 2022).
- Producción Mundial de Papa Por País (2021). AtlasBig. Available at: <https://www.atlasbig.com/es-es/paises-por-produccion-de-papa>
- Puertas-Mejía, M. A., Villegas-Guzmán, P., & Alberto Rojano, B. (2013). Borra de café colombiano (Coffea arabica) como fuente potencial de sustancias con capacidad antirradicales libres in vitro. *Revista Cubana de Plantas Medicinales*, 18(3), 469-478. <https://www.atlasbig.com/es-es/paises-por-produccion-de-papa> (Accessed: November 30, 2022). ISSN: 1028-4796

- Qiu, H., Lv, L., Pan, B. C., Zhang, Q. J., Zhang, W. M., & Zhang, Q. X. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University-Science A*, 10(5), 716-724. <https://doi.org/10.1631/jzus.A0820524>
- Quino, I., Ramos, O., & Guisbert, E. (2007). Determinación del límite de detección instrumental (LDI) y límite de cuantificación instrumental (LCI) en elementos traza de agua subterránea. *Revista Boliviana de química*, 24(1), 53-57. ISSN 0250-5460
- Rodríguez-Pérez, L. (2010). Ecofisiología del cultivo de la papa (*Solanum tuberosum* L.). *Revista Colombiana de Ciencias Hortícolas*, volumen 4(1), páginas 97-108. <https://doi.org/10.17584/rcch.2010v4i1.1229>
- Safarik, I., Horska, K., & Safarikova, M. (2011). Magnetically modified spent grain for dye removal. *Journal of Cereal Science*, 53(1), 78-80. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2010.09.010>
- Shahbandeh, M. (2022) *Global Coffee Production, 2020/21*, *Statista*. Available at: <https://www.statista.com/statistics/263311/worldwide-production-of-coffee/> (Accessed: November 30, 2022).
- Sharma, H., 2020, A Detail Chemistry of Coffee and Its Analysis, in D. T. Castanheira (ed.), *Coffee - Production and Research*, IntechOpen, London
- Sing, K. S., & Williams, R. T. (2004). Physisorption hysteresis loops and the characterization of nanoporous materials. *Adsorption Science & Technology*, 22(10), 773-782. <https://doi.org/10.1260/0263617053499032>

SIOC (2019) Sioc. Ministerio de Agricultura. Available at: <https://sioc.minagricultura.gov.co/> (Accessed: November 30, 2022).

Toci AT, Farah A. Volatile compounds as potential defective coffee beans' markers. *Food Chem* 2008;108:1133–41. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.11.064>

Trugo, L. C. Coffee Analysis. In: *Encyclopedia of Food Science and Nutrition*, 2nd edition, Caballero, B., Trugo, L. C., Finglas, P. M., eds. Oxford, UK: Oxford Academic Press; 2003, Vol. 2, p. 498.

Tubert, I., & Talanquer, V. (1997). Sobre adsorción. *Educación química*, 8(4), 186-190. <https://doi.org/10.22201/fq.18708404e.1997.4.66595>

Uçar, A., Al-Hamdanı, A. H. A., Alak, G., Atamanalp, M., Topal, A., Arslan, H., ... & Şensurat, T. (2012). *Effects of carboxin on superoxide dismutase enzyme activite in rainbow trout (Oncorhynchus mykiss)*. *BİBAD, Biyoloji Bilimleri Araştırma Dergisi*, volume 5(2), pages 83-85. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.113318>

Vajda, S., Valko, P., & Turanyi, T. (1985). Principal component analysis of kinetic models. *International Journal of Chemical Kinetics*, volume 17(1), pages 55-81. <https://doi.org/10.1002/kin.550170107>

Veiga, T. R. L. A., Lima, J. T., Dessimoni, A. L. D. A., Pego, M. F. F., Soares, J. R., & Trugilho, P. F. (2017). Different plant biomass characterizations for biochar production. *Cerne*, 23, 529-536. <https://doi.org/10.1590/01047760201723042373>

Wei, D., Wu, X., Ji, M., Xu, J., Dong, F., Liu, X., & Zheng, Y. (2019). Carboxin and its major metabolites residues in peanuts: Levels, dietary intake and chronic intake risk assessment. *Food chemistry*, volume 275, pages 169-175. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.09.087>

Wei-Lung, C., Chih-Ta, W., Kai-Yu, H., Ya-Chieh, C., & Chi-Min, S. (2012). Investigation of indium ions removal from aqueous solutions using spent coffee grounds. *International Journal of Physical Sciences*, 7(16), 2445-2454. DOI: 10.5897/IJPS12.192

Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., & Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12-13), 1781-1788. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>