



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

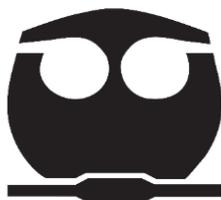
**UNA PERSPECTIVA PARA LA REACCIÓN DE LICUEFACCIÓN
DEL GRANO DE CAFÉ GASTADO**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA:
JULIO CÉSAR CHÁVEZ GARCÍA**

**TUTOR DE TESIS
OSCAR HERNÁNDEZ MELÉNDEZ**



Ciudad Universitaria, CD. MX. 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado Asignado

PRESIDENTE: Profesora: Calderón Villagómez Hilda Elizabeth

VOCAL: Profesor: Ruiz Trejo Rodolfo

SECRETARIO: Profesor: Oscar Hernández Meléndez

1° Suplente: Profesor: Arcos Ramos Rafael Omar

2° Suplente: Profesor: Ortiz Moreno Hugo

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE INGENIERIA QUÍMICA (LABORATORIO DE INGENIERIA AGROINDUSTRIAL) FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

HERNÁNDEZ MELÉNDEZ OSCAR

SUSTENTANTE:

CHÁVEZ GARCÍA JULIO CÉSAR

Índice general

Índice general.....	4
i. Justificación.....	6
ii. Objetivo General.....	7
iii. Objetivo Particular.....	7
iv. Hipótesis.....	7
1. Antecedentes.....	8
1.1. Origen e historia del café.....	8
1.2. El café en México.....	9
1.3. La planta de café.....	12
1.4. Procesado de la cereza de café.....	14
1.5. Proceso de torrefacción o tostado del café.....	15
1.6. Composición química del grano de café verde o almendra y tostado.....	18
1.6.1. Agua.....	20
1.6.2. Carbohidratos.....	20
1.6.3. Lípidos.....	21
1.6.4. Proteínas.....	22
1.6.5. Alcaloides.....	23
1.6.6. Pigmentos.....	25
1.6.7. Materia mineral.....	26
1.7. Acidez del café.....	26
1.7.1. Ácidos clorogénicos.....	28
1.7.2. Ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos.....	31
1.8. Aroma del café.....	32
1.9. Biomasa y residuos lignocelulósicos.....	39
1.9.1. Celulosa.....	42
1.9.2. Hemicelulosa.....	43
1.9.3. Lignina.....	44
1.10. Importancia del grano gastado de café como residuo lignocelulósico.....	47
1.11. Reacciones de hidrólisis de materiales lignocelulósicos.....	50

1.12.	Reacción de licuefacción del grano de café gastado.....	52
1.13.	Caracterización de productos de la reacción de licuefacción del grano de café gastado.....	56
1.13.1.	Ángulo de contacto	56
1.13.2.	Pruebas mecánicas	60
1.13.3.	Espectroscopía Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).....	63
2.	Metodología.....	64
2.1.	Caracterización del grano de café gastado utilizando el método Van Soest-Wine.....	64
2.2.	Reacción de licuefacción del grano de café gastado.....	66
2.3.	Medición del ángulo de contacto y criterio de pruebas de solubilidad.....	71
2.4.	Caracterización de materiales de licuefacción por pruebas mecánicas.....	73
2.5.	Caracterización de materiales de licuefacción mediante FTIR.....	74
3.	Discusión y análisis de resultados.....	74
3.1.	Caracterización del grano de café gastado utilizando el método Van Soest-Wine.....	75
3.2.	Reacción de licuefacción del grano gastado de café.....	77
3.3.	Ángulo de contacto y caracterización de solubilidad en agua.....	83
3.4.	Pruebas mecánicas de resistencia al esfuerzo-deformación.....	89
3.5.	Análisis de espectroscopia infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).....	92
4.	Conclusiones.....	99
5.	Referencias bibliográficas.....	102

i. Justificación

Todo desecho orgánico generado por la industria de alimentos se considera desperdicio, la FAO (*Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y Agricultura* por sus siglas en inglés) estimó que 1.6 Gton (gigatoneladas) de desperdicios de comida son tirados anualmente, representando un 27 % de la producción agrícola y produciendo pérdidas económicas importantes, daños al medioambiente debido a la emisiones de gases de efecto invernadero (*GHG, Green House Gases* por sus siglas en inglés), consumo de agua potable, ocupación de superficies para el cultivo y requerimiento energético para producir, almacenar y transportar alimentos. En los últimos años se han tenido avances significativos en el empleo de desechos agroindustriales para la obtención de productos de valor comercial. En el caso de los residuos producidos por la industria cafetalera existe muy poca información sobre su aprovechamiento aplicado a nivel industrial. Recientemente se han publicado y revisado algunos procesos de reutilización de los residuos del café (en particular del grano de café gastado) para la obtención de biocombustibles o materiales termoplásticos a pequeña escala ya que contienen una elevada composición lignocelulósica, estas revisiones se llevaron a cabo en sectores como laboratorios agroindustriales y de alimentos, microrefinerías, tiendas de venta de café especializadas, artículos especializados de alimentos, entre otros.

El propósito de esta investigación fue brindar un panorama general del café, su producción en México, por qué el grano gastado de café es un material lignocelulósico, producción de los residuos de grano de café gastado, además, dar a conocer algunas tecnologías empleadas en la reutilización, caracterización y modificación de residuos lignocelulósicos. Se realizaron pruebas experimentales, de acuerdo, a las investigaciones previas realizadas en el Laboratorio de Ingeniería Agroindustrial de la F.Q. para comprobar la reacción de licuefacción del grano gastado de café aplicando diversos compuestos orgánicos como disolventes de bajo impacto ambiental, y se realizaron las pruebas físicas, químicas y mecánicas de los materiales generados, con particular interés en aquellos materiales que se les puedan medir todas las pruebas antes mencionadas.

ii. Objetivo General

- Realizar y comprobar la reacción de licuefacción del grano gastado de café en catálisis ácida para generar materiales termoplásticos usando ácidos carboxílicos como disolventes orgánicos de bajo impacto ambiental.

iii. Objetivo Particular

- Desarrollar un método sustentable para la síntesis de nuevos materiales a partir de la reacción de licuefacción del grano gastado de café y caracterizarlos de acuerdo a sus propiedades físicas y químicas.
- Analizar e investigar avances tecnológicos y científicos realizados para el aprovechamiento del grano de café gastado como material lignocelulósico y su posible biorefinación para producir materiales con propiedades que puedan disminuir el uso de plásticos derivados de combustible fósil, mediante técnicas experimentales y revisión bibliográfica.

iv. Hipótesis

La reacción de licuefacción de la biomasa lignocelulósica con compuestos orgánicos de bajo impacto ambiental generará productos con propiedades y composiciones distintas a la biomasa inicial, impulsada principalmente por reacciones de hidrólisis y esterificación, llevadas a cabo en condiciones moderadas de temperatura y uso de catalizador (H_2SO_4).

1. Antecedentes

1.1. Origen e historia del café

El café es la bebida más consumida en el mundo, después del agua, se ha reportado que en el mundo se consumen a diario 2250 millones de tazas de café [8].

Algunos antropólogos han especulado que las primeras plantas con contenido de cafeína (1,3,7-trimetilxantina) fueron descubiertas en los tiempos paleolíticos, en los años 700 a.C.; y la técnica de infusión de la planta en agua caliente (utilizada para extraer la cafeína) se descubrió mucho después de que los humanos probaran o masticaran hojas, raíces, cortezas y semillas de diferentes plantas para su estimulación [1].

Se ha documentado [1,2] que uno de los orígenes del café es la provincia de Kaffa en Etiopía, donde los árabes lo transportaron desde Abisinia (Etiopía) hasta Yemen atravesando el mar Rojo y el Golfo de Adén desde el puerto de Moka en el año 850 d.C. En el siglo XV había plantaciones en Yemen y un gran comercio de café en el puerto de Moka, hasta el siglo XVII, cuando los holandeses en 1658 consiguieron cultivar el cafeto o árbol de café, hasta entonces los árabes tenían la exclusividad de comercializar y cultivar el café. Los árabes fueron los primeros en cultivar, comercializar y divulgar el café.

Durante la primera época de su consumo en Arabia, la gente ya la usaba como bebida; ellos molieron los granos, fermentaron el jugo de la molienda e hicieron un tipo de vino al que llamaron “*qahwa*”, algunos consideran que es el origen o raíz de la palabra actual “café”. La primera mención de la palabra café data del siglo X en los manuscritos árabes. Es muy probable que entre los siglos XII y XV, los árabes hayan preparado la bebida caliente y la hayan denominado con el mismo nombre que su vino.

Existen documentos de mediados del siglo XV que fueron encontrados en los monasterios Sufi en Yemen al sur de Arabia, que establecen de manera controversial la existencia de la bebida de café caliente o el conocimiento del árbol de café o cafeto. El descubrimiento de los granos de café se le atribuye a una leyenda de Kaldi, un criador de cabras etíope que vivió en el siglo VI y que se dio cuenta de los efectos energizantes

cuando su rebaño masticaba las bayas rojas brillantes de cierto arbusto con flores, masticó la fruta él mismo. La euforia del momento hizo que llevara las bayas rojas a un monasterio islámico, pero al llegar el hombre del monasterio desaprobó su uso y arrojó los frutos rojos al fuego, del cual salió un aroma provocador, por lo que, los granos tostados rápidamente se quitaron de las brasas, fueron molidos y disueltos en agua caliente, preparándose la primera taza de café en el mundo. Este mito o leyenda no aparece en ninguna fuente árabe anterior al siglo XVII, cuando Antoine Faustus Nairon la publicó en su ensayo y se fue extendiendo como un emblema mítico hacia los primeros bebedores de café europeos [1,2].

Hacia el siglo XVII, el café proveniente de Turquía, ya se comercializaba por toda Europa junto con otras bebidas como el chocolate traído a España desde el nuevo continente y el té que era traído desde China. El cultivo de café de los holandeses llegó a Batavia (ahora Indonesia), Malabar (India), pronto se propagó hasta América central y del sur. En 1650 en Oxford (Inglaterra) se abriría por primera vez una “*coffee house*”. En el año de 1730 un grupo de ingleses llevaron café a Jamaica en *Mountain Blue* donde se cultiva una calidad de café de las más costosas en el mercado mundial de café.

En la actualidad se ha diversificado la calidad del café en las distintas regiones del mundo, por lo que su composición no puede ser determinada de una manera exacta ya que al ser un producto natural por cada región tendrá diferentes compuestos mayoritarios con características organolépticas determinadas. Su producción nacional (2016 al 2021) en el mercado ha crecido un 2.77 % anual según datos del *Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera* (SIAP) [4].

1.2. El café en México

El café llegó a México desde las Antillas en los años de 1790 al puerto de Veracruz y fue allí donde se empezó a cultivar, pronto se comenzaría a exportar hacia los años de 1802. El café llegó a Chiapas desde Cuba y a Michoacán desde Yemen, de dónde se extendería hacia Jalisco, Nayarit y Colima. En México la bebida del café caliente tardó en ser parte de la cultura, ya que el chocolate estaba más arraigado, sin embargo, hacia finales del siglo XIX ya había cafeterías por todo el país.

México es un país con climas y zonas ideales para el cultivo de café, en la actualidad su producción es una de las más importantes dentro del sector agrícola (**Figura 1**), el 94.1 % de su producción se concentra en doce estados principales: Chiapas (41.3%), Veracruz (24.4%), Puebla (15.7%), Oaxaca (8.2%) y Guerrero (4.5%). Entre 2019 y 2021 se produjeron en promedio 933,633 toneladas de cereza de café de acuerdo con el anuario estadístico de producción agrícola disponible en el *SIAP*. De toda la producción de café, el 94.5% corresponde a la variedad *C. arábica* y el 5.5% a *C. robusta*; esta producción corresponde aproximadamente al 1.5 % de la producción mundial, lo que ubica a México como el onceavo exportador a nivel mundial [3,4].



Fig. 1. Principales estados productores de café en México: (1) Chiapas, (2) Veracruz, (3) Oaxaca, (4) Puebla, (5) San Luis Potosí, (6) Guerrero, (7) Nayarit, (8) Hidalgo, (9) Querétaro, (10) Colima, (11) Jalisco (12) Tabasco [11].

La producción de café en México tiene una marcada estacionalidad. Se realiza en 8 meses del año, entre octubre y mayo; sin embargo, entre diciembre y marzo se cosecha el 80.8 % de la producción nacional anual de la cereza de café. La estacionalidad en los

tres principales estados productores es muy similar para el mismo periodo diciembre a marzo, en Chiapas se genera el 83.4 % de su producción, en Veracruz el 79.3 % y en Puebla el 66.5 %.

De acuerdo con información del USDA (*Información y Servicios del United States Department of Agriculture* por sus siglas en inglés), el consumo de café en México creció a una tasa promedio anual de 2.0 por ciento entre 2015/16. El 64.9 % del consumo correspondió a su forma en café soluble y el 35.1 % al café tostado y molido. El consumo de café en México es bajo en comparación con otros países; sin embargo, en los últimos años el consumo per cápita mantiene ligera tendencia creciente. El 83 % de la producción nacional de café se exporta y el 17 % se destina al mercado doméstico; la producción de café en México involucra a más de 282 mil productores nacionales. [5, 6] El café en México ocupa el 7° puesto de los cultivos agrícolas con mayor superficie sembrada y ocupa el 12° lugar como generador de valor. En 2021 se reportaron 641,799 hectáreas cosechadas (**Tabla 1**) [4]. México posee una superficie total de su territorio de 196.4 millones de hectáreas según la FAO (*Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación*), de las cuales 21 millones las ha aprovechado para el cultivo la industria agrícola; este sector es de gran importancia para la economía nacional ya que aporta cerca del 4% al PIB nacional [9].

Tabla 1. Producción nacional de café [4].

	Entidad	Superficie (ha)		Producción (ton)	Valor de la producción (miles de Pesos)
		Sembrada	Cosechada		
1	Colima	2,720	2,718	3,393	19,722
2	Chiapas	253,458	239,266	384,550	1,894,217
3	Guerrero	45,549	40,489	39,133	280,119
4	Hidalgo	23,070	23,015	29,302	187,940
5	Jalisco	3,483	3,483	4,772	30,073
6	México	531	531	640	4,849
7	Morelos	28	27	39	182
8	Nayarit	15,297	11,185	9,680	71,110
9	Oaxaca	134,172	112,696	85,904	456,615
10	Puebla	70,674	65,145	149,549	876,353
11	Querétaro	199	199	60	603
12	San Luis Potosí	16,149	16,146	9,802	42,875
13	Tabasco	358	358	421	3,257
14	Veracruz	145,211	126,544	229,849	1,342,699
Total		710,897	641,799	947,092	5,210,614

1.3. La planta de café

El cafeto o árbol de café pertenece a la familia *Rubiaceae*, la cual tiene más de 60 especies. De todas las especies que se cultivan dos de ellas han sido las más importantes para el comercio debido a que generan más del 90 % de la producción mundial: *Coffea Arabica* y *Coffea Canephora* (robusta) [19,2].

El arbusto es una dicotiledónea perenne que puede alcanzar una altura de diez metros en estado salvaje, en las plantaciones de café es podada a una altura máxima de tres

metros para facilitar su cosecha y mantener la forma óptima del arbusto. Las primeras flores se producen entre los 3 y 4 años; su polinización se realiza de manera cruzada entre las especies *C. Canephora* y *C. Arabica*, después de que la flor se desvanece, se empiezan a formar las “cerezas de café” con longitudes entre 18 mm y 15 mm de diámetro, al principio son de color verde, madurando a un color rojo intenso, en esta etapa está listo para su cosecha. Los granos de café son las semillas, de las cuales dos se encuentran normalmente en cada fruto, con sus lados planos enfrentados (**Figura 2**). Cada grano está cubierto con una cáscara delgada y pegajosa conocida como piel plateada, fuera de la cual hay una piel amarillenta suelta llamada pergamino, el conjunto está encerrado en una pulpa mucilaginoso que forma la pulpa de la cereza [12, 2].

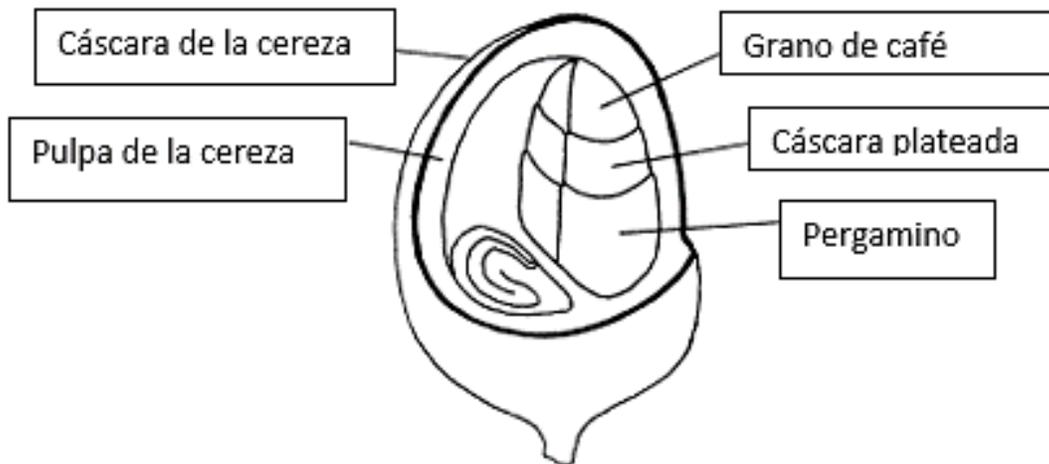


Fig. 2. Cereza de café seccionada [12].

El cultivo del cafeto se ve ligado a factores climatológicos como la latitud y altitud del lugar sobre el nivel del mar los cuales determinan la calidad del café. El mayor porcentaje de las plantaciones se ubica arriba de los 700 metros, generalmente se les cultiva a 900 metros sobre el nivel del mar, donde puede alcanzar los niveles de calidad para exportación. Las especies de café que se cultivan en México son *C. Arabica* y *C. Canephora*. [19] Las exportaciones mundiales de la especie *C. Arabica* en el período de 12 meses que acabó en junio de 2021 se cifraron en 80.78 millones de sacos, en comparación con 82.59 millones de sacos en el año 2020, mientras que las

exportaciones de *Robusta* se cifraron en 49.20 millones de sacos en el año 2021, en comparación con 46.94 millones de sacos en el año 2020 [20].

1.4. Procesado de la cereza de café

El procesado de la cereza de café es una etapa importante para la industria cafetalera. Hay dos métodos básicos de procesado de la cereza de café que varían en su complejidad y calidad del producto final, nombrados método húmedo y método seco. El método húmedo es más complejo y comúnmente es usado para granos de café de especie arábica, mientras que el método seco es usado por lo general para café de especie robusta:

- En el método seco, las cerezas de café frescas son distribuidas en un terreno de secado limpio y son secadas directamente al sol. Estas son movidas y surcadas constantemente. Las cerezas del café son consideradas como secas cuando al ser agitadas producen un sonido del grano del café interno. Por lo general, el secado completo se realiza de 12-15 días, dependiendo de factores como la humedad del pergamino, temperatura del aire ambiental, humedad, periodicidad de agitación, entre otros factores. Una vez seca la cáscara de café, el grano aún verde es separado de esta con ayuda de una despulpadora mecánica. En este proceso se suele llegar a una humedad óptima del 12 %.
- El método húmedo incluye la utilización de grandes cantidades de agua y a su vez también un paso de fermentación microbiana con la finalidad de remover el mucilago aún presente en los granos. El proceso consiste en mezclar una cantidad suficiente de agua con las cerezas de café frescas. En este paso se lleva a cabo la fermentación que por lo general toma entre 12-72 h y puede acelerarse con la adición de enzimas pépticas. Enseguida la cereza de café fermentada es usada para recuperar el grano de café con ayuda de una despulpadora mecánica, el proceso de fermentación permite la hidrólisis del mucilago por acción enzimática del mismo tejido del café y por la acción microbiana. El proceso de fermentación

se completa cuando el grano deja de tener una sensación babosa, después son lavados con agua y el café es secado al sol o con secadores mecánicos, pasando de una humedad inicial aproximada de 50 % a una humedad final de alrededor del 12 %. Después de esta etapa el café es conocido como pergamino.

Los procesos de descascarado, clasificación y separación suelen realizarse en plantaciones grandes y generan un alto costo por el equipo utilizado. El objetivo del descascarillado es remover la cubierta o cáscara del grano por medio de máquinas, ya sea la cáscara completa en el caso de la cereza proveniente del método seco, o del pergamino del café proveniente del método húmedo. Después de este proceso los granos requieren un tratamiento adicional para remover impurezas y lograr un tamaño y color uniforme.

Una vez obtenido el grano de café ya sea por método húmedo o seco, el cual aún es verde, el siguiente paso es el tostado. En el tostado la calidad del café es afectada ya que muchas de las características deseadas y típicas de la bebida de café son adquiridas en este paso. Este paso es dependiente del tiempo y la temperatura, varía de región en región. Después del tostado, los granos de café deben ser rápidamente enfriados para evitar un tostado excesivo. Una vez obtenido el café tostado, este es molido y empaquetado para su distribución [10,11].

1.5. Proceso de torrefacción o tostado del café

El proceso de torrefacción o tostado depende de la naturaleza del café, de la temperatura, del tiempo y de la rapidez de transferencia de calor. Se han definido cuatro grados de tueste: ligero, medio, oscuro y muy oscuro; que varían dependiendo del consumidor, cuanto más claro sea el color, menor será el grado de tueste, y el sabor será suave, más ácido, con menos cuerpo y menos amargo. Por el contrario, un aspecto más oscuro estará más tostado, menos ácido, sabor más fuerte y amargo [6]. La torrefacción es la operación en la que se le cede calor a los granos con un equipo de calentamiento llamado tostador, con la capacidad de proporcionar la mayoría de los aromas a la semilla de café mediante el proceso de tostado. En este proceso se calientan los granos de café

a una temperatura que provoque un cambio en la composición del grano dependiendo de la temperatura y tiempo de torrefacción aplicado. Se debe mantener agitación constante en los granos mientras se calientan rápida y uniformemente; si la temperatura es elevada el grano se puede quemar, si la temperatura no es la suficiente el grano no tuesta o se piroliza. Por lo tanto, ambas condiciones producen una mala calidad de café bebible. Las reacciones que ocurren durante este proceso generalmente son: deshidratación, hidrólisis, pirólisis, degradaciones térmicas, entre otras [13].

Se ha reportado que temperaturas entre 210-230 °C son óptimas para el proceso en tiempos de 12 a 15 minutos. Dependiendo del tipo de tostador este puede tardar desde 5 hasta 25 minutos para tostar el café. Los cambios más notorios al ir aumentando la temperatura de torrefacción serán:

- Coloración: depende del tipo de café y duración e intensidad de la torrefacción. La tonalidad va de claro a oscuro al aumentar la temperatura y su fase de enfriamiento puede provocar modificaciones en el color. El café está más tostado mientras menor es la diferencia entre el color de su superficie y su interior.
- Pérdida de peso: debida al desprendimiento de vapor de agua y otros gases como CO, CO₂, la reducción por calor de carbohidratos y la eliminación de una película plateada que recubre al grano. La pérdida puede variar de un tipo de café a otro, pero generalmente es de 13 a un 20 % del peso del café.
- Textura interna: pueden aparecer grietas o fisuras en los granos provocado por la expansión de gases.
- Resistencia a la presión: se ha reportado que a partir de 180°C se observa un aumento de volumen el cual deja de aumentar a los 270°C aproximadamente, el cual estará relacionado con un aumento de resistencia a la presión, el café carboniza a 300 °C. Este aspecto es de relevancia para el posterior proceso de molido del grano.

Hay una serie de aspectos con mayor relevancia para determinar que el tueste del café ha sido el correcto, se empieza observando que el café sea homogéneo ya que, un café mal recolectado presentará un tueste disparejo. El tostado se controla extrayendo

muestras, o bien con la ayuda de algún software. El producto terminado se lleva con la mayor rapidez posible a tamices o canales de enfriamiento con el objetivo de impedir que el café se tueste en exceso, se queme o pierda su aroma [6,7,2].

Para preparar la gran variedad de bebidas con café, este se debe tostar y moler, los compuestos del sabor y aroma se extraen en una infusión con agua caliente. En el tostado de los granos de café se generan cientos de compuestos volátiles y sustancias de sabor, que imparten las cualidades sensoriales que se degustan en la bebida.

Como se mencionó anteriormente, el tostado del café se realiza en equipos tostadores que se calientan a una temperatura entre 210 y 230°C, luego se depositan los granos de café en los tambores giratorios previamente seleccionados, así se inicia la desecación del grano y se desarrollan diversas reacciones, como por ejemplo: la caramelización de la sacarosa, la degradación de aminoácidos, la glicación entre los azúcares reductores y los aminoácidos, la despolimerización de los carbohidratos y proteínas, las oxidaciones de los lípidos y de los ácidos fenólicos, las reacciones y formaciones de los ácidos, cambio de color, producción de los compuestos volátiles y de las melanoidinas (**Figura 3**) [13].



Fig. 3. Esquema de las principales reacciones químicas en el tostado de los granos de café y los compuestos formados [13].

1.6. Composición química del grano de café verde o almendra y tostado

La composición química del café, aroma y sabor de la bebida es variable dependiendo principalmente de la especie, además de manera menos significativa, de otros factores como el método de preparación de la bebida, proceso de cultivo y prácticas agrícolas, la maduración del grano, condiciones de almacenamiento y tostado en donde se generan y degradan compuestos, los más reactivos interaccionan para formar los productos responsables del sabor, acidez y aroma del café. Estas variaciones en su composición química hacen que la tarea de citar valores promedio se vuelva un proceso difícil para cualquier tipo de café [10, 12].

El café químicamente se compone de agua y materia seca. La materia seca de los granos de café está constituida por minerales y sustancias orgánicas como: carbohidratos, lípidos, proteínas, alcaloides como la cafeína y trigonelina, ácidos carboxílicos y fenólicos, y compuestos volátiles que dan aroma al grano (**Figura 4**) [12,13].

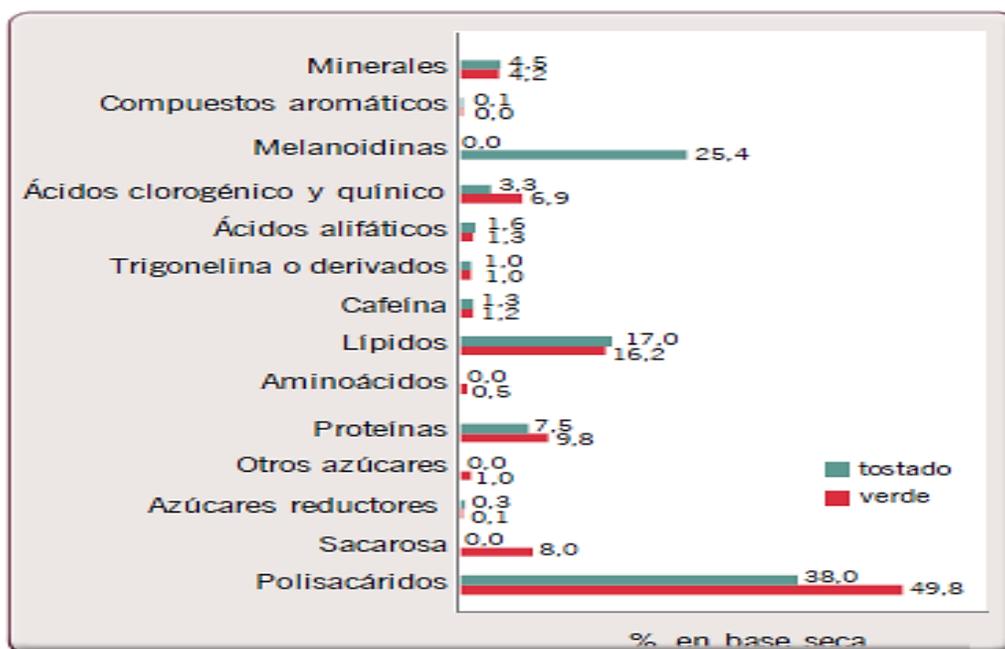


Fig. 4. Composición química de café verde y tostado de variedad *C. Arábica* en base seca [13,15].

Por otra parte, los granos de café tostado contienen muchos de los compuestos del grano seco de la planta de café en diferentes concentraciones junto con otras sustancias que se forman en las reacciones durante el proceso de tostado. En el tostado cambian los contenidos de los compuestos (formados / degradados), y la concentración de éstos en los granos tostados con respecto al grano de café verde o almendra (**Tabla 2**): los polisacáridos, proteínas, ácidos clorogénicos y trigonelina disminuyen; la sacarosa se degrada completamente; los azúcares reductores, ceniza y materia mineral aumentan ligeramente; los lípidos y la cafeína del grano tostado conforman aproximadamente la misma proporción o un poco más que en los granos de café crudo (**Figura 4**) [13].

Tabla. 2. Composición general en base seca de granos de café verde y tostado *Arábica y Robusta* [10, 12].

Componente	<i>Arábica</i> (%m/m)		<i>Robusta</i> (%m/m)	
	Verde	Tostado	Verde	Tostado
Cafeína	0.9-1.4	1.0	1.6-2.4	2.0
Minerales	3-5.5	3.5-4.5	4-4.5	4.6-5
Polisacáridos	49.0-57.0	24.0-39.0	37.0-47.0	----
Lípidos	12-18.0	14.5-20	9.0-13	11.0-16.0
Aminoácidos	0.2-2	0.0	0.2-2	0.0
Ácidos alifáticos	1.5-2.0	1.0-1.5	1.5-2.0	1.0-1.5
Ácidos clorogénicos	5.5-8	1.2-2.3	7.0-10.0	3.9-4.6
Trigonelina	1-1.2	0.5-1.0	0.6-0.75	0.3-0.6
Proteínas	8.5-13	13-15	8.5-13.0	13.0-15.0
Ácidos húmicos	-----	16.0-17.0	-----	16.0-17.0
Oligosacáridos	6.0-8.0	0-3.5	5.0-7.0	0-3.5

1.6.1. Agua

El contenido de agua del grano es de vital importancia para todos los procesos del grano e influye de manera particular en su fermentación, secado, almacenamiento, tostado y transporte. El café pergamino debe secarse hasta un porcentaje de humedad entre 5 y 10 % con el objetivo de mantener su estabilidad química y microbiológica durante el almacenamiento para que posea buenas características organolépticas. El café contiene sustancias hidrofílicas coloidales como proteínas o carbohidratos, por lo tanto, el agua puede estar presente de forma libre o formando parte de las interacciones físicas y/o químicas con estos compuestos, el café es capaz de retener agua en monocapas y policapas moleculares en su superficie interna y externa, generalmente mediante interacciones por puente de hidrógeno y en fracciones capilares en los micro y macro poros de la matriz de la sustancia [12].

1.6.2. Carbohidratos

Los azúcares, glúcidos o carbohidratos actúan como fuente principal de energía de los seres vivos, su estructura está formada por varios grupos hidroxilo (-OH) y un grupo aldehído en el extremo (aldosa) o el carbonilo se encuentra en el extremo forma un grupo ceto- y el azúcar se denomina entonces cetosa. El grano de café verde contiene una variedad de carbohidratos que se pueden clasificar en varios grupos: polisacáridos de alto peso molecular, tri-, di-, y monosacáridos. Éstos se pueden subdividir en azúcares reductores y no reductores, es decir, pueden oxidarse para formar alcoholes y ácidos en las fermentaciones, o reaccionar con los aminoácidos en el proceso de tostado para formar las melanoidinas [12].

La sacarosa no es un azúcar reductor, pero puede invertirse y formar glucosa y fructosa mediante hidrólisis [12]. Los principales polisacáridos del café verde son el manano o galactomanano (polímero de manosa y galactosa) que constituye el 50% de los polisacáridos del grano, el arabinogalactano (polímero de galactosa y arabinosa) un 30%, la celulosa (polímero de la glucosa) un 15%, y las sustancias pécticas un 5% de su composición. Los granos de café maduros y “sanos” contienen más sacarosa que los inmaduros y defectuosos. La principal diferencia en la composición de carbohidratos

entre especies de café, es el mayor contenido de sacarosa en *Arábica* (6% a 9%) y en *Robusta* (3% a 7%) como se muestra en la **Tabla 3**.

Tabla. 3. Contenido de sacarosa en granos de café verde y después del tueste
[13].

Especie de café	Café verde [%m/m] (base seca)	Tipos de tueste			
		Ligero [%m/m] (base seca)	Medio [%m/m] (base seca)	Oscuro [%m/m] (base seca)	Muy oscuro [%m/m] (base seca)
<i>C. Arábica</i>	8.46	0.25	0.07	---	---
<i>C. Robusta</i>	7.13	0.24	0.07	---	---

Entre 15% y 20% de los polisacáridos contenidos en los granos de café verde o crudo se degradan en el tostado; la sacarosa sufre reacciones de Maillard y caramelización al calentarse por encima de su punto de fusión de 130°C, se descompone completamente, se carameliza, y así, se producen pigmentos que dan color caramelo y sabor amargo a la bebida, y también ácido fórmico, acético, glicólico, láctico y compuestos aromáticos como furanos. Más del 99% de los azúcares reductores reaccionan con los aminoácidos en la conocida reacción de Maillard o glicación, de esta manera, se forman las melanoidinas que dan el pigmento marrón a los granos de café y otorgan sabor y color a la bebida. Además, mediante estas reacciones se producen los pirroles, tiofenos, oxazoles, tiazoles y pirazinas que dan aroma al café tostado [10].

1.6.3. Lípidos

Los lípidos o grasas son sustancias que dan protección a las células y energía de reserva al organismo. Reaccionan de diferentes maneras, por ejemplo, con los alcoholes para formar ésteres y agua; se oxidan en presencia de calor, oxígeno y luz, rompiendo los enlaces insaturados, formando radicales libres para producir aldehídos, cetonas y

alcoholes que generan olores rancios desagradables; entre otras reacciones de hidrogenación, hidrólisis y saponificación.

La oxidación de los lípidos en el café es controlada almacenando los granos en condiciones frescas y secas, sin luz directa, y en el caso de café tostado y molido, se controla la exposición al oxígeno. La especie *C. Arábica* contiene menos ácidos grasos libres que la *C. Robusta*, y en los granos almacenados hay más ácidos grasos libres que en los granos frescos. Los triglicéridos contienen principalmente ácidos linoleico y palmítico, y conforman el 75% de los lípidos del café. La materia insaponificable constituye cerca del 20 - 25% de los lípidos del café y en los diterpenos predomina el ácido palmítico. Los esteroides conforman el 2.2% de los lípidos del café de ambas especies, y contienen principalmente β -sitosterol, estigmasterol, campesterol, δ -5-avenasterol. El colesterol constituye entre 0.11- 0.044 % del peso seco del grano de café.

La mayor parte de los lípidos contenidos en el grano de café no se degradan durante el tostado, aunque algunos ácidos grasos se incrementan, los lípidos insaponificables disminuyen, algunos lípidos se oxidan y se degradan para formar aldehídos y otros compuestos volátiles [12].

1.6.4. Proteínas

Se componen de aminoácidos unidos por medio de enlaces peptídicos y cumplen diferentes funciones celulares de los seres vivos: estructura, regulación, defensa, contracción, transporte y catálisis. El contenido total de proteínas es similar entre las especies de café y están conformadas por 50% de albúminas que son solubles en agua y 50% de globulinas insolubles. El contenido total de aminoácidos libres es mayor en granos maduros que en inmaduros y en *C. Robusta* que en *C. Arábica*, aunque algunos aminoácidos están en menor cantidad en el grano de café maduro que inmaduro. En granos de café almacenados a altas temperaturas se presenta mayor contenido de aminoácidos libres. Las enzimas que contienen los granos de café pueden catalizar la degradación de carbohidratos, lípidos, proteínas y ácidos clorogénicos del mismo grano, estas enzimas pueden ser lipasas, proteasas, amilasas, catalasas y peroxidasas.

La degradación y disminución del contenido de proteínas en el grano de café tostado dependen del grado de tostado. Los aminoácidos reaccionan y generan compuestos del aroma del café tostado, así, en la reacción de Strecker se transforman en aldehídos, CO₂ y amoníaco, y en la reacción de Maillard reaccionan con los azúcares reductores (carbohidratos) y producen las melanoidinas y diversos compuestos volátiles nitrogenados y azufrados. Además, una pequeña porción de aminoácidos también puede ser degradados por hidrólisis. Aquellos aminoácidos que aparecen o incrementan durante el proceso de tostado son simplemente más estables, por ejemplo, alanina, ácido glutámico, glicina, leucina, fenilalanina y valina. Por el contrario, aquellos que disminuyen, incluso bajo condiciones relativamente suaves de tostado son térmicamente sensibles como, por ejemplo, arginina, cisteína, serina y treonina [12].

1.6.5. Alcaloides

El café contiene varios alcaloides que contribuyen al sabor amargo del café como son la cafeína, la trigonelina y otros en menor concentración como paraxantina, teobromina y teofilina. El *C. Robusta* contiene más cafeína (2,1%) que *C. Arábica* (1,3%). Por su parte, la trigonelina se encuentra en mayor cantidad en *C. Arábica* (0,6% a 1,3%) que en *C. Robusta* (0,3% a 0,9%). Los contenidos de paraxantina, teobromina y teofilina varían de 3 a 344 mg/kg de café verde y son mayores en *C. Robusta* que en *C. Arábica* [13].

La cafeína (**Figura 5**) es un alcaloide cristalino del grupo de las xantinas, generalmente se encuentra en las hojas de plantas de café, té, hojas de guaraná, mate, etc. Es una sustancia que por su consumo es tan frecuente como el alcohol o la nicotina y ha sido la única sustancia psicoactiva adictiva que ha logrado familiarizarse con las diferentes culturas en el mundo, su consumo es principalmente a través de una bebida de café caliente; su consumo no está regulado, es accesible y se ha reportado que en América más del 85% de las personas consumen a diario cantidades significantes de cafeína en forma de bebida caliente. La cafeína es considerada como un estimulante del sistema nervioso central y analéptico, es decir, una sustancia restauradora y energizante, se ha

estimado que la dosis letal para un adulto de 200 libras (90 kg) es de 10 a 15 gramos, lo que equivale a 65 tazas de café muy cargado [1].

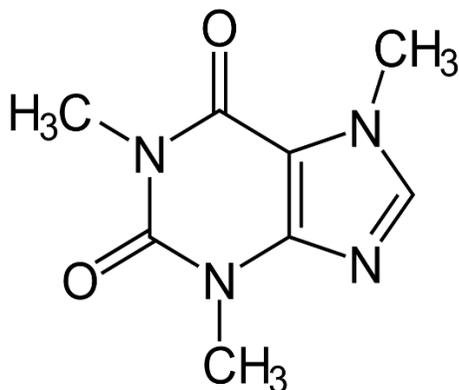


Fig. 5. Cafeína (punto de fusión de 236 °C).

A pesar de que durante el tostado de café se alcanzan temperaturas mayores a 200 °C no se tienen pérdidas considerables de cafeína ya que es estable y su solubilidad en agua aumenta con la temperatura. La cafeína es una base débil que puede formar una serie de complejos con otros compuestos del café, por ejemplo, ácidos clorogénicos o aromáticos polinucleares [10,12].

Además de los alcaloides de purina, se han reportado que existen otras bases presentes en el café, algunas estables a temperaturas de tostado (amoníaco, betaína [N, N, N-trimetilglicina] y colina), y otras que se descomponen dando lugar a componentes volátiles de importancia sensorial (trigonelina, serotonina amidas).

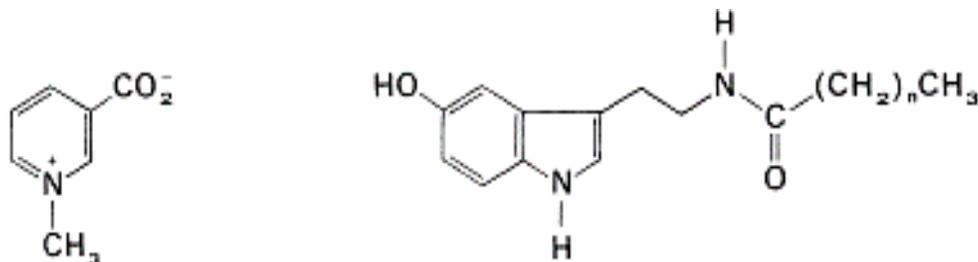


Fig. 6. Trigonelina (izq.) y serotonina amidas (der.).

Entre el 50-85% de la trigonelina (**Figura 6**) se transforma en piridinas, pirroles, ácido nicotínico y otros compuestos nitrogenados durante el proceso de tostado. Los radicales libres de la fragmentación térmica primaria pueden reaccionar con otros compuestos del café (**Figura 7**) como los carbohidratos, en lugar de reaccionar con otros productos de la fragmentación de la trigonelina. De esta manera se explica que no se encuentren en cantidades abundantes compuestos bicíclicos, ya que su formación implicaría la interacción de dos radicales libres antes de reaccionar con otros componentes del café [12, 10].

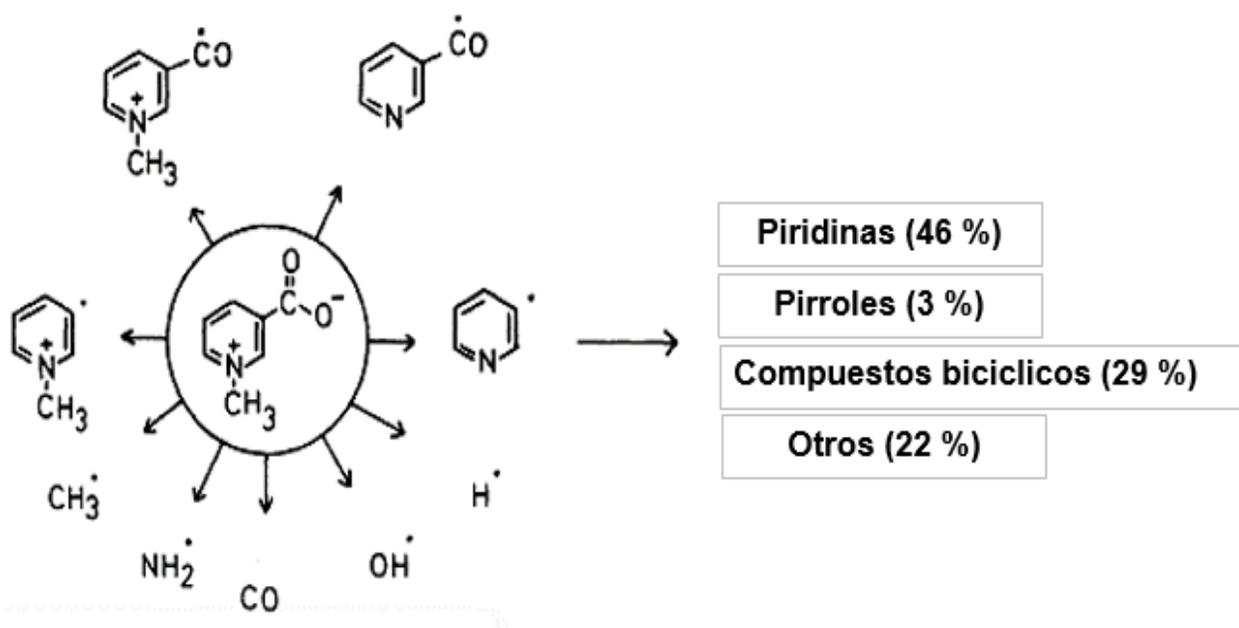


Fig. 7. Fragmentación térmica primaria de trigonelina y los productos formados (radicales libres) [12].

1.6.6. Pigmentos

Estos compuestos resultan de una combinación de la caramelización de sacarosa y reacciones de condensación entre los componentes amino y azúcares reducidos. Los precursores reactivos en la reacción de pardeamiento del café pueden estar presentes como aminoácidos libres y azúcares, o combinados como proteínas y polisacáridos, siempre que los grupos funcionales todavía estén disponibles para reaccionar. Los

pigmentos resultantes pueden entonces permanecer asociados a los componentes de alto peso molecular, dando lugar a una gama muy compleja de compuestos coloridos. Los pigmentos pueden unirse covalentemente a otros polímeros o pueden estar unidos a través de interacciones más débiles (por ejemplo, puentes de hidrógeno) a proteínas y polisacáridos que se mantienen sustancialmente sin cambios en el proceso de tostado [12].

1.6.7. Materia mineral

Las cenizas del café se determinan mediante la calcinación del grano seco y molido, contienen los minerales y diversos elementos químicos. El contenido de cenizas es mayor en *C. Robusta* que en *C. Arábica*, y mayor en granos obtenidos por el método seco que del método húmedo. Los contenidos de ceniza en las cerezas de café tienen un promedio de 4.13 % y en el café tostado un promedio de 4.36 %. El contenido de potasio en las cerezas de café tiene un promedio de 1.85 % y en el tostado es en promedio de 1.99 %. El potasio representa alrededor del 40 % al 45 % del peso de las cenizas del café pergamino, el azufre del 7.9 %, el magnesio 3.9 %, el fósforo del 3.4 % y el calcio del 2.1 %; estos cinco elementos conforman el 63 % del peso de las cenizas del café. El contenido de azufre del grano de café disminuye durante el tostado por la formación de compuestos volátiles azufrados [12].

1.7. Acidez del café

La cantidad de ácidos de la bebida de café depende de varios factores. La especie *C. Arábica* tiene más contenido de ácidos que la *C. Robusta*; el método húmedo promueve más contenido de ácidos, el café viejo y reposado tiene acidez menos balanceada en la bebida; el grado de tueste (**Figura 8**) y la acidez percibida en una taza de café preparado ha sido reconocida como un atributo importante de calidad, las infusiones preparadas con un tueste ligero-medio del grano de café (15% a 16% de pérdida de peso) deben tener una acidez notable, mientras que un café preparado con tueste más oscuro mostrará poca acidez para percibir más el sabor amargo. Las moléculas no disociadas de los ácidos pueden tener efectos de sabor a través del aroma en virtud de su volatilidad

e incluso algunos aniones pueden tener efectos de sabor sobre el paladar. Por lo tanto, los cambios en el pH conducen a cambios en el carácter ácido y el sabor, se ha reportado como se indica en la **Tabla 4** que varios ácidos presentes en el café tienen sabores característicos [12].

Tabla. 4. Sabores de algunos de los ácidos del café [12,13].

Ácidos	Sabor
Clorogénico	Amargo, astringente
Quínico	Amargo y ácido
Cítrico	Ácido intenso como limón
Levulínico	Dulce, caramelado, ácido
Málico	Manzana verde
Fórmico	Ácido fuerte, acre
Fosfórico	Ácido refrescante
2-metil-valerico	Cocoa, chocolate
Láctico	Agridulce
Fumárico	Muy ácido, no picante
Pirúvico	Caramelado, agrio, quemado
Succínico	Amargo, salado
Tartárico	Ácido fuerte a uvas negras

Los principales ácidos en el café tostado son: clorogénicos, carboxílicos alifáticos y aromáticos, entre otros, como el ácido fosfórico [12]. Estos ácidos provienen del grano de café almendra y otros se producen en el tostado a partir de carbohidratos como la sacarosa: ácidos cítrico, málico y fosfórico (**Figura 8**); y compuestos aromáticos como trigonelina y lípidos contenidos en el café almendra. Entre los ácidos volátiles del café

tostado se encuentran el propanoico, butanoico, pentanoico, heptanoico y otros ácidos grasos [10].

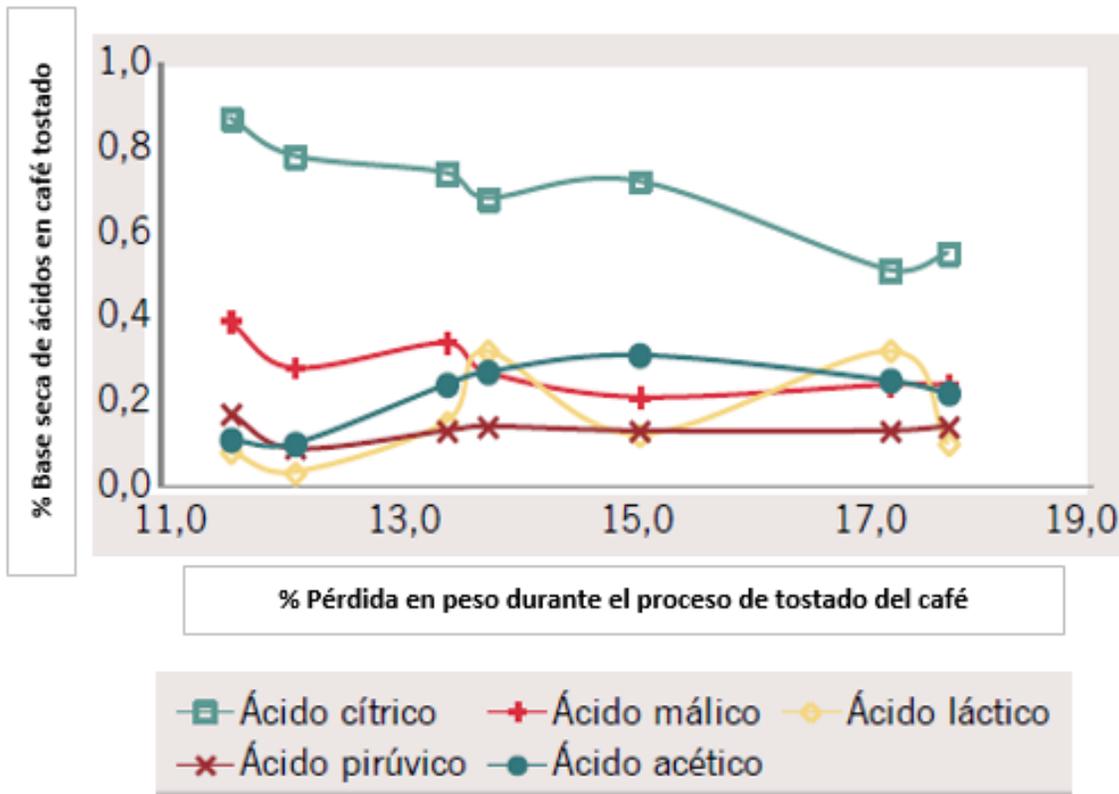
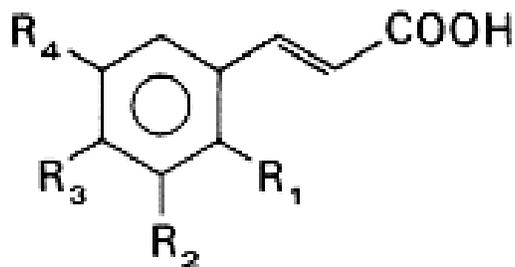


Fig. 8. Variación de ácidos del café con la pérdida de peso en el tostado. (Porcentaje en base seca) [13, 14].

1.7.1. Ácidos clorogénicos

Los ácidos clorogénicos (CGA) se encuentran en las paredes de las células, esterificados a los polisacáridos; se biosintetizan a partir de la fenilalanina y son precursores de la lignina. Corresponden a ácidos fenólicos hidroxicinámicos esterificados no volátiles (**Figura 9**), principalmente los ácidos quínico, cinámico, sinápico, cumáricos, ferúlico, cafeico, el clorogénico o cafeoilquínico (CQA) que es el más abundante en el café y los dicafeoilquínicos (di-CQA).



R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Ácido
H	H	H	H	Ácido cinámico
OH	H	H	H	ácido o-hidroxicinámico
H	H	OH	H	ácido p-hidroxicinámico
H	OH	OH	H	Ácido cafeico
H	OCH ₃	OH	H	Ácido ferúlico
H	OH	OCH ₃	H	Ácido isoferúlico
H	OCH ₃	OH	OCH ₃	Ácido sinápico

Fig. 9. Estructura de los radicales acilados asociados con ácidos clorogénicos
[12].

En los granos de café se han hallado más de 40 ácidos clorogénicos, en especial ésteres del ácido quínico como CQA, di-CQA. Los contenidos de ácidos clorogénicos son mayores en la especie *Robusta* que en la *Arábica*. Los granos de café inmaduros contienen generalmente más di-CQA que los maduros, y los granos sanos mayor cantidad de ácidos clorogénicos. Los CQA (**Figura 10**) constituyen el 95% de los ácidos clorogénicos del grano de café verde *Arábica*. El promedio del contenido de ácidos clorogénicos del café maduro *Arábica* varía entre 5.24 % a 7.61 % y difiere de *Robusta*, que varía entre 7.45 % y 10.59 % [13].

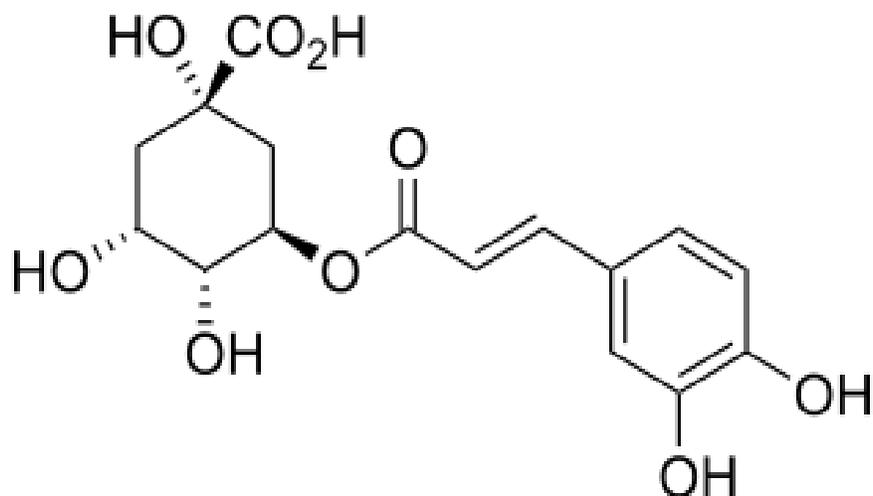


Fig. 10. Estructura del ácido-5- cafeoil-quinico (CQA).

Durante el tostado, los ácidos clorogénicos se isomerizan, disminuye la cantidad de CQA mientras incrementan los isómeros 4-CQA y 3-CQA, otra parte de los ácidos clorogénicos se unen a las melanoidinas en la reacción de Maillard, se hidrolizan y forman quinolactonas que se transforman en fenoles de bajo peso molecular, por ejemplo, catecol, guayacol, pirogalol. El ácido quínico es uno de los productos formados a partir de CQA en el tostado, los análisis de café tostado indican que los productos principales de este ácido son catecol, quinol, pirogalol y 1,2,4-trihidroxibenzeno; del ácido cafeico los productos principales son, 4-metilcatecol, 4-etilcatecol y 4-vinilcatecol y; del ácido cinámico son productos similares sólo se remplazan los benzaldehídos por cinamaldehídos. El contenido de ácidos clorogénicos en una taza de café depende de la especie del grano, su madurez, procesamiento y grado de tostado; todas estas características son de gran importancia para preservar la calidad y buen sabor de una taza de café. [12,10].

1.7.2. Ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos

Después de los ácidos clorogénicos, los ácidos más abundantes del café verde son los carboxílicos alifáticos, se han reportado cerca de 36 de estos ácidos (volátiles y no volátiles) en el grano de café tostado, como son: levulínico, cítrico, acético, málico, oxálico, tartárico, entre otros. Como los valores de pKa de los ácidos monocarboxílicos están en el intervalo de 3.8 - 4.7, pueden estar presentes en infusiones de café, con valores de pH deseables entre 4.9 - 5.2, parcialmente en forma de moléculas no disociadas (ácidos libres), y parcialmente como aniones. También se han reportado ácidos fenólicos en el grano de café tostado como el ácido monocarboxílico furanoico, y el ácido 2-furoico.

El ácido nicotínico se encuentra en muy poca cantidad en el café verde, sin embargo, hay un incremento importante durante el proceso de tostado por la progresiva desmetilación de trigonelina (**Figura 11**). La mayoría de los productos generados son compuestos volátiles derivados de piridina y que contienen anillos pirrol, indicando la formación de intermediarios reactivos y su recombinación. La formación de ácido nicotínico depende más de la temperatura de tostado que de la duración del calentamiento [12].

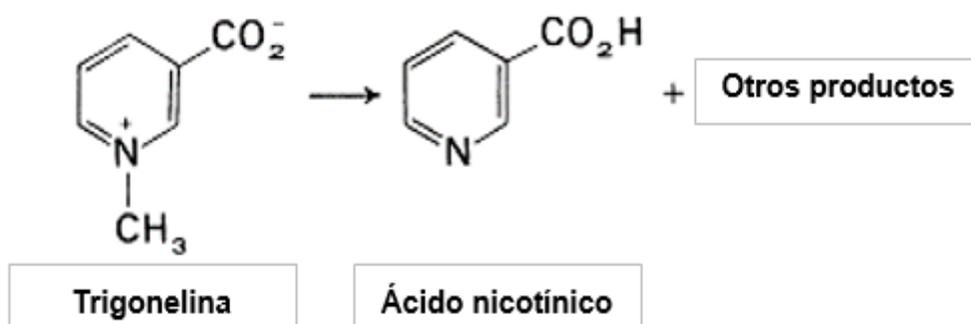


Fig.11. Desmetilación de trigonelina para formar ácido nicotínico [12].

Como ya se ha mencionado anteriormente, la formación de diversos ácidos alifáticos y los cambios composicionales dependen en gran medida del grado de tostado. La gran mayoría de estos cambios conducen a la formación de compuestos de alto peso molecular, a menudo de composición incierta, algunos de los cuales son solubles y otros insolubles en agua caliente. Durante la destrucción de la sacarosa en el tueste y la caramelización se han reportado la formación de ácidos fórmico, acético, láctico, glicólico, levulínico, oxálico, malónico y succínico. La degradación térmica de carbohidratos y ésteres, además de reacciones de hidrólisis de aminoácidos, pirólisis de polisacáridos y lípidos, reacciones de oxidación de aldehídos y cetonas también contribuyen a la formación de ácidos mono y di-carboxílicos, ceto e hidroxí-ácidos [12].

1.8. Aroma del café

Los olores están compuestos de varias sustancias volátiles, muchas de las cuales son formadas a partir de compuestos no volátiles que al descomponerse reaccionan durante el proceso de tostado formando mezclas complejas. En el aroma del café se encuentran cerca de 850 compuestos volátiles, principalmente furanos, piridinas, aminas, pirazinas, cetonas, pirroles, fenoles, hidrocarburos, ácidos, aldehídos, ésteres, alcoholes y los tiofenos, tiazoles y oxazoles que no se encuentran en el grano verde, son cerca de 244 compuestos nitrogenados y 75 azufrados (**Figura 12**) que se han logrado identificar utilizando diferentes métodos instrumentales como cromatografía de gases/líquidos, RMN e IR entre otras [16,17].

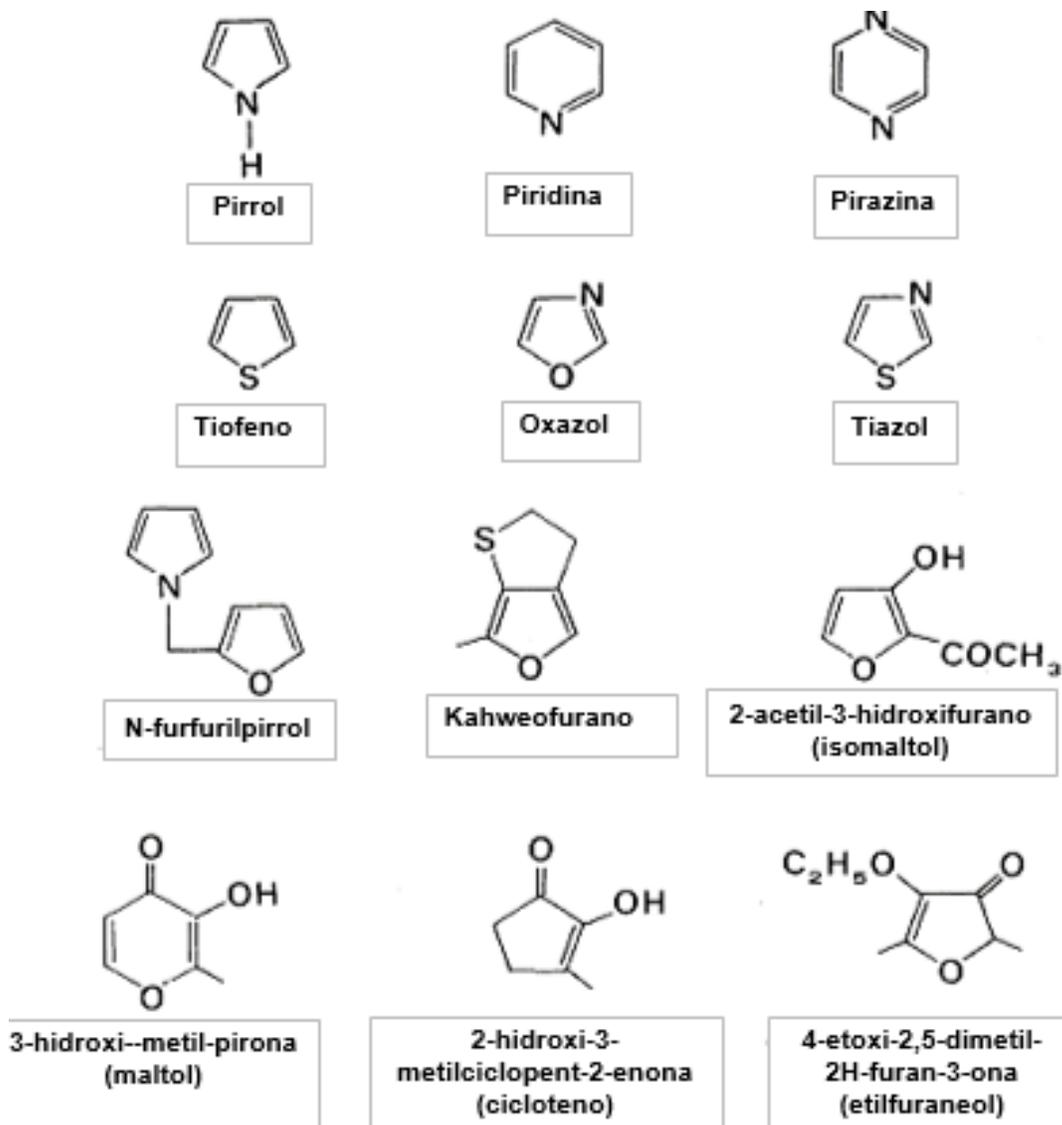


Fig. 12. Estructura de algunos compuestos cíclicos volátiles presentes en el café tostado [12].

Durante el proceso de tostado, los compuestos aromáticos son formados (**Tabla 5**) por pirólisis de los componentes solubles en agua, como azúcares, aminoácidos y trigonelina. Además, las aldosas pueden condensar con el grupo amino de los aminoácidos para formar glicosilaminas (reacción de Maillard), siguiendo los compuestos de reordenamiento de Amadori (isomerización de N-glicósidos), estos pueden degradarse a hidroximetilfurfural y a C-metil reductonas por deshidratación. Estas reacciones se

interrelacionan de una manera compleja para formar compuestos volátiles con aroma como piruvaldehído y 2,3-butanodiona. Las cetosas participan en estas reacciones de manera similar a las aldosas por vía de las cetocilaminas.

Tabla 5. Concentraciones aproximadas (mg/kg) de algunos compuestos volátiles del café tostado (la lista completa incluye 185 compuestos) [12].

Compuesto	Concentración [mg/kg]
5-HMF	20
2-acetilfurano	20
2,3-dimetil-5-etilpirazina	10
4-hidroxi-2,5-dimetil-2H-furan-3-ona	40
2-acido furancarboxílico	60
4-pirona	30
Metilpirazina	60
Piridina	40
Ácido heptanoico	70
Ácido butanoico	60
Ácido fórmico	1000
Ácido acético	3000
Ácido propanoico	100
5-metilfurfural	100
Furfural	100
Alcohol furfurílico	500

La degradación de Strecker (**Figura 13**) involucra la reacción de aminoácidos con un alfa dicarbonilo, el resultado es la descarboxilación y transaminación del aldehído. La aminocetona formada puede reaccionar para formar una pirazina u oxazol. Los aldehídos de Strecker pueden hacer reacciones de condensación aldólica para formar otros compuestos volátiles mientras el proceso de tostado continúa [12].

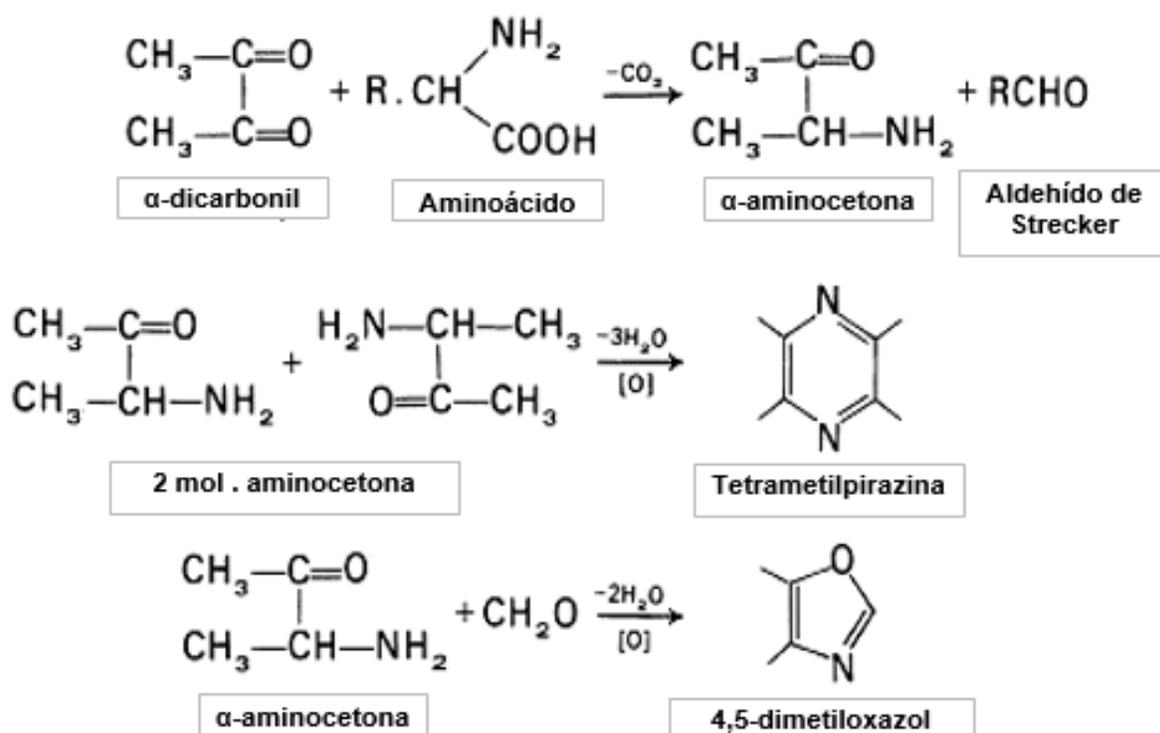


Fig. 13. Degradación de Strecker y formación de pirazinas y oxazoles [12].

La degradación durante el tostado de ácidos fenólicos como p-cumárico, ferúlico, sinápico y cafeico forma fenol y polifenoles (**Figura 14 y Tabla 6**). Los derivados de ácidos como ésteres o glucósidos no se degradan. El grado y la temperatura de tostado influye en la producción de fenoles y su concentración aumenta a medida que aumenta el grado de tostado [12].

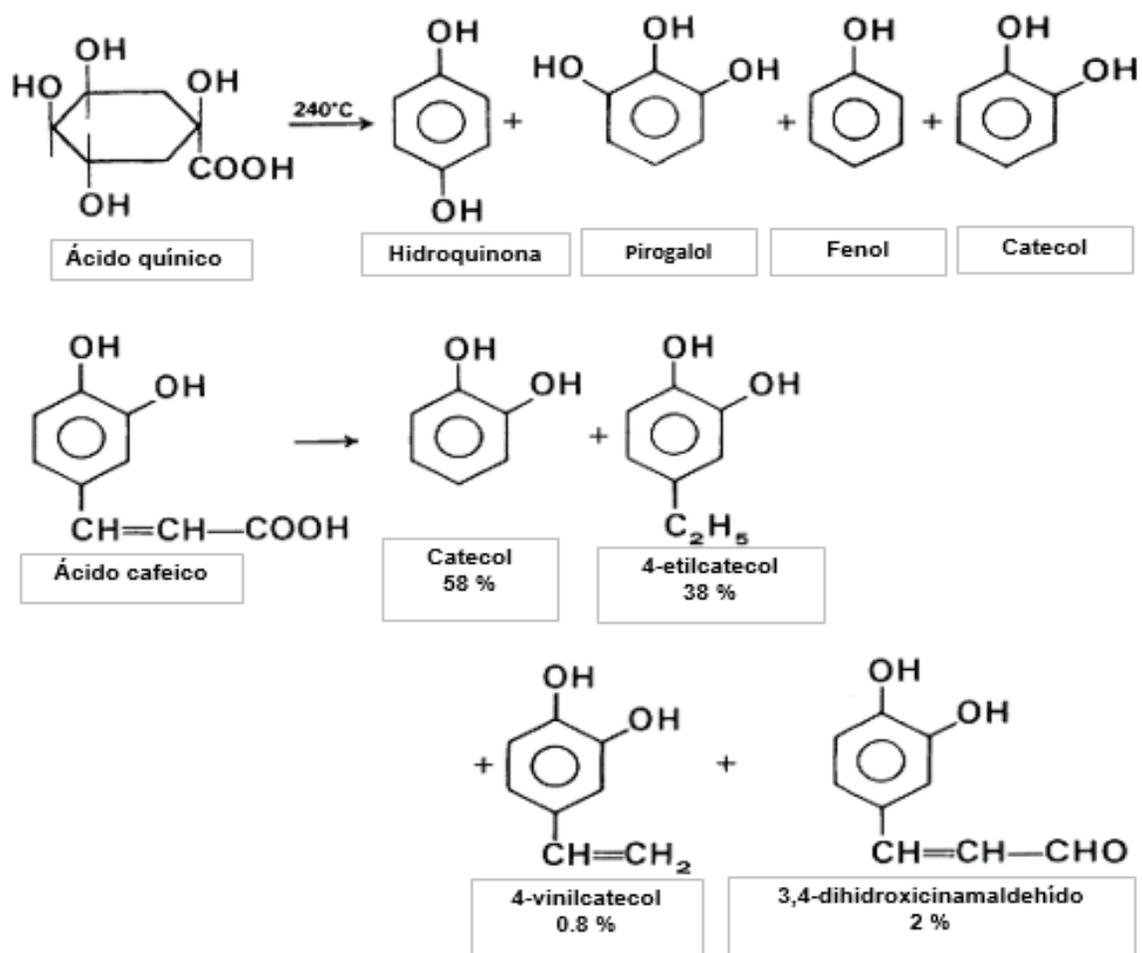


Fig. 14. Degradación de ácidos quínico y caféico y formación de fenoles [12].

Tabla 6. Concentración de fenoles en el aroma del café [mg/kg] [12].

Compuesto	Arábica [mg/kg]	Robusta [mg/kg]
Fenol	13	17
Guayacol	2.7	8.4
4-vinilguaiacol	9.5	19.5
Vainillina	5.2	5
Catecol	80	120
4-metilcatecol	16	13
Quinol	40	30
4-etilcatecol	37	80
4-vinilcatecol	25	25
Pirogalol	45	35
1,2,4-trihidroxibenzeno	20	13

La autooxidación de lípidos resulta en la formación de aldehídos volátiles y otros compuestos, como 2,3-butanodiona, hidroxiacetona y glioxal. Estos componentes volátiles pueden involucrarse en reacciones de Maillard para la formación de pirazinas o de Strecker para formar aldehídos. El escualeno es un terpeno que puede ser degradado durante el tostado, es oxidado para formar furanos, por lo tanto, los furanos no sólo son derivados de azúcares, sino también de terpenos.

La degradación de azúcares de elevado peso molecular y monosacáridos producen principalmente derivados de furano, en el grano de café verde se han detectado bajas concentraciones y en el proceso de tostado aumenta. Durante la pirólisis de la glucosa, las reacciones predominantes son la enolización, deshidratación, y la pérdida de agua, la progresiva deshidratación resulta en la formación de 5-hidroximetilfurfural.

Los aminoácidos azufrados (cistina, cisteína y metionina) se degradan solos e interactúan con azúcares reductores e intermediarios de la reacción de Maillard, resultando en la formación de una gran variedad de compuestos azufrados volátiles. La cisteína forma tiofenos y tiazoles, siendo el H₂S (ácido sulfhídrico) uno de los productos de la pirólisis. Los tiazoles se forman por descarboxilación de la amina y cierre del anillo para formar tiazolidinas, seguido de la oxidación para formar aciltiazoles [12].

Los aromas tienen diferentes intensidades odoríferas y así mismo, una sustancia puede presentar varios olores dependiendo de su contenido en el café. En los granos de café tostados se pueden encontrar compuestos químicos con diversas clases de aromas: caramelo, almendras, cítricos, frutales, y también desagradables de tipo agrio, a tierra, ahumados y fétidos, entre otros (**Tabla 7**) [13].

Tabla 7. Número de compuestos volátiles de los granos de café almendra y tostado con algunas notas aromáticas reportadas [12,13].

Clase de Compuesto	Números de compuestos identificados			Nota aromática en café tostado [13]
	Grano de café verde [13]	Grano de café tostado [13]	Grano de café tostado [12]	
Furanos	21	139	84	Caramelo, frutal
Pirazinas	23	95	70	Chocolate, alquitrán
Cetonas	25	85	62	Mantequilla, caramel
Pirroles	3	79	66	Dulce, graso, nuez
Fenoles	22	74	39	Quemado, madera
Hidrocarburos	41	61	67	Tabaco, Manteca
Ácidos anhídridos	27	55	3	Dulce, rancio, herbal, vinagre, picante
Aldehídos	34	37	25	Vinoso, miel, frutal
Ésteres	34	33	29	Frutal, dulce, grasa
Alcoholes	38	33	18	Floral, frutal, herbal
Tiofenos	0	29	27	Fétido, cebolla
Tiazoles	0	26	27	Tierra, nueces
Oxazoles	0	25	28	Avellana, almendra
Otros compuestos azufrados	5	24	40	Tostado, carne asada, café tostado envejecido
Piridinas	10	23	11	Caramelo, amargo
Otros compuestos nitrogenados	10	22	14	Desagradable, pescado, amoníaco, penetrante
Lactonas	7	8	9	Coco, nuez, graso
Piranos	0	2	3	Dulce, eucalipto

1.9. Biomasa y residuos lignocelulósicos

La biomasa representa un abundante recurso renovable como fuente de carbono para la producción de bioenergía y biomateriales (**Figura 15**). Es el almacenamiento de energía y la manera en que se puede acceder vía enzimática o por conversión termoquímica lo que distingue a la biomasa de otras fuentes de energía renovables. Avances en genética, biotecnología, química de procesos e ingeniería están conduciendo a un nuevo concepto de manufactura para convertir la biomasa renovable en combustibles y productos con valor agregado, generalmente denominado como biorrefinerías. La integración de cultivos agroenergéticos y tecnologías de fabricación de biorrefinerías ofrece el potencial para el desarrollo de bioenergía sostenible y fabricación de biomateriales [21,22,23].

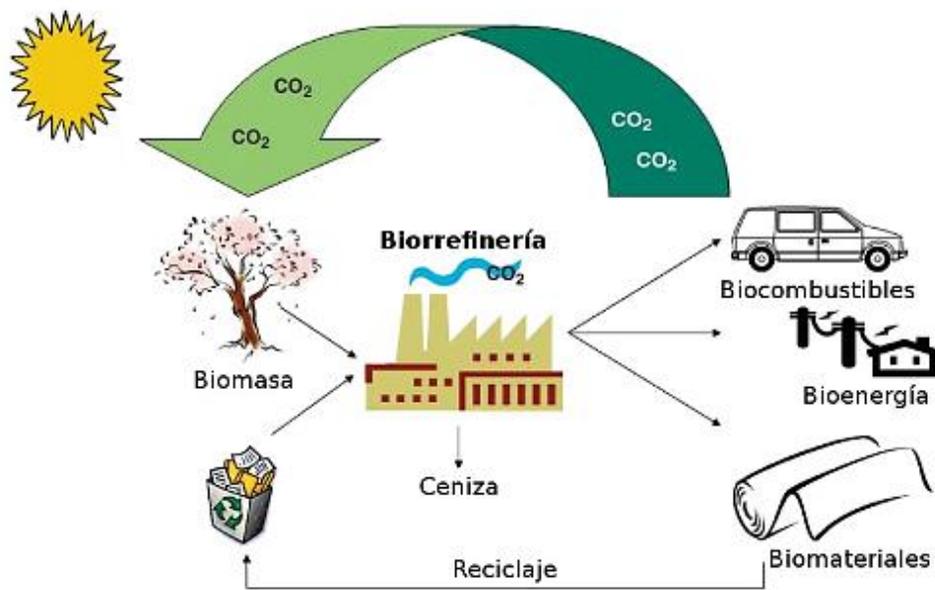


Fig.15. Integración completa del ciclo de recursos para tecnologías sostenibles
[21, 24].

Fibras lignocelulósicas es el nombre científico que se le da a las fibras naturales, todas contienen celulosa, hemicelulosa y lignina, estos constituyentes están unidos principalmente por puentes de hidrógeno. Las fibras lignocelulósicas son hidrofílicas debido a que abundan grupos hidroxilo que pueden absorber agua. La constitución

química de estas fibras depende de su localización geográfica donde haya crecido la planta [30].

La biomasa lignocelulósica es un recurso renovable de gran abundancia en forma de materiales de origen vegetal (café, pasto, madera, etc.). La captación de energía solar mediante fotosíntesis es un proceso que permite el almacenamiento de energía en los polímeros que forman la pared celular, que son: celulosa, hemicelulosa y lignina (**Figura 16**), esta relación varía dependiendo del tipo de fuente material [25].

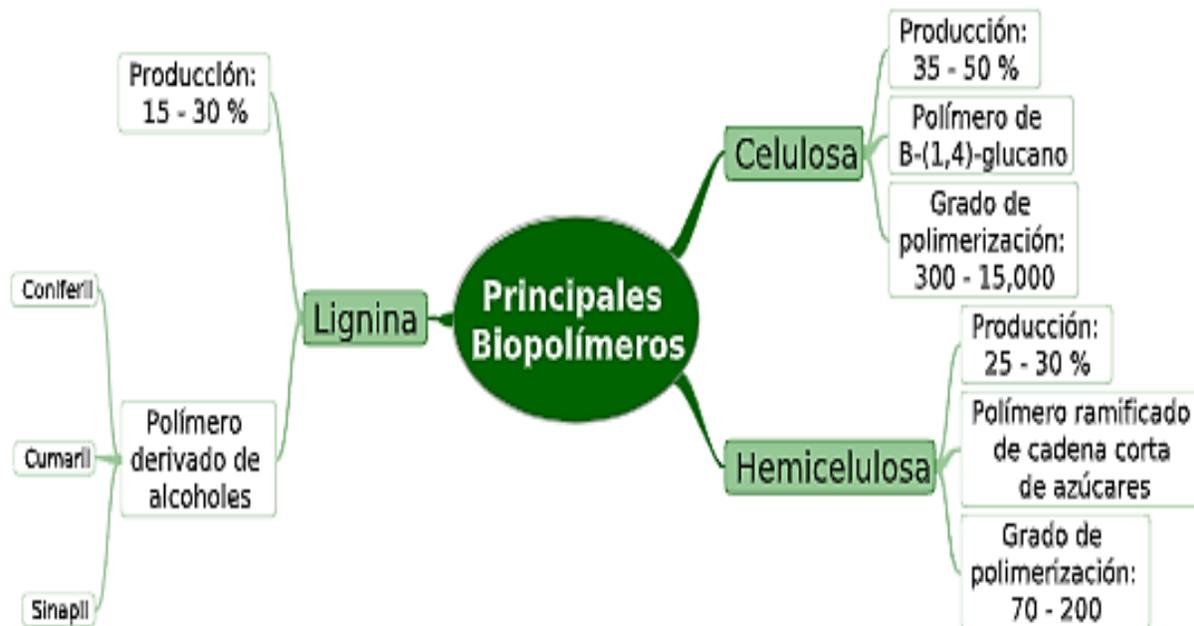


Fig.16. Principales biopolímeros presentes en la lignocelulosa [21,24].

La lignocelulosa es el componente principal de la pared celular de las plantas, en forma de fibra (**Figura 17**). Se puede acceder a la energía almacenada en estos polímeros de varias maneras, desde la quema hasta la conversión por procesos más complejos. El alto contenido de energía y la alta demanda de combustibles de origen fósil para los transportes generan un atractivo uso como fuente de biocombustibles y producción de biomateriales [24,25].

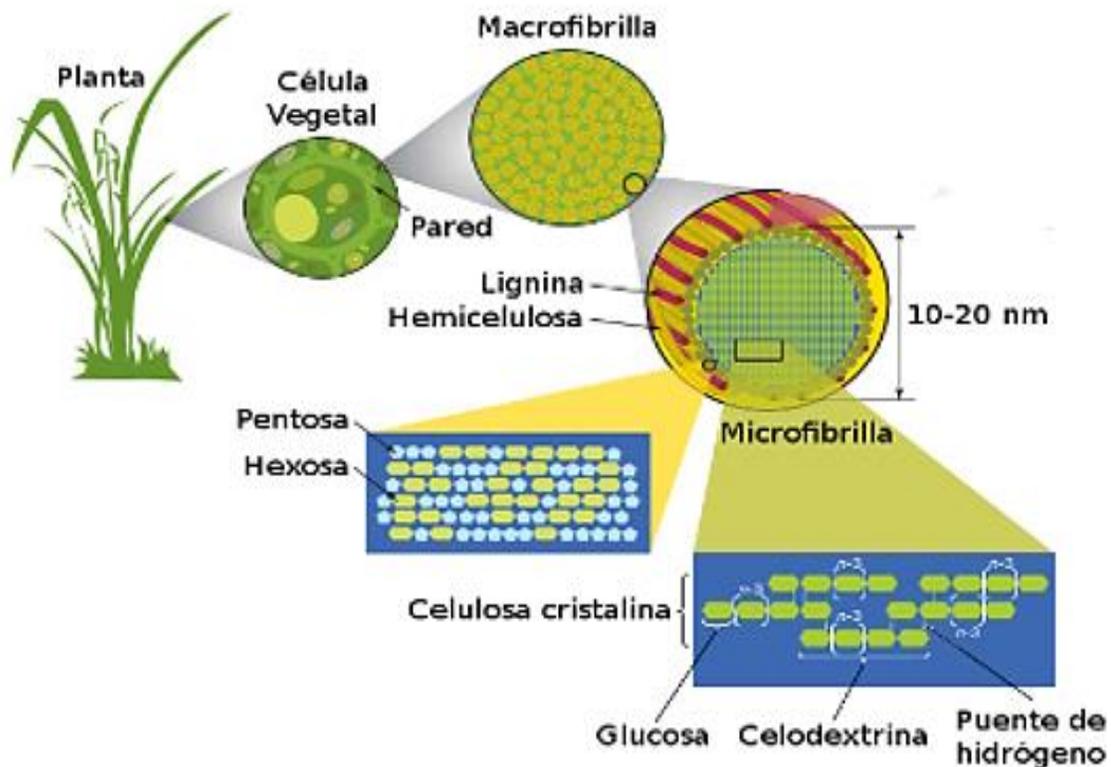


Fig.17. Estructura de la lignocelulosa. La celulosa, hemicelulosa y lignina forman estructuras llamadas microfibrillas que se organizan en macrofibrillas para dar estructura a la pared celular vegetal [24,25].

Esta biomasa es la más abundante sobre la superficie terrestre, y es de las fuentes de carbono más abundantes (**Tabla 8**) con un gran potencial en dar solución a problemas ambientales y energéticos, debido a que contiene una gran cantidad de azúcares fermentables. Anualmente se estima que se producen cerca de 200,000 millones de toneladas en el mundo [24].

Las fibras que contienen más celulosa poseen mayores propiedades mecánicas y térmicas, mientras que, con mayor cantidad de hemicelulosa se puede promover la degradación de fibras a bajas temperaturas y absorber más agua; la lignina además de unirse a la celulosa y hemicelulosa proporciona soporte estructural (**Figura 17**) [30].

Tabla 8. Composición química de diferentes materiales lignocelulósicos [10, 30, 31].

Material lignocelulósico	Celulosa %	Hemicelulosa %	Lignina %
Grano de café gastado	59-62.94	5.0-10.0	19.8-26.5
Madera	40-55	24-40	18-25
Cáscara de nuez	25-30	25-30	30-40
Olote de maíz	45	35	15
Deshecho de pasto	25-40	35-40	18-30
Papel	85-99	0	0-15
Paja de trigo	30	50	15
Hojas	15-20	80-15	0
Algodón	80-95	0	0
Paja de cebada	40-44	28-30	20-22
Bagazo	50	20	30
Paja de arroz	34	25	23
Palma de azúcar	43.88	7.24	33.24
Bambú	73.83	12.49	10.15
Linaza	60-81	14-20.6	2.2-5
Cáñamo	70-92	15-22	3-5.0
Yute	51-84	12.0-20	5-13.0
Piña	66.2	19.5	4.2
Fibra de coco	32-43	0.15-0.25	40-45

1.9.1. Celulosa

Es el homopolímero más abundante del mundo y el componente más importante de las paredes celulares de las células vegetales. Se trata de un biopolímero lineal insoluble en agua que requiere de ácidos muy concentrados para hidrolizarse en D-glucosa. Tiene un alto peso molecular, de aproximadamente 500,000 Da; una longitud de cadena de entre 100 y 14000 unidades. Su unidad estructural básica está compuesta por moléculas de D-glucosa unidas por un enlace glucosídico β -1,4 (**Figura 18**) [24]. El patrón de repetición presenta una unidad estereoquímica de la celulosa, un dímero de glucosa conocido como celobiosa, o (β -1,4 D-glucosil D-glucosa). Las unidades se unen formando agregados

llamados microfibrillas, que contienen zonas de celulosa amorfa, fácilmente atacables por enzimas. La presencia de grupos hidroxilo hace que la celulosa sea hidrofílica, además los puentes de hidrógeno formados por estos grupos hidroxilo proporcionan a la celulosa su cristalinidad y la mayoría de sus propiedades físicas. Los puentes de hidrógeno de muchas moléculas de celulosa entre unas y otras resultan en la formación de microfibras que pueden interactuar para formar fibras [24,30].

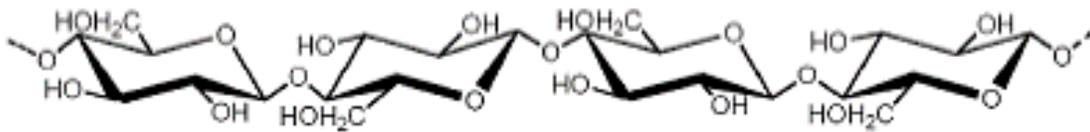


Fig.18. Estructura química de la celulosa (polímero cristalino de glucosa con enlaces beta-1,4).

1.9.2. Hemicelulosa

La hemicelulosa es un polímero complejo de heteropolisacáridos formado por pentosas (D-xilosa y L-arabinosa) y hexosas (D-glucosa, D-manosa y D-galactosa) que forman cadenas ramificadas; y ácidos (4-O-metilglucorónico, D-galacturónico y D-glucorónico). Los azúcares están unidos por enlaces β -1,4, y ocasionalmente por enlaces β -1,3 (**Figura 19**). Su función principal es proporcionar una unión entre la celulosa y la lignina.

En su estado natural existe en una forma amorfa que puede dividirse en dos categorías: poliuronidos y celulosanas o hemicelulosas. Los poliuronidos son hemicelulosas que contienen grandes cantidades de ácido hexurónico y algunos grupos metoxil, acetil y carboxílicos libres. Las celulosanas son polímeros formados por azúcares tales como hexosas: manano, galactano y glucosano; y pentosas: xilano y arabano. Estos heteroxilanos se unen entre sí y con las moléculas de lignina, forman una red en la que se insertan las microfibrillas de celulosa. Las hemicelulosas están involucradas en la elongación y modificación de la pared celular. Forma fuertes interacciones con las fibrillas

de celulosa mediante puentes de hidrógeno, es soluble en agua e higroscópica debido a su estructura abierta que contiene grupos hidroxilo y acetilo, esta característica también le permite absorber agua, tiene baja temperatura de degradación debido a que es amorfa con bajo grado de polimerización [24, 30].

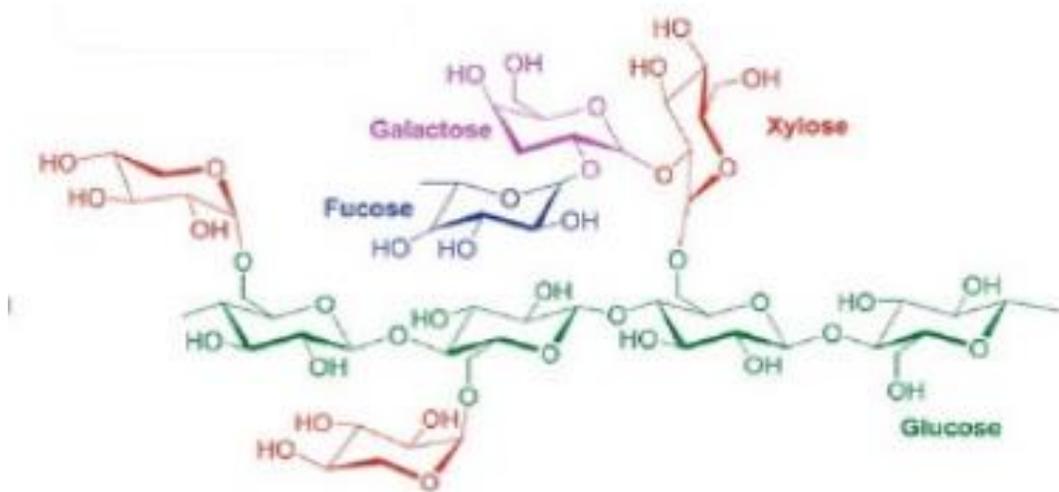


Fig. 19. Representación estructural de la hemicelulosa.

1.9.3. Lignina

La lignina es un biopolímero fenólico sumamente complejo que no puede ser degradado con facilidad de forma natural; es el segundo polímero en abundancia después de la celulosa y constituye cerca del 15 % de la biomasa terrestre. Es un heteropolímero tridimensional y ramificado, se compone de tres componentes fenólicos principales (**Figura 20**): alcohol p-cumarílico (H), alcohol coniferílico (G) y alcohol sinapílico (S).

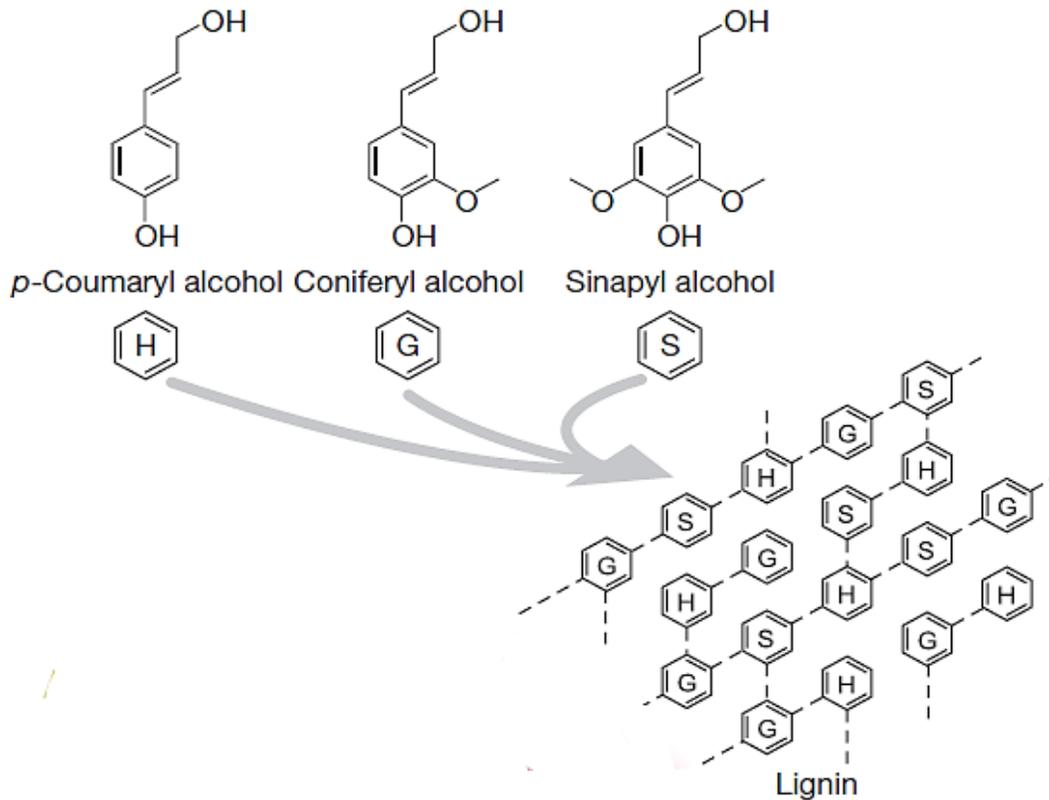


Fig. 20. Estructura de los alcoholes polifenólicos que constituyen la lignina

[24,25].

Tiene un alto peso molecular (alrededor de 100 kDa) y es amorfa en la naturaleza. La red de lignina está concentrada en las capas exteriores de las fibras, y proporciona soporte estructural y rigidez para mantener juntas las fibras de polisacáridos. Adicionalmente, es altamente resistente a la degradación química y biológica, y evita que las moléculas de agua entren a las microfibrillas de celulosa, inhibiendo la acción enzimática [24].

La lignina contiene grupos hidroxilo, carbonilo y acetilo, es hidrófoba. La presencia de estos grupos polares hace que la lignina presente puentes de hidrógeno intra e intermoleculares, haciendo a la lignina prácticamente insoluble en cualquier disolvente (**Figura 21**) [30].

1.10. Importancia del grano gastado de café como residuo lignocelulósico

En el proceso de la transformación de las cerezas de café hasta llegar a la bebida caliente, se generan dos tipos de desechos principalmente; el primero es la película plateada y el segundo es el grano de café gastado que se obtiene después de preparar la bebida. En las cafeterías de la Ciudad de México y aquellas en gran parte del país, el grano de café gastado es enviado a la basura o usado como abono para jardines [19].

México es caracterizado por ser uno de los principales productores de café a nivel mundial. La generación de residuos del sector cafetalero es inevitable, en su mayoría los subproductos derivados del grano de café son considerados residuos agroindustriales con repercusiones ambientales, por lo que el aprovechamiento de los subproductos con distintas aplicaciones promete un desarrollo sustentable a la economía circular y desarrollo económico del país productor. El aumento en la demanda por procesos sustentables con el medio ambiente exige la disminución y/o eliminación de desechos agroindustriales, por lo que, se han estudiado y llevado a cabo una serie de alternativas dentro del marco de la *química verde* que permita el aprovechamiento de los residuos de la industria cafetalera [11].

De acuerdo con la *NOM-161-SEMARNAT-2011* [18], tanto los agroplásticos como los residuos orgánicos son considerados residuos de manejo especial sujetos a planes de manejo. En México se produce al año una gran cantidad de desechos orgánicos como los de café, maíz, trigo, etc., que pueden aprovecharse para obtener biocombustibles y biomateriales dependiendo de su composición química [9, 19].

Con el fin de establecer un modelo de generación de residuos agrícolas de café, se estableció una media de acuerdo a los coeficientes de diversas fuentes de información (**Tabla 9**) [9].

Tabla 9. Generación de residuos calculado con la media de coeficientes de los principales cultivos en México. Información tomada de SIAP, con datos del año 2021 [9].

Cultivo	Coeficiente			
	Producción 2021 (ton) **	Rango de coeficientes	Media de coeficientes [ton]	Total Residuos Nacional 2021 [ton] *
Cereza de café	947,092	0.23-0.64	0.349	330535.108
Frijol	1,288,806	0.45-2.5	1.38	1778552.28
Trigo	3,283,613	0.42-1.325	0.9691	3182149.36

* Para el cálculo de generación de residuos se utilizó la media del coeficiente del rango.

** SIAP con datos del año 2021.

En muchos casos los procesos de biodegradación de los residuos de café requieren de tiempos largos con una gran demanda bioquímica de oxígeno (DBO), además, en algunos casos deben ser liberados directamente al ambiente, lo que representa un alto riesgo para la flora y fauna del ecosistema. Dependiendo del método empleado para la obtención del grano de café será el tipo de residuo liberado, si el procesado es realizado por el método en seco los principales residuos generados son la piel plateada, la pulpa, el mucílago y cascarilla, juntos en una misma fracción llamada cáscara de café o cascarilla de café (**Figura 22**). Mientras que el procesado en húmedo permite la recuperación de la piel plateada y la pulpa en una sola fracción, el mucílago y azúcares solubles en una segunda fracción, y la cascarilla en una tercera fracción [11].



Fig. 22. Cascarrilla (izquierda) y pulpa de café (derecha) [11].

Como muchos otros residuos agroindustriales, los residuos del grano de café gastado contienen grandes cantidades de fibra compuesta por celulosa y hemicelulosa. Dentro de los componentes extractivos podemos mencionar la cafeína, las proteínas y compuestos fenólicos, los cuales permanecen en cantidades significativas. Además, se debe de tomar en cuenta la presencia de los agentes llamados antinutricionales, como la cafeína, los taninos y el riesgo potencial de estos residuos materiales al ser compuestos tóxicos para muchos microorganismos, reduciendo drásticamente su biodegradabilidad.

En México, muy pocas industrias controlan los residuos generados de la producción del café y, por lo tanto, sigue siendo un problema de contaminación vigente. Actualmente varios estudios son llevados a cabo para el aprovechamiento de estos materiales. Sin embargo, aún parece muy lejano el proceso integral, en el que las industrias aprovechen de manera sustentable todos los recursos utilizados dentro de las mismas [11].

Del grano de café gastado se pueden obtener: compuestos de degradación, biodiesel, pellets, H₂, etanol, además funge como materia prima en el cultivo de hongos y como adsorbente de colorantes en aguas residuales [19].

1.11. Reacciones de hidrólisis de materiales lignocelulósicos

La hidrólisis en medio ácido generalmente es fácil de realizar utilizando ácidos minerales como el HCl o H₂SO₄ a temperaturas entre 120 y 200 °C. Cuando se somete la materia lignocelulósica a estos tratamientos de hidrólisis se forman una gama de compuestos mediante las vías de degradación descritas en la **Figura 23**. Cuando la hemicelulosa es degradada se forman compuestos como xilosa, manosa, ácido acético, galactosa y glucosa. La celulosa es hidrolizada a glucosa. A mayor temperatura y presión la xilosa se puede degradar a furfural. De manera similar el 5-hidroximetilfurfural (HMF) es formado a partir de la degradación de las hexosas (manosa, glucosa y galactosa). El ácido acético es formado cuando el HMF y el furfural se descomponen. El ácido levulínico se forma por degradación de HMF. Los compuestos fenólicos se forman a partir de la degradación de la lignina y también de la degradación de los carbohidratos [32].

La hidrólisis de la biomasa lignocelulósica es una etapa fundamental para la producción de azúcares. Se han reportado pretratamientos experimentales en plantas semi-continuas utilizando ácido sulfúrico concentrado como catalizador, para medir la dependencia del tiempo con la concentración de azúcares formados como glucosa, xilosa, manosa, furfurales y ácidos acético, fórmico y levulínico. Además, se ha reportado que el aumento de la temperatura tiene un efecto positivo en la formación de furfurales y ácidos orgánicos, principalmete 5-hidroximetilfurfural (HMF) y ácido levulínico, independientemente del tipo de biomasa. Los compuestos obtenidos a partir de la hidrólisis dependen en gran medida de la materia prima o biomasa, las condiciones de operación como el tiempo de reacción y la temperatura [29].

La degradación por hidrólisis de las largas cadenas de los polisacáridos, específicamente de celulosa y hemicelulosa, en sus componentes de cinco y seis carbonos depende en gran medida de un tratamiento en medio ácido, el proceso del ácido concentrado para producir azúcares de la biomasa lignocelulósica se basa en el rompimiento de los puentes de hidrógeno entre las cadenas de celulosa y hemicelulosa para obtener azúcares solubles. A diferencia de la hemicelulosa, la celulosa tiene más estabilidad debido a su alto grado de polimerización, su estructura cristalina y la presencia de puentes de hidrógeno, esto previene el inicio de la hidrólisis de celulosa en condiciones

suaves de temperatura y catalizador [25, 29]. Bajo condiciones ácidas la celulosa se puede hidrolizar en glucosa y posteriormente transformarse en HMF. Durante el pretratamiento con catálisis ácida, bajas cantidades de lignina se eliminan en forma de fragmentos solubles, mientras que una mayor parte permanece en fragmentos insolubles [29].

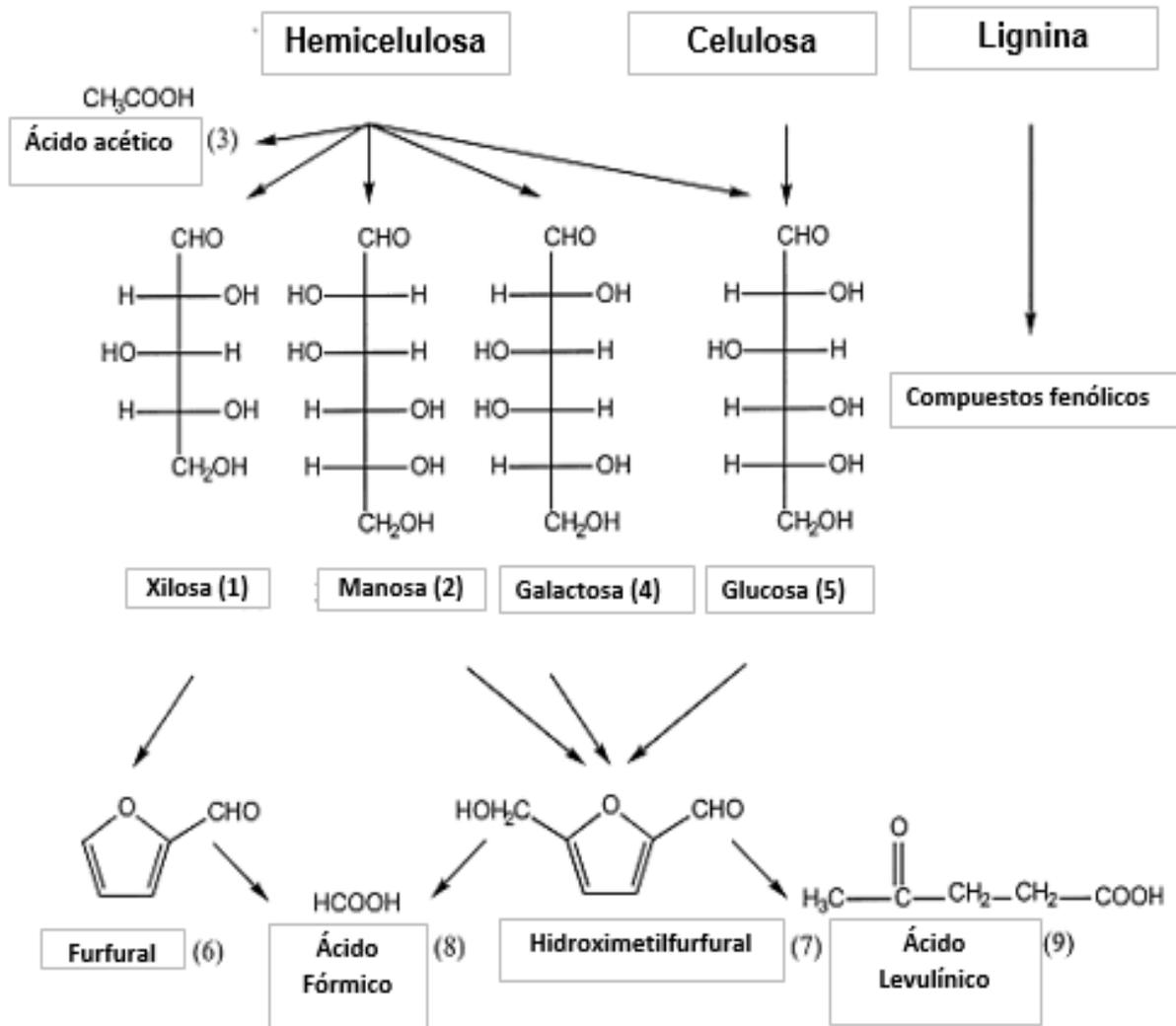


Fig. 23. Reacciones que ocurren durante la hidrólisis de materiales lignocelulósicos. Los derivados de furano y compuestos fenólicos pueden reaccionar posteriormente para formar polímeros [32].

1.12. Reacción de licuefacción del grano de café gastado

La biomasa lignocelulósica es químicamente heterogénea, difícil de degradar, por lo que se han propuesto varios enfoques basados en la despolimerización. La despolimerización es una etapa que procede a través de la gasificación (mayor a 700°C), pirólisis (400-500 °C) e hidrólisis (menor a 200 °C), o formas híbridas de estas. La licuefacción pertenece a las tecnologías de despolimerización, donde parcialmente se fractura y desoxigena la materia lignocelulósica. El proceso de licuefacción es un híbrido entre la pirólisis y la hidrólisis, ya que ocurre a temperaturas intermedias entre ambos con el disolvente, utilizando un catalizador ácido se puede reducir el umbral de temperaturas para despolimerizar la celulosa, hemicelulosa y lignina, ya que se hidrolizan a valores de pH ácidos bajo condiciones de reacción suaves. La desoxigenación consiste en una combinación de reacciones de deshidratación, descarboxilación y descarbonilación. Muchas veces ocurren reacciones de recondensación y repolimerización formando residuos sólidos, por lo que, la concentración del disolvente empleado, la temperatura y el catalizador pueden ser fundamentales para entender la licuefacción del grano gastado de café partiendo de biomasa lignocelulósica [39].

Recientemente, se han hecho muchos intentos para licuefactar diversos residuos lignocelulósicos utilizando diferentes disolventes como formaldehído, alcoholes (fenol, bisfenol A, alcohol bencílico), y oxi-éteres con catálisis ácida a temperaturas moderadas y sin catalizador a temperaturas más altas para producir biopolímeros y resinas. Se ha demostrado que las propiedades del material lignocelulósico cambian bajo condiciones experimentales, como por ejemplo, el tipo de catalizador ácido o la ausencia del catalizador, sin embargo, hay pocos resultados acerca de la obtención de nuevos materiales a partir de disolventes de bajo impacto ambiental como son los ácidos carboxílicos (benzoico, oxálico, acético, láctico) u otros compuestos con reactividad similar como tioéteres o tioésteres, de esta manera se han reemplazando disolventes como fenol o formaldehído que en la mayoría de investigaciones relacionadas han sido utilizados generando problemas ambientales graves [25, 28].

Se han reportado varios estudios de la licuefacción de materiales lignocelulósicos en principio con el objetivo de generar combustibles líquidos [22,24,25,27,31]. Sobre la

modificación aplicando *química verde* a la biomasa lignocelulósica se han reportado acilaciones sin disolvente con ácidos carboxílicos de cadena larga, acetilaciones en condiciones de reacción leves, esterificaciones con mezclas anhídrido acético/ácido octanoico, ácido cítrico y carbonatos cíclicos, laurocilaciones en líquidos iónicos y acetilaciones en sistemas sin disolventes, mezclas líquidas con polioles y carbonatos cíclicos como el carbonato de etileno sin uso de solventes, entre otras [24,25,27].

Ono y Sudo [46] patentaron un método de licuefacción para tratar materiales lignocelulósicos con fenol y ácido sulfúrico para ser usados como materias primas de adhesivos; Shiraishi utilizó alcoholes polihídricos como polietilenglicol (PEG) y glicerina como reactivos de licuefacción en presencia de un catalizador ácido a 150 °C, durante su tratamiento el material lignocelulósico fue solubilizado utilizando un solvente orgánico. Ésta técnica fue llamada licuefacción y ha sido estudiada desde inicios de los años noventa en Japón. Se han preparado resinas de poliuretano a partir de los materiales derivados de la licuefacción, las cuales pueden ser utilizadas como plástico biodegradable. Yamada y Ono [33] demostraron que la licuefacción de madera en presencia de etilenglicol (EG) como disolvente y ácido sulfúrico como catalizador disminuye el contenido de residuo de celulosa en glucósidos de EG como función del tiempo de la reacción. Durante más de dos horas la cantidad de ácido levulínico aumentó debido a la degradación de glucósidos de EG en una gran variedad de levulinatos (ésteres) que por hidrólisis en medio ácido son una fuente de ácido levulínico. Esto debido a un desplazamiento en el equilibrio de la reacción de la **Figura 24**, al prolongar el tiempo de reacción, el agua en la mezcla de reacción aumenta debido a las reacciones de deshidratación de la materia lignocelulósica y de acuerdo al principio de Le Chatelier, el equilibrio se desplaza hacia la hidrólisis del éster o poliéster (derivado de levulinato), una mayor cantidad de agua actuando como una base provocará una mayor cantidad de ácido levulínico y alcoholes que pueden servir como reactivo para otras reacciones de esterificación.

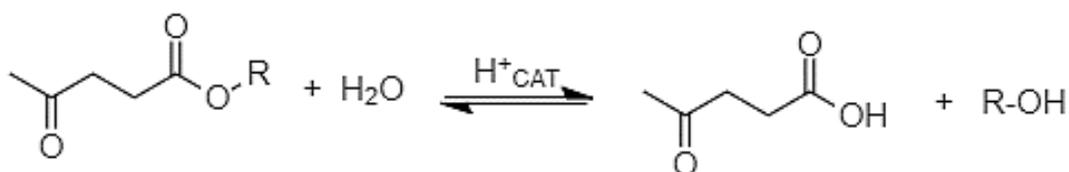


Figura 24. Reacción de hidrólisis de un derivado de levulinato (éster) catalizada en medio ácido formando ácido levulínico, la reacción inversa representa la esterificación de Fisher del ácido levulínico.

La hidrólisis de la celulosa (**Figura 25**) procede por el siguiente mecanismo, primero la celulosa se degrada en glucosa, entonces, la glucosa se descompone en 5-hidroximetilfurfural (HMF), la hidrólisis en medio ácido de HMF produce ácido levulínico y ácido fórmico que generalmente se volatiliza por su bajo punto de ebullición. Se ha reportado que los derivados de HMF pueden polimerizarse para producir polímeros de condensación cuando el tiempo de reacción de licuefacción es prolongado. Cuando existe poca cantidad de grupos hidroxilo en los reactivos de licuefacción, la polimerización es acelerada para dar una gran cantidad de residuos de condensación. Los granos de café gastado contienen naturalmente biopolímeros que análogamente pueden ser transformados durante la licuefacción en nuevos polímeros [25, 33 ,34].

Se ha demostrado que en condiciones de reacción no catalizada la lignina y celulosa sufren homólisis (ruptura homolítica de enlaces) y reaccionan inespecíficamente con el disolvente dando como resultado productos con pesos moleculares dispersos, en comparación con la catálisis ácida donde la lignina tiene un comportamiento distinto produciendo compuestos con estructuras químicas específicas. Varios investigadores han aportado estudios acerca de la reacción de lignina con ácido sulfúrico concentrado y se han identificado muchos productos de descomposición y condensación, además se ha reportado análisis FT-IR de los residuos insolubles de la licuefacción de madera donde la licuefacción de lignina es más rápida que la de celulosa y puede producir una mayor cantidad de compuestos insolubles bajo condiciones de licuefacción específicas.

Debido a las dificultades de separación y caracterización de los productos de la reacción, muchos productos aún no han sido identificados [25, 27, 28, 34].

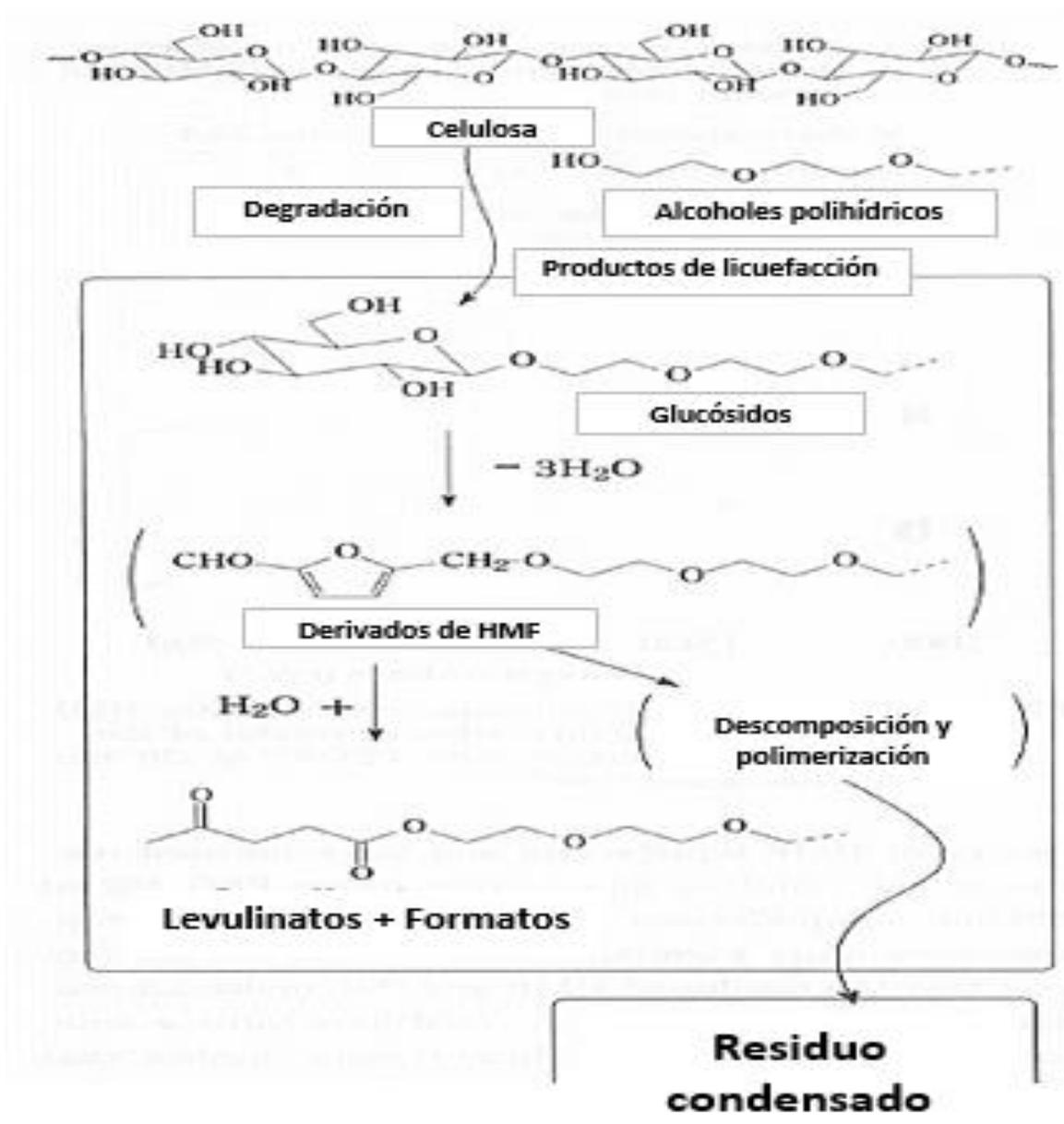


Fig. 25. Mecanismo de degradación de la celulosa y reacciones de condensación durante la licuefacción en presencia de alcohol polihídrico [34].

1.13. Caracterización de productos de la reacción de licuefacción del grano de café gastado

1.13.1. Ángulo de contacto

Los métodos de medición de ángulo de contacto se utilizan ampliamente para evaluar la mojabilidad de las superficies lignocelulósicas y con ello dar lugar a materiales con diferentes aplicaciones. La mojabilidad afecta, el recubrimiento, la absorción, adhesión y propiedades de fricción. Ha habido una búsqueda continua por parte de los investigadores para cuantificar el trabajo termodinámico de adhesión entre superficies lignocelulósicas y varios líquidos de control para cuantificar componentes tales como las fuerzas de dispersión de London y de van der Waals, enlaces de hidrógeno e interacciones entre ácidos y bases. Sin embargo, debido en parte a la naturaleza áspera, porosa e hinchable de los materiales lignocelulósicos en agua, se han encontrado ajustes deficientes entre varias teorías y datos de ángulos de contacto observados [35,36,39].

La mojabilidad se puede definir generalmente como la tendencia de un líquido seleccionado a extenderse y hacer un contacto íntimo con una superficie de interés. La forma más común de evaluar la mojabilidad consiste en medir el ángulo de contacto entre una gota de líquido y la superficie. Los esfuerzos para cuantificar las características de mojabilidad de los materiales lignocelulósicos enfrenta varios retos, en particular, la compleja morfología porosa y fibrilar de las superficies lignocelulósicas plantea obstáculos para la cuantificación precisa de los ángulos de contacto en dichas superficies, además, tienden a hacer que las mediciones sean complicadas de explicar teóricamente y conduzca a una comprensión deficiente del modelo empleado, por lo tanto, se ha propuesto el término "ángulo de contacto aparente". Superar estos desafíos ha llevado a utilizar una variedad de métodos experimentales y enfoques interpretativos.

Los científicos que han intentado aplicar los conceptos de mojabilidad a superficies reales generalmente han seguido uno u otro de dos caminos: por un lado, una gran cantidad de estudios se han centrado en cuestiones relacionadas con la físico-química, tratando de dar cuenta el grado de interacción entre una muestra líquida y un sólido. Por

otro lado, un grupo más pequeño, se ha centrado en temas relacionados con efectos morfológicos, especialmente los efectos de la rugosidad y la porosidad en los ángulos de contacto. Las dos pistas conceptuales mencionadas anteriormente pueden generar incertidumbre sobre si los ángulos de contacto que se miden en una superficie lignocelulósica modificada pueden considerarse propiedades ideales o de equilibrio.

La hidrofiliidad e hidrofobicidad son términos usados para describir la relativa afinidad de las moléculas de agua a extenderse sobre la superficie de cualquier sustrato. La afinidad de las moléculas de agua con la superficie se debe a una fuerza de interacción desequilibrada cuando el perfil de la gota entra en contacto con el material. Un análisis a esta interacción es mediante el ángulo de contacto y su valor está asociado con la energía superficial de los materiales. Es generalmente aceptado que el valor de $\theta < 90^\circ$ representa una superficie con afinidad al líquido y el ángulo de contacto es llamado hidrofílico. El valor de $\theta > 90^\circ$ representa la característica de no mojabilidad o menos afinidad al líquido, estas superficies son hidrofóbicas (**Figura 26**) [35, 36, 39].

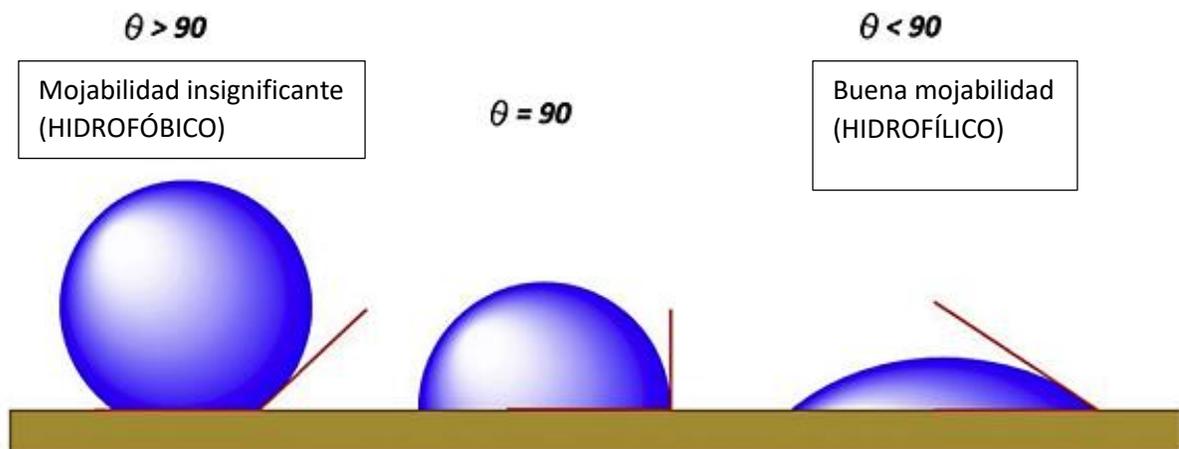


Fig. 26. El efecto del ángulo de contacto en el análisis de hidrofobicidad e hidrofiliidad [39].

En 1805 Thomas Young propuso que el ángulo de contacto de un líquido puro sobre una superficie sólida lisa, no reactiva, homogénea, insoluble, no porosa, inerte (superficie

ideal) estaría relacionado con un equilibrio entre tres fuerzas vectoriales para las tres líneas de fase de contacto (**Figura 27**). La ecuación se puede expresar de la siguiente forma:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}}$$

Donde θ representa el ángulo de contacto, γ_{SG} , γ_{SL} , γ_{LG} representan la tensión interfacial sólido vapor, sólido-líquido y líquido-vapor, respectivamente. En superficies reales, el ángulo de contacto puede variar de un punto a otro por la diferencia de tensión interfacial [35,36,37].

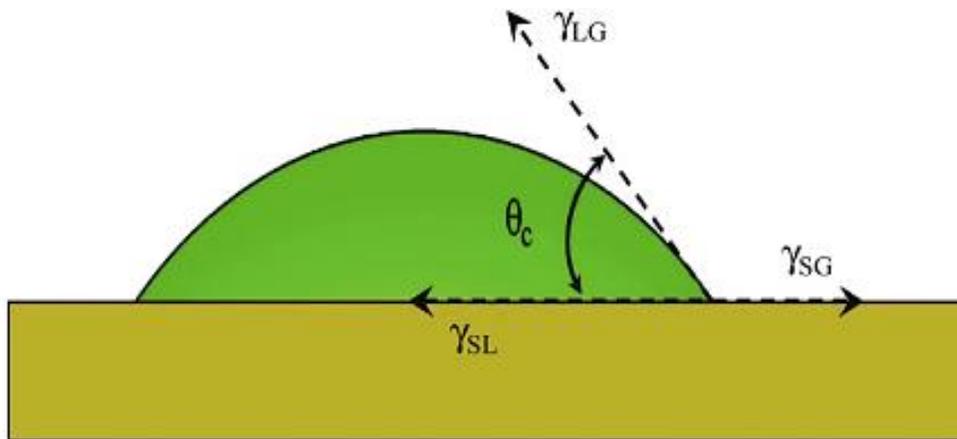


Fig. 27. Ángulo de contacto formado por un líquido extendido sobre una superficie [35, 37].

Uno de los métodos más empleados debido a su simplicidad para analizar ángulos de contacto es la medición directa del ángulo tangente en el punto interfacial de equilibrio trifásico utilizando el método de caída sésil (sujeta al sustrato), para la evaluación de superficies lignocelulósicas.

La mojabilidad se determinó por medición del ángulo de contacto mediante la visualización del perfil de caída, una imagen de la gota adherida se capturó en una foto

y se trazaron los contornos, después se midió el ángulo de contacto, esta metodología fue propuesta por Leja y Poling en 1960 (**Figura 28**) [37].

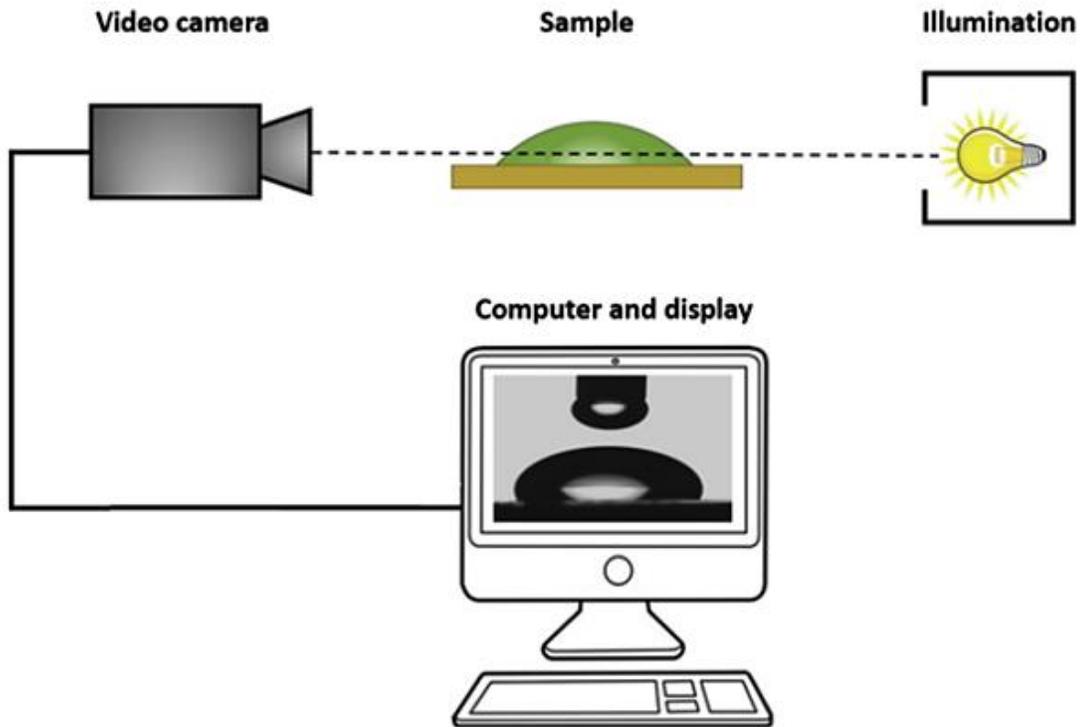


Fig. 28. Representación gráfica de la técnica de caída sésil [37].

Cuando se evalúan superficies heterogéneas o rugosas como las de los materiales de licuefacción del grano gastado de café, se requieren réplicas de mediciones para detectar estadísticamente diferencias significativas entre las muestras tratadas. Un obstáculo en la certidumbre de dejar caer la gota sobre la superficie es que no hay manera de estar seguro si el ángulo de contacto representa un ángulo de avance o de retroceso, o tal vez se acerca a un ángulo de equilibrio. Estos resultados dependen mucho de la manera en que se coloca y deja caer la gota sobre la superficie, en estas pruebas la caída de gota se hizo minuciosamente en cada experimento con ayuda de una micropipeta volumétrica con volúmenes aproximados de 80 microlitros [36,37].

Esta curva nos permite definir cantidades útiles incluido el módulo de rigidez o también llamado módulo de Young (pendiente de la curva), la tensión límite, el esfuerzo y elongación a la ruptura. Muchas de las propiedades de materiales poliméricos están relacionados con sus curvas de esfuerzo-deformación (**Figura 30**). Además de las mediciones de esfuerzo, también se puede realizar pruebas de corte, flexión, compresión y torsión. Para materiales en forma de película, a menudo se utilizan pruebas de flexión. Estos pueden incluir (para materiales más rígidos) la medición del módulo de flexión o (para materiales menos rígidos) pruebas de resistencia a la flexión [41,43].

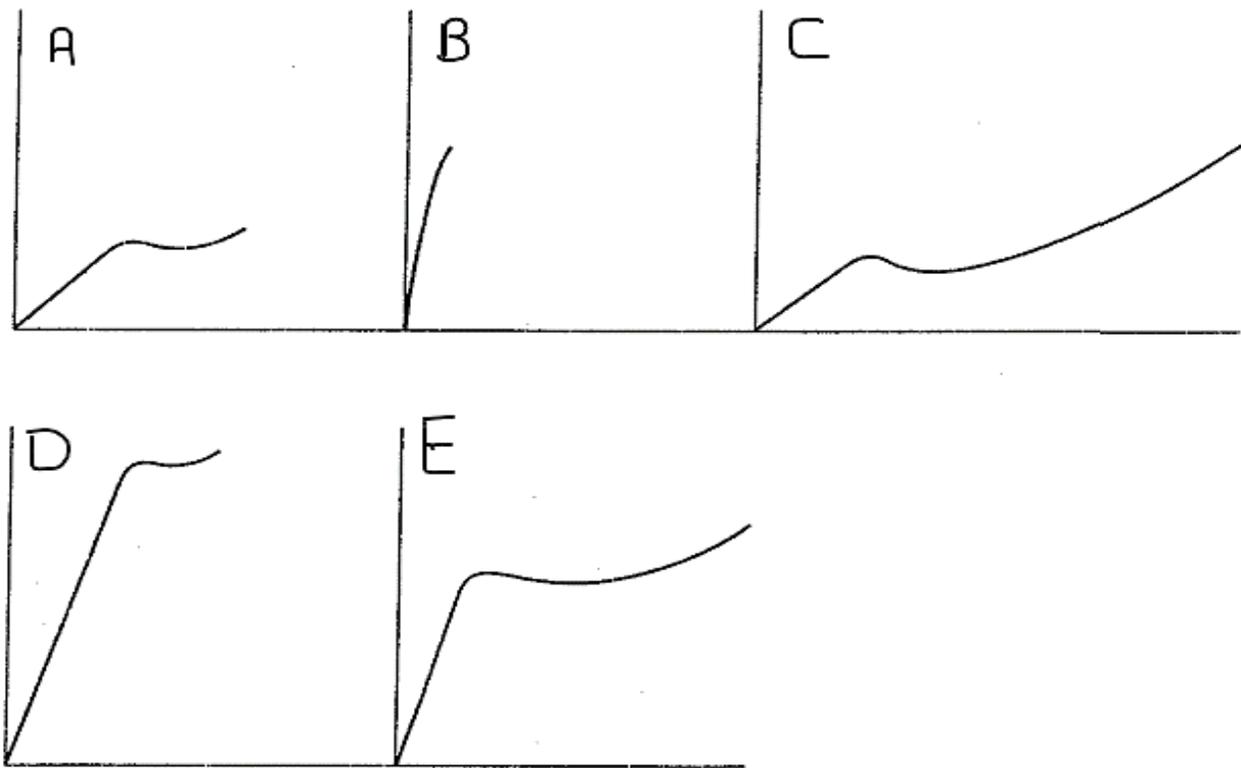


Fig. 30. Curva de resistencia al esfuerzo-deformación para varios tipos de materiales poliméricos. A, material suave y débil; B, material duro y quebradizo; C, material suave y resistente; D, material duro y fuerte; E, material duro y resistente [41].

Se han realizado varias investigaciones para medir la resistencia al esfuerzo de compresión en materiales lignocelulósicos y con estos resultados comprender la morfología y naturaleza química de sus propiedades microscópicas a partir de parámetros mecánicos (**Tabla 10**) [27,40,42,43].

Tabla 10. Rasgos característicos de curvas esfuerzo-deformación en relación con materiales poliméricos [41].

Descripción del polímero	Módulo de Young	Rendimiento de esfuerzo	Esfuerzo final	Elongación a la ruptura
Suave, débil	Bajo	Bajo	Bajo	Moderado
Suave, resistente	Bajo	Bajo	Moderado	Alto
Duro, quebradizo	Alto	Ninguno	Moderado	Bajo
Duro, fuerte	Alto	Alto	Alto	Moderado
Duro, resistente	Alto	Alto	Alto	Alto

Amaliyah Rohsari [40] reportó la medición de resistencia al esfuerzo y compresión de ladrillos fabricados a partir de arcilla y tallos de maíz como biomasa lignocelulósica para examinar propiedades físicas del material: densidad, porosidad, conductividad eléctrica, además, realizaron análisis de microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X para relacionarlos con el grado de compresión y esfuerzo, para dar soporte a sus análisis de propiedades físicas y mecánicas. Hernández Meléndez [27] y colaboradores reportaron que para polímeros hechos a partir de injerto de carbonato de etileno en fases vapor y líquido con residuos de aserrín y turba como materiales lignocelulósicos, los materiales sufren modificaciones bajo diferentes condiciones de proceso; al añadir un agente reticulante como MDI aumentaron las propiedades de capacidad de retención de agua y resistencia a la compresión. Las mediciones de resistencia a la compresión fueron realizadas por el análisis de esfuerzo a la deformación, observando una relación entre la resistencia a la compresión y el contenido de agua como una función del rendimiento de polimerización por injerto. Oyedeji O. [43] reportó diversas metodologías de reducción del tamaño de partícula de la biomasa lignocelulósica para facilitar su degradación y

generar nuevas tecnologías en la producción de partículas de biomasa lignocelulósica de mayor valor para la producción de combustibles y energía. La biomasa lignocelulósica al estar constituida por lignina y celulosa le proporcionarán rigidez y resistencia mecánica. Las biomasa leñosas suelen ser más rígidas y fuertes que las pajas agrícolas, por lo que el esfuerzo de flexión será variable para diferentes biomasa lignocelulósicas, esto es debido a las diferentes propiedades mecánicas de la biomasa a lo largo de sus ejes principales con respecto a la dirección de la fibra. El eje longitudinal es paralelo a la dirección de la fibra y posee relativamente mayor resistencia y rigidez que otros ejes, toda esta evidencia implica que es relativamente fácil fragmentar partículas paralelas a la dirección durante la reducción del tamaño, por lo tanto, la falla de partículas (fractura y fragmentación) ocurre cuando las partículas de biomasa lignocelulósica están sujetas a un esfuerzo localizado que excede su resistencia [43].

1.13.3. Espectroscopia Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

El protocolo de análisis sensorial de la Specialty Coffee Association (SCA) es la metodología que se utiliza para clasificar al café, sin embargo, debido a que el análisis sensorial es sensible al catador, psicología cognitiva y fisiología, entre otros parámetros, recientemente se han estudiado enfoques instrumentales para complementar dichos análisis. La espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (*FTIR*) de los residuos del grano de café gastado es una herramienta útil para analizar longitudes de onda para varios grupos funcionales detectados en la superficie, que pueden ser detectados por su modo vibracional.

Wang, N., & Lim, L. [44] determinaron mediante *FTIR* la influencia de la temperatura y tiempo de tostado en el grano de café con la composición, indicando que en cada etapa se generan compuestos diferentes (IR-activos). De esta manera determinó que la composición del café que utilizó para el análisis tenía una mayor absorbancia IR de aldehídos, cetonas, ácidos alifáticos, ácidos aromáticos y bandas carbonilos de la cafeína en el espectro *FTIR*.

Muchos estudios han demostrado el potencial de los métodos espectroscópicos en el análisis de alimentos con infrarrojo cercano (NIR) y medio (FTIR) entre los métodos más utilizados. El empleo de tales técnicas para el análisis del café ha sido ampliamente reportado. Las aplicaciones incluyen discriminación entre especies y variedades de café, adulteración de café tostado y molido e identificación de granos de café de baja calidad (defectuosos) [45].

2. Metodología

2.1. Caracterización del grano de café gastado utilizando el método Van Soest-Wine

El procedimiento empleado para el análisis del grano gastado de café (**Figura 31**) está basado en un método gravimétrico utilizando dos soluciones de detergentes para disolver los componentes solubles del material y separar las fibras vegetales (celulosa, hemicelulosa y lignina) por filtración.

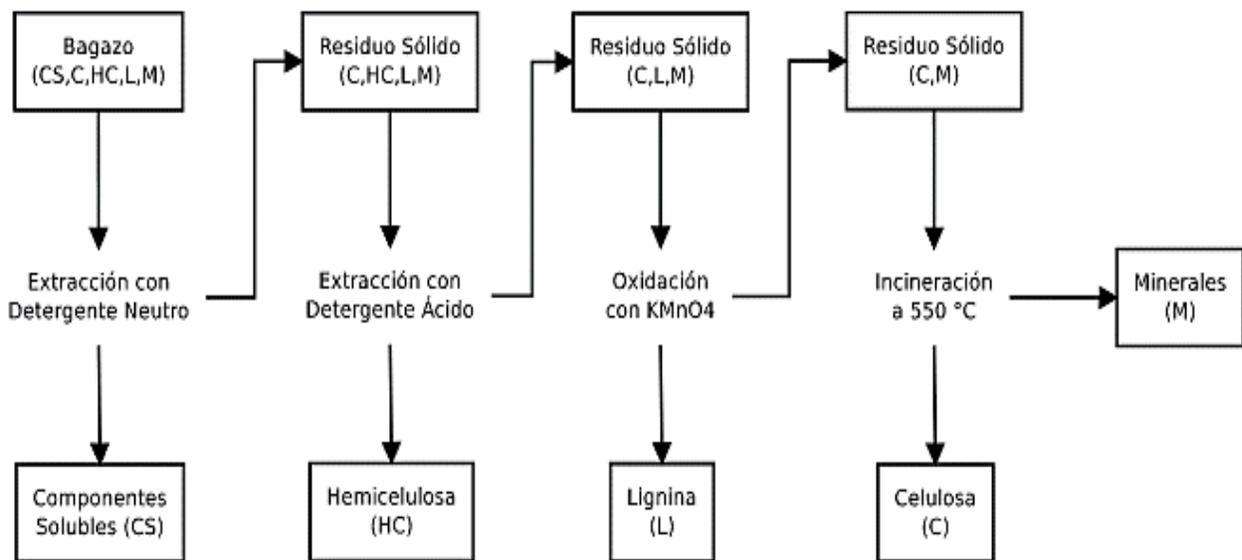


Fig. 31. Diagrama de flujo del método Van Soest-Wine modificado para un material lignocelulósico [24].

Reactivos

1. Biomasa: se utilizó para la caracterización grano de café gastado proveniente de un comercio ubicado en Copilco. Se secó en horno de convección forzada a 60 ± 2 °C, para obtener la materia prima en base seca y se utilizaron 250 mg para la caracterización con detergente, este procedimiento se realizó por duplicado.
2. Solución detergente neutro (NDF): solución acuosa al 3% (m/v) de lauril sulfato de sodio, solución al 2 % (m/v) de etilendiaminotetraacetato de sodio, solución al 0.5 % (m/v) fosfato disódico, solución al 0.7 % (m/v) de borato de sodio decahidratado y solución al 1 % (v/v) de etilcelulosa.
3. Solución detergente ácido (ADF): solución acuosa al 2 % (m/v) de bromuro de cetiltrimetilamonio y 3 % (v/v) de ácido sulfúrico concentrado.
4. Solución saturada de KMnO_4 al 5% (m/v).

Procedimiento.

1. Colocar 0.25 ± 0.03 g la muestra de grano de café gastado y previamente sometido a molienda y separación (tamizado) hasta llegar a un tamaño de partícula < 1 mm en un matraz de bola y 25 mL de solución NDF o ADF, llevar a reflujo en baño de aceite a una temperatura del sistema de 100°C por 1 hora. Este procedimiento se realizó por duplicado.
2. Filtrar a vacío con ayuda de un matraz Büchner la solución caliente en el crisol de vidrio poroso previamente secado en horno de convección forzada a 110 ± 3 °C, lavar con abundante agua destilada hasta observar la ausencia de espuma, secar en estufa por 2 horas a 110 ± 3 °C, equilibrar la muestra en un desecador a temperatura ambiente, pesar y registrar el peso.
3. Añadir una solución saturada de KMnO_4 y dejar reaccionar a temperatura ambiente durante 90 minutos con agitación constante. Repetir el lavado las veces que sean necesarias para mantener un color púrpura en la solución.

4. Lavar con solución de etanol y ácido oxálico, filtrando a vacío entre cada lavado hasta observar la desaparición del color café en los filtrados.
5. Calcinar el grano de café molido gastado en un crisol a 550 ± 10 °C con ayuda de la mufla. Dejar enfriar en desecador y registrar el peso de la muestra calcinada.

2.2. Reacción de licuefacción del grano de café gastado

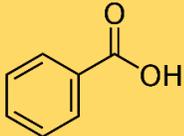
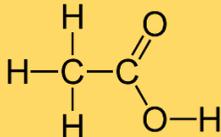
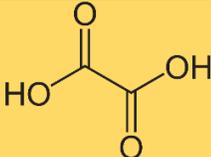
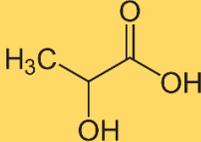
Reactivos y material

Se utilizó un matraz de bola de 50 mL, condensador de reflujo, parrilla eléctrica, baño de aceite vegetal. En la realización experimental de la reacción de licuefacción del grano gastado de café se ocuparon los siguientes reactivos: ácido benzoico (Grado Reactivo 99.5 % Farmacia París), ácido oxálico (Grado Reactivo 99 % Sigma Aldrich), ácido acético (Reactivo ACS 99.7 % Sigma Aldrich), ácido láctico (Reactivo USP 88 % Droguería Cosmopolita), H₂SO₄ (Grado ACS 98 % Meyer), biomasa del grano gastado de café en base seca. La biomasa lignocelulósica provenía de un comercio localizado cerca del metro Copilco, a la cual se le dio el tratamiento de secado hasta llevar la muestra a un peso constante y a una temperatura de 60 ± 2 °C, se mantiene en un desecador hasta su análisis para utilizarlo en % peso base seca.

Procedimiento experimental de la reacción de licuefacción del grano de café gastado

Se pesaron $4.6 \text{ g} \pm 0.05 \text{ g}$ de biomasa en base seca y se colocaron en un matraz de bola de 50 mL, se mezclaron con proporciones variables de ácidos orgánicos (**Tabla 11**) y H₂SO₄ concentrado como catalizador de acuerdo al diseño experimental de dos variables (g de ácido orgánico y g de catalizador). Con base en observaciones experimentales previas [25] se designó un punto central del diseño experimental 3², es decir, un diseño experimental de tres niveles con dos variables (**Tabla 12**), dando un total de 9 experimentos que se realizaron en el laboratorio de ingeniería agroindustrial, además del apoyo en la literatura bibliográfica para definir las variables y las condiciones experimentales.

Tabla 11. Propiedades físico-químicas de los ácidos orgánicos empleados en la reacción de licuefacción.

Reactivo	Punto de ebullición /*fusión [°C]	pka	Masa molecular [g/mol]	Fórmula
*Ácido benzoico	122.3	4.20	122.12	
Ácido acético	118	4.76	60.05	
*Ácido oxálico	101.5	pka ₁ = 1.25 pka ₂ = 4.26	90.03	
Ácido láctico	122	3.86	90.08	

*Ácidos en estado sólido a temperatura ambiente, por lo tanto, se manejó la temperatura del punto de fusión como mínima temperatura de reacción en la licuefacción.

Tabla 12. Diseño experimental (3²) para la reacción de licuefacción del grano de café gastado (biomasa lignocelulósica).

No. Experimento	Grano de café gastado (base seca) [g]	Ácido orgánico [g]				**H ₂ SO ₄ [g]	**Relación g biomasa/ g Ác. Org.
		Ácido benzoico	Ácido acético	Ácido oxálico	Ácido láctico		
*1	4.6	14.375	14.375	14.375	14.375	1.2	0.32
2	4.6	14.375	14.375	14.375	14.375	0.6	0.32
3	4.6	14.375	14.375	14.375	14.375	1.8	0.32
4	4.6	9.58	9.58	9.58	9.58	1.2	0.48
5	4.6	9.58	9.58	9.58	9.58	0.6	0.48
6	4.6	9.58	9.58	9.58	9.58	1.8	0.48
7	4.6	28.75	28.75	28.75	28.75	1.2	0.16
8	4.6	28.75	28.75	28.75	28.75	0.6	0.16
9	4.6	28.75	28.75	28.75	28.75	1.8	0.16

*Es el experimento central del diseño experimental el cuál se basó principalmente del diseño experimental reportado por Tejeda-Ricardez et al., (2003) [25].

** La cantidad de ácido sulfúrico es una de las variables independientes durante cada corrida experimental, con el objetivo de aumentar o disminuir en un 50% su peso durante la reacción de licuefacción; la otra variable independiente es la relación [g biomasa / g ácido orgánico].

La mezcla de reacción se calentó a reflujo utilizando un baño de aceite vegetal a la temperatura de ebullición de cada ácido orgánico utilizado durante cada reacción, al observar un reflujo en el matraz de reacción, se añade entonces gota a gota la cantidad variable de catalizador H₂SO₄ concentrado de acuerdo a la **Tabla 12**, la reacción continúa con agitación constante durante dos horas (**Figura 32**).



Fig. 32. Equipo experimental para la reacción de licuefacción del grano de café gastado (izq.) y comienzo del reflujo en el matraz de reacción (der.).

Después de alcanzar el tiempo de reacción el producto se deposita en contenedores metálicos, de ser necesario, el material resultante se lleva a la temperatura de fusión para formar una placa sólida que será analizada posteriormente mediante pruebas mecánicas de esfuerzo (**Figura 33**).

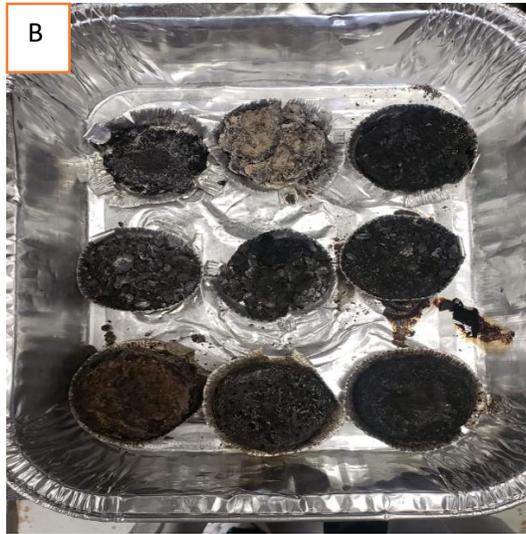
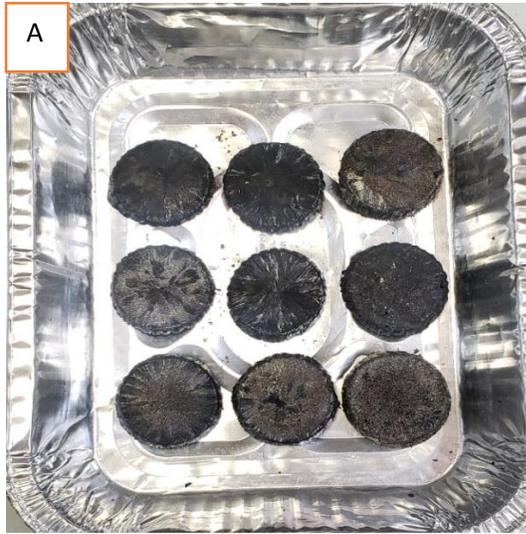


Fig. 33. A, B, C y D materiales obtenidos a partir de la licuefacción del grano de café gastado. A, placas obtenidas de la reacción de licuefacción utilizando ácido benzoico; B, placas obtenidas de la reacción de licuefacción utilizando ácido oxálico; C, placas y productos líquidos obtenidos de la reacción de licuefacción utilizando ácido acético; D, materiales resinosos y líquidos obtenidos a partir de la reacción de licuefacción utilizando ácido láctico.

2.3. Medición del ángulo de contacto y criterio de pruebas de solubilidad

Materiales y procedimiento

Una vez que se generaron los materiales a partir de la reacción de licuefacción se clasificaron de acuerdo a las propiedades de su superficie, mediante la medición del ángulo de contacto utilizando agua destilada como líquido de control.

Una placa hecha con el material de interés (**Figura 34**) se utiliza como superficie sólida para depositar la gota de agua con ayuda de una micropipeta (80 microlitros), posteriormente, se captura una foto de la gota sobre el material con un dispositivo con cámara de alta resolución y se mide el ángulo de contacto que se forma a partir de las líneas límite que separan las interfaces sólido-líquido, sólido-vapor y líquido-vapor.

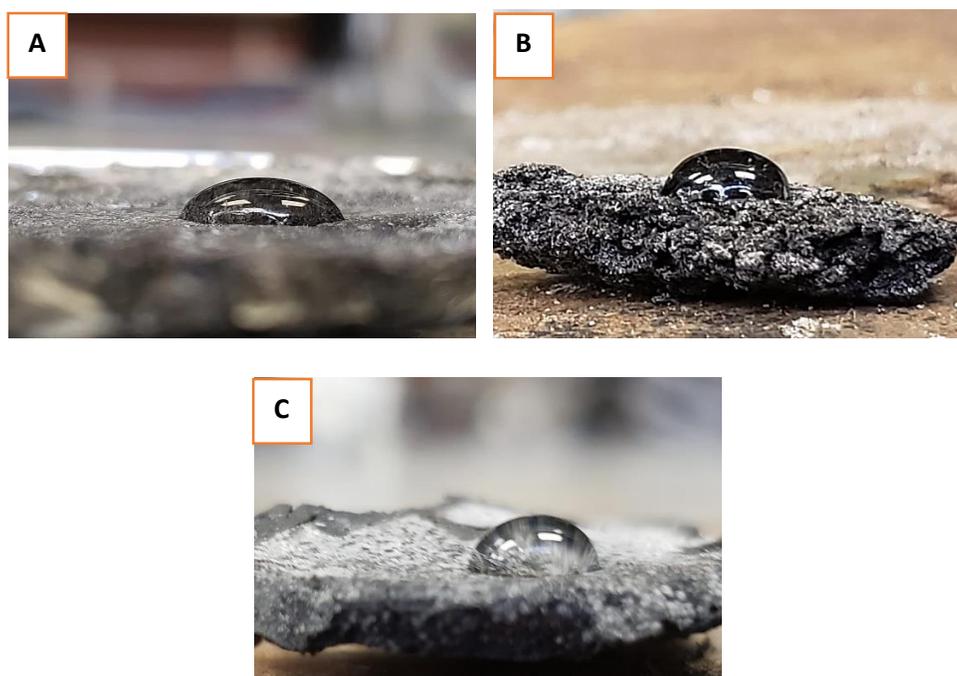


Fig. 34. Gota depositada sobre la superficie de los materiales obtenidos a partir de la reacción de licuefacción del grano de café gastado. A, material derivado de ácido benzoico como disolvente en la reacción de licuefacción; B, material derivado de ácido oxálico como disolvente en la reacción de licuefacción; C, material derivado del ácido acético como disolvente en la reacción de licuefacción.

Además de la medición del ángulo de contacto, se realizaron pruebas de solubilidad en agua poniendo una pequeña muestra de los diferentes materiales de la reacción de licuefacción en tubos de ensaye con un volumen de agua de aproximadamente 1 mL (Figura 35).



Fig. 35. A, B, C, imágenes de varias muestras en agua de los materiales de la reacción de licuefacción del grano de café gastado. A, materiales derivados del ácido benzoico como disolvente en la reacción de licuefacción; B, materiales derivados del ácido oxálico como disolvente en la reacción de licuefacción; C, materiales derivados del ácido acético como disolvente en la reacción de licuefacción.

2.4. Caracterización de materiales de licuefacción por pruebas mecánicas

Materiales y procedimiento

Prensa Industrias Osyma con manómetro (capacidad de medición de 0-300 psi). Placas sólidas producidas a partir de la reacción de licuefacción utilizando ácidos orgánicos como disolventes.

Se generaron placas de los materiales fundiendo previamente en un molde metálico los sólidos obtenidos de la reacción de licuefacción. Los materiales sólidos se pueden clasificar de acuerdo a su resistencia a la compresión provocada por el pistón de una prensa OSYMA (**Figura 36**) bajo condiciones de temperatura ambiente. Los materiales son sometidos a la fuerza de ruptura y se mide la presión (fuerza por unidad de área) a la cual se fractura la placa del material de interés, mediante la lectura del manómetro se realizaron mediciones de resistencia a la compresión para las placas sólidas mediante la prueba de tensión-deformación [41].

Se registró la fuerza de compresión mediante el desplazamiento de la aguja del manómetro y se registraron los datos.



Fig. 36. Prensa y manómetro utilizados para la medición de resistencia al esfuerzo para las placas sólidas generadas a partir de la licuefacción del grano de café gastado.

2.5. Caracterización de materiales de licuefacción mediante FTIR.

Se seleccionaron dos muestras control (grano de café nuevo y grano de café gastado) y diez muestras de los materiales obtenidos a partir de la reacción de licuefacción con concentraciones variables de catalizador (H_2SO_4) y de relación [g de biomasa / g de disolvente]. Se depositó una pequeña cantidad de muestra dentro de un vial de plástico y se analizó mediante la técnica espectroscópica de FTIR, estos análisis fueron proporcionados por el Laboratorio de Espectroscopia en la USAII del edificio H Mario Molina.

Junto con el análisis de componentes principales, se estudió el efecto de las condiciones de reacción y de los distintos tipos de disolvente empleados en las reacciones de licuefacción del grano de café gastado, observando los cambios más evidentes de las señales. Además de comparar estas señales con las de referencia (grano de café gastado y grano de café nuevo).

3. Discusión y análisis de resultados

Los ácidos carboxílicos benzoico, oxálico, acético y láctico fueron seleccionados como reactivos y disolventes dentro del proceso de *química verde* para la modificación del grano de café gastado, un residuo lignocelulósico obtenido del comercio de café ubicado en Copilco. Los residuos de la agricultura son una materia prima atractiva para las biorrefinerías en la producción de nuevos materiales debido a que son una fuente renovable y biodegradable, por lo tanto, la incorporación de un reactivo de bajo impacto ambiental durante la licuefacción añade un gran valor a los residuos del grano gastado de café, transformándose en materiales termoplásticos o resinosos, reduciendo así la dependencia de materiales plásticos basados en petróleo.

3.1. Caracterización del grano de café gastado utilizando el método Van Soest-Wine

Se utilizó una modificación del método Van Soest-Wine; el cual se basa en un procedimiento de lavado con detergente neutro (NDF) y detergente ácido (ADF). Este método permite obtener un estimado de la proporción principal de cada componente de la fibra vegetal: celulosa, hemicelulosa y lignina (**Tabla 13**).

Tabla 13. Composición del grano de café gastado por el método Van Soest-Wine modificado.

Hemicelulosa (%m/m)	Lignina (%m/m)	Celulosa (%m/m)	Materia mineral (%m/m)	Materia soluble (%m/m)
1.2%	31.8%	19.5%	2.5%	45.0%

La aplicación del detergente neutro NDF nos permite cuantificar el total de material que constituyen las fibras al remover principalmente los compuestos solubles. En la extracción con detergente ácido ADF los compuestos que se aíslan son principalmente celulosa y lignina, removiendo la hemicelulosa, que se calcula por la diferencia de peso entre el lavado con ADF y NDF. El tratamiento de oxidación con la solución de KMnO_4 solubiliza a la lignina para poder cuantificarla por la diferencia de peso. El residuo remanente se pesó y constituyó a la celulosa. Para determinar el contenido de minerales, el material se calcinó en mufla a $550\text{ }^\circ\text{C}$, degradando toda la materia orgánica en agua y dióxido de carbono [24,26].

De acuerdo a la composición de la biomasa utilizada que es reportada en la **Tabla 13**, la cantidad de lignina y otros componentes como pigmentos y compuestos solubles, se encuentran en mayor abundancia en comparación con la hemicelulosa y celulosa. Por lo tanto, la reacción de licuefacción del grano de café gastado que contempla a las reacciones de hidrólisis y deshidratación de lignina para formar compuestos fenólicos serán un parámetro de importancia para la composición y estado del material generado durante la reacción de licuefacción, ya que se encuentran en una cantidad importante y

sus compuestos de degradación son principalmente alcoholes, por lo que puede favorecer la formación de compuestos con características específicas.

Para comparar la cantidad de compuestos solubles en un grano de café sin gastar, es decir, sin haber sido procesado para su consumo como bebida, con un grano de café gastado se realizó el lavado con detergente neutro (*NDF*) al grano de café sin gastar y se determinó un valor porcentual de 65.79%, en comparación con la biomasa utilizada (45 %) para la reacción de licuefacción, el grano de café nuevo contiene una mayor cantidad de componentes solubles como pigmentos, compuestos polares aromáticos, ácidos, carbohidratos, proteínas, entre otros, todos ellos con características de solubilidad principalmente en disolventes como el agua y haciendo del café una bebida organoléptica. Sin embargo, la cantidad de compuestos solubles sigue teniendo un alto valor después de haber gastado el grano por lo que se podrán generar reacciones entre los solventes empleados y este tipo de compuestos solubles entre los que se encuentran xantinas, fenoles, tiazoles, piridinas, furanos, ácidos clorogénicos, sólo por mencionar algunos, por lo tanto, el grado de lavados con agua o cualquier otro disolvente que afecte las propiedades del material lignocelulósico, además de disminuir la cantidad de compuestos solubles tendrá modificaciones en la composición del material obtenido de la reacción de licuefacción.

Como se comprobó anteriormente el grano de café gastado es un material lignocelulósico constituido por celulosa (19.5 % m/m), hemicelulosa (1.2 % m/m) y lignina (31.8 % m/m), estos materiales son fuente potencial de grupos reactivos como son: hidroxilos, carbonilos, carboxilos, éster, carbono-carbono, éteres y acetales.

3.2. Reacción de licuefacción del grano gastado de café.

Tabla 14. Ácidos orgánicos empleados como disolventes en la reacción de licuefacción y estado físico de los materiales generados.

No. Experimento	Disolvente orgánico empleado	Relación [g biomasa/g disolvente orgánico]	Cantidad de catalizador empleado [g H ₂ SO ₄]	Estado físico del material de la reacción de licuefacción	
1	Ácido benzoico	0.32	1.2	SÓLIDO	
2			0.6	SÓLIDO	
3			1.8	SÓLIDO	
4		0.48	0.48	1.2	SÓLIDO
5				0.6	SÓLIDO
6				1.8	SÓLIDO
7		0.16	0.16	1.2	SÓLIDO
8				0.6	SÓLIDO
9				1.8	SÓLIDO
1	Ácido oxálico	0.32	1.2	SÓLIDO	
2			0.6	SÓLIDO	
3			1.8	SÓLIDO	
4		0.48	0.48	1.2	SÓLIDO
5				0.6	SÓLIDO
6				1.8	POLVO
7		0.16	0.16	1.2	SÓLIDO
8				0.6	SÓLIDO
9				1.8	SÓLIDO
1	Ácido acético	0.32	1.2	SÓLIDO	
2			0.6	SÓLIDO	
3			1.8	SÓLIDO	
4		0.48	0.48	1.2	SÓLIDO
5				0.6	SÓLIDO
6				1.8	SÓLIDO
7		0.16	0.16	1.2	FLUIDO
8				0.6	FLUIDO
9				1.8	FLUIDO
1	Ácido láctico	0.32	1.2	RESINA	
2			0.6	RESINA	
3			1.8	RESINA	
4		0.48	0.48	1.2	RESINA
5				0.6	RESINA
6				1.8	RESINA
7		0.16	0.16	1.2	FLUIDO
8				0.6	FLUIDO
9				1.8	FLUIDO

Las características físicas como el estado de agregación del material generado a partir de la reacción de licuefacción se reportan en la **Tabla 14**.

De la **Tabla 14** y la **Figura 33** (que se encuentra en la página 70) se puede observar la relación que guarda el estado físico del material generado a partir de la reacción de licuefacción manipulando variables como la cantidad de ácido orgánico y de catalizador. La temperatura de reacción y la cantidad de biomasa permanecieron constantes para cada corrida experimental, siendo la temperatura de reacción igual a la temperatura de ebullición en el caso de los disolventes líquidos o de fusión en el caso de los ácidos (sólidos) cristalinos a temperatura ambiente.

Los ácidos benzoico y oxálico son sólidos cristalinos a temperatura ambiente, mantuvieron un producto de licuefacción sólido, ya que ambos contienen grupos carboxilos, los cuales pueden sufrir reacciones de esterificación en catálisis ácida para formar ésteres y reacciones de condensación simultáneamente (poliésteres) (**Figuras 37 y 38**) con los productos de degradación del material lignocelulósico, por ejemplo, derivados de HMF, glucósidos y levulinatos, e inclusive los productos de la esterificación de Fisher pueden sufrir reacciones de transesterificación para formar compuestos de mayor peso molecular con tiempos prolongados de reacción y así formar materiales termoplásticos resistentes, con propiedades físicas como insolubilidad en agua por la presencia de compuestos aromáticos e hidrocarbonados con múltiples aplicaciones, sustituyendo materiales plásticos derivados de hidrocarburos. Los ácidos carboxílicos además de dar productos para la formación de ésteres y alcoholes, también pueden sufrir en menor medida procesos de descarboxilación mediante calentamiento, generando productos cetónicos y alcoholes, que en medio ácido pueden sufrir reacciones de esterificación con los residuos de la licuefacción.

El ácido benzoico al tener una mayor masa molecular, al poseer un anillo aromático y un grupo carboxilo dará una mayor reactividad ante ciertos grupos como los polifenoles de la lignina, generando una mayor insolubilidad (hidrofobicidad) y resistencia al material termoplástico, al poseer la biomasa una mayor cantidad de lignina, seguido de celulosa, las interacciones entre los compuestos de degradación de la biomasa con ácido benzoico serán una fuente importante para la formación de polímeros con elevado peso molecular

y materiales de condensación con largas cadenas carbonadas y aromáticas. La lignina al estar constituida de polifenoles, estos junto con los compuestos de degradación derivados del ácido benzoico, podrán generar materiales de carácter hidrofóbico, ya que muchos productos de degradación y de licuefacción serán insolubles por sus largas cadenas hidrocarbonadas y la abundancia de anillos aromáticos.

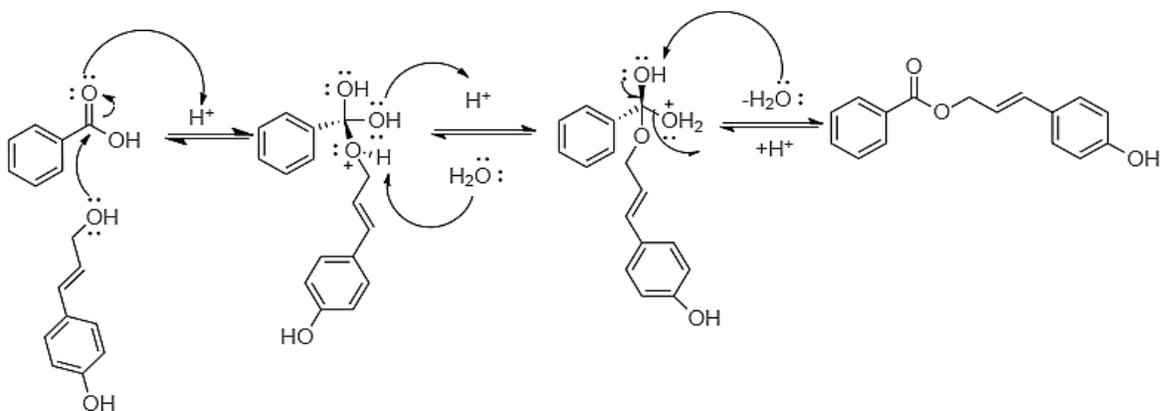


Fig. 37. Mecanismo de reacción con catálisis ácida de la esterificación de Fisher del ácido benzoico con alcohol p-cumarílico (producto de degradación de la lignina).

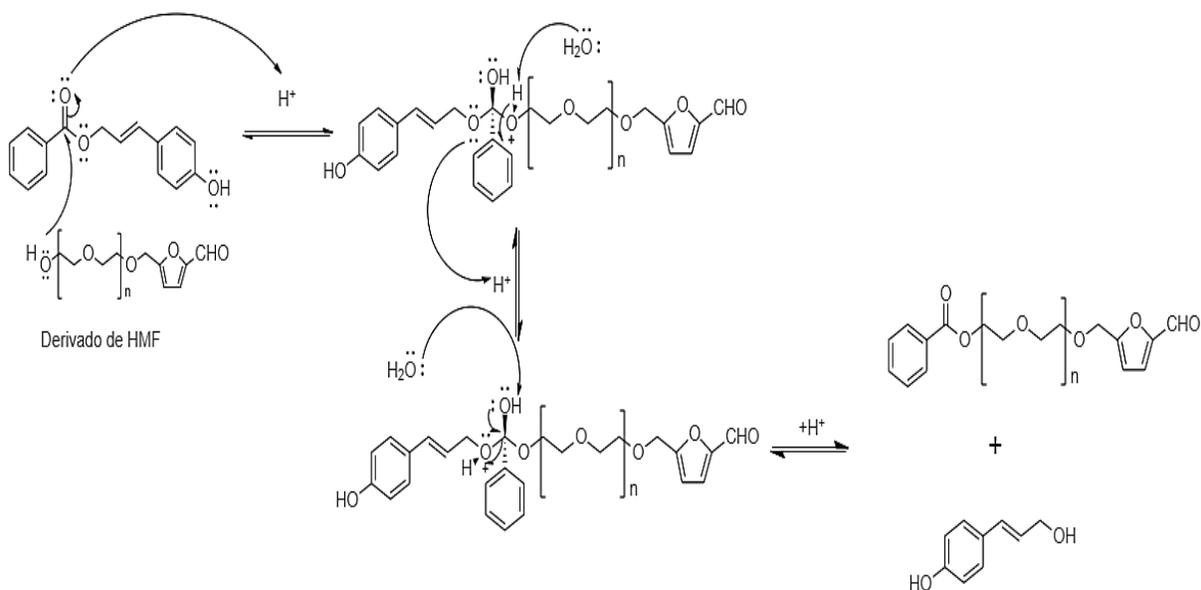


Fig. 38. Mecanismo de reacción de la condensación con derivados de HMF para formar polímeros de HMF con mayor peso molecular.

El ácido oxálico al igual que todos los ácidos utilizados como disolventes en la reacción de licuefacción es un ácido débil. Se ha reportado [28, 38] su uso en reacciones de licuefacción de materiales lignocelulósicos como catalizador y utilizando fenol como disolvente, obteniendo resinas con pequeñas cantidades de fenol condensado y grandes cantidades tanto de residuos de la degradación como fenol que no reaccionó y se ha observado la formación de resinas con propiedades moldeables debido a la cantidad de residuos que no se lograron degradar por completo. Sin embargo, en este trabajo, en todas las reacciones de licuefacción utilizando ácidos carboxílicos (ácidos débiles) se mantuvo la catálisis ácida para promover reacciones de condensación y degradación de la materia lignocelulósica principalmente, promoviendo una mayor cantidad de sustancias volátiles presentes y disminución de residuos de la biomasa lignocelulósica de elevado peso molecular sin reaccionar. A pesar de formar materiales sólidos a temperatura ambiente, se observa una menor integridad y compactación en el estado sólido de los materiales, esto se puede explicar debido a que el disolvente posee dos grupos carboxilos, sin embargo, ambos con distinto valor de pka, por lo que la activación del grupo carboxilo dependerá en mayor medida de la cantidad de catalizador ácido añadido y las reacciones de esterificación y condensación serán más sensibles a cambios de pH. Los materiales obtenidos con la relación [g biomasa/ g ácido oxálico] de 0.16 parecen tener la mejor composición en su forma sólida y al ir aumentando la cantidad de ácido oxálico se va perdiendo integridad del material, por lo que, al aumentar el número de grupos carboxilo y la acidez del medio de la reacción de licuefacción, la polimerización por condensación con los grupos de degradación de la biomasa será menos estable, debido a una mayor formación de compuestos solubles. Los productos derivados de la licuefacción con ácido benzoico y ácido oxálico mostraron propiedades físicas muy similares, por lo que, la reacción de licuefacción se pudo comprobar al observar un material completamente distinto a la biomasa inicial. Siendo de particular interés la apariencia sólida y la termoplasticidad del material al adoptar la forma del recipiente o molde bajo temperaturas de fusión elevadas, sin perder la integridad del material, ya que no necesita de un tratamiento posterior con agentes reticulantes.

A continuación, se describe la reacción de licuefacción empleando ácido acético y ácido láctico como disolventes de licuefacción, ya que ambos disolventes en condiciones de

temperatura ambiente se encuentran en estado líquido. Se observaron cambios notorios en los productos de la reacción de licuefacción como el estado físico, en comparación con los materiales de los dos primeros ácidos descritos, en ambos casos se generaron productos fluidos con viscosidad apreciable. Estos productos fluidos se les puede dar un tratamiento posterior con agentes reticulantes como MDI (4,4-metilenbis-fenilisocianato) ó poliol carbonato de polietilen-éter, empleando carbonato de sodio como catalizador para generar productos de mayor valor, como espumas aislantes o bioplásticos con múltiples aplicaciones [27].

El ácido acético al ser un compuesto de bajo peso molecular y con un solo grupo carboxilo, demostró ser un excelente disolvente para licuefactar la biomasa, ya que su grupo carboxilo puede interaccionar con los compuestos de la degradación lignocelulósica, principalmente con los polifenoles de lignina, además es un producto natural de la degradación por hidrólisis de la celulosa y hemicelulosa, sin embargo, en condiciones de ácido acético en exceso (relación biomasa/ ácido orgánico de 0.16) se puede observar que los productos de licuefacción son fluidos, debido en parte a una menor rapidez de deshidratación de la biomasa lignocelulósica para formar compuestos de degradación insolubles, además al haber menor cantidad de biomasa, la reacción tardará más tiempo para formar compuestos de mayor peso molecular con el disolvente, en contraste con lo que se observa para las relaciones de g de biomasa/ g de ácido acético de 0.32 y 0.48 donde todas formaron un producto de licuefacción sólido. Por lo que el ácido acético a pesar de ser un disolvente líquido a temperatura ambiente, de bajo peso molecular, resultó generar materiales de licuefacción líquidos y sólidos bajo diferentes condiciones de cantidad de disolvente en medio ácido.

Por su parte, el ácido láctico es difícil de obtenerlo con purezas elevadas, el empleado en esta investigación tiene una pureza del 88 %, entre sus impurezas hay agua, etanol y ácido fumárico, además de mezclas racémicas de los isómeros L y D- ácido láctico, entre otros azúcares, debido a que su producción se realiza generalmente por la fermentación de azúcares en medio de cultivos bacterianos; éste ácido orgánico generó los productos de licuefacción con la mayor fluidez, es decir, que la cantidad de agua e impurezas del medio de reacción también es un factor determinante de los productos de licuefacción,

el ácido láctico se produce también en la deshidratación de la celulosa, hemicelulosa y lignina [25], como ya se ha mencionado al principio de este apartado, el agua puede desplazar las reacciones de hidrólisis de ésteres hacia la formación del ácido carboxílico, generalmente estos ácidos de cadena corta son solubles en agua, por lo que, se puede explicar de esta manera las propiedades físicas de los materiales fluidos obtenidos mediante licuefacción con ácido láctico.

La reactividad del grupo carboxilo en medio ácido puede generar despolarización entre el carbono y el oxígeno del carbonilo, generando un centro electrofílico en el carbono con carga parcial positiva donde pueden interaccionar los compuestos de degradación lignocelulósicos, principalmente nucleófilos como alcoholes, polifenoles y ésteres. Se observó que al aumentar la cantidad de catalizador el producto es más resinoso, más viscoso y debido a una mayor interacción con los grupos de degradación lignocelulósicos, al ser los productos viscosos y fluidos, las caracterizaciones de ángulo de contacto, mecánicas e IR no fueron realizadas. Se obtuvieron materiales fluidos por la presencia de agua en el medio de reacción, también por una menor selectividad de la molécula de ácido láctico a reaccionar con los grupos de degradación en comparación con los demás disolventes.

En resumen, la reacción de licuefacción dependerá de distintas variables para la obtención de materiales específicos y estas pueden ser analizadas por diseño experimental, cambios de temperatura y tiempo de reacción, condiciones del medio de reacción (con o sin catalizador) y tipo de catalizador, cantidad de agua en el medio, condiciones experimentales del mezclado de la biomasa y naturaleza de reactivos utilizados o mezclas de ellos, naturaleza de la composición lignocelulósica de la biomasa empleada, sólo por mencionar algunas variables.

3.3. Ángulo de contacto y caracterización de solubilidad en agua

Tabla. 15. Ángulos de contacto y solubilidad en agua reportados para los materiales generados a partir de la reacción de licuefacción del grano de café gastado en diferentes disolventes orgánicos con catálisis ácida.

No. Experimento	Disolvente orgánico empleado	Relación [g biomasa/ g disolvente orgánico]	Cantidad de catalizador empleado [g H ₂ SO ₄]	Ángulo de contacto [θ°]	Soluble en H ₂ O
1	Ácido benzoico	0.32	1.2	75	NO
2			0.6	64	NO
3			1.8	49	NO
4		0.48	1.2	57	NO
5			0.6	49	NO
6			1.8	20	NO
7		0.16	1.2	49	NO
8			0.6	64	NO
9			1.8	56	NO
1	Ácido oxálico	0.32	1.2	55	NO
2			0.6	23	PARCIALMENTE
3			1.8	37	NO
4		0.48	1.2	75	NO
5			0.6	68	PARCIALMENTE
6			1.8	-----	NO
7		0.16	1.2	35	PARCIALMENTE
8			0.6	52	PARCIALMENTE
9			1.8	77	PARCIALMENTE
1	Ácido acético	0.32	1.2	42	PARCIALMENTE
2			0.6	72	PARCIALMENTE
3			1.8	61	PARCIALMENTE
4		0.48	1.2	70	PARCIALMENTE
5			0.6	44	PARCIALMENTE
6			1.8	48	PARCIALMENTE
7		0.16	1.2	-----	SÍ
8			0.6	-----	SÍ
9			1.8	-----	SÍ
1	Ácido láctico	0.32	1.2	-----	PARCIALMENTE
2			0.6	-----	PARCIALMENTE
3			1.8	-----	PARCIALMENTE
4		0.48	1.2	-----	PARCIALMENTE
5			0.6	-----	PARCIALMENTE
6			1.8	-----	PARCIALMENTE
7		0.16	1.2	-----	SÍ
8			0.6	-----	SÍ
9			1.8	-----	SÍ

Las placas sólidas formadas con los productos de licuefacción poseían en su mayoría características homogéneas, con estructura organizada, a estos materiales los denominamos termoplásticos por su naturaleza química de deformarse sin perder su integridad a temperaturas altas de fusión. Como los materiales lignocelulósicos poseen grandes cantidades de grupos $-OH$, se dice que son hidrofílicos, en esta sección se consideran materiales lignocelulósicos “modificados” a los materiales derivados de la reacción de licuefacción del grano de café gastado [35].

Los ángulos de contacto medidos son un valor promedio representativo de toda la superficie, también se ha demostrado que la rugosidad de la superficie y la heterogeneidad de la biomasa lignocelulósica pueden causar desviaciones en el ángulo de contacto a lo largo de la línea de contacto trifásica.

En la **Tabla 15** se puede observar que los materiales muestran propiedades hidrofílicas en su superficie al tener ángulos de contacto menores a 90° , la mayoría con una tendencia a disminuir el ángulo de contacto al aumentar la cantidad de catalizador ácido independientemente del tipo de disolvente orgánico utilizado, sin embargo, para los materiales de licuefacción derivados de los ácidos benzoico, oxálico y acético todos estos generaron al menos un material sólido con ángulo de contacto mayor a 70° , por lo tanto, se comprueba la influencia de diferentes variables en la energía superficial y las interacciones de los materiales generados con líquidos de control como el agua. Uno de los objetivos de este trabajo es generar materiales con características diferentes a la biomasa de partida, al tener materiales de licuefacción con características hidrofílicas se podría pensar que no se ha alcanzado el objetivo, no obstante, al tener diferentes valores de ángulos de contacto para diferentes materiales de licuefacción, resulta evidente que existe una relación entre el ángulo de contacto con las variables que manipulamos en los materiales generados y se puede modificar el ángulo de contacto dependiendo de las condiciones de reacción empleadas. Desde esta perspectiva, suponemos que existe la manera de generar materiales con tendencia hidrofóbica modificando estas condiciones, sobre todo, se puede observar esta tendencia en los materiales de licuefacción generados a partir de ácido benzoico (**Figura 39**) ya que todos los materiales son sólidos a temperatura ambiente y ningún material fue soluble en agua por la presencia de los

compuestos aromáticos que en su mayoría son insolubles (hidrofóbicos), la presencia de estos compuestos y de su elevado peso molecular provocan materiales sólidos insolubles con tendencia a ser menos hidrofílicos.

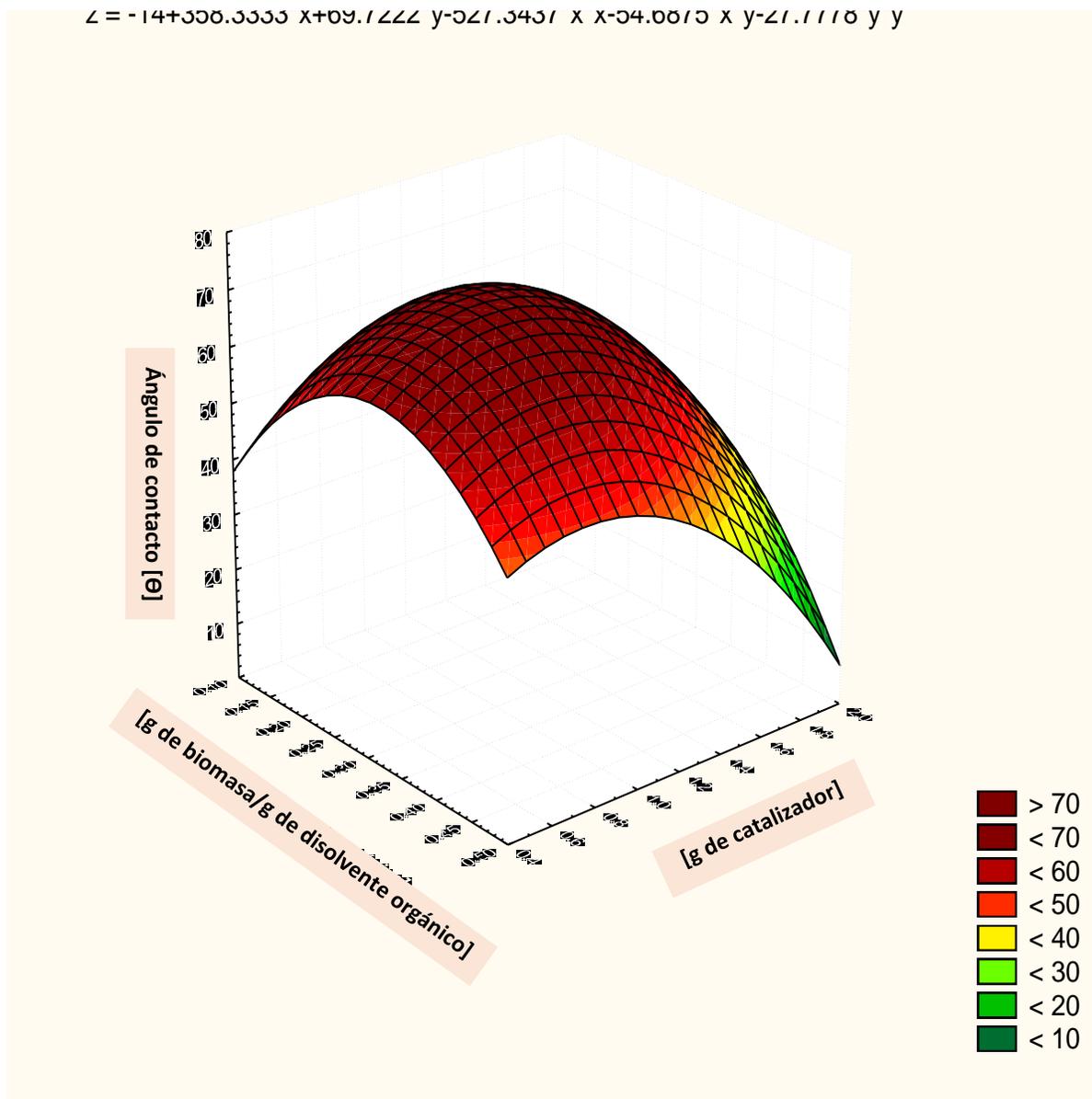


Fig. 39. Superficie cuadrática que muestra la dependencia del ángulo de contacto en la reacción de licuefacción del grano de café gastado utilizando ácido benzoico y catalizador. Superficie obtenida mediante el software STATISTICA.

En comparación, los materiales generados a partir de ácido oxálico, acético y láctico, generaron materiales sólidos con tendencia a ser solubles en agua (hidrofílicos) de acuerdo a las pruebas de solubilidad como se puede observar en la **Figura 35 (página 72)**. Estos materiales tienen tendencia hidrofílica debido a la presencia de grupos polares y aromáticos, sin embargo, sus características de material sólido se pueden atribuir a la formación de compuestos con elevado peso molecular durante el proceso de licuefacción, por lo que, controlando las condiciones de reacción de la licuefacción se pueden obtener materiales sólidos con propiedades de insolubilidad en agua (hidrofóbicos) a partir de materiales hidrofílicos como la biomasa lignocelulósica del grano de café gastado, al menos así se observó para los materiales generados con ácido benzoico, oxálico y acético, los cuales son moléculas ácidas pequeñas que presentan polaridad y con ligera solubilidad en agua debido al grupo carboxilo ya que pueden formar puentes de hidrógeno.

La reacción de licuefacción con ácido oxálico muestra una tendencia a formar materiales menos hidrofílicos (con un mayor ángulo de contacto), observando que independientemente de la cantidad de catalizador utilizado se obtendrán materiales con tendencia hidrofóbica al aumentar la cantidad de biomasa en la reacción y, por el contrario, al disminuir la cantidad de biomasa los materiales tendrán características hidrofílicas (**Figura 40**).

$$z = 97 - 551.1905 * x + 17.4603 * y + 1021.2054 * x * x - 34.2262 * x * y + 3.1746 * y * y$$

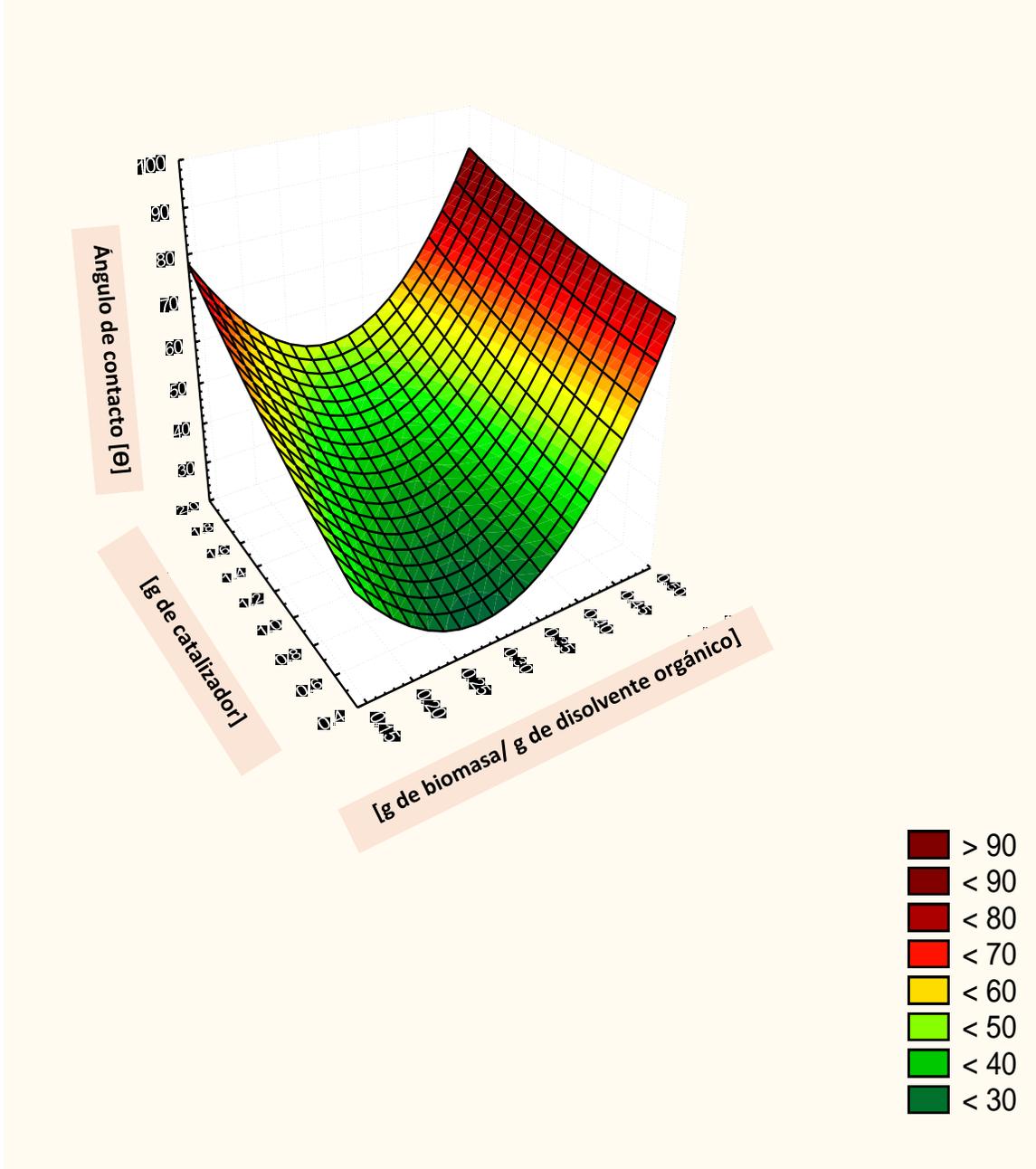


Fig. 40 Superficie cuadrática que muestra la dependencia del ángulo de contacto en la reacción de licuefacción del grano de café gastado utilizando ácido oxálico y catalizador. Superficie obtenida mediante el software STATISTICA.

El tiempo de degradación de la materia lignocelulósica también será de gran importancia en las características físico-químicas y morfológicas superficiales del material generado, al degradar y modificar la mayor cantidad de compuestos polares que constituyen las fibras de la materia lignocelulósica será más fácil predecir el estado y el tipo de material de la licuefacción. Además, no hay que olvidar que los granos de café gastado utilizados en este trabajo contienen una gran cantidad de compuestos solubles que pueden afectar aún más las características de los materiales generados, por lo que se pueden observar coloraciones color café en el disolvente (agua), indicando una posible falta de descomposición de ciertos compuestos como los pigmentos (en su mayoría compuestos aromáticos) inherentes del grano de café **(Figura 35, página 72)**.

La licuefacción con ácido láctico generó materiales fluidos, con posibles aplicaciones: recubrimiento y lubricación para calzado. Ya que generalmente el betún para calzado es una pasta cerosa o crema para impermeabilizar y dar brillo al calzado, se ha reportado que varias sustancias se han utilizado como betún para calzado, como ceras y sebos. Las fórmulas modernas se introdujeron en el siglo XX, hoy en día el betún está hecho de materiales naturales y sintéticos que incluyen naftas, trementinas, tintes y gomas arábicas, etilenglicol y colorantes sintéticos que pueden resultar tóxicos al medio ambiente y a la piel. Por lo tanto, la aplicación en este sector de los productos fluidos derivados de licuefacción del grano de café gastado podría ser una investigación a futuro para mejorar las fórmulas coloidales cerosas y disminuir el grado de toxicidad para el medio ambiente y la piel.

3.4. Pruebas mecánicas de resistencia al esfuerzo-deformación

Tabla 16. Valores de resistencia al esfuerzo para los materiales sólidos derivados de la reacción de licuefacción del grano de café gastado.

No. Experimento	Disolvente orgánico empleado	Relación [biomasa/disolvente orgánico]	Cantidad de catalizador empleado [g H ₂ SO ₄]	Resistencia al esfuerzo [bar]	Estado físico del material de la reacción de licuefacción
1	Ácido benzoico	0.32	1.2	100	SÓLIDO
2			0.6	50	SÓLIDO
3			1.8	60	SÓLIDO
4		0.48	1.2	70	SÓLIDO
5			0.6	60	SÓLIDO
6			1.8	20	SÓLIDO
7		0.16	1.2	30	SÓLIDO
8			0.6	30	SÓLIDO
9			1.8	20	SÓLIDO
1	Ácido oxálico	0.32	1.2	0.5	SÓLIDO
2			0.6	0.6	SÓLIDO
3			1.8	0.8	SÓLIDO
4		0.48	1.2	----*	POLVO
5			0.6	----*	POLVO
6			1.8	----*	POLVO
7		0.16	1.2	0.5	SÓLIDO
8			0.6	0.6	SÓLIDO
9			1.8	0.65	SÓLIDO

*No se realizó prueba debido a que los materiales son sólidos quebradizos y polvo.

En esta investigación el objetivo de medir la dureza y resistencia al esfuerzo del material fue cualitativo, ya que no se emplearán análisis de microscopía electrónica de barrido para observar la superficie del material, más bien, se empleará un análisis cualitativo a partir de los datos obtenidos por la lectura del manómetro para poder explicar desde un punto de vista macroscópico la composición y propiedades físico-químicas del material,

por ejemplo, la porosidad aumentó en las muestras de materiales derivados de la reacción de licuefacción utilizando ácido oxálico como disolvente, su capacidad de estos materiales para absorber agua aumentó y el esfuerzo a la compresión disminuyó, por lo que son materiales más quebradizos. Si aumenta la porosidad, aumenta la conductividad térmica y la absorción de agua, no obstante, disminuye el esfuerzo a la compresión como se observa en la **Tabla 16** los valores de presión que se observa para estos materiales son más bajos que para los materiales derivados de ácido benzoico y acético ya que estos materiales se observan con menor cantidad de poros además de demostrar mayor esfuerzo a la compresión-deformación, por lo que se consideran materiales más duros que los derivados de la licuefacción con ácido oxálico. Los poros pueden formarse durante la mezcla de reacción o en el proceso de la formación de la placa al estar en la mufla en un estado líquido por la elevada temperatura, al tener la materia orgánica degradándose puede haber procesos de descarboxilación, desprendimiento de gases o entrada de aire que pueden ocasionar una mayor porosidad y, por lo tanto, una menor resistencia al esfuerzo de compresión-deformación. En este estudio no se hicieron mediciones de porosidad ni análisis de microscopía electrónica de barrido, sin embargo, se realizaron pruebas de solubilidad y mediciones de ángulo de contacto, dando parámetros de materiales con características porosas al absorber agua y se les relaciona con su resistencia al esfuerzo-deformación.

Los materiales de licuefacción utilizando ácido benzoico como disolvente y catalizador ácido mostraron materiales con características de gran resistencia al esfuerzo aplicado por la prensa. Utilizando software STATISTICA se comprueba que en la superficie de la **Figura 41**, la zona roja es la que posee las características de los materiales con mayor resistencia al esfuerzo aplicado, la cual se encuentra en condiciones intermedias de catalizador y biomasa, es decir, el material más resistente generado (resistencia medida de 100 bares) se obtuvo en condiciones intermedias de relación biomasa/disolvente de 0.32 y de cantidad de catalizador (1.2 g de H_2SO_4).

$$z = -100.0000 + 900.0000 \times x + 191.0000 \times y - 1200.9192 \times x^2 - 70.120 \times y^2 - 74.0741 \times x \times y$$

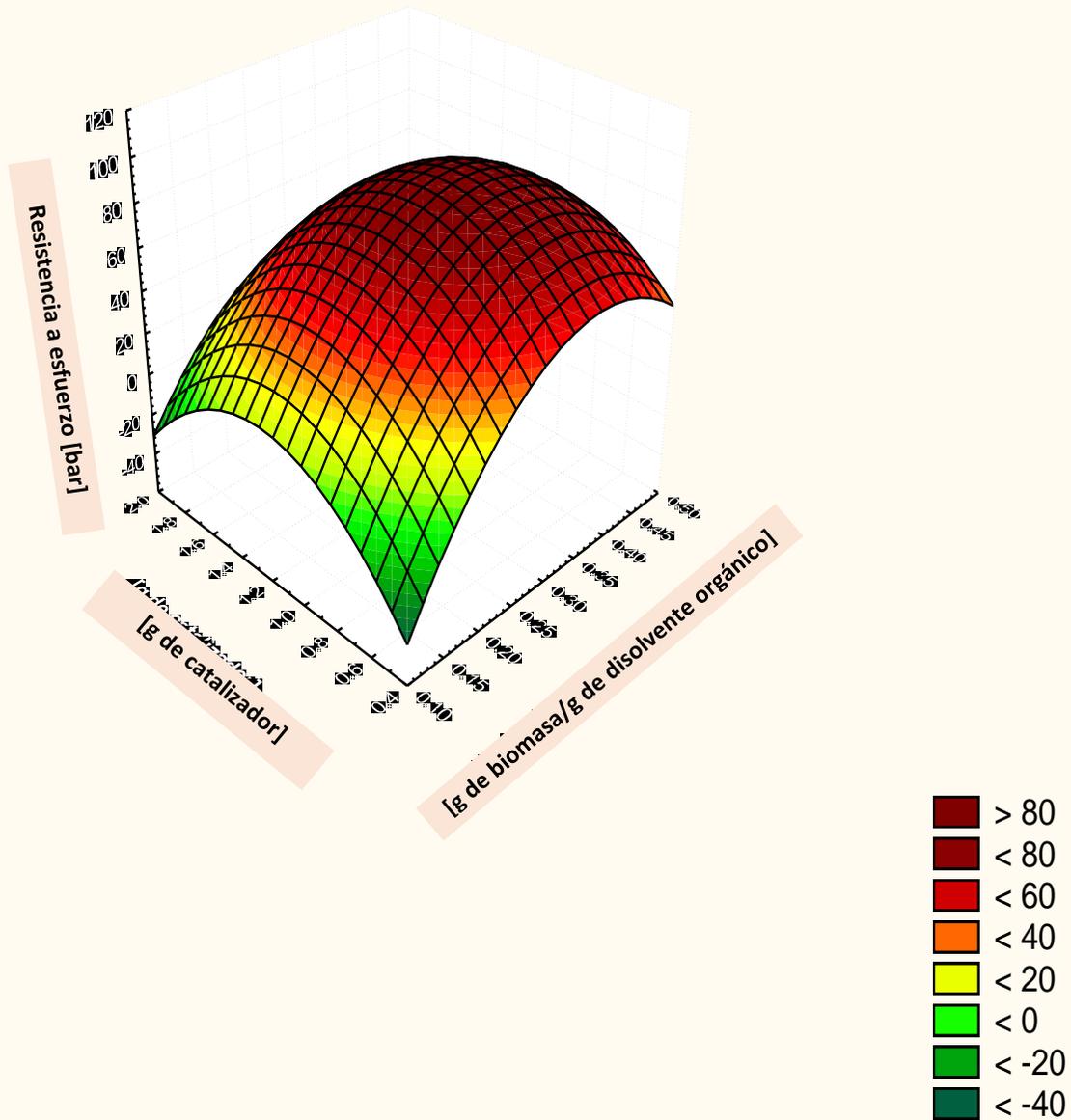


Fig. 41. Superficie cuadrática de resistencia al esfuerzo aplicado para los materiales de licuefacción del grano de café gastado utilizando ácido benzoico y catálisis ácida.

En general los materiales derivados de la licuefacción con ácido benzoico y oxálico serán más resistentes bajo condiciones de catalizador intermedias (1.2 g); las pruebas de materiales derivados de ácido láctico se omitieron debido al estado fluido de los materiales. Para el caso de los materiales derivados de la licuefacción con ácido acético no se reportaron datos experimentales debido a que sigue una tendencia similar a los materiales sólidos ya descritos.

3.5. Análisis de espectroscopia infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

En el espectro IR de las **Figuras 42 y 43** del grano de café gastado y nuevo se aprecian regiones de absorción características. Encontrando la señal aproximadamente en 3340 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de las uniones OH- presentes en los grupos alcohol y carboxilo. Un doblete de bandas en el rango de absorbancia que va de 2950 a 2850 cm^{-1} es debido a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-H simétricas y asimétricas, presentes en todas las estructuras lignocelulósicas y particularmente de lípidos. La región que aparece en aproximadamente 2920 cm^{-1} se debe al estiramiento asimétrico de grupos metilo $-\text{CH}_2$; en la región entre 2850 cm^{-1} aparece la señal debida al estiramiento simétrico de grupos metilo C-H. La región que va de 1780 a 1600 cm^{-1} es atribuible a los estiramientos vibracionales de los grupos carbonilo C=O de los compuestos orgánicos insaturados como ésteres y lactonas (1780 - 1762 cm^{-1}), ésteres alifáticos (1755 - 1743 cm^{-1}), aldehídos (1739 - 1724 cm^{-1}), cetonas (1725 - 1705 cm^{-1}), ácidos alifáticos (1714 - 1705 cm^{-1}), ácidos aromáticos (1700 - 1680 cm^{-1}), y cafeína (1650 - 1600 cm^{-1}), esta señal es apreciable en ambas muestras de control ya que en la **Figura 42** del grano de café gastado la señal tiene un menor % de transmitancia debido a la extracción en agua. En la región del espectro ubicada en 1660 cm^{-1} se observa el estiramiento de bandas C=C de lípidos, ácidos grasos, ésteres y estructuras aromáticas de la lignina; en la **Figura 42** en la región 1699 cm^{-1} es la señal debida a ácidos aromáticos que generalmente son poco solubles después de la extracción con agua y que no son apreciables en la **Figura 43** del grano de café sin extracción en agua. Algo similar sucede en la señal a 1516 cm^{-1} de la **Figura 42** debida a los grupos amino presentes que no se solubilizaron en la extracción [31, 44]. Grupos OH libres (1030 cm^{-1}

¹); y finalmente las bandas localizadas en 870 y 810 cm^{-1} son señales características de las sustituciones en estructuras aromáticas. Estas bandas en su conjunto corroboran la naturaleza polimérica de los residuos de café, los grupos funcionales detectados en la superficie del material son principalmente ácidos, con la capacidad de ceder un protón y por lo tanto generar una densidad de carga negativa a la superficie de la biomasa en función del pH del medio [31].

Al comparar las bandas del espectro IR en la región de estiramiento del carbonilo C=O- (entre 1800 - 1680 cm^{-1}) de las dos muestras de referencia (**Figuras 42 y 43**) se observa una disminución en la transmitancia de la muestra con grano de café gastado debido a la pérdida de alcoholes, ácidos, aldehídos, ésteres, cetonas y C=C de los dobles enlaces en estructuras aromáticas de la lignina, cafeína y demás compuestos relativamente solubles en la extracción/ infusión con agua.

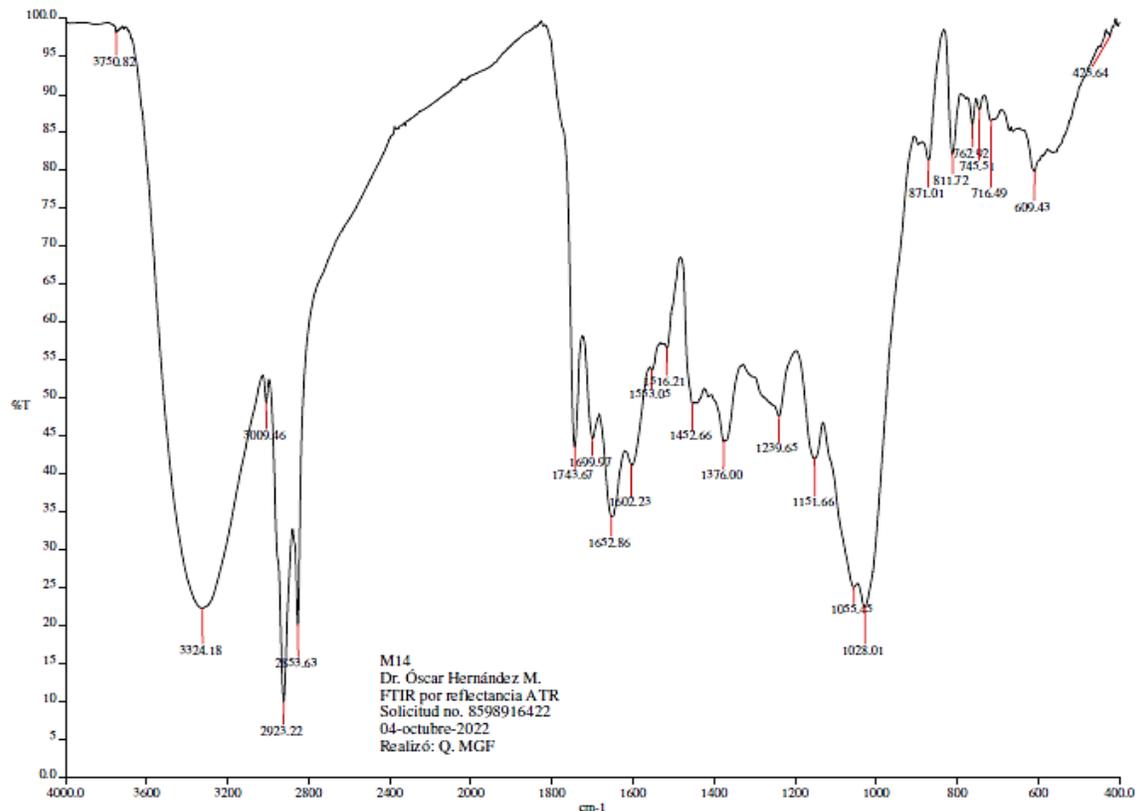


Fig. 42. Espectro FTIR de una muestra de grano de café gastado.

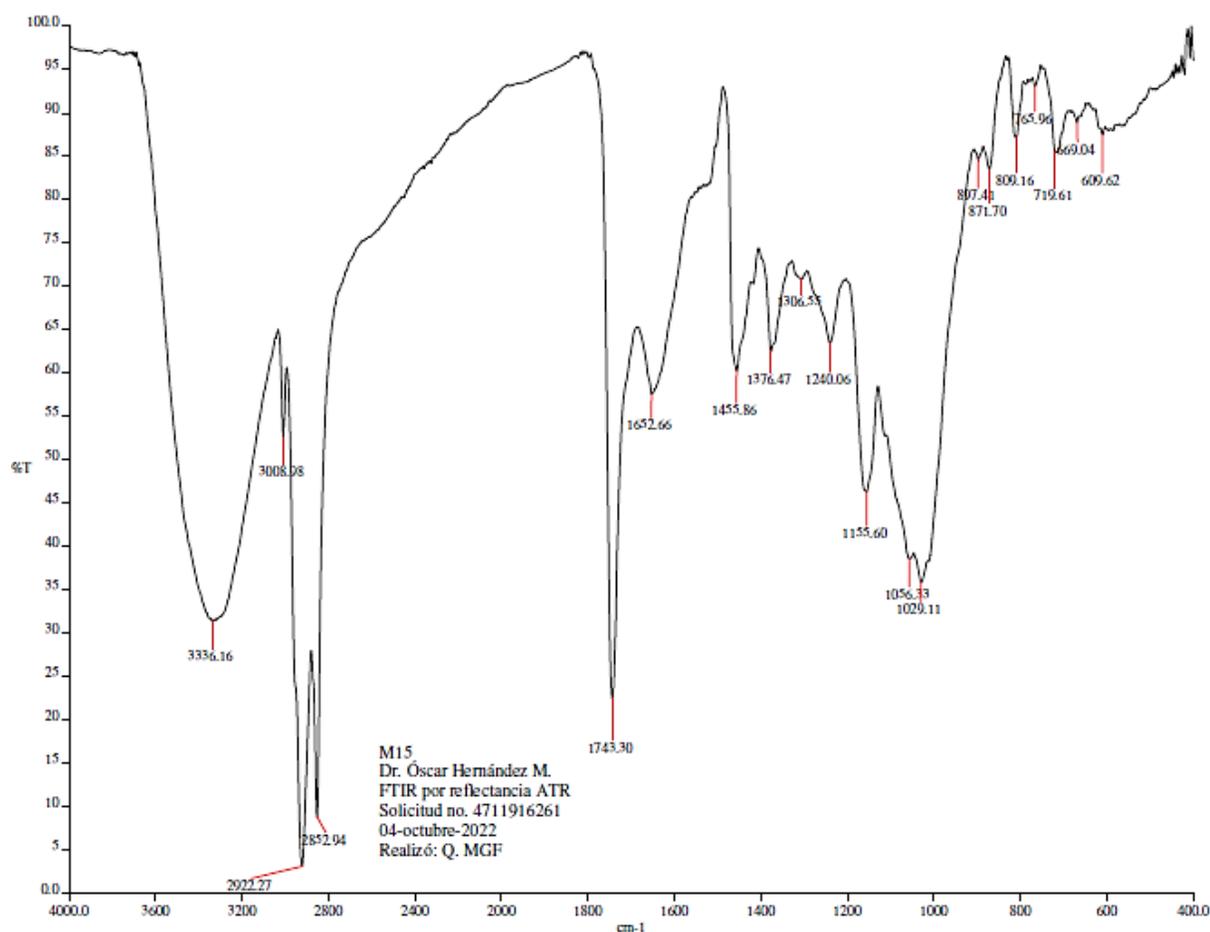


Fig. 43. Espectro FTIR de una muestra de grano de café nuevo.

Al analizar el espectro de la **Figura 44** y compararlo con la muestra control **Figura 42** se observa un espectro más complejo debido a la gran variedad de compuesto poliméricos formados, se observa la señal en $1800-1600\text{ cm}^{-1}$ con un aumento de absorbancia en las señales debido a la formación de compuestos con grupos carbonilo derivado de las reacciones de esterificación y condensación principalmente. Una disminución en la absorbancia del doblete de bandas en la región que aparece aproximadamente a $2920-2850\text{ cm}^{-1}$ en el grano de café gastado que indica la degradación de la materia lignocelulósica de los enlaces C-H y un aumento en las señales de compuestos aromáticos debido a las reacciones de condensación, al ser el ácido benzoico una fuente importante para la formación de compuestos aromáticos. Con esto reafirmamos la

formación de compuestos poliméricos de elevado peso molecular con cadenas hidrocarbonadas grandes y ramificaciones aromáticas que le confieren al material sus propiedades de ser un material termoplástico y la reafirmación del mayor grado de licuefacción del grano de café gastado utilizando ácido benzoico como disolvente.

La banda 3322 cm^{-1} se redujo de manera importante, evidencia de la deshidratación de los grupos OH presentes en los carbohidratos. Aparece la banda 2670 cm^{-1} , asociada a grupos O-H de ácidos carboxílicos ($3300\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$). Aparece la banda 2560 cm^{-1} , asociada a uniones S-H de grupos tiol ($2600\text{-}2550\text{ cm}^{-1}$). Aparece la banda 1680 cm^{-1} , asociada a interacciones C-H de compuestos aromáticos ($2000\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$) y C=O de ácidos conjugados ($1710\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$). También C=O asociados a cetonas conjugadas ($1685\text{-}1666\text{ cm}^{-1}$). Aparece la banda 1602 cm^{-1} , asociada a C=C de alquenos conjugados ($1650\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$) y N-H de interacciones amino ($1650\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$). Aparece la banda 1584 cm^{-1} , asociada a C=C derivado de alquenos cíclicos ($1650\text{-}1566\text{ cm}^{-1}$). Aparece la banda 1455 cm^{-1} , asociada a C-H de los grupos metilo de alcanos (1450 cm^{-1}). Aparece la banda 1423 cm^{-1} , asociada a O-H de los ácidos carboxílicos ($1440\text{-}1395\text{ cm}^{-1}$). Aparece la banda 1330 cm^{-1} , asociada a O-H de grupos fenol ($1390\text{-}1310\text{ cm}^{-1}$) y O-H de grupos alcohol ($1420\text{-}1330\text{ cm}^{-1}$). Aparece la banda 1288 cm^{-1} , asociada a C-N de aminas aromáticas ($1342\text{-}1266\text{ cm}^{-1}$) y C-O de ésteres aromáticos ($1310\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$). Aparece la banda 1184 cm^{-1} , asociada a C-O al grupo éster ($1210\text{-}1163\text{ cm}^{-1}$). Aparece la banda 1127 cm^{-1} , asociada a C-O éteres alifáticos ($1150\text{-}1085\text{ cm}^{-1}$). Aparece la banda 1073 cm^{-1} , asociada a C-O de alcoholes primarios ($1085\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$). Aparece la banda 1027 cm^{-1} , asociada a CO-O-CO de anhídridos ($1050\text{-}1040\text{ cm}^{-1}$).

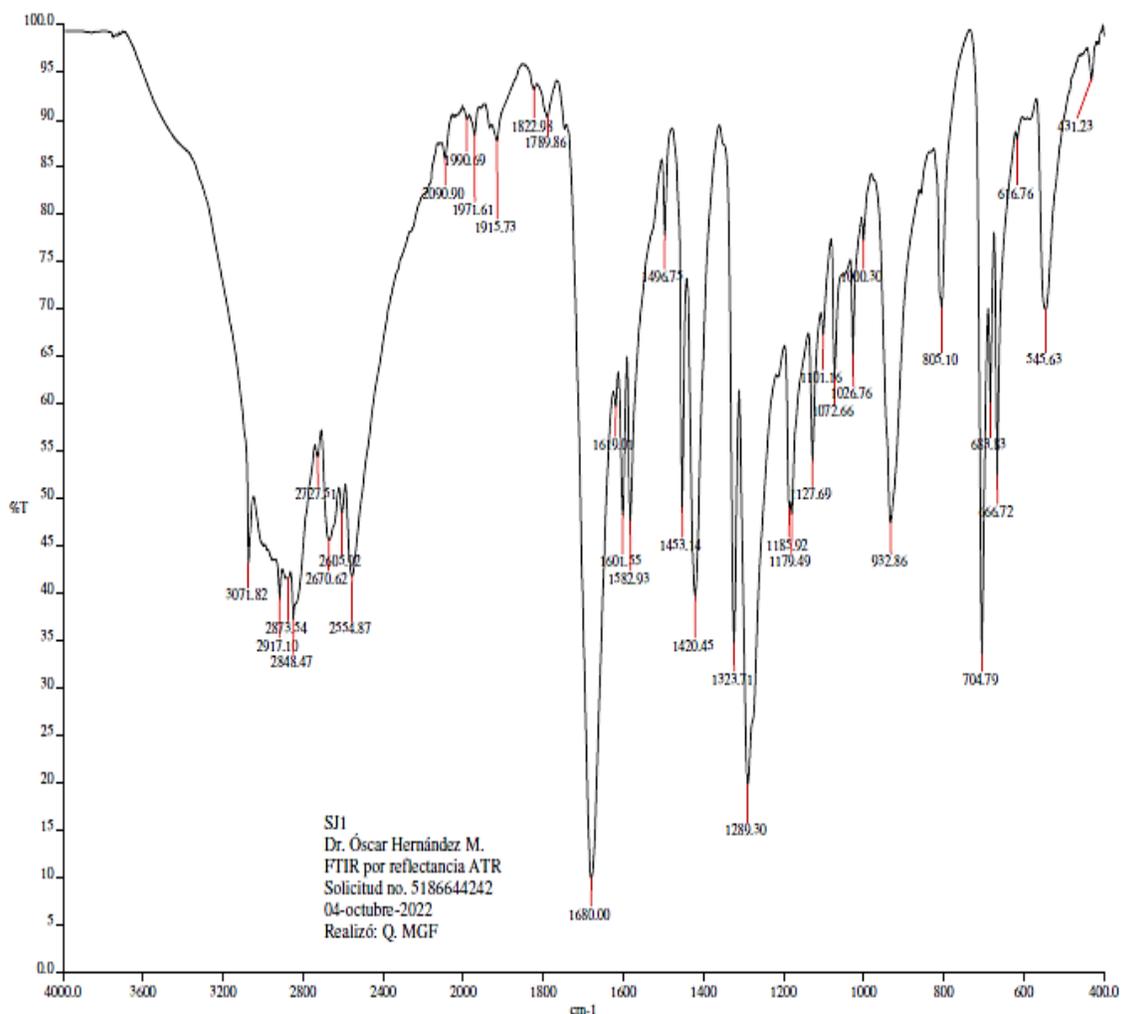


Fig. 44. Espectro FTIR de una muestra de material de licuefacción utilizando ácido benzoico (experimento 1).

Con ácido oxálico (**Figura 45**) utilizado como disolvente en la reacción de licuefacción se aprecia un aumento en la señal de los grupos OH presentes en grupos alcohol y carboxilo, debido a que el ácido oxálico al poseer dos grupos carboxilo es una fuente importante para la formación de estos compuestos. También hay una marcada diferencia en las bandas de los grupos metilo simétricos y asimétricos presentes en la materia lignocelulósica, este hecho nos permite afirmar que el ácido oxálico es un buen disolvente para la licuefacción de biomasa lignocelulósica. Las bandas que van de 1800-1600 cm^{-1} nos indican la presencia de grupos carbonilo derivados de reacciones de condensación y esterificaciones. Señales en 1230 y 1120 cm^{-1} indican la presencia de

alquil-aril-éteres, ésteres aromáticos y alcoholes sustituidos. Una marcada disminución en señales de compuestos aromáticos y de las cadenas hidrocarbonadas se relacionan con las propiedades físicas del material que, a pesar de ser sólido, bajo ciertas condiciones también fue un material quebradizo con menor rigidez en comparación con los materiales derivados de ácido benzoico.

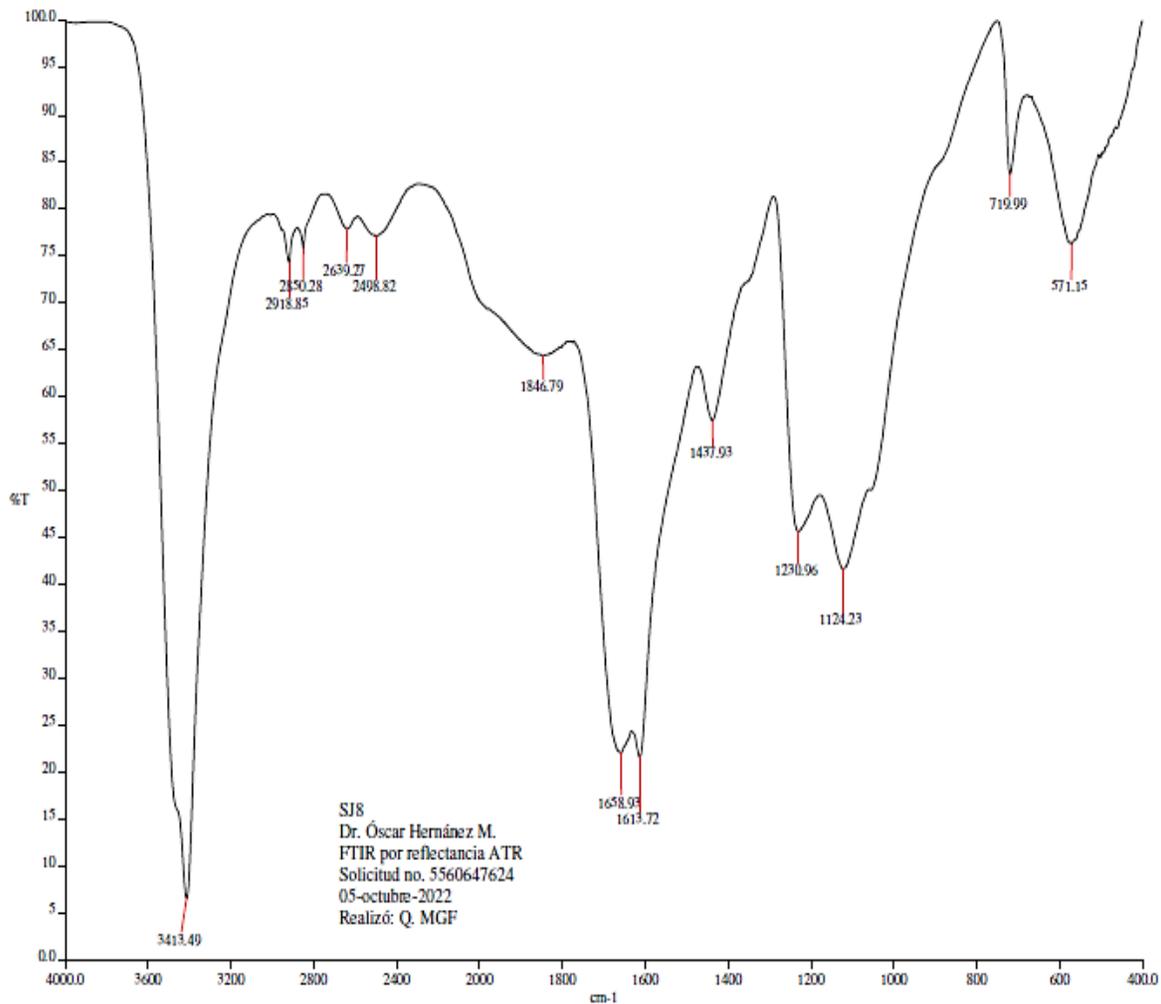


Fig. 45. Espectro FTIR de una muestra de material de licuefacción utilizando ácido oxálico (experimento 9).

La **Figura 46** muestra el espectro obtenido del material derivado de la reacción de licuefacción del grano de café utilizando ácido acético, se muestra la banda de dobletes característico de los enlaces metilo de la materia lignocelulósica, por lo que el ácido

acético es un disolvente de licuefacción con menor efecto en la degradación de la materia lignocelulósica, sin embargo, hay señales en 1700 cm^{-1} que indica la presencia de grupos carbonilo, presentes en los compuestos formados por reacciones de condensación y esterificación principalmente, lo que le confiere a este material un estado sólido y resistente, también hay bandas características de grupos éter y alcoholes primarios y secundarios, por lo que, se puede relacionar con las propiedades con tendencias hidrofílicas de su superficie, y al disminuir la cantidad de ácido como catalizador, estos grupos se hacen más presentes, observando materiales fluidos.

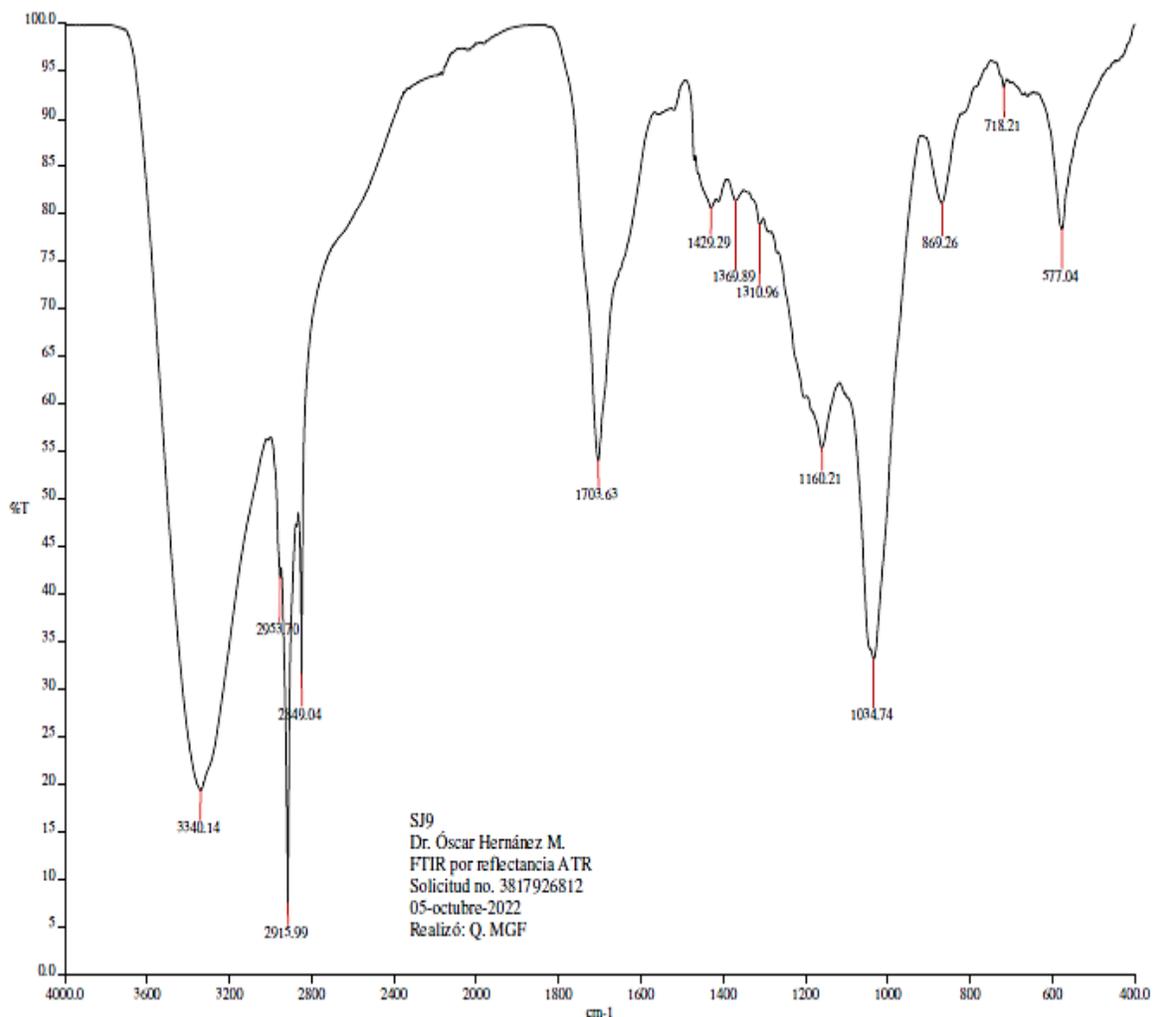


Fig. 46. Espectro FTIR de una muestra de material de licuefacción utilizando ácido acético (experimento 2).

4. Conclusiones

La reacción de licuefacción del grano de café gastado se basó en la degradación de la biomasa a partir de compuestos orgánicos simples y catalizador ácido, de esta manera, se busca reducir el consumo de plásticos basados en la refinación de combustibles fósiles, además, dependiendo de la materia prima y del compuesto orgánico empleado durante la reacción, se generaron productos con distintas propiedades (hidrofobicidad, fluidez, dureza, moldeabilidad, etc.), siendo materiales con características para sustituir el uso de tintas, recubrimientos y resinas, debido a sus propiedades químicas y físicas.

Algunos de los productos obtenidos de la licuefacción del grano de café gastado utilizando ácido benzoico (materiales 1-9), ácido oxálico (materiales 1-9) y ácido acético (materiales 1-6) observados en la **Tabla 14**, página 77, poseen una estructura sólida con propiedades interesantes de moldeabilidad, hidrofobicidad y dureza. Son productos derivados de compuestos orgánicos simples de bajo precio e impacto ambiental sin necesitar de un tratamiento posterior ya que además se comportan como un material polimérico termoplástico moldeable a temperaturas por encima del punto de fusión del disolvente empleado (110-125 °C).

Los resultados y caracterizaciones realizadas indican que las composiciones y las propiedades físico-químicas y mecánicas del material lignocelulósico modificado por la reacción de licuefacción con ácidos carboxílicos empleando catalizador ácido (H_2SO_4) dependen de las condiciones de reacción, la naturaleza de la biomasa lignocelulósica, los disolventes empleados y la cantidad de catalizador ácido para llevar a cabo los procesos de deshidratación con mayor o menor rapidez, entre otros factores que se revisaron a detalle en los antecedentes. Es importante recordar que el manejo y control de estas variables en cada reacción de licuefacción puede producir materiales con interés específico en alguna propiedad (mecánica, de superficie, composición, dureza, moldeabilidad, etc.) por lo que su estudio y aplicación agroindustrial son de gran importancia en la disminución y reciclamiento de biomasa de origen lignocelulósico y en la generación de nuevos materiales.

Se comprobó experimentalmente la reacción de licuefacción del grano de café gastado generando materiales que se caracterizaron por diferentes metodologías. El análisis FTIR en este trabajo fue una herramienta de gran importancia ya que se pudo inferir indirectamente los grupos formados antes y después de la licuefacción, pudiendo hacer análisis comparativos entre ciertos compuestos presentes en el grano de café gastado y de los materiales generados de la reacción de licuefacción. En las **figuras 44, 45, 46** se observaron los espectros de los materiales sólidos obtenidos a partir de distintos ácidos carboxílicos, notando variaciones en la composición de distintos grupos funcionales, por ejemplo, la disminución de grupos $-OH$ con respecto a la muestra del grano de café gastado, lo que podría explicar la tendencia hidrofóbica de los materiales, sobre todo los materiales obtenidos con ácido acético y ácido benzoico, además, la formación de bandas espectrales correspondientes a grupos aromáticos, éter, éster, y grupos carbonilo por la abundancia de cadenas poliméricas (poliéster y poliéter).

La medición del ángulo de contacto permitió clasificar los materiales con mayor tendencia hidrofóbica (**Tabla 15 y Figura 39**): material 1 de la reacción de licuefacción utilizando ácido benzoico, materiales 2 y 9 de la reacción de licuefacción utilizando ácido oxálico, materiales 4 y 7 de la reacción de licuefacción utilizando ácido acético.

En investigaciones futuras se pretende generar materiales con mayor tendencia hidrofóbica, ya que este tipo de materiales son de gran importancia en diferentes industrias porque además poseen una alta resistencia al esfuerzo y moldeabilidad térmica, siendo materiales poliméricos termoplásticos, por ejemplo, los generados a partir de la reacción de licuefacción utilizando ácido benzoico (experimento 1).

Algunos de los materiales generados tuvieron características fluidas con potenciales aplicaciones para usos diferentes como ceras, recubrimientos e incluso la posibilidad de una etapa adicional con agentes de entrecruzamiento como el MDI, para formar espumas y materiales de aislamiento térmico, por ejemplo, los materiales generados con ácido acético (experimentos 7,8,9) y láctico (experimentos 1-9).

Se debe destacar la importancia de reducir el volumen de los residuos generados en cafeterías por medio de la reacción de licuefacción con ácidos orgánicos de bajo costo

ya que tiene un gran potencial que motivará la economía circular en vertederos de locales comerciales.

Conocer y haber realizado la revisión bibliográfica de la historia del café, su producción y procesamiento desde la cereza de café hasta la bebida, así como su composición y producción de desechos de éste producto, permitió dar un mejor planteamiento de la metodología usada y una mejor comprensión del análisis de los resultados obtenidos en la experimentación. Por último, durante la reacción de licuefacción del grano de café gastado se cuidó en la medida de lo posible la corrosión del reactor y se logró la modificación de la materia lignocelulósica mediante metodologías con enfoque sustentable de *química verde*, el cuidado del medio ambiente fue uno de los objetivos principales durante el proyecto para la síntesis de nuevos materiales termoplásticos a partir de disolventes de bajo impacto ambiental.

5. Referencias bibliográficas

- [1] Weinberg, Bennett Alan; Bonnie K. Bealer (2001). The world of caffeine: the science and culture of the world's most popular drug. Nueva York: Routledge.
- [2] Monroig M.F. (2013). Historia del Café. 30 agosto 2017, de Ecos del Café Sitio web: <http://academic.uprm.edu/mmonroig/id62.htm>
- [3] Reyes G. Gerardo. (2019). Aporte al estudio de la calidad del café con base en sus propiedades químico analíticas. Tesis. Universidad Nacional Autónoma de México. Sitio web: <http://132.248.9.195/ptd2019/septiembre/0795378/Index.html>
- [4] Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera (SIAP). Anuario estadístico de la producción agrícola. 1 de agosto de 2022. Sitio web: <https://nube.siap.gob.mx/cierreagricola/>
- [5] Panorama Agroalimentario Café (2016). Fideicomisos Instituidos en Relación con la Agricultura FIRA Banco de México. Sitio web: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/200636/Panorama_Agroalimentario_Caf__2016.pdf
- [6] Salinas Vargas María E. (2011). Determinación de polifenoles totales y cafeína en granos de café verde y tostado. Tesis, Química de alimentos. Universidad Nacional Autónoma de México. Sitio web: <http://132.248.9.195/ptb2011/abril/0668313/Index.html>
- [7] Monroig M.F. (2013). Torrefacción del café. 30 agosto 2017, de Ecos del Café Sitio web: <https://academic.uprm.edu/mmonroig/id49.htm>
- [8] Secretaría de Agricultura y Desarrollo Rural (2020). Café, la bebida que despierta a México. 1 de Octubre de 2020, Sitio web: <https://www.gob.mx/agricultura/articulos/cafe-la-bebida-que-despierta-a-mexico?idiom=es>
- [9] SAGARPA (2015). Plan de manejo de residuos generados en actividades agrícolas primera etapa: diagnóstico nacional. Sitio web: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/346978/Manejo_de_residuos_Detallado.pdf

- [10] García Medina Juan A. (2019). Estudio de la calidad del café con base a sus propiedades químico analíticas. Tesis, Química de alimentos. Universidad Nacional Autónoma de México. Sitio web: <http://132.248.9.195/ptd2019/agosto/0794867/0794867.pdf>
- [11] Wong, J., Guyot, S., Rodríguez, R., Gutiérrez, G., Contreras, J., Saucedo, G., & Aguilar, C. (2013). Alternativas actuales para el manejo sustentable de los residuos de café en México. Revista científica de la Universidad Autónoma de Coahuila. Vol. 5. No 10. Sitio web: <http://www.actaquimicamexicana.uadec.mx/?p=538>
- [12] Clarke R. & Macrae R. (1989). COFFEE Volume 1. Chemistry. New York. Elsevier Science Publishers LTD.
- [13] Puerta G. (2011). Composición química de una taza de café. CENICAFÉ. <https://www.cenicafe.org/es/publications/avt04142.pdf>
- [14] BLANC, M.B. Les ácidos carboxyliques du café: mise au point et résultats de différentes déterminations. Scientifique International sur le Café. Paris: ASIC, 1977. 570p.
- [15] ILLY, A.; VIANI, R. Espresso coffee: the science of quality. Ámsterdam: Elsevier, 2005. 398p.
- [16] CLARKE, R. J.; VITZTHUM, O. G. Coffee recent developments. Inglaterra: Blackwell Science, 2001. 257p.
- [17] FLAMENT, I.; BESSIÈRE T., Y. Coffee flavor chemistry. Inglaterra: John Wiley Sons, 2002. 410p.
- [18] NORMA Oficial Mexicana NOM-161-SEMARNAT-2011, Que establece los criterios para clasificar a los Residuos de Manejo Especial y determinar cuáles están sujetos a Plan de Manejo; el listado de los mismos, el procedimiento para la inclusión o exclusión a dicho listado; así como los elementos y procedimientos para la formulación de los planes de manejo. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales; 2011.
- [19] Sánchez Navarro Chávez D. E. (2016). Alternativa de aprovechamiento de los residuos de café (bagazo de café y película plateada). Trabajo monográfico de

actualización, Química. Universidad Nacional Autónoma de México. Sitio web: <http://132.248.9.195/ptd2016/octubre/0752219/Index.html>

- [20] ICO. (9 de agosto de 2022). Obtenido de <https://www.ico.org/>
- [21] Ragauskas, A. J. (2006). The Path Forward for Biofuels and Biomaterials. *Science*, 311(5760), 484–489. doi: 10.1126/science.1114736
- [22] Pimentel Alarcón, Miguel A. (2013). Pretratamiento de residuos lignocelulósicos mediante expansión de dióxido de carbono en estado supercrítico. Tesis, Maestría en Ingeniería Química. Universidad Nacional Autónoma de México. Sitio web: <http://132.248.9.195/ptd2013/junio/0696637/Index.html>
- [23] Rubin M. Edward (2008). Genomics of cellulosic biofuels. *Nature* 454, 841–845. <https://doi.org/10.1038/nature07190>
- [24] Chamú Muñoz A., Hernández Meléndez O., Luna H. M., Cienfuegos A. J., Vivaldo L. E., Bárzana E. (2015). Ethylene carbonate used as reagent and green solvent in the chemical modification of corncob. *Macromolecular Materials and Engineering* 300, 810–822. DOI: 10.1002//mame.201500001
- [25] Jesús Alberto Tejeda-Ricardez, Carlos Vaca-Garcia, Marie-Elisabeth Borredon. Design of a Batch Solvolytic Liquefaction Reactor for the Valorization of Residues from the Agricultural Foodstuff. *Chemical Engineering Research and Design*, Elsevier, 2003, 81 (9), pp.1066-1070. DOI: 10.1205/026387603770866191
- [26] Chamú Muñoz Adriana. (2012). Obtención de composites a partir de residuos lignocelulósicos. Tesis Ingeniería Química. Universidad Nacional Autónoma de México.
- [27] Hernández Meléndez O., Peydecastaing J., Bárzana E., Vaca Garcia C., Hernández Luna M., Borredon M.E. (2009). Graft polymerization of wood sawdust and peat with ethylene carbonate. A novel method for the preparation of supports with enhanced mechanical properties to be used in biofiltration of organic vapors. *Bioresource Technology* 100, 737-743. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.06.053
- [28] Lin, L., Yao, Y., & Shiraishi, N. (2001). Liquefaction Mechanism of β -O-4 Lignin Model Compound in the Presence of Phenol under Acid Catalysis. Part 1.

Identification of the Reaction Products. *Holzforschung*, 55(6). doi:10.1515/hf.2001.101

- [29] Świątek, K., Gaag, S., Klier, A., Kruse, A., Sauer, J., & Steinbach, D. (2020). Acid Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass: Sugars and Furfurals Formation. *Catalysts*, 10(4), 437. doi:10.3390/catal10040437
- [30] Aisyah, H.A.; Nurazzi, N.M.; Sabaruddin, F.A.; Asyraf, M.R.M.; Norrrahim, M.N.F.; Ilyas, R.A.; Kuzmin, A.M.; Rayung, M.; Shazleen, S.S.; Nazrin, A.; *et al.* Hybridization of MMT/Lignocellulosic Fiber Reinforced Polymer Nanocomposites for Structural Applications: A Review. *Coatings* 2021, 11, 1355. <https://doi.org/10.3390/coatings11111355>
- [31] Cerino-Córdova, F. J., Dávila-Guzmán, N. E., León, A. M. G., Salazar-Rabago, J. J., & Soto-Regalado, E. (2020). Revalorization of Coffee Waste. In (Ed.), *Coffee Production and Research*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.92303>
- [32] Palmqvist, E., & Hahn-Hägerdal, B. (2000). Fermentation of lignocellulosic hydrolysates: inhibitors and mechanisms of inhibition. *Bioresource Technology*, 74(1), 25–33. doi: 10.1016/s0960-8524(99)00161-3
- [33] Yamada, T., Ono, H. Characterization of the products resulting from ethylene glycol liquefaction of cellulose. *J Wood Sci* 47, 458–464 (2001). <https://doi.org/10.1007/BF00767898>
- [34] YAMADA, Tatsuhiko; HU, Yanhong; ONO, Hirokuni (2001). Condensation Reaction of Degraded Lignocellulose during Wood Liquefaction in the Presence of Polyhydric Alcohols. *Journal of The Adhesion Society of Japan*, 37(12), 471–478. doi:10.11618/adhesion.37.471
- [35] Peydecastaing, J. (2008). Etude de la modification chimique du bois par des anhydrides mixtes. These de doctoral en Sciences des agroressources de L'Université de Toulouse.
- [36] Hubbe, M. A., Gardner, D. J., & Shen, W. (2015). Contact Angles and Wettability of Cellulosic Surfaces: A Review of Proposed Mechanisms and Test Strategies. *BioResources*, 10(4). doi: 10.15376/biores.10.4.hubbe_gardner_shen

- [37] Hebbar, R. S., Isloor, A. M., & Ismail, A. F. (2017). Contact Angle Measurements Membrane Characterization, 219–255. doi:10.1016/b978-0-444-63776-5.00012-7
- [38] Lin, L., Yoshioka, M., Yao, Y., & Shiraishi, N. (1995). Preparation and properties of phenolated wood/phenol/formaldehyde cocondensed resin. *Journal of Applied Polymer Science*, 58(8), 1297-1304. doi:10.1002/app.1995.070580811
- [39] Lange JP. Lignocellulose Liquefaction to Biocrude: A Tutorial Review. *ChemSusChem*. 2018;11(6): 997-1014. doi: 10.1002/cssc.201702362.
- [40] Amaliyah Rohsari Indah Utami, Putri Dwi Haryati, Mohammad Fakhurrozie Sulaeman, Ismudiati Puri Handayani, and Akbar Hanif Dawam Abdullah . "Effect of lignocellulosic corn waste addition on the porosity, density, and compressive strength of fired clay brick", *AIP Conference Proceedings*, (2021). <https://doi.org/10.1063/5.0037448>
- [41] Billmeyer W. F. (1984). *Textbook of polymer science*. 3rd Ed. John Wiley & Sons. USA.
- [42] Huang, J.; Zhou, M.; Yuan, H.; Sabri, M.M.S.; Li, X. (2022). Prediction of the Compressive Strength for Cement-Based Materials with Metakaolin Based on the Hybrid Machine Learning Method. *Materials*, 15, 3500. <https://doi.org/10.3390/ma15103500>
- [43] Oyedepi, O., Gitman, P., Qu, J., & Webb, E. (2020). Understanding the impact of lignocellulosic biomass variability on size reduction process – A review. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. doi:10.1021/acssuschemeng.9b06698
- [44] Wang, N., & Lim, L.-T. (2012). Fourier Transform Infrared and Physicochemical Analyses of Roasted Coffee. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60(21), 5446–5453. doi:10.1021/jf300348e
- [45] Belchior, V.; Botelho, B.G.; Franca, A.S. Comparison of Spectroscopy-Based Methods and Chemometrics to Confirm Classification of Specialty Coffees. *Foods* **2022**, 11, 1655. <https://doi.org/10.3390/foods11111655>
- [46] Ono H, Sudo K (1997) Japanese patent JP2611166.