

**EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD COAGULANTE DE LOS POLIFENOLES
EXTRAÍDOS DE RESIDUOS DE CAFÉ (*COFFEA ARABICA*)**

MARIA CRISTINA MUSALAN ENSUNCHO

**FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C.
2019**

**EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD COAGULANTE DE LOS POLIFENOLES
EXTRAÍDOS DE RESIDUOS DE CAFÉ (*COFFEA ARABICA*)**

MARIA CRISTINA MUSALAN ENSUNCHO

**Proyecto integral de grado para optar por el título de
INGENIERO QUÍMICO**

Director

**DIANA MARCELA CUESTA PARRA
Ingeniera Ambiental**

Codirector

**FELIPE CORREA MAHECHA
Ingeniero Químico**

**FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C.**

2019

Nota de Aceptación

Presidente del Jurado

Jurado

Jurado

Bogotá, Febrero de 2019

DIRECTIVAS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente de la Universidad y Rector del Claustro

Dr. JAIME POSADA DÍAZ

Vicerrector de Desarrollo y Recursos Humanos

Dr. LUIS JAIME POSADA GARCÍA-PEÑA

Vicerrectora Académica y de Posgrados

Dra. ANA JOSEFA HERRERA VARGAS

Decano Facultad de Ingeniería

Dr. JULIO CESAR FUENTES ARISMENDI

Director General de Investigación y Proyección Social

Ing. MANUEL CANCELADO JIMÉNEZ

Director Programa de Ingeniería Química

Dr. LEONARDO DE JESÚS HERRERA GUTIÉRREZ

Las directivas de la universidad de América, como los jurados calificadores y el cuerpo docente no son responsables por los criterios e ideas expuestas en el presente documento. Estos corresponden únicamente a los autores.

DEDICATORIA

A Dios, por brindarme la fuerza y la sabiduría para culminar esta etapa de la vida llena de experiencias, conocimientos y memorias inolvidables. A mis padres que siempre me han brindado su cariño y apoyo incondicional para lograr cada una de mis metas. A mi hermana por acompañarme y motivarme siempre. A mis familiares y amigos que de uno u otro modo han estado presentes a lo largo de esta esta y me ha brindado su cariño y que han aportado a mi crecimiento personal y profesional.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por ser el apoyo más incondicional durante toda mi vida y una fuerza en momentos de reflexión y crecimiento personal. A mis padres por apoyarme siempre y brindarme siempre su cariño. A Diana Cuesta porque siempre estuvo para brindar su ayuda, consejos y paciencia para guiarme en el desarrollo del proyecto. A Felipe Correa por su ayuda en el desarrollo del proyecto y motivarme a ir más allá proponiendo desafíos. A Jorge Sánchez por su ayuda y asesoramiento en una de las partes más importantes del proyecto. A Tecnicafé por acceder evaluar sus materias primas y creer en el desarrollo de la investigación.

CONTENIDO

| | pág. |
|--|------|
| INTRODUCCIÓN | 19 |
| OBJETIVOS | 20 |
| 1. MARCO TEORICO | 24 |
| 1.1 EL CAFÉ | 24 |
| 1.2 CULTIVO DE CAFÉ EN COLOMBIA | 25 |
| 1.3 COMPUESTOS POLIFENOLICOS | 26 |
| 1. 4 PROCESAMIENTO INDUSTRIAL DEL CAFÉ | 28 |
| 1.4.1 Lavado y separación | 29 |
| 1.4.2 Despulpado | 29 |
| 1.4.3 Fermentación | 29 |
| 1.4.4 Desmucilaginado o lavado | 29 |
| 1.4.5 Secado y almacenado | 30 |
| 1.4.6 Trilla y almacenamiento | 30 |
| 1.5 RESIDUOS DEL PROCESO DE CAFÉ | 32 |
| 1.5.1 Pulpa | 32 |
| 1.5.2 Mucilago | 32 |
| 1.5.3 Pergamino | 32 |
| 1.5.4 Piel plateada | 33 |
| 1.5.5 Cáscara | 33 |
| 1.5.6 Café verde de trilla | 34 |
| 1.5.7 Café gastado o borra | 34 |
| 1.6 MÉTODOS DE EXTRACCIÓN | 35 |
| 1.6.1 Extracción por ultrasonido | 35 |
| 1.6.2 Extracción por maceración | 35 |
| 1.7 TRATAMIENTOS DE AGUAS | 36 |
| 1.2.1 Partículas coloidales | 36 |
| 1.2.2 Coagulación | 37 |
| 1.2.4 Tipos de coagulantes | 37 |
| 1.8 AGUAS RESIDUALES | 38 |
| 1.9 AGUAS RESIDUALES TEXTILES | 40 |
| 1.9.1 Cristal violeta | 41 |
| 1.9.2 Azul de metileno | 41 |
| 1.9.3 Verde malaquita | 42 |
| 2. SELECCIÓN DEL RESIDUO DE CAFÉ PARA EXTRACCIÓN | 43 |
| 2.1. PRESELECCIÓN DEL RESIDUO | 43 |
| 2.1.1 Concentración de compuestos polifenólicos. | 43 |
| 2.1.2 Valorización de los residuos en la actualidad | 45 |
| 2.1.3 Facilidad de extracción | 45 |
| 2.1.4 Cantidad de residuos producidos en el proceso de beneficio | 45 |

| | | |
|-------|---|----|
| 2.2 | CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA EN LOS RESIDUOS PRESELECCIONADOS | 47 |
| 2.2.1 | Materia prima y materiales | 47 |
| 2.2.2 | Balance de masa de extracción | 48 |
| 2.2.3 | Extracción de polifenoles totales | 48 |
| 3. | SELECCIÓN DEL MÉTODO DE EXTRACCIÓN | 54 |
| 3.1 | MÉTODOS DE EXTRACCIÓN | 54 |
| 3.2 | DISEÑO DE EXPERIMENTOS | 55 |
| 3.2.1 | Extracción por baño de ultrasonido | 56 |
| 3.2.2 | Extracción por maceración | 58 |
| 3.2.3 | Elección del método de extracción | 60 |
| 4. | EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD COAGULANTE EN AGUAS RESIDUALES | 62 |
| 4.1 | DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES PARA LA COAGULACIÓN | 62 |
| 4.1.1 | PREPARACIÓN DE AGUAS SINTÉTICAS | 65 |
| 4.1.2 | PREEXPERIMENTACIÓN TEST DE JARRAS | 64 |
| 4.2 | RESULTADOS DE LA ACTIVIDAD COAGULANTE DEL EXTRACTO CRUDO DE POLIFENOLES | 72 |
| 4.2.1 | Diseño de experimentos | 73 |
| 5. | CONCLUSIONES | 80 |
| 6. | RECOMENDACIONES | 81 |
| | BIBLIOGRAFÍA | 82 |
| | ANEXOS | 86 |

LISTA DE TABLAS

| | pág. |
|--|------|
| Tabla 1. Nombres, fórmulas químicas y estructurales de algunos ácidos clorogénicos | 26 |
| Tabla 2. Clasificación de fenoles extraíbles y no extraíbles | 28 |
| Tabla 3. Contaminantes de las aguas residuales | 39 |
| Tabla 4. Usos y concentración de polifenoles totales de residuos de café | 44 |
| Tabla 5. Residuos obtenidos del procesamiento de 1000 gramos de café cereza | 45 |
| Tabla 6. Matriz de selección de residuos | 46 |
| Tabla 7. Porcentaje de humedad de los residuos | 49 |
| Tabla 8. Diluciones y absorbancia de ácido gálico | 51 |
| Tabla 9. Composición de polifenoles totales de cada residuo | 53 |
| Tabla 10. Matriz de selección del método de extracción de polifenoles | 54 |
| Tabla 11. Diseño de experimentos método baño ultrasonido | 56 |
| Tabla 12. Diseño de experimentos método maceración | 56 |
| Tabla 13. Resultados de concentración de polifenoles en mgGAE/gBS de las repeticiones del método ultrasonido | 57 |
| Tabla 14. Análisis de varianza extracción ultrasonido | 57 |
| Tabla 15. Resultados ultrasonido concentración polifenoles mgGAE/ gBS | 58 |
| Tabla 16. Resultados de concentración de polifenoles en mgGAE/gBS de las repeticiones del método maceración | 59 |
| Tabla 17. Análisis de varianza extracción maceración | 60 |
| Tabla 18. Resultados maceración concentración polifenoles mgGAE/ gBS | 60 |
| Tabla 19. pH y turbidez de cada solución de colorante | 62 |
| Tabla 20. Longitud de onda y absorbancia de cada uno de los colorantes | 64 |
| Tabla 21. Porcentaje remoción de color y turbidez en el cristal violeta | 68 |
| Tabla 22. Porcentaje de remoción de color y turbidez en azul de metileno | 70 |
| Tabla 23. Porcentaje de remoción de color en verde malaquita | 71 |
| Tabla 24. Resultados % remoción color cristal violeta | 74 |
| Tabla 25. ANOVA para resultados remoción color cristal violeta | 75 |
| Tabla 26. Referentes bibliográficos para la comparación de remoción de color cristal violeta | 76 |
| Tabla 27. Resultados % remoción de color azul de metileno | 77 |
| Tabla 28. ANOVA para resultados remoción color azul de metileno | 78 |
| Tabla 29. Referentes bibliográficos para la comparación de remoción de color azul de metileno | 79 |

LISTA DE GRÁFICAS

| | pág. |
|--|------|
| Gráfica 1. Cargas contaminantes potencialmente vertidas a los sistemas hídricos (t/año) 2012 | 40 |
| Gráfica 2. Curva de calibración | 52 |
| Gráfica 3. Barrido espectral cristal violeta | 63 |
| Gráfica 4. Barrido espectral del verde malaquita | 63 |
| Gráfica 5. Barrido espectral del azul de metileno | 64 |
| Gráfica 6. Porcentaje de remoción en diferentes pH del cristal violeta | 68 |
| Gráfica 7. Aumento en la turbidez de los diferentes pH del cristal violeta | 69 |
| Gráfica 8. Porcentaje de remoción en diferentes pH de azul de metileno | 70 |
| Gráfica 9. Aumento en la turbidez de los diferentes pH del azul de metileno | 71 |
| Gráfica 10. Porcentaje de remoción en diferentes pH de verde malaquita | 72 |
| Gráfica 11. Aumento turbidez en verde malaquita | 72 |
| Gráfica 12. % Remoción de color cristal violeta test de jarras | 75 |
| Gráfica 13. % Remoción de color en azul de metileno test de jarras | 77 |

LISTA DE FIGURAS

| | pág. |
|--|------|
| Figura 1. Estructura morfológica del café | 24 |
| Figura 2. Cultivo de café en Colombia | 25 |
| Figura 3. Procesamiento industrial de la café etapa por etapa | 31 |
| Figura 4. Pergamino de café | 33 |
| Figura 5. Cascara con tres días de secado | 34 |
| Figura 6. Café verde de trilla | 34 |
| Figura 7. Partícula coloidal con capa doble | 36 |
| Figura 8. Estructura química del cristal violeta | 41 |
| Figura 9. Estructura química del azul de metileno | 42 |
| Figura 10. Estructura química del verde malaquita | 42 |
| Figura 11. Reacción entre Ácido gálico y el reactivo Folin-Ciocalteu | 51 |
| Figura 12. Muestras de maceración | 59 |
| Figura 13. Formación de sólidos en cristal violeta | 66 |
| Figura 14. Pasos del tratamiento en azul de metileno | 67 |
| Figura 15. Test de jarras azul de metileno | 77 |

LISTA DE ECUACIONES

| | pág. |
|--|------|
| Ecuación 1. Concentración de ácido gálico base seca | 48 |
| Ecuación 2. Porcentaje de humedad | 49 |
| Ecuación 3. Determinación del volumen de coagulante | 65 |
| Ecuación 4. Calculo del porcentaje de remoción de turbidez | 66 |
| Ecuación 5. Calculo del porcentaje de remoción | 66 |

LISTA DE ANEXOS

| | pág. |
|---|------|
| Anexo A: Diagramas de flujo con semáforo de seguridad de extracción método ultrasonido. | 92 |
| Anexo B: Diagramas de flujo con semáforo de seguridad de extracción método maceración. | 93 |
| Anexo C: Procedimiento de cuantificación de polifenoles y curva de calibración. | 94 |
| Anexo D: Tabla de composición de polifenoles | 95 |

LISTA DE SIMBOLOS

°C: Grados centígrados.
CQA: Ácido clorogénico
ICO: international coffee organization
FC: Folin cioacaltea
FQA: Ácido feruloilquinico
gBS: Gramos en base seca.
mgGAE: Miligramos de ácido gálico equivalentes.
n: Número de datos
nm: nanómetros
NTU: Unidades Nefelométricas de turbidez
Mo(V): Molibdato 5

GLOSARIO

BENEFICIO: conjunto de operaciones que transforman los frutos del café cereza en café pergamino seco de calidad que luego se trilla y se obtiene la almendra que se exporta. Se realiza generalmente en instalaciones de las fincas a lo que se le llama beneficiadero.¹

COFFEA ARÁBICA: es un arbusto pequeño liso de hojas lustrosas relativamente pequeñas, de forma oval o elíptica y flores fragantes de color blanco o cremoso. Pertenece al género *Coffea* de la variedad Arábica de origen etíope.²

POLIFENOLES: son micronutrientes que abundan en los alimentos vegetales naturales como especies secas, frutas, vegetales, café, entre otros; con propiedades antioxidantes.³

TEGUMENTO: estructura que envuelve la parte central de la semilla.⁴

¹ PUERTA,G. Beneficie Correctamente Su Café Y Conserve La Calidad De La Bebida. 2000.

² MORALES AGUIRRE,Mario Alberto. Análisis Del Proceso De Beneficiado Húmedo De Café En Fraijanes, Guatemala. Universidad Rafael Landívar, 2014. p. 47

³ MERCOLA. Polifenoles: Qué Son Y Por Qué Los Necesita. <http://articulos.mercola.com/sitios/articulos/archivo/2015/12/14/beneficios-de-los-polifenoles.aspx> ed. 2015.

⁴ NELLY. La Semilla Y Sus Partes. <https://www.educaycrea.com/2014/06/la-semilla-y-sus-partes/> ed.

RESUMEN

El objetivo del proyecto de investigación fue la búsqueda de un compuesto natural que logre reemplazar los coagulantes metálicos que se usan en la actualidad y pueden provocar efectos negativos a la salud. Para esto se evaluaron el pergamino, cáscara y café verde de trilla obteniendo de la cáscara la mayor cantidad de polifenoles totales cuantificados por el método Folin-Ciocateu extraídos por método de ultrasonido. Para determinar que método de extracción logra alcanzar mejores concentraciones se evaluó el ultrasonido usado en la selección del residuo y la maceración, obteniendo una concentración de polifenoles totales máxima de 8.471 ± 1.743 mgGAE/gBS por el método de maceración durante 30 horas con una PROPORCIÓN V:V de solvente de etanol agua en PROPORCIÓN V:V 50:50.

Este extracto de polifenoles obtenido se evaluó en aguas sintéticas con pigmentos catiónicos para probar su eficiencia como coagulante en un test de jarras. Para esto se planteó un diseño de experimentos multifactorial tomando como factores la concentración del extracto con tres niveles y el pH con cuatro niveles. Se determinó, que para la remoción de azul de metileno el extracto de polifenoles alcanza un 72.692% de remoción del color a un pH básico de 9.13 y que para el cristal violeta se logra una remoción del 91.143% a pH 7.5.

PALABRAS CLAVE: Residuos café, polifenoles, remoción color, colorantes.

INTRODUCCIÓN

Colombia se encuentra entre los tres productores de café más grandes en el mundo, superado solamente por Brasil y Vietnam.⁵ En la producción de café se generan paralelamente residuos orgánicos, que puede variar entre el 90 y 95% del peso del fruto seco que entra en el proceso.⁶ Entre los residuos del proceso industrializado de café se pueden encontrar materiales fibrosos como hojas, ramas y tallos, provenientes del proceso de cosecha; frutos verdes que caen al suelo durante la recolección; pulpa y mucilago en el proceso del beneficio; pergamino proveniente del proceso de trilla y borra o ripio que se genera al preparar la bebida,⁷ algunos son usados como alimento para animales, sustrato para setas exóticas, producción de biogás o biomasa.⁸

Estos residuos pueden generar problemas de contaminación en los alrededores de la zona cafetera si no se manejan y disponen en forma correcta. De igual forma las aguas residuales producidas en el proceso del beneficiado húmedo pueden representar otro riesgo de contaminación, ya que contienen una alta concentración de materia orgánica y una capacidad contaminante entre 60 a 240 veces superior que las aguas residuales domésticas.⁹ Según un estudio realizado por Gottenland et. al. (2007) el café contiene al menos 1000 sustancias químicas diferentes, incluyendo aminoácidos, azúcares, ácidos volátiles y no volátiles, compuestos fenólicos, cafeína, vitaminas, minerales, entre otros;¹⁰ que son actualmente usados en diferentes campos como alimentación humana y animal, sustrato de setas o producción de energía.¹¹

Además de este problema, entre los grandes desafíos del gobierno en la actualidad se encuentra brindarles a los ciudadanos aguas potables y un buen alcantarillado, pero se está olvidando que al aumentar la cobertura de estos se aumentan las descargas de aguas residuales que terminan en las fuentes hídricas.¹² Las aguas residuales se pueden clasificar en domésticas originadas en zonas residenciales e industriales producidas por industrias. Estas últimas tienen composiciones que

⁵ LAZCANO, Jaime Téllez. Principales Productores De Café Del Mundo. [Consultado Jun 29,2018]. Disponible en: <http://www.infocafe.es/cafe/principales-productores-cafe.php> .

⁶ RODRÍGUEZ V. N.; ZAMBRANO F.,D. A. y RAMÍREZ G.,C. A. Manejo Y Disposición De Los Subproductos Y De Las Aguas Residuales Del Beneficio Del Café. [Consultado Mar 31,2018]. Disponible en: https://www.cenicafe.org/es/index.php/cultivemos_cafe/manejo_de_subproductos/cultivemos_cafe_manejo_de_subproductos ed. 2016.

⁷ Ibid. p.1.

⁸ Organización Internacional del Café. Posibles Usos Alternativos De Los Residuos Y Subproductos Del Café. 2005.

⁹ Ibid. p. 1.

¹⁰ GOTTELAND, Martín y DE PABLO V, Saturnino. Algunas Verdades Sobre El Café. Sociedad Chilena de Nutrición, Bromatología y Toxicología, 2007. p. 105-1150717-7518

¹¹ Op. Cit., Organización internacional del café. p 1.

¹² TIEMPO, Casa Editorial El. Siete De Cada Diez Municipios no Tratan Sus Aguas Residuales. 2017.

difieren por la actividad a la que se dedique la empresa, entre las sustancias que se pueden encontrar están materia orgánica, inorgánica, compuestos químicos y sustancias orgánicas no degradables.¹³ Según un estudio realizado por las naciones unidas el 80% de las aguas residuales ya sean domesticas o industriales producidas en zonas urbanas regresan sin tener ningún tipo de tratamiento al medio ambiente, poniendo en riesgo a millones de personas de sufrir enfermedades como la cólera y el polio.¹⁴

Una alternativa eficaz para el tratamiento de aguas residuales tanto domesticas como industriales es la coagulación, que consiste en remover principalmente sólidos suspendidos o disueltos obteniendo aguas libres de materia orgánica suspendida.¹⁵ Este método se basa en la desestabilización de partículas coloides para facilitar su aglomeración, eliminando así la turbiedad, algunas bacterias y sustancias productoras de sabor y olor.¹⁶ Entre los coagulantes más utilizados se encuentran las sales de aluminio y de hierro, a pesar de que estos presentan buenos resultados generan precipitados y pueden causar daños en la salud como la enfermedad de Alzheimer, por esto se ha buscado como alternativa los coagulantes naturales que son biodegradables, seguros para la salud humana, y pueden obtenerse de microorganismos, tejidos de plantas o animales.¹⁷

Por esta razón es que surge la necesidad de identificar nuevos productos a partir de los que se puedan obtener coagulantes naturales y además disminuir el impacto negativo de los residuos de café en el entorno cafetero. El Semillero de investigación Procesos de Separación No Convencionales (GPS) busca seleccionar el residuo del proceso de café que contenga las mejores características para la obtención de polifenoles y a partir de este comprobar si puede ser usado como un coagulante natural.

¹³ RAMALHO, Rubens Sette. Tratamiento De Aguas Residuales. Reverté, 1990.

¹⁴ Tiempo. Op. Cit., p.1.

¹⁵ GÓMEZ PUENTES, Néstor Alejandro. Remoción de materia orgánica por coagulación-floculación. [1]:2005.

¹⁶ RAMÍREZ ARCILA, Hildebrando y JARAMILLO PERALTA, Jhoan. Agentes Naturales Como Alternativa Para El Tratamiento Del Agua. 2016. p. 1362500-5316

¹⁷ Ibid., p. 136.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la actividad coagulante de los polifenoles extraídos de residuos de café (*Coffea Arábica*).

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar el residuo de café que presenta las características necesarias para la obtención de polifenoles.
- Seleccionar el método de extracción de los polifenoles contenidos en los residuos de café.
- Evaluar la actividad coagulante de los polifenoles obtenidos.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

Colombia es uno de los mayores productores de café de calidad en el mundo, el café *Coffea arábica* es una de las principales especies cultivadas en Colombia. Actualmente del proceso de producción del café solo se aprovecha el 5% de la materia vegetal, el 95% restante se convierte en residuos, que si no se manejan de forma efectiva se pueden convertir en una fuente de contaminación para los recursos naturales presentes en la zona cafetera¹⁸.

La necesidad del tratamiento de aguas residuales se debe a que contienen altas cargas bacterianas al igual que sustancias químicas contaminantes como bifenilos policlorados, contaminantes orgánicos persistentes, compuestos orgánicos volátiles entre otros que pueden llegar a ocasionar alteraciones endocrinas, tumores cancerosos, infecciones e incluso la resistencia a algunos fármacos por el constante contacto con patógenos bacterianos.¹⁹

El uso de coagulación, floculación y sedimentación es el principal proceso para el tratamiento de aguas. El proceso consiste en someter el agua a agitación para lograr una solución homogénea del coagulante con el agua. Para este proceso se usan principalmente sales de aluminio y de hierro como coagulante entre estos se encuentran el sulfato de aluminio, el sulfato férrico, entre otros.²⁰ El principal problema que ocasiona el uso de estos coagulantes es forman hidróxidos de aluminio o hierro que son insolubles y además forman precipitados o lodos,²¹ cuya principal característica es que son nocivos y es necesaria su desestabilización. Por esta razón los coagulantes naturales son una alternativa ya que son seguros para la salud, producen menor cantidad de lodos, aproximadamente 20-30% menos.²² Para el desarrollo de este proyecto se decidió usar los residuos del café de la especie *Coffea arábica*.

¹⁸ Op. cit. Rodríguez, V. et. al. p. 1.

¹⁹ Organización de las naciones unidas. AGUAS RESIDUALES EL RECURSO DESAPROVECHADO. 2017.

²⁰ Op. cit. Restrepo, et al. p. 1.

²¹ RAMÍREZ ARCILA, Hildebrando y JARAMILLO PERALTA, Jhoan. Agentes Naturales Como Alternativa Para El Tratamiento Del Agua. 2016. p. 1362500-5316p.

²² Ibid., p. 136.

JUSTIFICACIÓN

El objetivo del presente trabajo investigativo es cuantificar la cantidad de polifenoles presentes en los residuos de café seleccionados, y así determinar que residuo contiene la mayor concentración de polifenoles y evaluar la capacidad de remoción de turbidez en aguas residuales seleccionadas.

Se ha encontrado que los residuos de café cereza contienen polifenoles que pueden ser usados como coagulantes naturales.²³ Este tipo de coagulantes se han usado actualmente como alternativas a los coagulantes convencionales, ya que además de ser biodegradables pueden constituir tecnologías sostenibles de tratamiento de agua, ya que se obtienen de materiales locales y son relativamente económicos, pues se lograría la disminución del uso de agentes químicos.²⁴

Por esta razón el objetivo principal del proyecto es comprobar la actividad coagulante de los polifenoles presentes en los residuos de café, para lo cual se realizará la evaluación de tres residuos del procesamiento para determinar cuál presenta características óptimas para la obtención de polifenoles y comprobar su efectividad en la remoción de la turbidez de aguas residuales, aplicando conceptos de economía circular para el beneficio, pues los subproductos que no tienen valor comercial se podrán reutilizar en el mismo proceso para reemplazar los coagulantes convencionales que se usan actualmente.

²³ APONTE ZEA, David Camilo; CORREA MAHECHA, Felipe y PALOMINO PORTILLA, Mónica Andrea. Separación De Polifenoles a Partir De Residuos De Café Para Evaluar Su Aplicabilidad Como Parte De Un Coagulante Natural. Bogotá D.C.: Fundación Universidad de América, 2017.

²⁴ ANTOV, Mirjana G.; ŠĆIBAN, Marina B. y PETROVIĆ, Nada J. Proteins from Common Bean (Phaseolus Vulgaris) Seed as a Natural Coagulant for Potential Application in Water Turbidity Removal. England: Elsevier Ltd, 2010.

1. MARCO TEÓRICO

En este capítulo se describen las generalidades para desarrollar el proyecto de investigación, teniendo en cuenta los parámetros, variables y procesos que se llevan a cabo para la obtención de polifenoles a partir de los residuos del proceso de producción de café.

1.1 EL CAFÉ

El café es una semilla que se obtiene del árbol o arbusto del cafeto. Este árbol es originario de Etiopia, perteneciente a la familia de las rubiáceas, puede llegar a mediar hasta 12 metros de altura y vivir hasta 50 años. Existen aproximadamente 70 especies de este arbusto de las cuales solo 10 son utilizadas para la producción de café comercial.²⁵

Figura 1. Estructura morfológica del café.



Fuente: ARMAS, Eduardo; CORNEJO, Nubia y MURCIA, Karina. Propuesta Para El Aprovechamiento De Los Subproductos Del Beneficiado Del Café Como Una Alternativa Para La Diversificación De La Actividad Cafetalera Y Aporte De Valor a La Cadena Productiva. Universidad de el Salvador, 2012.

El grano de café consta de cinco capas protectoras que deben retirarse para obtener el grano que se comercializara. Desde afuera hacia adentro se compone de la siguiente manera:

- 1) La piel (epicarpio): Es una capa monomolecular que puede ser de color rojo, amarillo o rosa cuando está maduro dependiendo de la especie.
- 2) La pulpa (mesocarpio): Esta capa está compuesta por una pulpa carnosa.

²⁵ALEGRÍA EZQUERRA, E. Café Para Cardiólogos. 2009. p. 357-3650300-89328

- 3) El pergamino (endocarpio): Es una cubierta delgada que contiene polisacáridos.
- 4) La piel plateada: Es un tegumento delgado que cubre directamente la semilla.
- 5) Dos semillas que tienen forma elíptica.²⁶

1.2 CULTIVO DE CAFÉ EN COLOMBIA

El café producido en Colombia pertenece a la especie *Arábica*, que crece en alturas entre 900 y 2000 metros sobre el nivel del mar y requiere un cultivo más delicado y con mayores cuidados. Esta especie presenta más de 1000 variedades, en Colombia se pueden encontrar la *variedad Caturra, Colombia, Borbón, Típica, Maragoripe*, entre otras. El cafeto tarda entre 3 a 5 años en dar frutos, dentro de estos frutos se encuentran los granos de café o semillas que presentan color rojo cuando llegan a su madurez y se les denomina cereza.²⁷

En Colombia la zona cafetera se encuentra ubicada en las laderas de las cordilleras, en una franja altitudinal entre 1000 y 2000 metros sobre el nivel del mar y con una temperatura que oscila entre los 18°C y los 22.5°C. La época de siembra se define teniendo en cuentas las condiciones climáticas, pues determinan el crecimiento y desarrollo del cafeto, siendo la lluvia uno de los factores más influyentes.²⁸

Figura 2. Cultivo de café en Colombia.



Fuente: Café de Colombia. Post-cosecha. Café de Colombia. [Consultado el Jun 26, 2018]. Disponible en: http://www.cafedecolombia.com/particulares/es/sobre_el_cafe/el_cafe/post-cosecha/

²⁶ ALVES, Rita C., et al. Chapter 1 - State of the Art in Coffee Processing by-Products. Academic Press, 2017. p. 1-269780-128112908

²⁷ Op. Cit. Alegria. Et. Al. p 358

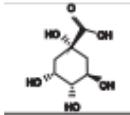
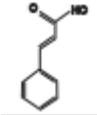
²⁸ Federación Nacional de cafeteros de Colombia. Descripción Del Proceso Productivo Y Del Beneficio Del Café.

1.3 COMPUESTOS POLIFENÓLICOS

Los polifenoles son sintetizados por las plantas como un producto de su metabolismo, que pueden ser usados para sus funciones biológicas o participar en eventos de defensa ante situaciones de estrés o estímulos.²⁹ Los compuestos polifenólicos se pueden clasificar en ácidos fenólicos, flavonoides y taninos, siendo estos últimos los que poseen una estructura más compleja.³⁰

En el café los polifenoles que se encuentran principalmente son los mono y di-ésteres, con sustituciones del ácido quínico conformando así más de 40 isómeros de ácidos diferentes entre los cuales se pueden encontrar CQA, di-CQA y FQA. En promedio la concentración de ácidos clorogénicos en el café Arábica en Colombia se encuentra entre 5.24% a 7.61%.^{31 32}

Tabla 1. Nombres, fórmulas químicas y estructurales de algunos ácidos clorogénicos.

| Nombre Común | Formula Molecular y nombres químicos | Formula estructural | Obtención |
|-----------------|---|--|--------------------------------|
| Quínico QA | C ₇ H ₁₂ O ₆ 1,3,4,5- Tetrahidroxi- (1 α ,3R,4 α ,5R) Ciclo hexano- Carboxílico |  | Quina, café y sintéticamente. |
| Cinámico CiA | C ₉ H ₈ O ₂ 3-Fenil-2- propenico |  | Canela, maní y sintéticamente. |

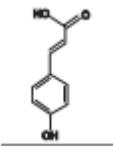
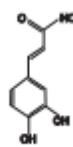
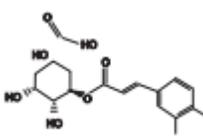
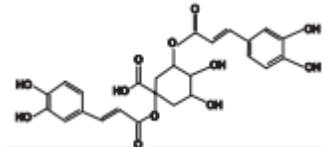
²⁹ QUIÑONES,M.; MIGUEL,M. y ALEIXANDRE,A. The Polyphenols, Naturally Occurring Compounds with Beneficial Effects on Cardiovascular Disease. Spain: 2012. p. 76

³⁰ MERCADO-MERCADO,G., et al. Compuestos Polifenólicos Y Capacidad Antioxidante De Especies Típicas Consumidas En México. 2013. p. 36-460212-1611

³¹ Op. Cit. GOTTELAND, Martín. Et. Al.

³² PUERTA,Gloria. Composición Química De Una Taza De Café. Cenicafé: 2011.

Tabla 1. (continuación)

| Nombre Común | Formula Molecular y nombres químicos | Formula estructural | Obtención |
|---|--|--|---|
| p-cumárico p-CoA | C ₉ H ₈ O ₃ 4-Hidroxicinámico 3-(4-Hidroxifenil)-2-propenoico |  | Maní, tomate, zanahorias, fresas, espinacas, remolacha, ajo, aceituna |
| Caféico CA | C ₉ H ₈ O ₄ 3,4-Dihidroxicinámico 3-(3,4-Dihidroxifenil)-2-propenoico. |  | Arándano, manzana, cidra, orégano, verbena, Tomillo, cúrcuma, aceituna, café. |
| Clorogénico 5-caféoil-quinico 5-CQA | C ₁₆ H ₁₈ O ₉ 1,4,5-trihidroxi ciclohexano carboxílico 3-(3,4-dihidroxicinamato) 3-[[3-(3,4-Dihidroxifenil)-1-oxo-2-propenil]oxi]-1,4,5-trihidroxiciclohexano-carboxílico- |  | Café, arándanos, manzana Cidra. Es el ácido fenólico más abundante en el café. |
| 1,5-di-caféoil-quinico 1,5 di-CQA | C ₂₅ H ₂₄ O ₁₂ 3,4-Dihydroxi-ciclohexano carboxílico 1,5- (3,4-dihidroxicinamato) |  | Granos de café verde, girasoles |

Fuente: MARTIN G., C. and PUERTA Q., G. I. Contenido de ácidos clorogénicos en granos de *coffea arabica* y *C. canephora*, según el desarrollo del fruto. En: CENICAFÉ

No todos los polifenoles se pueden extraer, existen ciertos polifenoles considerados no extraíbles, por lo general son aquellos compuestos con alto peso molecular, aunque en algunos casos a pesar de su bajo peso molecular se encuentran unidos a otros componentes como fibra dietario o proteínas por lo quedan retenidos en el residuo resultante de las extracciones, también hay algunos que quedan atrapados en la matriz vegetal inaccesibles a los disolventes siendo considerados no extraíbles.³³

Por otro lado, los polifenoles extraíbles son aquellos de bajo peso molecular que se solubilizan en los solventes de extracción, por su estructura química puede dividirse en estructuras más simples como los ácidos fenólicos que pueden encontrarse libres o esterificados como flavonoides y otras estructuras más complejas. En la tabla 2 se muestra una clasificación de los fenoles extraíbles y los no extraíbles.³⁴

Tabla 2. Clasificación de fenoles extraíbles y no extraíbles.

| Extraíbles | No extraíbles |
|---------------------------------|-----------------------|
| Ácidos fenólicos (Cafeíco) | Taninos condensados |
| Esterificados (Clorogénicos) | Taninos hidrolizables |
| Flavonoides | |
| Flavonoles | |
| Isoflavonas | |
| Flavanonas | |

Fuente: ARRANZ MARTÍNEZ, Sara. Compuestos polifenólicos (extraíbles y no extraíbles) en alimentos de la dieta española: metodología para su determinación e identificación. Universidad Complutense de Madrid, Servicio de Publicaciones, 2010

1.4 PROCESAMIENTO INDUSTRIAL DEL CAFÉ

Existen dos métodos para el procesamiento del café, el método por vía húmeda y vía seca. En el método por vía seca produce como principal residuo un compuesto de piel, mucílago y pergamino, todo junto conocido como cascara y en el método por vía húmeda se tiene una separación de la pulpa, el mucílago y el pergamino, requiriendo cantidades más grandes de agua por presentar más etapas que hacen

³³ ARRANZ MARTÍNEZ, Sara. Compuestos Polifenólicos (Extraíbles Y no Extraíbles) En Alimentos De La Dieta Española: Metodología Para Su Determinación E Identificación. Universidad Complutense de Madrid, Servicio de Publicaciones, 2010.

³⁴ Ibid. p. 7.

uso de ésta.³⁵ El café producido en Colombia conocido también como *Arábica Lavado*, es el café *Arábica* de más alta calidad. Se diferencia de los granos de otros orígenes debido a que es el único que es completamente lavado, proceso en el cual se logran extraer impurezas y agentes oxidantes, otorgándoles así su sabor y aroma característico³⁶. Este proceso de lavado también denominado beneficio húmedo consta de una serie de etapas o pasos:³⁷

1.4.1 Lavado y separación. Se hace un lavado en tanques de agua donde se separan y se hace una limpieza preliminar de las cerezas, eliminando las que no están maduras, algunas piedras y tierra, en algunos casos se usan cribas para mejorar la separación.³⁸

1.4.2 Despulpado. Se separa la pulpa y la piel del fruto del grano de café, este proceso debe llevarse a cabo lo más rápido posible después de la recolección pues se puede llegar a deteriorar el café.³⁹ Se puede llevar a cabo mediante dos métodos o equipos, las zarandas vibradoras o las cribas rotatorias. Se debe tener en cuenta que el café debe estar en madurez óptima, puesto que los frutos verdes no se pueden despulpar de manera correcta. De este proceso se obtiene al final como residuo la pulpa.⁴⁰

1.4.3 Fermentación. Se disponen los granos despulpados en tanques grandes de fermentación, puede durar entre 12 a 18 horas dependiendo de algunas variables como la temperatura del lugar donde se realiza la fermentación, el grado de madurez del café, la cantidad de agua usada, entre otras. Si no se logra un tiempo adecuado de fermentación el café puede mancharse, perder peso, amargarse e incluso perder su calidad.⁴¹

³⁵ PALOMINO GARCÍA, Lady Rossana, et al. Enhanced Extraction of Phenolic Compounds from Coffee Industry's Residues through Solid State Fermentation by *Penicillium Purpurogenum*. 2015. p. 704-7111678-457X

³⁶ Op. Cit., Alegría. P. 359.

³⁷ International Coffee Organization. Procesamiento De Campo. http://www.ico.org/ES/field_processingc.asp.

³⁸ Ibid. p 1.

³⁹ Ibid. p 1.

⁴⁰ Op. Cit., ICO., p. 1.

⁴¹ Café de Colombia. Post-Cosecha. Café De Colombia. http://www.cafedecolombia.com/particulares/es/sobre_el_cafe/el_cafe/post-cosecha/.

1.4.4 Desmucilaginado o lavado. Se lava el café en tanques o lavadoras especiales utilizando agua limpia donde se elimina el mucilago, en esta etapa la humedad del café es de aproximadamente 57%.⁴² Este lavado también se puede realizar de forma manual mediante la inmersión de la cereza en un canal de agua y con la ayuda de unas paletas. Obteniendo al final el café desmucilaginado y el mucilago como residuo.⁴³

1.4.5 Secado y almacenado. Existen dos métodos de secado, el secado en patios y el secado mecánico. El primer método consiste en distribuir el café en patios de grandes superficies de ladrillo o cemento y con un espesor que no sea mayor de 10 cm, el café debe ser removido continuamente con un rastrillo o un tractor, hasta obtener una humedad de aproximadamente el 12%. Y el segundo método consiste el uso de máquinas en las que circula el aire caliente con temperaturas entre 60°C y 75°C.⁴⁴ Teniendo como resultado del proceso de secado el denominado café pergamino.⁴⁵ En el almacenado se guarda el café pergamino en bodegas o silos esperando el momento de su venta. En este momento del proceso se deben tener en cuenta las labores de conservación.⁴⁶

1.4.6 Trilla y almacenamiento. Se separa el pergamino del grano almendra con la ayuda de trilladoras o descascaradoras. De esta etapa se obtiene el grano de café comercial y como residuo el pergamino.⁴⁷ Este café es almacenado en estibas de sacos o silos principalmente con el fin de mantener su calidad y cantidad, manteniéndolo alejado de daños causados por factores climáticos, fitopatógenos y malos olores.⁴⁸

Luego del procesamiento se obtienen granos defectuosos que presentan alteraciones en sus características organolépticas de calidad que son necesarias para el posterior proceso de tostión y molienda, estos defectos pueden ser causados

⁴² Op. Cit., ICO., p. 1.

⁴³ MORALES, Mario. ANÁLISIS DEL PROCESO DE BENEFICIADO HÚMEDO DE CAFÉ EN FRAIJANES, GUATEMALA. FACULTAD DE CIENCIAS AMBIENTALES Y AGRÍCOLAS LICENCIATURA EN CIENCIAS AGRÍCOLAS CON ÉNFASIS EN GERENCIA AGRÍCOLA, 2014. p.8.

⁴⁴ ARMAS, Eduardo; CORNEJO, Nubia y MURCIA, Karina. Propuesta Para El Aprovechamiento De Los Subproductos Del Beneficiado Del Café Como Una Alternativa Para La Diversificación De La Actividad Cafetalera Y Aporte De Valor a La Cadena Productiva. Universidad de el Salvador, 2012.

⁴⁵ [Anónimo] BuenCafe DelGranoalaTaza - Anacafé. [Consultado Jul 9, 2018]. Disponible en: http://www.anacafe.org/glifos/index.php?title=BuenCafe_DelGranoalaTaza ed.

⁴⁶ Ibid. p 1.

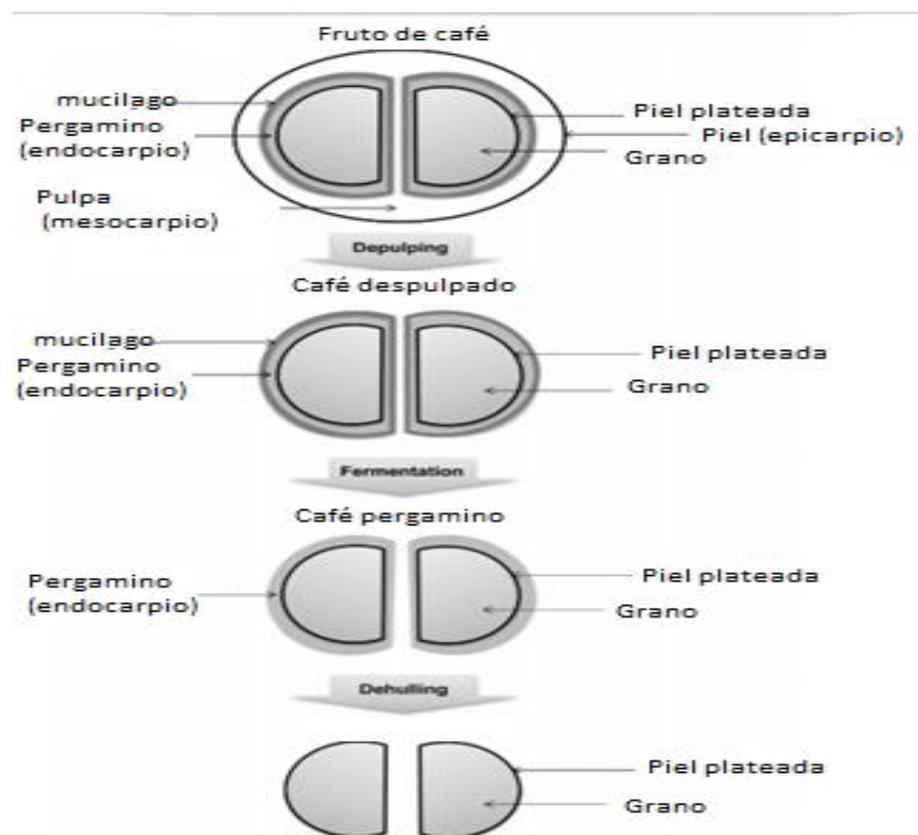
⁴⁷ Ibid p. 1

⁴⁸ Morales. Op. Cit., p. 9.

en el proceso de beneficiado e incluso desde la plantación, a estos granos defectuosos se les conoce como café verde de trilla.⁴⁹

1.4.7 Tostión o torrefacción. Es el último paso en el proceso de producción del café donde se expone el café almendra a altas temperaturas durante un tiempo determinado, esta etapa es crítica pues es necesario tener controlada la temperatura el tiempo porque el producto puede llegar a perder algunas de sus propiedades organolépticas. Durante esta etapa se destacan tres fases claves, la fase de secado, la fase de tostión y finalmente la fase de enfriamiento.⁵⁰

Figura 3. Procesamiento industrial de la café etapa por etapa.



Fuente: GALANAKIS AND CHARIS MICHEL. Handbook of Coffee Processing By-Products. US: Academic Press, 2017. Modificado por autor.

⁴⁹ Ibid. p. 9.

⁵⁰ JUAN PABLO CÁRDENAS DIAZ y JUAN DAVID PARDO PINZÓN. Caracterización De Las Etapas De Fermentación Y Secado Del Café La Primavera.

1.5 RESIDUOS DEL PROCESO DE CAFÉ

De cada proceso o etapa del beneficio y procesamiento del café se obtienen unos residuos. En la actualidad estos residuos son usados en la industria debido a su composición.⁵¹

1.5.1 Pulpa. Es el principal residuo obtenido del beneficio de café en el proceso del despulpado, representando el 29% del peso del fruto entero.⁵² Debido a la cantidad de agua que contiene presenta dificultades en el transporte, manejo y procesamiento, a pesar de esto gracias a su composición química, es muy usado actualmente en la industria.⁵³ Uno de los principales usos de la pulpa de café es la alimentación de animales, aunque en la mayoría de los estudios se destina al alimento de ganado lechero y cerdos, llegando a reemplazar los concentrados hasta en un 20%, se han hecho algunos estudios en la alimentación de peces, pollos, corderos y conejos. A demás se ha usado para el ensilaje obteniendo un excelente pienso para forraje de ganado. En la industria alimenticia también ha sido usado en la fabricación de bebidas alcohólicas y refrescantes, además la pulpa fermentada es usada como sustrato de setas exóticas.⁵⁴

1.5.2 Mucilago. El mucilago se encuentra entre la pulpa y la cascara del grano, representando aproximadamente el 5% del peso del fruto entero. Está compuesto por agua, pectinas, azúcares y ácidos orgánicos. Por su composición es usado para la obtención de pectinas, sin embargo, este proceso puede ser un poco difícil ya que en el proceso de despulpado y lavado se usan grandes cantidades de agua y estas sustancias pueden quedar disueltas en está, por esta razón en algunos casos se hace uso del agua del proceso en lugar del mucilago.⁵⁵

⁵¹ Op. Cit., Rodríguez, N, et al. p. 1.

⁵² NORIEGA SALAZAR,Adrianyela; SILVA ACUÑA,Ramón y GARCÍA DE SALCEDO,Moraima. Revisión: Utilización De La Pulpa De Café En La Alimentación Animal. Instituto Nacional de Investigaciones Agrícolas INIA, Maracay, Venezuela, 2008. p. 411-4190798-7269

⁵³ Ibid., p.412.

⁵⁴ Op. Cit., Rathinavelu, r, et. al. p. 1.

⁵⁵ Institute of Nutrition of Central America and Panama; BRAHAM,J. E. y BRESSANI,R. Pulpa De Café : Composición, Tecnología Y Utilización. <http://hdl.handle.net/10625/4722> ed. CIID, Bogotá, CO, 1978.

1.5.3 Pergamino. También conocido como cascarilla, es la parte anatómica que cubre el grano, representando aproximadamente el 12% del peso del fruto entero.⁵⁶ El pergamino está compuesto por celulosa, hemicelulosa, lignina y ceniza.⁵⁷ Tradicionalmente es usado como combustible en ladrilleras, fogones y en silos para el secado de café por su alta capacidad calorífica.⁵⁸ Además se ha empleado como sustrato para el cultivo de hongos tropicales gracias a su composición química.⁵⁹

Figura 4. Pergamino de café.



Fuente: elaboración propia.

1.5.4 Piel plateada. Es la película fina de la capa externa del grano, representado aproximadamente el 4.2% del peso del fruto entero. Es usado como fertilizante y combustibles, aunque algunos estudios han demostrado que tiene propiedades saludables por el contenido de antioxidantes y de fibra dietaria. También por su capacidad de liberar compuestos fenólicos se ha analizado recientemente como alimento de cepas fúngicas.⁶⁰

1.5.5 Cáscara. Este residuo representa aproximadamente el 12% de la cereza en peso seco, por cada tonelada de café que entra en el proceso se obtienen 0.18 toneladas de este producto. Se usa generalmente como combustible o suplemento alimenticio de animales. También es usado como sustrato en procesos de fermentación para la obtención de bioproductos⁶¹.

⁵⁶ PEÑARANDA GONZALEZ, Laura Victoria; MONTENEGRO GÓMEZ, Sandra Patricia y GIRALDO ABAD, Paula Andrea. Aprovechamiento De Residuos Agroindustriales En Colombia. Bogota: Universidad Nacional Abierta y a Distancia, 2017. p. 141-1502145-6097

⁵⁷ ESQUIVEL, Patricia y JIMÉNEZ, Víctor M. Functional Properties of Coffee and Coffee by-Products. Elsevier Ltd, 2012. p. 488-4950963-9969

⁵⁸ RODRIGUEZ, N. y ZAMBRANO, D. Los Subproductos Del Café: Fuente De Energía Renovable. 2010.

⁵⁹ Op. Cit. Gonzalez, et. Al. P.7.

⁶⁰ Op. Cit. Galanakis. P 68.

⁶¹ Ibid. p 72.

Figura 5. Cascara con tres días de secado.



Fuente: elaboración propia.

1.5.6 Café verde de trilla. También conocido como café almendra se obtiene después de la trilla del café pergamino con una humedad de 10-12%, es clasificado por su tamaño, color y densidad para ser exportado como café colombiano de calidad a países de Europa, Estados Unidos y países de Asia. El café defectuoso contiene imperfecciones como coloración marrón o manchas producidos por una inadecuada formación del fruto o por un procesamiento imperfecto.⁶²

Figura 6. Café verde de trilla.



Fuente: Elaboración propia.

1.5.7 Café gastado o borra. Representa aproximadamente el 50% de la masa de café que entra como materia prima en la producción de café instantáneo y elaboración del café⁶³ Este residuo está compuesto por polisacáridos, oligosacáridos, lípidos, aminoácidos, compuestos fenólicos entre otras sustancias químicas. Gracias a esta composición es usado como adsorbedor, como relleno y aditivo para polímeros.⁶⁴

⁶² RAMALAKSHMI, K., et al. Bioactivities of Low-Grade Green Coffee and Spent Coffee in Different in Vitro Model Systems. Elsevier Ltd, 2009. p. 79-850308-8146

⁶³ PUJOL, D., et al. The Chemical Composition of Exhausted Coffee Waste. Elsevier B.V, 2013. p. 423-4290926-6690

⁶⁴ KOVALCIK, Adriana; OBRUCA, Stanislav y MAROVA, Ivana. Valorization of Spent Coffee Grounds: A Review. Elsevier B.V, 2018. p. 104-1190960-30855

1.6 MÉTODOS DE EXTRACCIÓN

La técnica más usada tanto a nivel laboratorio como a nivel industrial es la extracción con disolventes que consiste en tomar una matriz ya sea sólida o líquida y con un disolvente aprovechar la diferencia de solubilidades en la mezcla y así separarlos.⁶⁵

1.6.1 Extracción por ultrasonido. El ultrasonido es una vibración de onda de sonido que presenta una frecuencia más alta que la detectada por la audición humana (más de 20kHz), puede dividirse en dos tipos: Ultrasonido de señal con un rango de frecuencia de 100kHz a 1MHz y de potencia con un rango de 18kHz hasta 100kHz. Este último es conocido también como ultrasonido de alta frecuencia y gracias a sus frecuencias bajas logra producir un colapso de burbujas de cavitación, esto ocurre porque las ondas de sonido que pasan a través del solvente producen procesos de compresión y expansión. Este fenómeno de cavitación se ve afectado por factores como el solvente y sus propiedades, temperatura, frecuencia, potencia, presión hidrostática, tensión superficial y potencia de irradiación; además de algunas propiedades del material orgánico como la humedad y tamaño de partícula.⁶⁶

1.6.2 Extracción por maceración. Este método consiste en dejar remojar el material vegetal fragmentado con un solvente, hasta que este penetre y disuelva las sustancias solubles.⁶⁷ Existen dos tipos de maceración: la maceración en frío que consiste en cubrir el material que se extraerá completamente con el solvente, presentando ventajas pues requiere equipos más simples y menores cantidades de energía; y una segunda maceración con calor que consiste en poner en contacto el material vegetal y el solvente pero en presencia de temperatura, requiriendo menos tiempos pero presentando complicaciones en algunos casos pues el calor puede destruir algunas propiedades del material además de necesitar equipos más especializados.^{68 69}

⁶⁵ Rocío Azuola y Pedro Vargas. Extracción De Sustancias Asistida Por Ultrasonido (EUA). Instituto Tecnológico de Costa Rica, 2007. 0379-3982

⁶⁶ Ibid., p. 1.

⁶⁷ GONZÁLEZ VILLA, Ángela Andrea. Obtención De Aceites Esenciales Y Extractos Etanólicos De Plantas Del Amazonas. 2004.

⁶⁸ GORDILLO, Belén, et al. Optimisation of an Oak Chips-Grape Mix Maceration Process. Influence of Chip Dose and Maceration Time. England: Elsevier Ltd, 2016. p. 249-2590308-8146

⁶⁹ ALEIXANDRE-TUDO, Jose Luis y DU TOIT, Wessel. Cold Maceration Application in Red Wine Production and its Effects on Phenolic Compounds: A Review. Elsevier Ltd, 2018. p. 200-2080023-6438

1.7 TRATAMIENTOS DE AGUAS

1.7.1 Partículas coloidales. Las partículas coloidales se encuentran en el agua y son las causantes de la turbiedad y el color. Este tipo de partículas poseen unas cargas eléctricas negativas conocidas como cargas primarias que atraen las cargas positivas del agua y se adhieren fuertemente, atrayendo a su alrededor iones negativos junto con una débil cantidad de iones positivos. Los iones que se adhieren fuertemente forman la capa adherida o comprimida y se desplazan con la partícula, y los iones que se encuentran adheridos débilmente forman la capa difusa, por esto se genera un gradiente o potencial eléctrico entre la partícula y el agua, denominado Potencial Z.⁷⁰

El potencial Z es como se mencionó la diferencia de potencial entre la capa móvil o capa comprimida y la capa fija y el fluido, dependiendo de un factor muy importante como lo es el pH, siendo el punto isoeléctrico el pH de coagulación, es decir cuando el potencial Z vale 0.⁷¹

Figura 7. Partícula coloidal con capa doble.

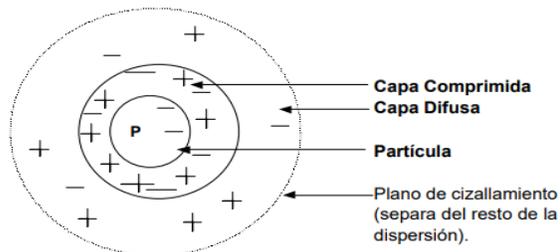


Figura 1 Doble Capa de Una Partícula coloidal.

Fuente: Cárdenas, Yolanda. TRATAMIENTO DE AGUA: COAGULACIÓN Y FLOCULACIÓN, 2000.

⁷⁰ CÁRDENAS, Yolanda. TRATAMIENTO DE AGUA. COAGULACIÓN Y FLOCULACIÓN. 2000.

⁷¹ NORIEGA SALAZAR, Adrianyela; SILVA ACUÑA, Ramón y GARCÍA DE SALCEDO, Moraima. Revisión: Utilización De La Pulpa De Café En La Alimentación Animal. Instituto Nacional de Investigaciones Agrícolas INIA, Maracay, Venezuela, 2008. p. 411-4190798-7269

1.7.2 Coagulación. La coagulación consiste en realizar una desestabilización eléctrica de las partículas, anulando las cargas eléctricas que producen una repulsión entre estas, mediante la adición de sales de aluminio o hierro, conocidas como coagulantes. Al agregar el coagulante en el agua este se hidroliza causando una desestabilización de las partículas en suspensión, a partir de esto empieza una precipitación y una generación de componentes químicos que forman cadenas poliméricas que son adsorbidas por las partículas coloides causando una adsorción mutua entre las partículas.⁷² En este proceso se logra la remoción de turbiedad que no se sedimenta rápidamente, la eliminación de bacterias, virus, organismos patógenos y sustancias que producen sabor u olor, la destrucción de algas y plancton, entre otros usos.⁷³

1.7.3 Floculación. La floculación consiste en la aglomeración con el uso de la agitación de las partículas que fueron desestabilizadas durante la coagulación, formando así otras de mayor tamaño y peso conocidas como flóculos⁷⁴.

Las partículas que forman la turbiedad y el color en las aguas naturales poseen cargas eléctricas generalmente negativas, estas cargas generan repulsión entre las partículas por lo que se mantiene suspendidas y separadas en el agua. El conjunto formado por estas partículas se conoce como sistema coloidal y está formado por una doble capa de iones, que se encuentran sometidas a un potencial en la superficie conocido como potencial zeta, Z ⁷⁵.

Helmholtz asimila la doble capa a un condensador que tiene dos cargas iguales y opuestas, separadas por un espesor. Si las cargas son iguales a q , el potencial de dicho condensador es el potencial Z .⁷⁶

1.7.4 Tipos de coagulantes. Los coagulantes que se usan en la práctica son:⁷⁷

- Sales de aluminio: La más conocida es el sulfato de aluminio también conocido como alumbre. Es el que se usa con más frecuencia debido a su bajo costo y fácil manejo. Estas sales forman un floc ligeramente pesado.
- Sales de hierro: Se usan los sulfatos de hierro férrico y ferroso, al igual que el cloruro férrico. Estas forman un floc más pesado y que se asienta con mayor velocidad que las sales de aluminio.

⁷² Ibid., p. 12.

⁷³ RESTREPO OSORNO, Hernán Alonso. Evaluación Del Proceso De Coagulación - Floculación De Una Planta De Tratamiento De Agua Potable. 2009. p. 6.

⁷⁴ Ibid., p. 7.

⁷⁵ Ibid., p. 8.

⁷⁶ ARBOLEDA VALENCIA, J. Teoría De La Coagulación Del Agua. 1992.

⁷⁷ Ibid., p. 7.

- Polímeros o polielectrolitos: Se usan como un ayudante de coagulación más que como un coagulante. Son compuestos de alto peso molecular que se agregan en concentraciones bajas. Presentan ventajas sobre los coagulantes tradicionales pues presentan una alta solubilidad en agua, se pueden reutilizar, son biodegradables, y tienen capacidad de regeneración y de adsorción.⁷⁸

1.7.4.1 Coagulantes naturales. Los coagulantes naturales son sustancias solubles en agua, que provienen de materiales de origen animal o vegetal y actúan de forma similar a los agentes sintéticos, aglomerando las partículas en suspensión del agua y facilitando su sedimentación; además algunos poseen propiedades antimicrobianas dándoles la cualidad de reducir o eliminar contenido microbiano que pueda causar enfermedades.⁷⁹

Este tipo de coagulantes son considerados amigables con el medio ambiente debido a su biodegradabilidad, lo que los convierte en una alternativa viable desde el punto de vista ambiental, además de ofrecer rendimientos iguales o en algunos casos mejores que los agentes de origen sintético.⁸⁰

1.8 AGUAS RESIDUALES

Son aquellas que al ser usadas por el hombre presentan un peligro y deben ser desechadas debido a su cantidad de sustancias nocivas o microorganismos. Se pueden clasificar según su origen así: aguas residuales domésticas o también conocidas como aguas negras, aguas blancas provenientes de la atmósfera o limpieza de lugares públicos, aguas residuales agrícolas generadas en labores agrícolas y aguas residuales industriales producidas en procesamientos industriales.⁸¹

La temperatura en las aguas residuales es mayor que el agua potable debido a que en que su paso por las tuberías le añade calor. Los contaminantes de estas aguas dependen del tipo de agua como se muestra en la tabla 3 donde se describen los contaminantes presentes en las aguas residuales, su fuente y su importancia ambiental.⁸²

⁷⁸ BALANTA, Danny; GRANDE, Carlos David and ZULUAGA, Fabio. Extracción, identificación y caracterización de quitosano del micelio de *Aspergillus niger* y sus aplicaciones como material bioadsorbente en el tratamiento de aguas. En: REVISTA IBEROAMERICANA DE POLÍMEROS. vol. 11, no. 5, p. 297-316

⁷⁹ Op. Cit. Ramírez et al. p. 140.

⁸⁰ Ibid., p. 107.

⁸¹ M. ESPIGARES GARCÍA y J. A. PÉREZ LÓPEZ. Aguas Residuales. Composición.

⁸² LIZARAZO BECERRA, Jenny Milena y ORJUELA GUTIÉRREZ, Martha Isabel. Sistemas De Plantas De Tratamiento De Aguas Residuales En Colombia. 2013.

Tabla 3. Contaminantes de las aguas residuales.

| Contaminante | fuelle | Importancia ambiental |
|--------------------------------------|---|---|
| Sólidos suspendidos. | Uso doméstico, desechos industriales y agua filtrada a la red. | Causa depósitos de lodo y condiciones anaerobias en ecosistemas acuáticos. |
| Compuestos orgánicos biodegradables. | Desechos domésticos e industriales. | Causa degradación biológica, que incrementa la demanda de oxígeno en los cuerpos receptores y ocasiona condiciones indeseables. |
| Nutrientes. | Desechos domésticos e industriales. | Pueden causar eutroficación. |
| Metales pesados. | Desechos industriales, minería, etc. | Son tóxicos, pueden interferir con el tratamiento y reusó del efluente. |
| Sólidos inorgánicos disueltos. | Debido al uso doméstico o industrial se incrementan con respecto a su nivel en el suministro de agua. | Pueden interferir con el reusó del efluente. |

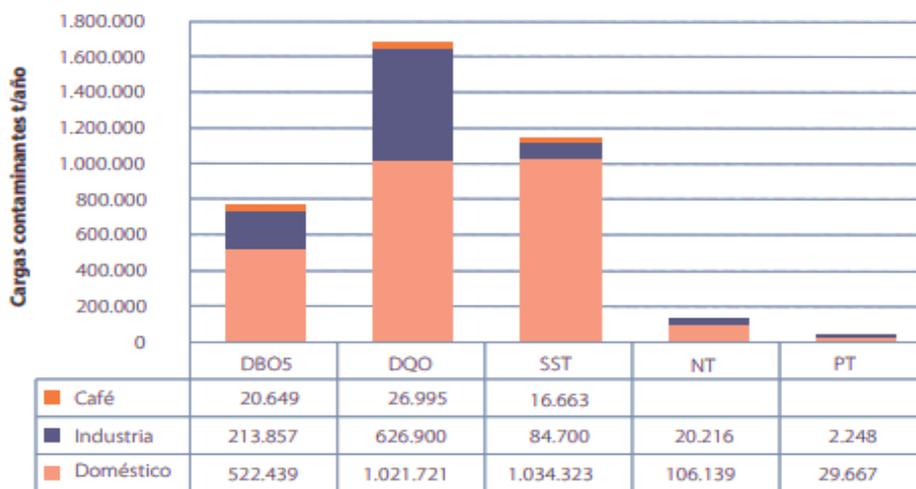
FUENTE: LIZARAZO BECERRA, Jenny Milena y ORJUELA GUTIÉRREZ, Martha Isabel. Sistemas De Plantas De Tratamiento De Aguas Residuales En Colombia. 2013.

Las aguas residuales industriales son aquellas que provienen de cualquier actividad o proceso de producción, transformación o manipulación donde se utilice el agua. Varían en caudal y composición dependiendo del tipo de industria al que pertenecen, su vertido no es continuo y puede cambiar a lo largo del día y en algunos casos solo se producen en épocas del año⁸³.

En la gráfica 1 se muestra los datos presentados en el estudio nacional del agua realizado en el 2014 donde se comparan las cargas de DBO, DQO, sólidos suspendidos totales (SST), nitrógeno total (NT) y fosforo (PT) vertidas en las aguas residuales provenientes del beneficio de café, industrias y domésticas.

⁸³ MUÑOZ, Amilcar. Caracterización Y Tratamiento De Aguas Residuales. 2008.

Gráfica 1. Cargas contaminantes potencialmente vertidas a los sistemas hídricas (t/año) 2012.



Fuente: IDEAM. Estudio nacional del agua.
 [http://documentacion.ideam.gov.co/openbiblio/bvirtual/023080/ENA_2014.pdf
] 2014.

1.9 AGUAS RESIDUALES TEXTILES

Las aguas residuales textiles son en muchos lugares un problema ya que los residuos contaminantes y tóxicos presentes en ellas, ocasionan daños en la vida acuática. Entre las sustancias presentes en este tipo de aguas se encuentran almidones, dextrinas, alcoholes, carbonatos, sulfuros, entre otros y su pH puede variar entre 5 y 10. Las descargas de este tipo de agua suelen ser intermitentes pues las operaciones húmedas en las plantas son en lotes. Los procesos que generan la mayor cantidad de descargas son los acabados, aquellos que se realizan sobre el hilo o tejido para cambiar su apariencia y comportamiento, comprendiendo los procesos de descruce, blanqueo y teñido. Aguas tintes, detergentes, humectantes, sales inorgánicas, sal textil, entre otros; los cuales son lavados y retirados con el efluente.⁸⁴ Se estima que a nivel mundial se descargan 280.000 toneladas de colorantes que tienen un efecto negativo en el ambiente, pues impiden el paso de la

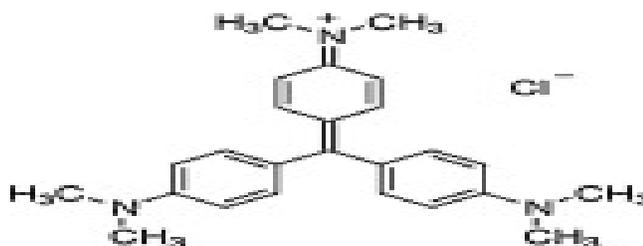
⁸⁴ COLOTTA, G. Salas. Tratamiento Físico-Químico De Aguas Residuales De La Industria Textil. 2014. p. 64-711609-7599

luz solar inhibiendo así el proceso de fotosíntesis, ocasionando una disminución de oxígeno disuelto en el agua.⁸⁵

Uno de los principales problemas de este tipo de aguas residuales, es la estructura molecular compleja de los colorantes pues debido a su origen sintético son más estables y difíciles de biodegradar.⁸⁶ Para el caso de los tintes catiónicos existe una mayor dificultad en la remoción, debido a que presentan la misma carga que los coagulantes usados en los tratamientos de agua se produce una repulsión entre ambos.

1.9.1 Cristal violeta. El cristal violeta es uno de los tintes catiónicos más importantes y pertenece al grupo de los tintes básicos. Es utilizado en la industria en varios campos como lo son el cuero, la fabricación de papel, alimentaria, cosmética y textil. Es tóxico para los mamíferos y un potente carcinógeno probado.⁸⁷

Figura 8. Estructura química del cristal violeta.



Fuente: MASSOUDINEJAD, Mohamadreza; RASOULZADEH, Hassan y GHADERPOORI, Mansour. Magnetic chitosan nanocomposite: Fabrication, properties, and optimization for adsorptive removal of crystal violet from aqueous solutions. En: Carbohydrate Polymers. Nov 2018.

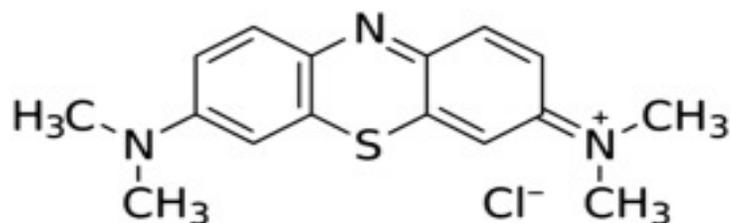
⁸⁵ SOLÍS, M., et al. El Proceso De Sedimentación Como Una Aplicación Sencilla Para Reducir Contaminantes En Efluentes Textiles. UAM, Unidad Iztapalapa, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, 2013. p. 585-594 1665-2738

⁸⁶ FU, Yuzhu y VIRARAGHAVAN, T. Fungal Decolorization of Dye Wastewaters: A Review. England: Elsevier Ltd, 2001. p. 251-262 0960-8524

⁸⁷ MASSOUDINEJAD, Mohamadreza; RASOULZADEH, Hassan y GHADERPOORI, Mansour. Magnetic Chitosan Nanocomposite: Fabrication, Properties, and Optimization for Adsorptive Removal of Crystal Violet from Aqueous Solutions. 2018. 0144-8617

1.9.2 Azul de metileno. El azul de metileno es un colorante catiónico de tiazina denominado químicamente como cloruro de tetrametilitionina, es usado en la industria textil de lana y algodón.⁸⁸

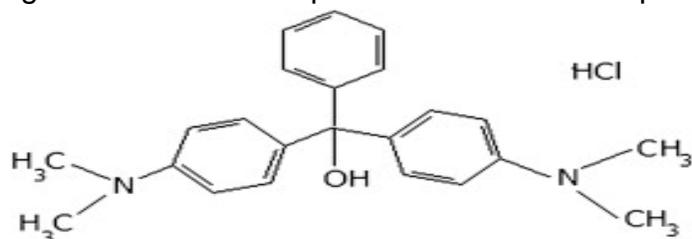
Figura 9. Estructura química del azul de metileno.



Fuente: SAWAFTA,Riham y SHAHWAN,Talal. A comparative study of the removal of methylene blue by iron nanoparticles from water and water-ethanol solutions. En: Journal of Molecular Liquids. vol. 273, p. 274-281 (2018)

1.9.3 Verde malaquita. El verde malaquita es un colorante catiónico usado ampliamente en la industria para el teñido de cuero, lana y seda, como agente colorante de alimentos, aditivo, desinfectante e industrias pesqueras. Es carcinogénico, mutagénico y teratogénico por la presencia de nitrógeno en su estructura.⁸⁹

Figura 10. Estructura química del verde malaquita.



Fuente: AHMAD,Rais y KUMAR,Rajeev. Adsorption studies of hazardous malachite green onto treated ginger waste. En: Journal of Environmental Management. vol. 91, no. 4, (2010)

⁸⁸ SAWAFTA,Riham y SHAHWAN,Talal. A Comparative Study of the Removal of Methylene Blue by Iron Nanoparticles from Water and Water-Ethanol Solutions. 2018. p. 274-2810167-7322

⁸⁹ AHMAD,Rais y KUMAR,Rajeev. Adsorption Studies of Hazardous Malachite Green Onto Treated Ginger Waste. England: Elsevier Ltd, 2010. p. 1032-10380301-4797

2. SELECCIÓN DEL RESIDUO DE CAFÉ PARA EXTRACCIÓN

En el presente capítulo se explicará de forma detallada la selección del residuo que constó de dos etapas, en la primera se realizó una preselección de residuos del proceso de producción de café mediante una consulta bibliográfica, con lo cual se realizó una matriz de selección multicriterio donde fueron seleccionados 3 residuos y la segunda parte que consistió en el análisis del contenido de fenoles totales por el método de Folin-Ciocalteu, extraídos por ultrasonido.

2.1 PRESELECCIÓN DEL RESIDUO.

Para dar cumplimiento al primer objetivo en la selección del residuo, se realizó una consulta bibliográfica para conocer las características de los diferentes residuos y condiciones de extracción. En estos residuos se incluyen los derivados del procesamiento desde la cosecha hasta el tostado y el consumo de café y son los siguientes: granos inmaduros o defectuosos, cascara, piel y pulpa, pergamino y café agotado o borra.⁹⁰

En la preselección se optó por realizar una matriz multicriterio que permite evaluar diferentes factores al mismo tiempo. Consiste en descomponer el problema en partes más simples para lograr una estructuración con un modelo jerárquico que consta de tres niveles: meta, criterios y alternativas, considerando factores de tipo cualitativo y cuantitativo.⁹¹

Los criterios que se compararon en la matriz son:

2.1.1 Concentración de compuestos polifenólicos. Para la comparación de la concentración de polifenoles en los residuos se realizó una búsqueda bibliográfica donde se analizó la concentración total de polifenoles junto con los métodos de extracción utilizados, con esta información se realizó una tabla donde se resumió la concentración de cada residuo, la especie de café y el método de extracción junto con sus condiciones (véase ANEXO D). Con la información recopilada se determinaron unos rangos de las concentraciones de cada residuo que se muestran en la tabla 4.

⁹⁰ Op cit., Galanakis, et al. P. 61.

⁹¹ MUNDA, Giuseppe. Métodos Y Procesos Multicriterio Para La Evaluación Social De Las Políticas Públicas. Red Iberoamericana de Economía Ecológica, REDIBEC, 2004. p. 31-451390-2776

Tabla 4. Usos y concentración de polifenoles totales de residuos de café.

| Residuos | Valorización de los residuos | Rangos de concentración (mgGAE/ g) |
|---------------|---|--|
| Pergamino | Combustible en secado mecánico del café, sustrato en cultivo de hongos comestibles ⁹² | 102.6 ⁹³ – 647.5 ⁹⁴ |
| Piel plateada | Fertilizante, combustibles y sustrato de sepas fúngicas. ⁹⁵ | 1.8 ⁹⁶ – 16.1 ⁹⁷ |
| Pulpa | Abono orgánico, compostaje, lombricompost, alimento de animales, producción de bioetanol por fermentación, preparación de bebidas refrescantes. ⁹⁸ | 1.95 ⁹⁹ – 1809.9 ¹⁰⁰ |
| Cáscara | Combustible e hornos de secado ¹⁰¹ | 8.26 ¹⁰² – 132.5 ¹⁰³ |
| Mucilago | Producción de bioetanol, obtención de pectinas. ¹⁰⁴ | N/A |
| Café verde | N/A | 6.90%* |
| Borra | Sustrato en el cultivo de hongos comestibles y medicinales. ¹⁰⁵ | 0.82 ¹⁰⁶ – 40.36 ¹⁰⁷ |

Fuente: elaboración propia.

⁹² Cenicafé. Especificaciones De Origen Y Especificaciones De Origen Y Buen Calidad Del Café De Colombia 2003.

⁹³ Op. cit. Fonseca, et. al. p. 228.

⁹⁴ Ibid., p. 228.

⁹⁵ Op. cit. Galanakis. p. 68

⁹⁶ Op. cit. Narita, et. al. p. 20.

⁹⁷ BRESCIANI,Letizia, et al. Phenolic composition, caffeine content and antioxidant capacity of coffee silverskin. En: FOOD RESEARCH INTERNATIONAL. Jul.vol. 61, p. 196-201

⁹⁸ Op. cit. Rathinavelu, R, et. al. p. 1.

⁹⁹ Op. cit. PALOMINO, et. al. p. 706 1

¹⁰⁰ GEREMU,Melkayo; TOLA,Yetenayet and SUALEH,Abrar. Extraction and determination of total polyphenols and antioxidant capacity of red coffee (Coffea arabica L.) pulp of wet processing plants. En: CHEMICAL AND BIOLOGICAL TECHNOLOGIES IN AGRICULTURE. Dec.vol. 3, no. 1, p. 1-6

¹⁰¹ Op. cit. RODRIGUEZ, N. y ZAMBRANO, D. p.1.

¹⁰² Op. cit. Palomino, et. al. p. 706.

¹⁰³ Ibid., p. 706.

¹⁰⁴ Anacafé. Los subproductos del café. [0]. [Consultado el Oct 15,2018]. Disponible en: https://www.anacafe.org/glifos/index.php/BeneficioHumedo_Subproductos

¹⁰⁵ Op. cit., Cenicafe. p.1

¹⁰⁶ CORTES,Shirley; ORTIZ,Aristofeles and RAMIREZ,Luz. Determinación de antioxidante en subproductos de café producido y comercializado en Risaralda (Colombia). [0]:Universidad tecnológica de Pereira, Pereira, Colombia: 2015.

¹⁰⁷ BALLESTEROS,Lina, et al. Optimization of autohydrolysis conditions to extract antioxidant phenolic compounds from spent coffee grounds. En: JOURNAL OF FOOD ENGINEERING. /04/01.vol. 199, p. 1-8

2.1.2 Valorización de los residuos en la actualidad. Los residuos del café en algunos casos son reutilizados en el mismo proceso de producción o en diferentes sectores de la industria, por eso en este criterio se estudió la utilidad que tiene cada uno los residuos actualmente, otorgándole los valores más altos aquellos residuos que tienen mayor uso actualmente. En la matriz tomo un peso de 0.3. En la tabla 4 se muestran los usos que presentan los residuos actualmente junto con los rangos de las concentraciones de polifenoles.

2.1.3 Facilidad de extracción. A través del estudio bibliográfico se observó que debido a la estructura y forma en la que se obtienen algunos de los residuos se pueden presentar algunas dificultades en su extracción o se hace necesario de procesos de extracción más avanzados. Por esta razón se les dio un mayor valor a aquellos residuos que según el estudio bibliográfico realizado tienen una mayor facilidad para la extracción de los polifenoles. En la matriz tomo un peso de 0.2.

2.1.4 Cantidad de residuos producidos en el proceso de beneficio. Este criterio se determinó basado en la pérdida que se genera de cada residuo en el proceso de beneficiado y de industrialización del café, es decir cuánto se obtiene de cada residuo por la producción del café verde y de la bebida de café. Se tomó como referencia la tabla 5 donde se muestra la pérdida en gramos que se genera por el procesamiento de 1000 gramos de café cereza. A los residuos de café que se obtienen en mayor cantidad se les dio un mayor valor. En la matriz tomo un peso de 0.1.

Tabla 5. Residuos obtenidos del procesamiento de 1000 gramos de café cereza.

| PROCESO | RESIDUO | PERDIDA (en gramos) |
|--------------------------|----------------|--------------------------------|
| Despulpado | Pulpa fresca | 394 |
| Desmucilaginado | Mucílago | 216 |
| Secado | Agua | 171 |
| Trilla | Pergamino | 35 |
| Torrefacción | Volátiles | 22 |
| Preparación de la bebida | Borra | 104 |

Fuente: RODRIGUEZ, N. y ZAMBRANO, D. Los Subproductos Del Café: Fuente De Energía Renovable. 2010.

Una vez seleccionados los criterios se decidió utilizar el método de las ponderaciones para la toma de decisión, este consiste en multiplicar el peso de cada criterio por el valor que se le dio a cada residuo para al final sumar cada columna de residuo y así tomar la decisión. Con la fila de puntaje se puede jerarquizar los residuos, pero para comparar que tanto por ciento del óptimo logra cada uno se dividió cada puntaje entre el mayor convirtiéndolo en porcentaje.¹⁰⁸ El resultado final de la matriz se muestra en la tabla 6.

Tabla 6. Matriz de selección de residuos.

| <i>Criterios</i> | Peso | Pergamino | Pulpa | Cáscara | Mucilago | Café verde de trilla | Borra |
|-------------------------------------|-------------|------------------|--------------|----------------|-----------------|-----------------------------|--------------|
| <i>Concentración de polifenoles</i> | 0.4 | 4 | 9 | 7 | 0 | 6 | 8 |
| <i>Valorización</i> | 0.3 | 7 | 2 | 6 | 8 | 6 | 3 |
| <i>Facilidad de extracción</i> | 0.2 | 9 | 4 | 4 | 1 | 6 | 4 |
| <i>Cantidad producida</i> | 0.1 | 5 | 8 | 7 | 6 | 8 | 9 |
| | suma | 6 | 5.8 | 6.1 | 3.2 | 6.2 | 5.8 |
| | | 97% | 94% | 98% | 50% | 100% | 91% |

Fuente: elaboración propia.

En la matriz se evidenció que de los residuos evaluados tres obtuvieron valores que se destacan de los demás estando por encima de 6, indicando que son los que tienen las mejores características según el estudio para continuar el proceso de extracción, estos residuos son el café verde de trilla, la cáscara y el pergamino.

Con base en los valores obtenidos de la matriz se preseleccionan como residuos a evaluar en la preexperimentación el café verde de trilla, la cáscara y el pergamino.

¹⁰⁸ SAENZ, Gaston. Matriz De Ponderacion. [Consultado el Oct 15, 2018]. Disponible en: [https://es.slideshare.net/gsaenz/matriz-de-ponderacion ed. 2015.](https://es.slideshare.net/gsaenz/matriz-de-ponderacion-ed-2015)

2.2 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA EN LOS RESIDUOS PRESELECCIONADOS

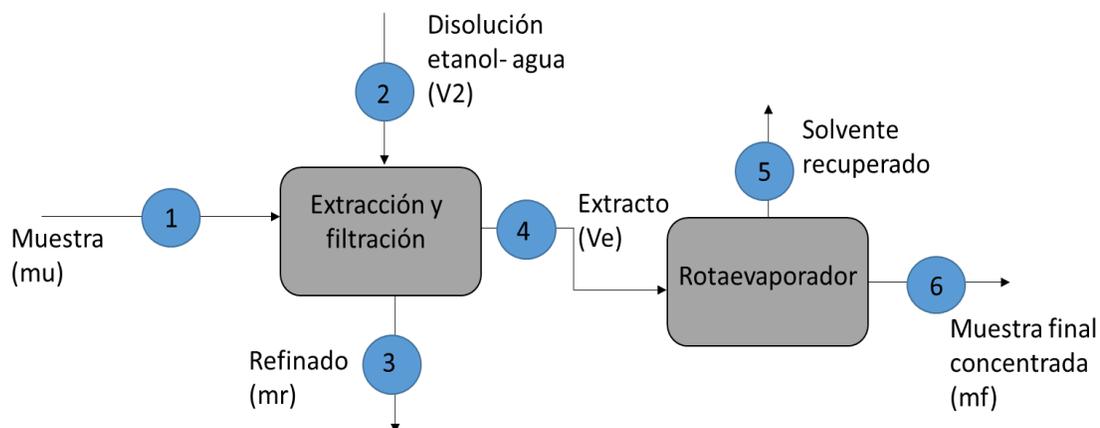
Para determinar el residuo que se elegirá finalmente se realizó una preexperimentación donde se determinaron las concentraciones de polifenoles totales por el método Folin-Ciocalteu en los residuos preseleccionados mediante el método de extracción por ultrasonido y de esta forma escoger el que presente mayor concentración.

2.2.1 Materias primas y materiales. El día 11 de agosto fueron recibidas las muestras de los residuos de café proporcionadas por tecnicafé de la ciudad de Popayán así: 1 kg de pergamino obtenido como residuo del proceso de trilla, 1 kg de cascara de café con un tiempo de secado de 3 días resultante del proceso de despulpado y 1 kg de café verde de trilla.

Se utilizaron los siguientes reactivos: Etanol (96%) marca FARQUIM, folin-ciocalteu (99%) marca Sigma Aldrich, carbonato sódico marca Merck y ácido gálico marca Merk.

2.2.2 Balance de masa de extracción. En el diagrama 1 se representa un esquema del proceso de extracción y filtración donde se obtiene el extracto y refinado; el extracto es llevado a el rotaevaporador donde se obtiene el solvente recuperado y la muestra final concentrada.

Diagrama 1. Balance de masa proceso de extracción.



Fuente: elaboración propia.

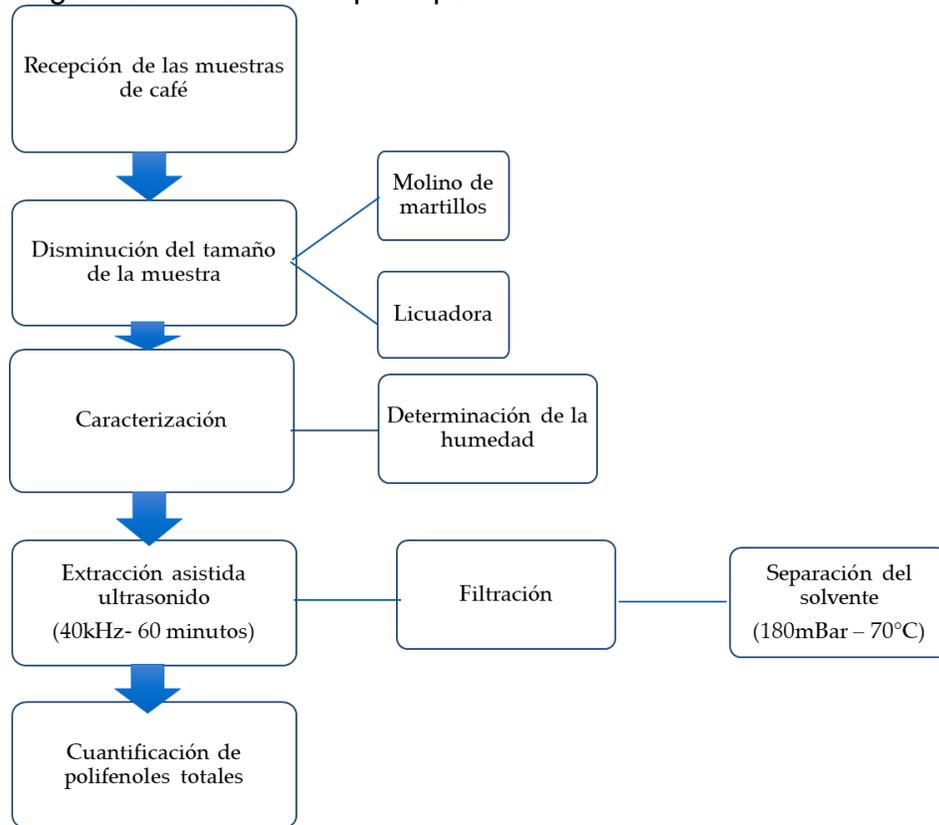
A partir del balance de masa se obtiene la ecuación 2 que permite el cálculo de la concentración de polifenoles totales en mgGAE/gbase seca.

Ecuación 1. Concentración de ácido gálico base seca.

$$\frac{mg \text{ GAE}}{g \text{ café seco}} = \frac{mg \text{ GAE}}{l} * \frac{Volumen \text{ de muestra final } mf (l)}{Muestra \text{ de café } mu (g) * (1 - \%humedad \text{ de muestra})}$$

2.2.3 Extracción de polifenoles totales. Para la extracción de los polifenoles presentes en los residuos de café fueron necesarios seguir los siguientes pasos:

Diagrama 2. Proceso de preexperimentación.



Fuente: elaboración propia.

1.7.4 Preparación de las muestras. Se trituran las muestras con el fin de aumentar el área de contacto como se realizó en el procedimiento de Chacua y Rodríguez.¹⁰⁹ La cascara se trituró con una licuadora Premium Modelo PB323 durante un minuto y el café verde se molió con un molino de martillos. Para el pergamino no fue necesario un proceso de molienda debido a que por su tamaño y forma ya presentaba las condiciones necesarias para la extracción.

¹⁰⁹ Chacua. Op. Cit., p 54.

1.7.5 Determinación de la humedad. Antes de realizar la extracción de los polifenoles se determinó la humedad de cada residuo siguiendo el protocolo de la NTC 2558¹¹⁰, donde inicialmente se sometieron los crisoles al horno durante una hora a una temperatura de 105°C para eliminar la humedad presente en estos, pasado el tiempo se les adicionó a los crisoles la muestra de cada residuo previamente trituradas y se llevaron de nuevo al horno hasta que se obtuvo un peso constante. Para el cálculo del porcentaje se usó la ecuación 2.

Ecuación 2. Porcentaje de humedad.

$$\% \text{humedad} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0}$$

Donde:

m_1 = masa de la capsula vacía y de su tapa (g).

m_2 = masa de la capsula tapada con la muestra antes del secado (g).

m_0 = masa de la cápsula con tapa más la muestra desecada, (g).

Los resultados de las humedades se muestran en la tabla 7, junto con los valores de humedad reportados en la bibliografía.

Tabla 7. Porcentaje de humedad de los residuos.

| Residuo | Humedad (%) | Humedad teórica (%) |
|----------------------|--------------|---------------------|
| Cascara | 15.76 ± 0.11 | 15.99 ⁹⁵ |
| Pergamino | 10.45 ± 0.01 | 12 ⁹⁶ |
| Café verde de trilla | 9.51 ± 0.03 | 10-12 ⁹⁷ |

Fuente: elaboración propia.

La humedad del café verde de trilla difiere en aproximadamente un 3% de lo reportado por cenicafé¹¹¹ en su estudio “Manejo y disposición de los subproductos y de las aguas residuales del beneficio del café” donde determina que el rango de humedad es del 10 al 12%, esta diferencia se puede deber a que el café verde que se estudió en el presente trabajo es aquel que no presenta las condiciones necesarias para la comercialización y el rango que se da es en este estudio es de los granos que se comercializan por ser de calidad. Para el pergamino según un

¹¹⁰ NTC 2558. CAFE TOSTADO Y MOLIDO. DETERMINACION DEL CONTENIDO DE HUMEDAD. METODO POR DETERMINACION DE LA PÉRDIDA EN MASA A 103 °C (METODO DE RUTINA). [1]. [Consultado el Jun 17,2018]. Disponible en: <https://www.libreriadela.com/ntc-2558-cafe-tostado-y-molido-determinacion-del-contenido-de-humedad-metodo-por-determinacion-de-la-perdida-en-masa-a-103-c-metodo-de-rutina-icontec-null-ingenieria-de-alimentos/p>

¹¹¹ Op. Cit., Cenicafé. p.1

estudio realizado por Peñaranda¹¹² la humedad del pergamino es del 12% presentando una diferencia con la que se calculó en el presente trabajo (10.45%). Para la cáscara el porcentaje de humedad de 15.76% obtenido es muy parecido al reportado por Carrillo et al¹¹³ de 15.99%.

1.7.6 Extracción baño por ultrasonido. Para extraer los polifenoles presentes en los residuos se siguió el método escogido por Chacua y Rodríguez¹¹⁴, que consistió en someter 10 g de cada una de las muestras previamente trituradas y 200 mL de solvente (agua-etanol) en PROPORCIÓN V:V 50-50 a un baño ultrasonido durante 60 minutos y 40kHz en un equipo Wisd Ultrasonic cleanerSet, modelo WUC-D06H.

1.7.7 Filtración. Una vez terminado el proceso de extracción se filtró la muestra con la ayuda de una bomba de vacío MZ 2C NT para así evitar pérdidas, el montaje constó de un embudo Buschner, un Erlenmeyer de 500mL con desprendimiento lateral y un papel filtro estándar de 5-11 μm .

1.7.8 Recuperación del solvente. Las muestras filtradas se llevaron al rotavaporador *Heildoph G3 Hei-Vap precision* a 70°C y 180mBar donde se separó la muestra del solvente con el fin de lograr una concentración de los polifenoles en la muestra final.

1.7.9 Cuantificación de polifenoles totales. La determinación de polifenoles totales se realizó siguiendo el método Folin-Ciocalteu, el reactivo principal de este ensayo es una mezcla de fosfomolibdico y fosfotungstico de color amarillo, que en contacto con compuestos polifenolicos genera una reacción tipo oxido formando un complejo Mo(V) con coloración azul a la que se le mide la longitud de onda a 765nm.¹¹⁵ A pesar de ser la técnica más usada desde mediados de los años 60 existe un efecto diferencial de diversos azúcares con el reactivo Folin-Ciocalteu, la fructosa y la xilosa se encontraron son las que presentan mayor interferencia en este método, a pesar de que la glucosa, manosa, ramnosa y sacarosa también presentan interferencia, aunque en menor grado. Esto es debido a que los monosacáridos se degradan obteniendo enediones que actúan como agentes reductores incrementando así la respuesta del análisis de compuesto polifenolicos en este método.¹¹⁶

¹¹² Op. Cit., Peñaranda, et. al. p.495.

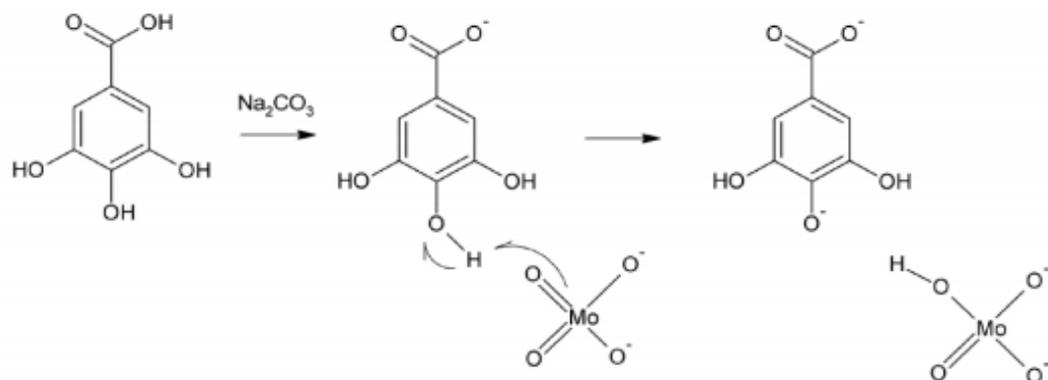
¹¹³ INUNGARAY, María Luisa Carrillo, et al. Obtención De Biomasa a Partir De Cáscara De Café. 2011.

¹¹⁴ Ibid., p 54.

¹¹⁵ MUÑOZ-BERNAL, Óscar A., et al. Nuevo Acercamiento a La Interacción Del Reactivo De Folin-Ciocalteu Con Azúcares Durante La Cuantificación De Polifenoles Totales. Elsevier España, S.L.U, 2017. p. 23-281405-888X

¹¹⁶ Op. Cit., Muñoz, et al. P. 24.

Figura 11. Reacción entre Ácido gálico y el reactivo Folin-Ciocalteu.



Fuente: Muñoz et al. Nuevo acercamiento a la interacción del reactivo Folin Ciocalteu con azúcares durante la cuantificación de polifenoles totales, 2017.

El primer paso de este método consistió en la realización de una curva de calibración en la cual se miden las absorbancias a diferentes concentraciones de ácido gálico en un espectrofotómetro *ENWAY 6320D* a 765nm, ¹¹⁷ obteniendo los datos presentados en la tabla 8.

Tabla 8. Diluciones y absorbancia de ácido gálico.

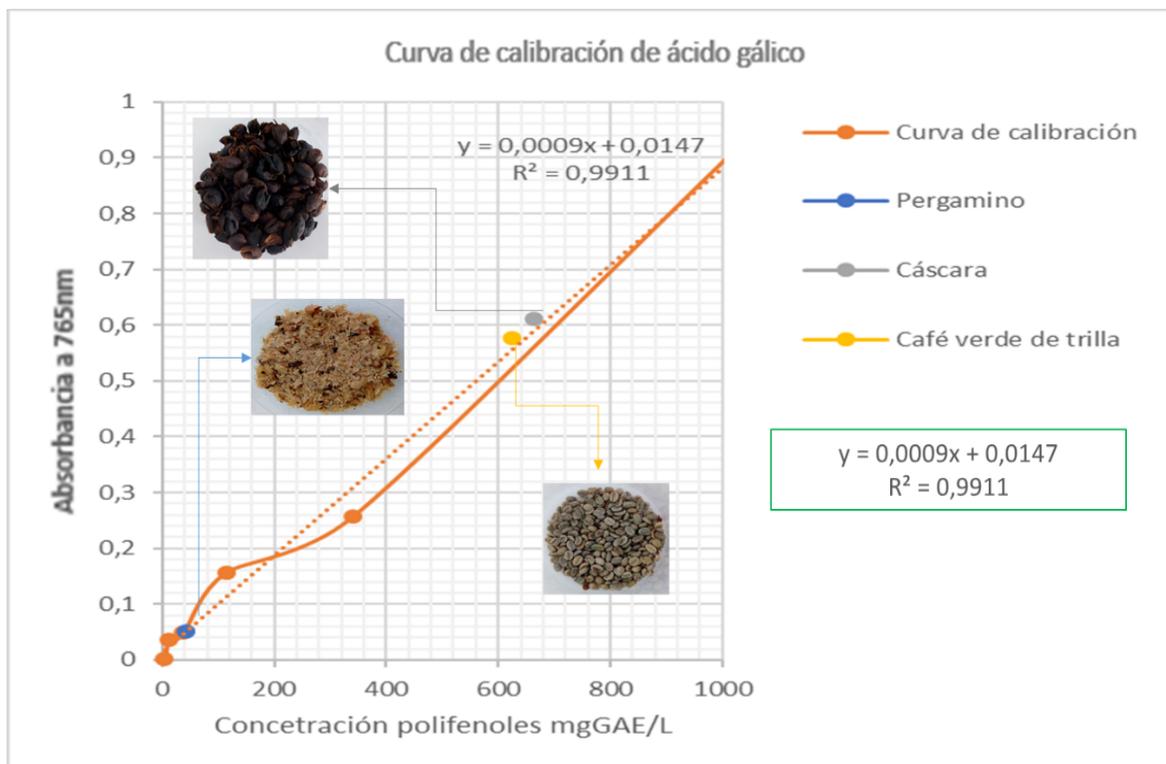
| Concentración | 6mM | 2mM | 0.67mM | 0.22mM | 0.075mM | 0.025mM |
|----------------------|-------|-------|--------|--------|---------|---------|
| Absorbancia | 0.912 | 0.257 | 0.157 | 0.050 | 0.037 | 0.001 |

Fuente: elaboración propia.

A continuación, se graficaron estos valores y se linealizaron obteniendo una ecuación de la gráfica.

Gráfica 2. Curva de calibración de ácido gálico.

¹¹⁷ GARCÍA MARTÍNEZ, Eva; FERNÁNDEZ SEGOVIA, Isabel y FUENTES LÓPEZ, Ana. Determinación De Polifenoles Totales Por El Método De Folin- Ciocalteu.



Fuente: elaboración propia.

La ecuación obtenida de la recta es $y = 0.0009x + 0.0147$ con una R^2 de 0.9911. Con esta ecuación se determinaron las concentraciones de los polifenoles en miligramos de GAE por litro reemplazando los valores de absorbancia obtenidos de cada una de las muestras de los diferentes residuos, determinando así las concentraciones de polifenoles totales en cada uno de los residuos.

Una vez reemplazados los valores de absorbancia se obtienen las concentraciones de polifenoles totales en mgGAE/gBS utilizando la ecuación 1, este procedimiento se realizó por duplicado, presentando como resultado el promedio de las repeticiones como se muestra en la tabla 9. A continuación se muestra un resumen de los datos obtenidos de absorbancia y concentración de polifenoles totales de cada uno de los residuos.

Tabla 9. Composición de polifenoles totales de cada residuo.

| Residuos | Absorbancia | Concentración total polifenoles mgGAE / L | Concentración total polifenoles mgGAE / gBS* |
|-----------|-------------|---|--|
| Pergamino | 0.052 | 43.005 | 0.464 ± 0.106 |
| Cáscara | 0.612 | 688.486 | 7.900 ± 0.066 |

| | | | |
|-------------------------|-------|---------|---------------|
| Café verde de trilla | 0.583 | 649.261 | 6.936 ± 0.148 |
|-------------------------|-------|---------|---------------|

*valor promedio ± desviación estándar

Fuente: elaboración propia.

Una vez determinada la composición de polifenoles se puede observar que el residuo que presenta mayor concentración es la cáscara con un valor de 7.608±0.005 mgGAE/gBS.

Con la selección de la cáscara para la continuación del proyecto se culmina el primer objetivo que consiste en identificar el residuo con las mejores características para la extracción de polifenoles.

3. SELECCIÓN DEL MÉTODO DE EXTRACCIÓN

En este capítulo se seleccionará el método de extracción por el cual se obtendrán los polifenoles presentes en el residuo escogido. Primeramente, se elegirán dos métodos de extracción que se evaluarán en la experimentación y a continuación se determinarán las condiciones con las que se logran obtener mayor concentración de polifenoles totales mediante el uso de un diseño de experimentos.

3.1 MÉTODOS DE EXTRACCIÓN

Para realizar la selección del método de extracción se utilizó la revisión bibliográfica anteriormente realizada (ANEXO D), donde se detalla la concentración de cada residuo con su respectivo método de extracción. Con esta información se realiza una matriz de selección pugh con el objetivo de seleccionar dos métodos de extracción.¹¹⁸ Se tomaron como criterios de evaluación el tiempo, la disponibilidad de los equipos y de los reactivos, la peligrosidad y el costo que tiene realizar ese método. Dando valores positivos a aquellos métodos que son factibles para la realización en cada criterio analizado.

Tabla 10. Matriz de selección del método de extracción de polifenoles.

| MÉTODO | | Soxhlet | Asistido por ultrasonido | Fluidos supercríticos | Maceración |
|-----------------------------|-------|---------|--------------------------|-----------------------|------------|
| CRITERIO | Valor | | | | |
| Disponibilidad de equipos | 3 | + | + | - | + |
| Disponibilidad de reactivos | 3 | + | + | + | + |
| Peligrosidad | 2 | - | + | + | + |
| Costo | 1 | + | + | - | + |
| Tiempo | 1 | - | + | + | - |
| SUMA DE POSITIVOS | 7 | | 10 | 6 | 9 |
| SUMA DE NEGATIVOS | 3 | | 0 | 4 | 1 |
| SUMA GENERAL | 4 | | 10 | 2 | 8 |

Fuente: elaboración propia.

Como se muestra en la matriz (tabla 10) el método que obtuvo la mayor suma general y presenta mayor favorabilidad según el estudio bibliográfico para realizar la extracción de los polifenoles es el método de extracción sólido-líquido por ultrasonido pues presenta todos los criterios evaluados positivos, el método que le

¹¹⁸ CERVONE, H. Frank. Applied digital library project management. En: OCLC Systems & Services: International Digital Library Perspectives. Oct 30,. vol. 25, no. 4, p. 228-232

sigue es la maceración, pues a pesar de presentar tiempos largos presenta favorabilidad en los demás criterios evaluados. Por esta razón los dos métodos elegidos para la experimentación son el baño por ultrasonido usado también en la preexperimentación y la maceración, determinando el contenido polifenoles totales al igual que en la preexperimentación por el método Folin-Ciocalteu.

3.2 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Para la selección del método de obtención de polifenoles presentes en la cáscara de café, residuo seleccionado anteriormente, se plantearon dos diseños experimentales para cada tipo de extracción elegida en la matriz multicriterio. Se tomaron como factores diferentes proporciones de solvente (etanol-agua) y los tiempos de extracción con tres niveles cada uno, como variable de respuesta se tomó la concentración de polifenoles totales en mgGAE/gBS, resultando así un diseño factorial 3^2 con $n= 2$ réplicas. Dando 18 ensayos por cada diseño experimental formulado, es decir 36 extracciones en total.

En la tabla 11 se muestra el diseño de experimentos planteado para el método de extracción por baño de ultrasonido, donde se tomaron como proporciones 50-50, 60-40 y 70-30 de etanol agua basados en el estudio realizado por Aponte y Palomino¹¹⁹. El intervalo usado fue de 30, 60 y 90 minutos tomando como referencia el tiempo usado en la preexperimentación. La variable de respuesta es la concentración de polifenoles en mgGAE/gBS. En la extracción se utilizó etanol debido a que en el estudio realizado por Chacua y Rodríguez (2017)¹²⁰ este solvente lograba extracciones de polifenoles más altas.

La relación sólido-líquido se mantuvo en 1:20 (g:mL) igual que la preexperimentación, pues se corroboró con el estudio realizado por Al-Dhabi, et. Al (2017)., donde determinaron que la relación máxima de sólido-solvente debe ser 1:25 (g:mL) para obtener mejores concentraciones de polifenoles¹²¹.

¹¹⁹ Op. Cit., Aponte. Et. Al. p 55.

¹²⁰ Op. Cit., Chacua. Et. Al. P 74.

¹²¹ AL-DHABI, Naif Abdullah; PONMURUGAN, Karupiah y MARAN JEGANATHAN, Prakash. Development and Validation of Ultrasound-Assisted Solid-Liquid Extraction of Phenolic Compounds from Waste Spent Coffee Grounds. Netherlands: Elsevier B.V, 2017. p. 206-2131350-4177(2017)

Tabla 11. Diseño de experimentos método baño ultrasonido de concentración de polifenoles en mgGAE/gBS.

| Ultrasonido PROPORCIÓN V:V (etanol-agua) | TIEMPO (minutos) | | |
|---|-------------------------|-----------|-----------|
| | 30 | 60 | 90 |
| 50—50 | u301 | U601 | U901 |
| | u301R | U601R | U901R |
| 60—40 | u302 | U602 | U902 |
| | u302R | U602R | U902R |
| 70—30 | u303 | U603 | U903 |
| | u303R | U603R | U903R |

Fuente: elaboración propia.

Así mismo, en la tabla 12 se muestra el diseño de experimentos planteado para la extracción por maceración, donde se tomaron como proporciones 50-50, 60-40 y 70-30 de etanol agua y tiempos de 18, 24 y 30 horas tomando como referencia a Geremu, et al. (2016), donde realizaron la extracción por este método con un tiempo de 24 horas.¹²² La variable de respuesta es la concentración de polifenoles en mgGAE/gBS. La relación sólido-líquido se mantuvo igual que para el método de ultrasonido.

Tabla 12. Diseño de experimentos método maceración de concentración de polifenoles en mgGAE/gBS.

| Maceración PROPORCIÓN V:V (etanol-agua) | TIEMPO (horas) | | |
|--|-----------------------|-----------|-----------|
| | 18 | 24 | 30 |
| 50—50 | M181 | M241 | M301 |
| | M181R | M241R | M301R |
| 60—40 | M182 | M242 | M302 |
| | M182R | M242R | M302R |
| 70—30 | M183 | M243 | M303 |
| | M183R | M243R | M303R |

Fuente: elaboración propia.

¹²² Op. cit. Geremeu, et. al. p. 1.

3.2.1 Extracción por baño de ultrasonido. La extracción asistida por ultrasonido emplea sonidos de alta frecuencia para lograr desprender compuestos de material vegetal, las partículas vibran y se aceleran causando que el soluto pase de la parte sólida al solvente.¹²³ El procedimiento que se siguió se muestra en el ANEXO A, que describe la trituration de las muestras, el baño ultrasonido, la filtración, la separación del solvente por rotaevaporación (temperatura de 70°C – presión 180mBar) y la cuantificación de polifenoles totales por método Folin-Ciocalteu, al igual que la medición de la densidad del solvente y del extracto para realizar el balance de masa. Los datos obtenidos de la concentración en mgGAE/ gBS de cada una de las réplicas realizadas se muestran en la tabla 13.

Tabla 13. Resultados de concentración de polifenoles en mgGAE/gBS de las repeticiones del método ultrasonido

| Ultrasonido PROPORCIÓN V:V (etanol-agua) | TIEMPO (minutos) | | |
|---|-------------------------|-----------|-----------|
| | 30 | 60 | 90 |
| 50--50 | 5.583 | 2.903 | 3.712 |
| | 6.466 | 2.618 | 2.628 |
| 60--40 | 4.790 | 2.616 | 3.611 |
| | 4.220 | 3.334 | 3.394 |
| 70--30 | 5.436 | 5.599 | 3.918 |
| | 3.186 | 4.003 | 3.949 |

Fuente: elaboración propia.

Las diferencias entre las repeticiones pueden deberse a los cambios de temperatura, pues es una variable que no se controló en el proceso de extracción a pesar de que a altas temperaturas el rendimiento de la extracción aumenta, pero a temperaturas superiores a 45° C pueden oxidarse los polifenoles extraídos.¹²⁴

Con estos datos se realizó el análisis estadístico aplicando el análisis de varianza ANOVA pues permite determinar cuál de las variables y sus interacciones tienen efecto en concentración de polifenoles totales de las muestras extraídas con un nivel de significancia de 0.05, es decir una confiabilidad de resultado del 95%.

¹²³ AZUOLA, Rocio y AGUILAR, Pedro Vargas. Extracción De Sustancias Asistida Por Ultrasonido (EUA). Editorial Tecnológica de Costa Rica, 2007. p. 10379-3962,22153241. 2007

¹²⁴ Op. Cit., Al-Dhabi, et. al. P. 206

Tabla 14. Análisis de varianza extracción ultrasonido.

| Origen de las variaciones | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Promedio de los cuadrados | F | Probabilidad | Valor crítico para F |
|---------------------------|-------------------|--------------------|---------------------------|-------|--------------|----------------------|
| PROPORCIÓN V:V solvente | 1.420 | 2 | 0.710 | 1.213 | 0.3414 | 4.256 |
| Tiempo | 8.100 | 2 | 4.050 | 6.921 | 0.0151 | 4.256 |
| Interacción | 7.7187 | 4 | 1.929 | 3.297 | 0.0633 | 3.633 |
| Dentro del grupo | 5.266 | 9 | 0.585 | | | |
| Total | 22.506 | 17 | | | | |

Fuente: elaboración propia.

Al realizar el análisis ANOVA se puede ver que la F calculada es menor que la F crítica para el análisis de PROPORCIÓN V:V del solvente, lo que indica que no hay relación en la concentración de polifenoles obtenida con la PROPORCIÓN V:V de solvente (etanol-agua) utilizado, para el análisis del tiempo ocurre lo contrario, es decir, que existe una interrelación entre el tiempo y la extracción. Finalmente, si se analiza la relación entre factores y niveles, es decir entre la PROPORCIÓN V:V del solvente y el tiempo se puede ver que no existe una interrelación.

A continuación, se muestra los resultados finales obtenidos en la extracción de polifenoles por el método de ultrasonido.

Tabla 15. Resultados ultrasonido concentración polifenoles mgGAE/ gBS.

| Ultrasonido PROPORCIÓN V:V (etanol-agua) | TIEMPO (minutos) | | |
|---|------------------|---------------|---------------|
| | 30 | 60 | 90 |
| 50--50 | 6.024 ± 0.625 | 2.760 ± 0.202 | 3.170 ± 0.767 |
| 60--40 | 4.505 ± 0.404 | 2.975 ± 0.508 | 3.503 ± 0.153 |
| 70--30 | 4.311 ± 1.591 | 4.801 ± 1.128 | 3.933 ± 0.022 |

*valor promedio ± desviación estándar

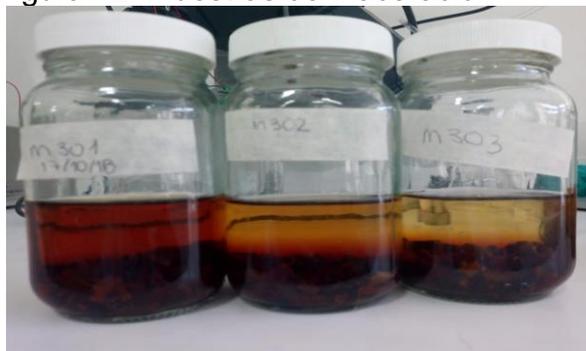
Fuente: elaboración propia.

Se puede evidenciar que las condiciones de extracción en la que se obtuvieron mejores concentraciones de polifenoles son a 30 minutos con una PROPORCIÓN V:V de solvente agua-etanol 50-50, obteniendo 6.024 ± 0.625 mgGAE/gBS. Con estos resultados se evidencia que la relación del tiempo afecta el proceso de sonicación, degradando y ocasionando una destrucción de los compuestos polifenolicos extraídos.¹²⁵

¹²⁵ Op. Cit., Al-Dhabi, et. al. P. 207

3.2.2 Extracción por maceración. El método de maceración consistió en dejar la muestra en contacto con el solvente durante un tiempo determinado (18, 24 y 30 horas) a temperatura ambiente almacenado en envases de vidrio alejados de la luz (Figura 12). El procedimiento que se siguió se muestra en el ANEXO B que consiste en la trituration de las muestras, almacenamiento a temperatura ambiente, filtración, rotaevaporación y cuantificación de polifenoles totales por método Folin-Ciocalteu (Véase ANEXO C).

Figura 12. Muestras de maceración.



Fuente: elaboración propia.

Los datos obtenidos de la concentración en mgGAE/ gBS de cada una de las repeticiones realizadas se muestran en la tabla 16.

Tabla 16. Resultados de concentración de polifenoles en mgGAE/gBS de las repeticiones del método maceración.

| <i>Maceración PROPORCIÓN V:V (etanol-agua)</i> | Tiempo (horas) | | |
|---|-----------------------|-----------|-----------|
| | 18 | 24 | 30 |
| 50--50 | 4.030 | 2.914 | 9.703 |
| | 3.611 | 3.551 | 7.239 |
| 60--40 | 3.738 | 2.942 | 7.215 |
| | 3.185 | 2.891 | 6.826 |
| 70--30 | 4.251 | 2.351 | 5.587 |
| | 3.683 | 2.648 | 6.757 |

Fuente: elaboración propia.

Con estos datos se realizó el análisis estadístico aplicando el análisis de varianza ANOVA pues permite determinar cuál de las variables y sus interacciones tienen efecto en concentración de polifenoles totales de las muestras extraídas con un nivel de significancia de 0.05, es decir una confiabilidad de resultado del 95%.

Tabla 17. Análisis de varianza extracción maceración.

| Origen de las variaciones | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Promedio de los cuadrados | F | Probabilidad | Valor crítico para F |
|--------------------------------|-------------------|--------------------|---------------------------|--------|--------------|----------------------|
| <i>PROPORCIÓN V:V solvente</i> | 3,007 | 2 | 1,503 | 3,066 | 0,0964 | 4,256 |
| <i>Tiempo</i> | 63,129 | 2 | 31,564 | 64,387 | 4,653E-06 | 4,256 |
| <i>Interacción</i> | 3,184 | 4 | 0,796 | 1,624 | 0,250 | 3,633 |
| <i>Dentro del grupo</i> | 4,412 | 9 | 0,490 | | | |
| <i>Total</i> | 73,733 | 17 | | | | |

Fuente: elaboración propia.

Al realizar el análisis ANOVA se puede ver que la F calculada es menor que la F crítica para el análisis de factores con niveles, lo que indica que no hay relación e interferencia con el tiempo a la hora de la extracción al igual que en la extracción por ultrasonido, sin embargo, se encontró que la interacción del tiempo es muy grande por lo cual es un factor importante a la hora de realizar este tipo de extracción.

A continuación, se muestra los resultados finales obtenidos en la extracción de polifenoles por el método de maceración.

Tabla 18. Resultados maceración concentración polifenoles mgGAE/ gBS

| MACERACIÓN PROPORCIÓN V:V (etanol-agua) | TIEMPO (Horas) | | |
|--|-----------------------|---------------|---------------|
| | 18 | 24 | 30 |
| 50--50 | 3.820 ± 0.297 | 3.232 ± 0.450 | 8.471 ± 1.743 |
| 60--40 | 3.461 ± 0.391 | 2.916 ± 0.036 | 7.021 ± 0.275 |
| 70--30 | 3.967 ± 0.401 | 2.499 ± 0.210 | 6.172 ± 0.827 |

Fuente: elaboración propia.

De los resultados obtenidos para la extracción por maceración se puede observar que en las condiciones que se obtuvo mayor cantidad de polifenoles es a una PROPORCIÓN V:V de 50:50 de etanol-agua en un tiempo de 30 horas, obteniendo 8.471± 1.743mgGAE/gBS.

3.2.3 Elección del método de extracción. Como se mostró anteriormente el mayor valor de concentración de polifenoles obtenido por ultrasonido es de 6.024 ± 0.625 mgGAE/gBS a una PROPORCIÓN V:V 50:50 de etanol agua durante 30 minutos y para la maceración fue de 8.471 ± 1.743 mgGAE/gBS a una PROPORCIÓN V:V 50:50 de etanol- agua durante un tiempo 30 horas. Se puede ver que la diferencia entre los datos obtenidos por los dos métodos de extracción es 2.447mgGAE/gBS, por lo tanto, el método de extracción que logra las mejores concentraciones de polifenoles según las condiciones analizadas para la extracción en las cáscaras de café es la maceración con un tiempo de 30 horas y PROPORCIÓN V:V 50:50 etanol-agua.

Comparando este valor con el estudio realizado por Fonseca et al.(2010),¹²⁶ donde se obtuvo una concentración de 52.57 ± 4.767 mgGAE/gcafé para la cáscara de café cultivado en Norte de Santander, la diferencia es significativa, es posible que la composición de los frutos varíe por factores como la especie, el estado de desarrollo, el ambiente, las condiciones de producción, entre otros¹²⁷. Además para la obtención de los polifenoles se usó como solvente destilada a 90°C.

¹²⁶ Libia Fonseca-García; Lilia S Calderón-Jaimes y María E Rivera. Capacidad Antioxidante Y Contenido De Fenoles Totales En Café Y Subproductos Del Café Producido Y Comercializado En Norte De Santander (Colombia)/Antioxidant Capacity and Total Phenol Content in Coffee and Coffee by-Products Produced and Marketed in Norte De Santander (Colombia). Medellín: Universidad de Antioquía, 2014. p. 2280121-4004

¹²⁷ Café de Colombia. Clasificaciones De Calidad. [Consultado el Oct 22,2018]. Disponible en: http://www.cafedecolombia.com/particulares/es/sobre_el_cafe/el_cafe/clasificaciones_de_calidad/

4. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD COAGULANTE EN AGUAS RESIDUALES

En este capítulo se muestran los resultados de la evaluación del coagulante por el método de test de jarras para el cual se tomaron como variables de control la turbidez donde se utilizó la técnica nefelométrica y el color por espectrofotometría visible.

4.1 DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES PARA LA COAGULACIÓN

A continuación, se presenta la caracterización de las muestras utilizadas como problema para la prueba de coagulación, las cuales fueron preparadas con tres colorantes: azul de metileno, verde malaquita y cristal violeta. A demás, se presentan los resultados obtenidos en la preexperimentación con la cual se determinaron los intervalos de pH y las dosis de extracto crudo, usados en la experimentación del test de jarras.

4.1.1 Preparación de aguas sintéticas. Se utilizaron como colorantes en la preparación de las aguas sintéticas el cristal violeta, azul de metileno y verde malaquita (Figura 13). Para su elaboración se tomaron 25mg de cada colorante y se disolvieron en agua destilada hasta alcanzar una solución de volumen 1000 mL, tomando como referencia la concentración utilizada por Chaibakhsh, et. al¹²⁸. A estas muestras preparadas se les midió el pH y la turbidez por triplicado obteniendo los resultados correspondientes a los promedios que se muestran en la tabla 19.

Tabla 19. pH y turbidez de cada solución de colorante.

| Colorante | pH | Turbidez |
|------------------|------|----------|
| Cristal violeta | 5.72 | 0.45 |
| Azul de metileno | 6.21 | 0.42 |
| Verde malaquita | 4.24 | 3.57 |

Fuente: elaboración propia.

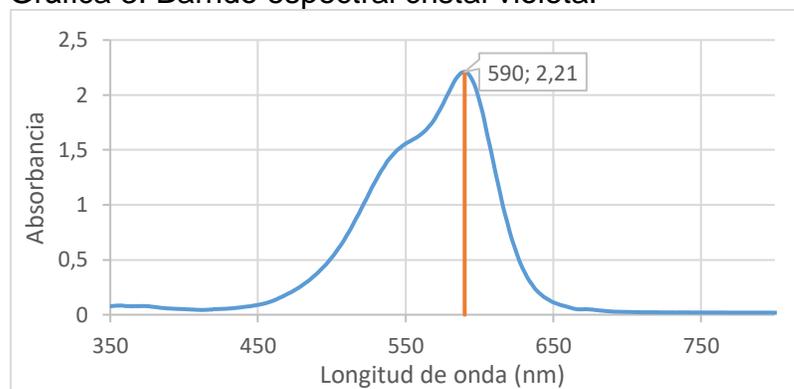
¹²⁸ CHAIBAKHSH, Naz; AHMADI, Neda y ZANJANCHI, Mohammad Ali. Use of Plantago Major L. as a Natural Coagulant for Optimized Decolorization of Dye-Containing Wastewater. Elsevier B.V, 2014. p. 169-1750926-6690

La estructura molecular de los colorantes muestra composiciones de hidrocarburos, fenoles y halógenos, que al reaccionar con el extracto crudo forma ácidos con los halógenos presentes, esta es la razón del pH inicial obtenido.

La diferencia en la turbidez en las muestras de los tres colorantes se debe a la solubilidad pues el verde malaquita presenta menor solubilidad en agua que el azul de metileno y el cristal violeta.

Para determinar la longitud de onda en la que se debía medir la absorbancia de cada uno de los colorantes, se realizó un barrido espectral desde una longitud de onda de 200 nm hasta 1000nm con un espectrofotómetro Genesis 30.

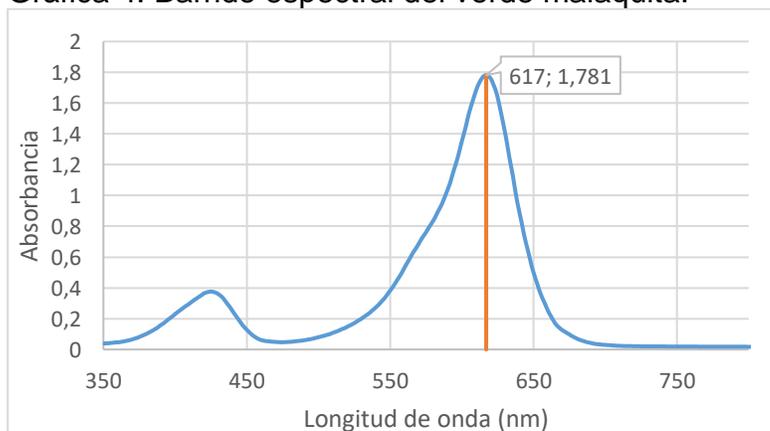
Gráfica 3. Barrido espectral cristal violeta.



Fuente: elaboración propia.

Obteniendo que a una longitud de onda de 590nm se alcanza una absorbancia máxima de 2.210 en el cristal violeta.

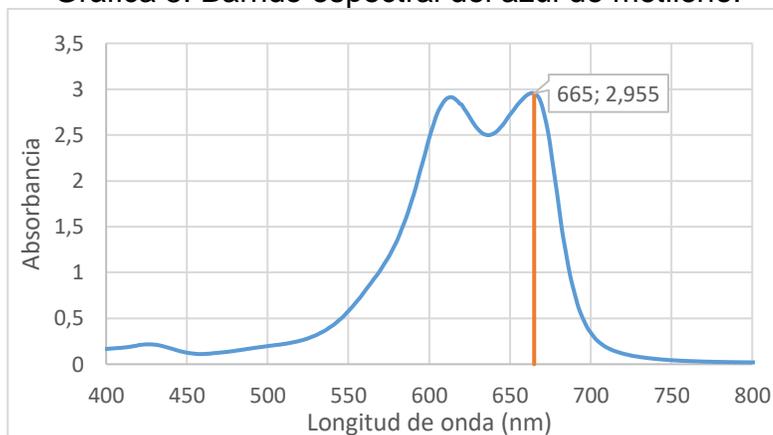
Gráfica 4. Barrido espectral del verde malaquita.



Fuente: elaboración propia.

Obteniendo que a una longitud de onda de 617nm se alcanza una absorbancia máxima de 1.781 en la verde malaquita.

Gráfica 5. Barrido espectral del azul de metileno.



Fuente: elaboración propia.

Obteniendo que a una longitud de onda de 665nm se alcanza una absorbancia máxima de 2.955 en el azul de metileno.

Tabla 20. Longitud de onda y absorbancia de cada uno de los colorantes.

| COLORANTE | LONGITUD DE ONDA MÁXIMA (nm) | ABSORBANCIA | LONGITUD DE ONDA MÁXIMA OTROS AUTORES (nm) |
|-------------------------|------------------------------|-------------|--|
| Cristal violeta | 590 | 2.210 | 590 ¹²⁹ |
| Azul de metileno | 665 | 2.955 | 666 ¹³⁰ |
| Verde malaquita | 617 | 1.781 | 615 ¹³¹ |

Fuente: elaboración propia.

Al comparar estos datos con lo reportado en estudios de otros autores, donde se prepararon aguas sintéticas se obtuvieron valores similares descritos en la tabla 20.

¹²⁹ FABRYANTY, Rizka, et al. Removal of Crystal Violet Dye by Adsorption using Bentonite – Alginate Composite. Elsevier Ltd, 2017. p. 5677-56872213-3437

¹³⁰ Op. Cit., Chaibakhsh, et. Al. P 169.

¹³¹ Ibid. P. 172.

4.1.2 Preexperimentación test de jarras. En la preexperimentación se determinó la dosis de extracto concentrado de polifenoles extraídos de la cáscara de café y se evaluaron los pHs con el fin de obtener los mayores porcentajes de remoción de la turbidez mediante la técnica nefelométrica y del color mediante la espectrofotometría visible.

Se tomó como dosis inicial de extracto concentrado 2.5 mg GAE/L basado en el estudio de BELTRÁN-Heredia, J., et al. (2009) donde usan un coagulante natural obtenido a partir de Moringa oleífera, para establecer que valor se usaría en la preexperimentación se usó la ecuación 3. La concentración del extracto concentrado de polifenoles se determinó siguiendo el método Folin-Ciocalteu y usando la ecuación de la recta calculada anteriormente obteniendo 852mgGAE/L.

Ecuación 3. Determinación del volumen de coagulante.¹³²

$$v_1 = \frac{v_2 * c_2}{c_1}$$

Donde,

c_1 = Concentración del extracto concentrado de cáscara de café 852mgGAE/L

v_2 = el volumen de muestra de colorante 40 mL.

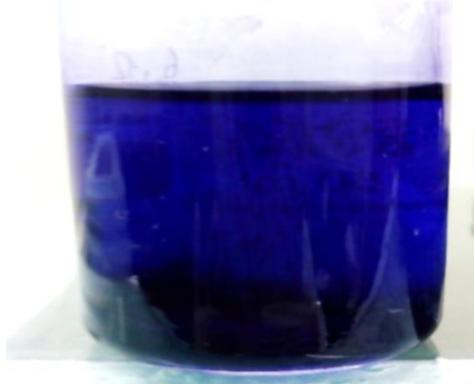
c_2 = Concentración coagulante inicial 2.5mgGAE/L.

$$v_1 = \frac{40 \text{ ml} * 2.5 \text{ mgGAE/L}}{852 \text{ mgGAE/L}} = 0.117 \text{ ml}$$

El volumen calculado de extracto se aproximó a 115 μ L pues la micropipeta utilizada solo media volumen múltiplos de 5 μ L. A continuación se procedió a agregar el volumen de extracto calculado a 40mL de cada una de las muestras de agua con colorantes, se observó que no se formaban sólidos en suspensión dentro de las soluciones con esta dosis, por lo que se decidió aumentar la dosis progresivamente hasta la presentación de dos fases como se muestra en la Figura 14, de esta forma se obtuvo la dosis de 42.6mgGAE/L, que posteriormente se evaluó en la experimentación.

¹³² GARZÓN G,Guillermo y DÍAZ VILLOTA,Gregorio Daniel. Fundamentos De Química General Con Manual Del Laboratorio: Teoría, 1113 Problemas Resueltos Y 24 Experimentos Propuestos. México: Mc Graw Hill, 1987. 968451882X

Figura 13. Formación de sólidos en cristal violeta.



Fuente: elaboración propia.

El porcentaje de remoción de turbidez y de color en cada colorante se determinó mediante las ecuaciones 4 y 5 respectivamente.

Ecuación 4. Calculo del porcentaje de remoción de turbidez.¹³³

$$\% \text{Remoción turbidez} = \frac{Turb_i - Turb_f}{Turb_i}$$

Donde,

$Turb_i$ = Turbidez antes del tratamiento

$Turb_f$ = Turbidez al finalizar el tratamiento

Ecuación 5. Calculo del porcentaje de remoción.¹³⁴

$$\% \text{Remoción color} = \frac{Abs_o - Abs_f}{Abs_o}$$

Donde,

Abs_o = Absorbancia antes del tratamiento

Abs_f = Absorbancia al finalizar el tratamiento

¹³³ PIÑERES, Julián Zamudio, et al. Desarrollo De Un Floculante Natural Para El Tratamiento De Aguas Superficiales En Hogares Del Sector Rural Del Municipio De Fusagasugá. 2015. p. 71-832463-2465

¹³⁴ Op. Cit., CHAIBAKHSH, Naz, et al. P. 169.

El proceso de preexperimentación consistió en agregar 2000 μL del coagulante natural, agitar vigorosamente la muestra durante 1 minuto y finalizar agitando de forma lenta durante 20 segundos.

Al realizar este procedimiento se notó que las partículas en suspensión desestabilizadas por la acción del coagulante no se sedimentaban en forma rápida debido a la baja formación de flóculos por lo cual se decidió filtrar las muestras después de una hora, medir la turbidez y la absorbancia de la muestra filtrada para evaluar la remoción (Figura 15). Es posible que la baja formación de flóculos se deba a los pesos moleculares y a la poca linealidad que presentan los polifenoles naturales del coagulante, pues la formación de estos se puede ver beneficiada debido a la linealidad de los coagulantes metálicos.¹³⁵

Figura 14. Pasos del tratamiento en azul de metileno.



Fuente: elaboración propia.

4.1.3 Cristal violeta. Posteriormente se tomaron 40mL de esta solución y se le cambio el pH con la ayuda de hidróxido de sodio al 0.1 M y ácido sulfúrico 1M. Para tratamiento se siguió el proceso anteriormente mencionado, primero agitación rápida durante 60 segundos, seguido de agitación lenta durante 20 segundos, sedimentación por 1 hora y filtración.

Para el cálculo del porcentaje de remoción de color se midieron las absorbancias antes y después del tratamiento. La turbidez se midió con un turbidímetro Turbiquant 1100T antes y después del tratamiento, este procedimiento se realizó por duplicado para cada una de las variables. A continuación, se muestran los resultados obtenidos en la preexperimentación (Tabla 21).

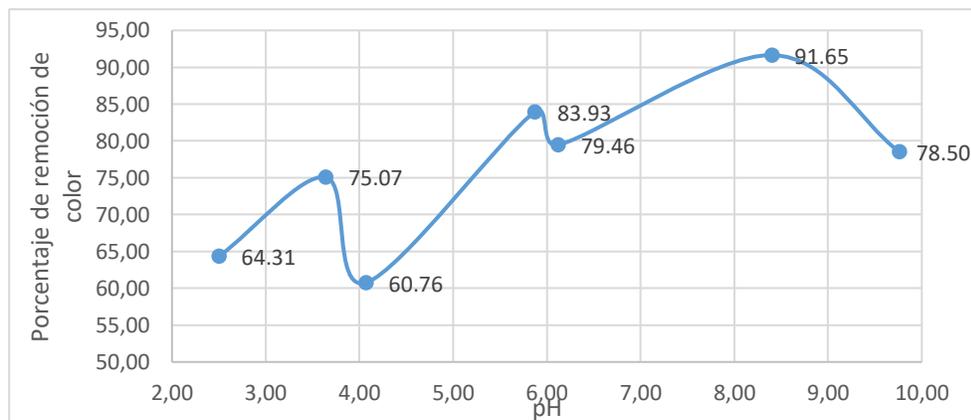
¹³⁵ JEON, Jong-Rok, et al. Use of Grape Seed and its Natural Polyphenol Extracts as a Natural Organic Coagulant for Removal of Cationic Dyes. England: Elsevier Ltd, 2009. p. 1090-10980045-6535

Tabla 21. Porcentaje remoción de color y turbidez en el cristal violeta.

| pH | Abs _o | Abs _f | % Remoción color | Turbidez inicial NTU | turbidez final NTU | Aumento turbidez |
|------|------------------|------------------|------------------|----------------------|--------------------|------------------|
| 2.50 | 2.42 | 0.86 | 64.31 | 0.00 | 4.26 | 4.26 |
| 3.64 | 2.41 | 0.60 | 75.07 | 0.13 | 9.86 | 9.73 |
| 4.07 | 2.41 | 0.94 | 60.76 | 0.54 | 24.45 | 23.91 |
| 5.87 | 2.08 | 0.33 | 83.93 | 0.45 | 25.00 | 24.54 |
| 6.12 | 2.42 | 0.50 | 79.46 | 1.53 | 9.59 | 8.05 |
| 8.40 | 2.41 | 0.20 | 91.65 | 0.58 | 6.33 | 5.75 |
| 9.76 | 2.41 | 0.52 | 78.50 | 1.16 | 11.27 | 10.11 |

Fuente: elaboración propia.

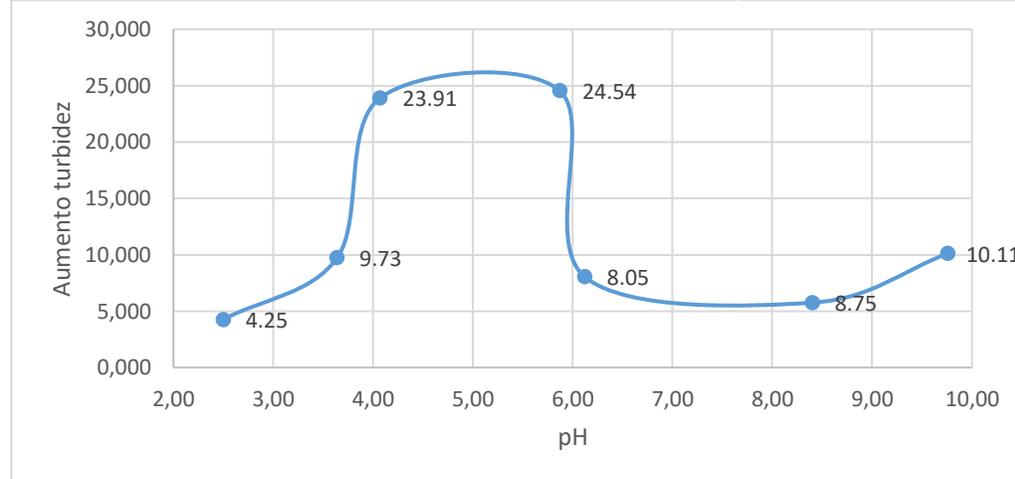
Gráfica 6. Porcentaje de remoción en diferentes pH del cristal violeta.



Fuente: elaboración propia.

En la gráfica del porcentaje de remoción del color se puede ver que al ir aumentando el pH se obtienen mejores porcentajes de remoción hasta llegar a 8.40 donde se obtuvo 91.65%.

Gráfica 7. Aumento en la turbidez de los diferentes pH del cristal violeta.



Fuente: elaboración propia.

Se puede observar que la turbidez de las muestras aumenta al finalizar el tratamiento, esto puede ser debido a que con el procedimiento de coagulación se forman partículas en suspensión y esto tiene un efecto en la turbidez. Se puede notar que el comportamiento del aumento de la turbidez es inversamente proporcional al porcentaje de remoción de color obtenidos, es decir en los valores de pH donde se obtuvo mayor porcentaje de remoción color se obtuvo un menor aumento en la turbidez, esto puede deberse a que en los valores de pH hubo mayor sedimentación lo que disminuyó el número de partículas en suspensión.

4.1.4 Azul de metileno. La preparación de las muestras consistió en agregar 25mg de azul de metileno y disolverlo en agua destilada hasta alcanzar una solución de 1000 mL, siguiendo el mismo procedimiento que para el cristal violeta en el tratamiento.

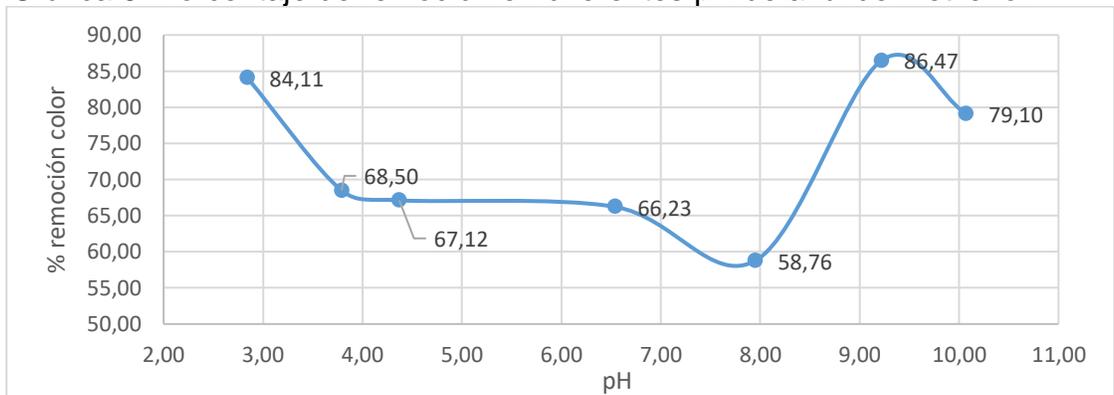
Para la determinación del porcentaje de remoción de color se tomó el valor de la absorbancia de las muestras antes del tratamiento y una vez se finalizó el tratamiento, siguiendo el mismo procedimiento para la turbidez, obteniendo los que se muestran en la tabla 22.

Tabla 22. Porcentaje de remoción de color y turbidez en azul de metileno.

| pH | Abs _o | Abs _f | % Remoción color | Turbidez inicial NTU | turbidez final NTU | Aumento turbidez |
|--------------|------------------|------------------|------------------|----------------------|--------------------|------------------|
| 2.84 | 2.37 | 0.38 | 84.11 | 0.41 | 9.23 | 8.82 |
| 3.79 | 1.58 | 0.50 | 68.50 | 0.41 | 16.365 | 15.955 |
| 4.37 | 1.61 | 0.53 | 67.12 | 0.41 | 18.52 | 18.11 |
| 6.54 | 1.51 | 0.51 | 66.23 | 0.41 | 35.165 | 34.755 |
| 7.95 | 1.13 | 0.47 | 58.76 | 0.41 | 19.045 | 18.635 |
| 9.22 | 2.38 | 0.32 | 86.47 | 0.41 | 8.73 | 8.32 |
| 10.07 | 2.23 | 0.47 | 79.10 | 0.41 | 54.585 | 54.175 |

Fuente: elaboración propia.

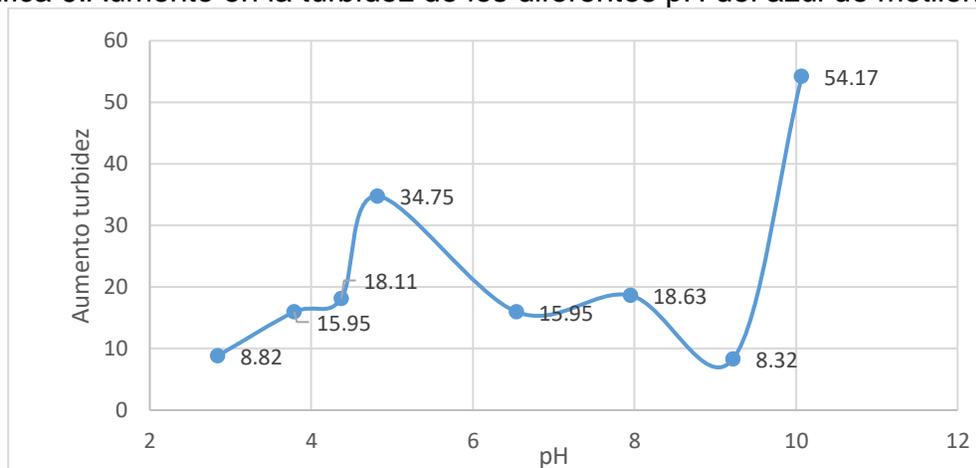
Gráfica 8. Porcentaje de remoción en diferentes pH de azul de metileno.



Fuente: elaboración propia.

En la gráfica se puede observar que a pHs ácidos y básicos se obtienen los mejores porcentajes de remoción y en pH entre 3.8 a 6.5 el porcentaje de remoción se mantiene constante, mientras que a pH de 9.22 se obtuvo un porcentaje de remoción de 86.47% el cual fue el mayor encontrado, seguido de pH de 2.84 con una remoción de 84.11%.

Gráfica 9. Aumento en la turbidez de los diferentes pH del azul de metileno.



Fuente: elaboración propia.

Al igual que en el cristal violeta se notó que para los pH donde se obtuvo mayor porcentaje de remoción de color se tenía menor aumento en la turbidez, en el pH de 9.22 se obtuvo menor aumento en la turbidez y es el valor en el cual se tiene mayor remoción del color.

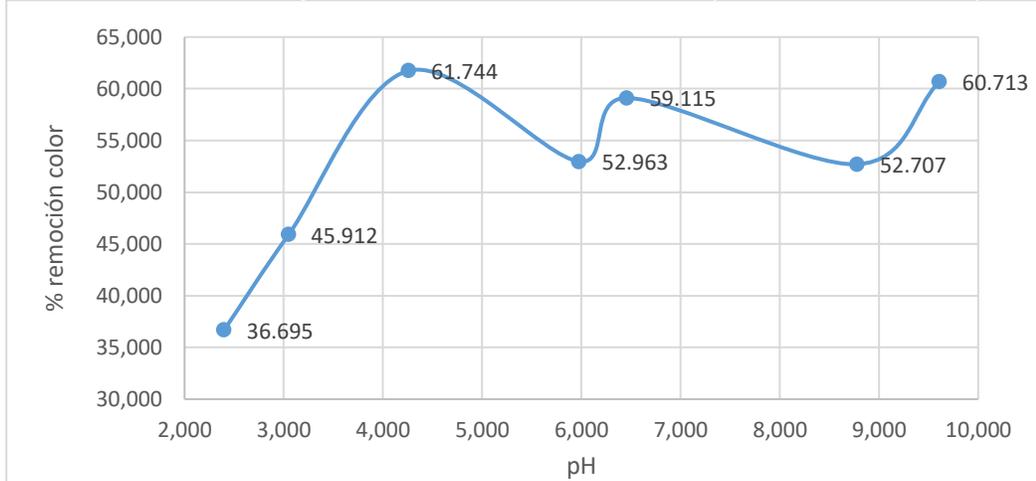
4.1.5 Verde malaquita. Para la verde malaquita se siguió el mismo procedimiento y al igual que en los colorantes anteriores se determinó el porcentaje de remoción de turbidez y de color obteniendo los siguientes resultados.

Tabla 23. Porcentaje de remoción de color en verde malaquita.

| pH | Abs _o | Abs _f | % Remoción color | Turbidez inicial NTU | turbidez final NTU | Aumento turbidez |
|--------------|------------------|------------------|------------------|----------------------|--------------------|------------------|
| 2.4 | 2.469 | 1.563 | 36.695 | 2.92 | 11.53 | 8.61 |
| 3.050 | 2.483 | 1.343 | 45.912 | 4.25 | 11.16 | 6.91 |
| 4.260 | 2.512 | 0.961 | 61.744 | 3.74 | 8.23 | 4.49 |
| 5.980 | 2.481 | 1.167 | 52.963 | 4.54 | 15.68 | 11.14 |
| 6.460 | 2.441 | 0.998 | 59.115 | 3.11 | 5.75 | 2.64 |
| 8.780 | 2.383 | 1.127 | 52.707 | 4.615 | 14.76 | 10.14 |
| 9.610 | 2.441 | 0.959 | 60.713 | 4.445 | 5.86 | 1.41 |

Fuente: elaboración propia.

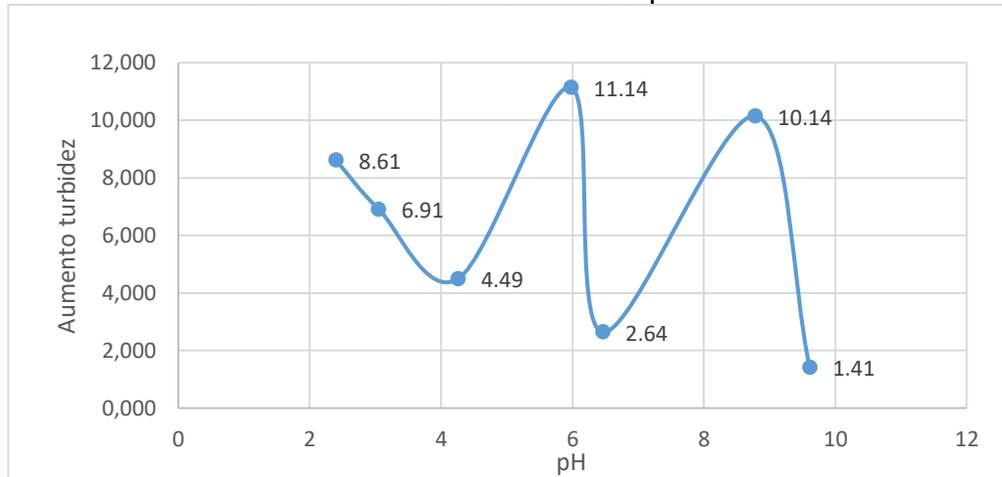
Gráfica 10. Porcentaje de remoción en diferentes pH de verde malaquita.



Fuente: elaboración propia.

A diferencia que en los colorantes anteriores en el verde malaquita se obtuvo el mayor porcentaje de remoción de 61.744% en un pH ácido de 4.26 y a pesar de que el valor que le sigue se encuentra en un pH básico de 9.61 con una remoción de color del 60.713.

Gráfica 11. Aumento turbidez en verde malaquita.



Fuente: elaboración propia.

Se notó el mismo fenómeno que con los colorantes anteriores donde entre mayor porcentaje de remoción de color se tiene menor aumento en la turbidez. Además, se puede observar que en el verde malaquita se tienen los valores más bajos de turbidez final al igual que valores más bajos de remoción de turbidez.

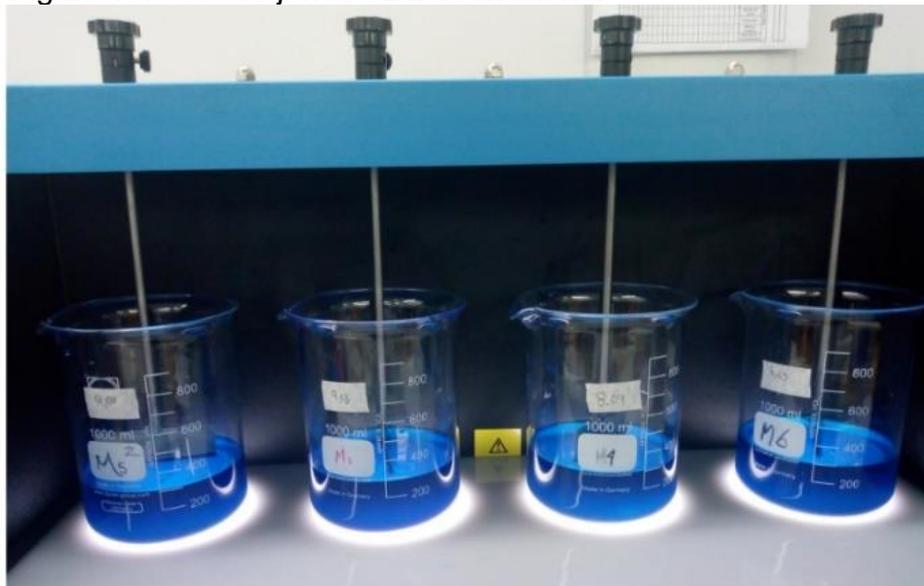
Al finalizar la preexperimentación se determinó que los colorantes que presentan mayor remoción con el coagulante natural a base de polifenoles y con las condiciones utilizadas son el cristal violeta con una remoción de 91.65% a un pH de 8.40 y el azul de metileno con 86.47% de remoción y un pH de 9.22, debido a que son los que presentan mejor remoción de color y menor aumento en la turbidez se utilizaran para el análisis del test de jarras en la preexperimentación.

4.2 RESULTADOS DE LA ACTIVIDAD COAGULANTE DEL EXTRACTO CRUDO DE POLIFENOLES.

Para la determinación de la actividad coagulante se aplicó el método de test de jarras, se agito primeramente a una velocidad de 120 RPM durante un minuto para mezclar el coagulante en la solución, pasado el tiempo se agito a una velocidad más lenta de 35rpm durante 20 minutos y finalmente se dejó sedimentar durante 15 minutos. Al igual que en la preexperimentación se observó que la sedimentación era lenta por lo cual se procedió a una filtración para así separar las partículas desestabilizadas de la solución.

En la experimentación se decidió tomar como valor de control únicamente el porcentaje de remoción de color pues como se pudo observar en la preexperimentación la turbidez aumentaba.

Figura 15. Test de jarras azul de metileno.



Fuente: elaboración propia.

4.2.1 Diseño de experimentos. Se realizó un diseño de experimentos donde se analizaron como factores el pH con cuatro niveles y concentraciones de coagulante con tres niveles y como variable de salida el porcentaje de remoción de color. Para los dos colorantes se tomó como valor medio de dosificación 42.5mgGAE/L usados en la preexperimentación, y se decidió tomar una concentración 5 unidades más alta y otras 5 unidades más bajas dejando como dosificaciones a evaluar 37.5, 42.5 y 47.5mgGAE/L.

4.2.2 Cristal violeta. En la preexperimentación se obtuvo un mayor porcentaje de remoción en pH de 8.40 por eso se decidió tomar este valor para la preexperimentación al igual que 9.43 y 7.5 pues en estos porcentajes se encontraron altas remociones de color y como valor mínimo se tomó 5.57 pues este el pH natural de la solución. Determinando como pH a evaluar para el cristal violeta 5.57, 7.50, 8.42 y 9.43. Obteniendo los siguientes resultados:

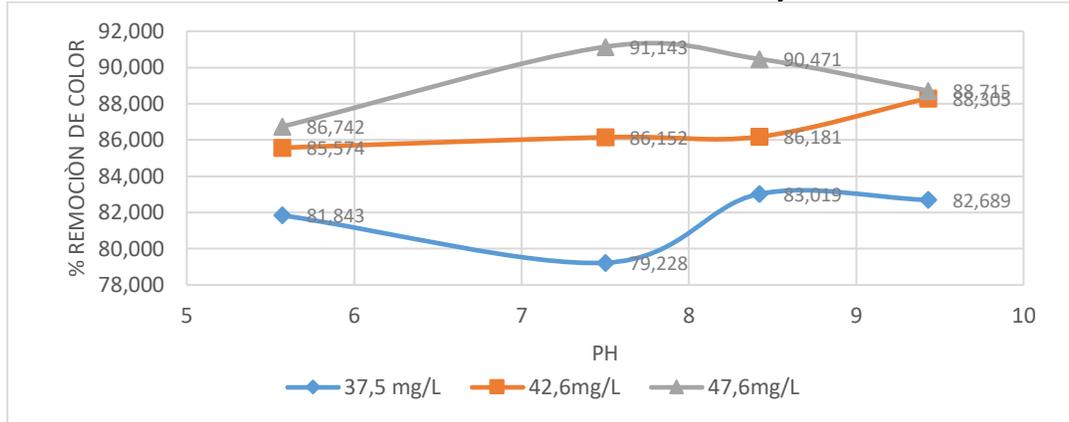
Tabla 24. Resultados % remoción color cristal violeta.

| Dosificación del coagulante (mgGAE/L) | pH | | | |
|---------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| | 5.57 | 7.50 | 8.42 | 9.43 |
| 37,5 | 81.843 | 79.228 | 83.019 | 82.689 |
| 42,6 | 85.574 | 86.152 | 86.181 | 88.305 |
| 47,6 | 86.742 | 91.143 | 90.471 | 88.715 |

Fuente: elaboración propia.

Al realizar observar la tabla 24 se puede ver que el valor de pH donde se obtuvo una mayor remoción del color fue en 7.5 con la más alta dosificación de coagulante 47.6mg/L.

Gráfica 12. % Remoción de color cristal violeta test de jarras.



Fuente: elaboración propia.

En la gráfica se puede ver que el comportamiento de remoción de color es diferente con cada dosificación de coagulante, además es posible aumentar la dosificación para buscar un valor donde se pueda obtener porcentaje máximo de remoción.

Con estos datos se realizó el análisis estadístico aplicando el análisis de varianza ANOVA pues permite determinar cuál de las variables y sus interacciones tienen efecto en el porcentaje de remoción de color con un nivel de significancia de 0,05, es decir una confiabilidad de resultado del 95%.

Tabla 25. ANOVA para resultados remoción color cristal violeta.

| Origen de las variaciones | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Promedio de los cuadrados | F | Probabilidad | Valor crítico para F |
|---------------------------|-------------------|--------------------|---------------------------|-------|--------------|----------------------|
| Concentración extracto | 14.471 | 3 | 4.823 | 0.404 | 0.752 | 3.490 |
| pH | 235.512 | 2 | 117.756 | 9.885 | 0.00290 | 3.885 |
| Interacción | 35.178 | 6 | 5.863 | 0.492 | 0.802 | 2.996 |
| Dentro del grupo | 142.948 | 12 | 11.912 | | | |
| Total | 428.109 | 23 | | | | |

Fuente: elaboración propia.

Al realizar el análisis ANOVA de los resultados de la remoción de color en el cristal violeta se puede ver que el F calculado es menor que el F crítico lo que quiere decir que no hay relación entre el pH y la dosificación del coagulante. Revisando la interacción de la dosificación de coagulante en la remoción del color se puede ver

que es muy baja, en cambio para el pH se encontro que hay una relación significativa con la remoción de color. La dependencia del pH puede deberse a que la formación de complejos supramoleculares polifenol-colorantes a través de la atracción electrostática se rigen por la presencia de iones como H⁺ y OH⁻.¹³⁶

Los resultados obtenidos se comparan con algunos estudios realizados previamente como se muestra en la tabla 26.

Tabla 26. Referentes bibliográficos para la comparación de remoción de color cristal violeta.

| Método de remoción | % remoción color | Autor |
|---|------------------|---|
| Semilla de uva coagulante natural 1.5mg/L | 75-80 | JEON,Jong-Rok, et al. ¹³⁷ |
| Adsorción Bentonita activada y alginato de sodio | 97 | FABRYANTY,Rizka, et al ¹³⁸ |
| Adsorción: Solución acuosa con vástago de Centaurea | 98.1 | NADERI,Peyman, et al ¹³⁹ |
| Adsorción: Solución acuosa sobre cáscara de arroz modificada con NaOH | 98.17 | CHAKRABORTY,Sagnik; CHOWDHURY,Shamik y DAS SAHA,Papita ¹⁴⁰ |
| Extracto de polifenoles 47,6mgGAE/L | 91,143 | Presente estudio |

Fuente: elaboración propia.

Al comparar el porcentaje 91.143 obtenido con una dosificación de coagulante 47.6mg/L con el resultado obtenido con el coagulante de semilla de uva por Jeon, Jong Rok et. Al (2009) se puede ver que a pesar de que la concentración de extracto utilizado es mayor, el porcentaje de remoción de color también es más alto, además determinaron que la remoción podía basarse por la atracción electrostática de los

¹³⁶ Op. Cit., Jeon-Rok, et al. P. 1098.

¹³⁷ Ibid., p. 1095.

¹³⁸ Op. Cit., FABRYANTY,Rizka, et al.

¹³⁹ NADERI,Peyman, et al. Efficient Removal of Crystal Violet from Aqueous Solutions with Centaurea Stem as a Novel Biodegradable Bioadsorbent using Response Surface Methodology and Simulated Annealing: Kinetic, Isotherm and Thermodynamic Studies. Netherlands: Elsevier Inc, 2018. p. 372-3810147-6513

¹⁴⁰ CHAKRABORTY,Sagnik; CHOWDHURY,Shamik y DAS SAHA,Papita. Adsorption of Crystal Violet from Aqueous Solution Onto NaOH-Modified Rice Husk. Elsevier Ltd, 2011. p. 1533-15410144-8617

colorantes catiónicos con los centros aniónicos presentes en los grupos de hidroxifenilo desprotonados de polifenoles que se encuentran en equilibrio con los protonados. ¹⁴¹Si se compara con los porcentajes de remoción obtenidos por el método de adsorción se puede ver que estos son mayores que los obtenidos en el presente estudio.

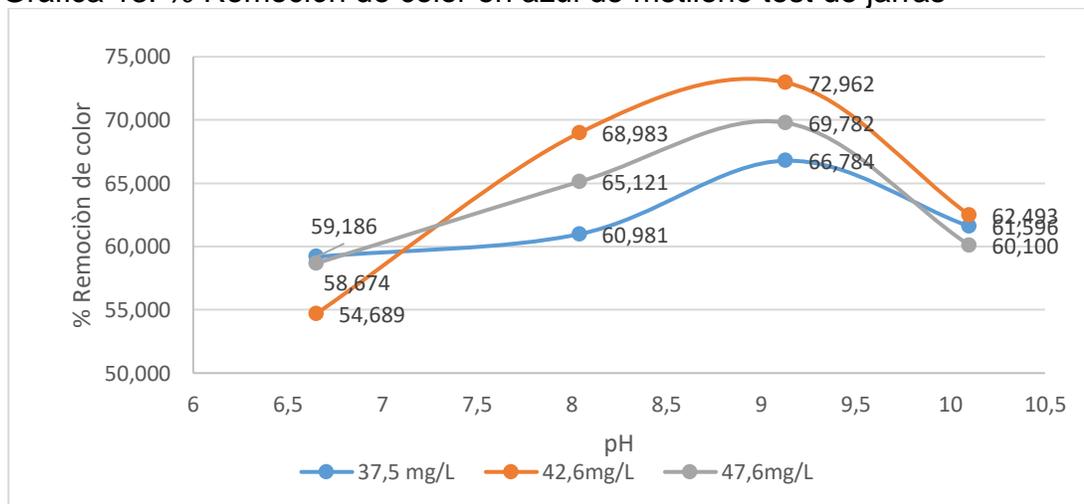
4.2.3 Azul de metileno. En la preexperimentación se concluyó que el pH en el que se obtuvo mayor porcentaje de remoción de color para el azul de metileno es un valor de 9.22, por eso se tomó este valor como medio y se tomó como pH a evaluar 6.65, 8.04, 9.13 y 10.1.

Tabla 27. Resultados % remoción de color azul de metileno.

| Dosificación del coagulante (mg/L) | pH | | | |
|------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| | 6.65 | 8.04 | 9.13 | 10.1 |
| 37.5 | 59.186 | 60.981 | 66.784 | 61.596 |
| 42.6 | 54.689 | 68.983 | 72.962 | 62.493 |
| 47.6 | 58.674 | 65.121 | 69.782 | 60.100 |

Fuente: elaboración propia.

Gráfica 13. % Remoción de color en azul de metileno test de jarras



Fuente: elaboración propia.

Se puede observar que la concentración de 42.6mgGAE/L determinada en la preexperimentación es la que logra mejores porcentajes de remoción del color y que al aumentar la dosificación del coagulante hubo una disminución en la remoción del color debido a que una cantidad excesiva de coagulante puede causar que las

¹⁴¹ Op. Cit., Jeon-Rok, et al. P. 1098.

partículas se redispersaran perturbando la sedimentación de las partículas y disminuyendo así la formación de flóculos.¹⁴² Con estos datos se puede concluir que para las variables analizadas la mejor dosificación de coagulante son 42.5mg / L.

También se puede observar que a diferencia del cristal violeta el comportamiento de remoción de color para las tres dosificaciones estudiadas es similar.

Con estos datos se realizó el análisis estadístico aplicando el análisis de varianza ANOVA pues permite determinar cuál de las variables y sus interacciones tienen efecto en el porcentaje de remoción de color con un nivel de significancia de 0.05, es decir una confiabilidad de resultado del 95%.

Tabla 28. ANOVA para resultados remoción color azul de metileno.

| Origen de las variaciones | Suma de cuadrados | Grados de libertad | Promedio de los cuadrados | F | Probabilidad | Valor crítico para F |
|----------------------------------|--------------------------|---------------------------|----------------------------------|----------|---------------------|-----------------------------|
| <i>Concentración de extracto</i> | 496.733 | 3 | 165.577 | 6.6285 | 0.00685 | 3.490 |
| <i>pH</i> | 27.989 | 2 | 13.994 | 0.5608 | 0.585 | 3.885 |
| <i>Interacción</i> | 104.324 | 6 | 17.387 | 0.696 | 0.658 | 2.996 |
| <i>Dentro del grupo</i> | 299.752 | 12 | 24.979 | | | |
| <i>Total</i> | 928.799 | 23 | | | | |

Fuente: elaboración propia.

Al realizar el análisis ANOVA de los resultados de la remoción de color en el azul de metileno se puede ver que el F calculado es menor que el F crítico lo que quiere decir que no hay relación entre el pH y la dosificación del coagulante. Al analizar la relación de la concentración del extracto se puede ver que es el parámetro más significativo que afecta la remoción del color, pues como se puede ver al aumentar la concentración se puede llegar a tener una reducción en la remoción, por esto es importante determinar la concentración de extracto donde se obtiene la máxima remoción del color.

Los resultados obtenidos se comparan con algunos estudios realizados previamente como se muestra en la tabla 29.

¹⁴² MISHRA, Anuradha y BAJPAI, Malvika. Flocculation Behaviour of Model Textile Wastewater Treated with a Food Grade Polysaccharide. Netherlands: Elsevier B.V, 2005. p. 213-2170304-3894

Tabla 29. Referentes bibliográficos para la comparación de remoción de color azul de metileno.

| METODO | % remoción de color | Autor |
|---|---------------------|--|
| Plantago mayor L. coagulante natural 150mg/L | 60 | CHAIBAKHSH,Naz; AHMADI,Neda y ZANJANCHI,Mohammad Ali. ¹⁴³ |
| Adsorción: caolín KT3B | 98 | MOUNI,Lotfi, et al. ¹⁴⁴ |
| Adsorción: Alginato / Almendra Biocompuesto De Maní | 90 | ERFANI,Masoud JAVANBAKHT,Vahid ¹⁴⁵ |
| Extracto de polifenoles 45,2mgGAE/L | 72,692 | Presente estudio |

Fuente: elaboración propia.

Al comparar el valor máximo de remoción de 72.692% en un pH de 9.13 y con una dosificación de 42.6mgGAE/L se puede ver que se obtiene una mejor remoción que el coagulante natural obtenido a partir de *Plantago mayor L.* y con una dosis más baja de extracto como se muestra en la tabla 29. Al igual que con el cristal violeta los porcentajes de remoción obtenidos por adsorción son superiores que los obtenidos con el extracto concentrado de polifenoles.

¹⁴³ Op. Cit., CHAIBAKHSH,Naz, et al. P. 169.

¹⁴⁴ MOUNI,Lotfi, et al. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Adsorption on Kaolin: Kinetic and Equilibrium Studies. Elsevier B.V, 2018. p. 38-450169-1317

¹⁴⁵ ERFANI,Masoud y JAVANBAKHT,Vahid. Methylene Blue Removal from Aqueous Solution by a Biocomposite Synthesized from Sodium Alginate and Wastes of Oil Extraction from Almond Peanut. Netherlands: Elsevier B.V, 2018. p. 244-2550141-8130

5. CONCLUSIONES

- Fue identificado que el residuo de cáscara proveniente del beneficio del café presenta una concentración de polifenoles de 7.90 mgGAE/gBS en comparación con el pergamino y el café verde de trilla, los cuales contenían 0.46mgGAE/gBS y 6.93mgGAE/gBS respectivamente. La extracción se realizó por ultrasonido a 40kHz durante 60 minutos usando etanol-agua en PROPORCIÓN V:V 50:50 como solvente tomando como referencia estudios anteriores, los fenoles totales se determinaron por el método de Folin-Ciocalteu. Debido a que la cáscara representa el 12% del peso total del grano tiene una alta disponibilidad para usarse en la extracción de polifenoles, ya que actualmente solo se usa como biomasa para obtener energía.
- Se realizó la selección del método de extracción de los polifenoles contenidos en los residuos de cáscara, comparando las características de las técnicas de ultrasonido, maceración, soxlet y fluidos supercríticos en una matriz pugh, debido a la disponibilidad de los equipos, los solventes, la peligrosidad y el tiempo se eligieron la maceración y la separación por ultrasonido.
- Para la extracción por las técnicas seleccionadas se variaron la PROPORCIÓN V:V del solvente y el tiempo, para el caso del ultrasonido fueron evaluadas tres proporciones de la mezcla del solvente (etanol-agua) 50-50, 60-40 y 70-30, durante 30, 60 y 90 minutos, obteniendo 6.024mgGAE/gBS en las condiciones 50-50 (etanol-agua) durante 30 minutos. Para la maceración se evaluaron las mismas proporciones de solvente, durante 18, 24 y 30 horas, el resultado fue 8.471 mgGAE/gBS obtenido a 50-50 (etanol-agua) en un tiempo de 30 horas. Es así, como la maceración logró la mayor concentración de polifenoles en el extracto.
- Para la evaluación de la actividad coagulante se prepararon tres soluciones sintéticas de colorantes verde malaquita, azul de metileno y cristal violeta a 25mg/L obteniendo pHs de 4.24, 6.21 y 5.72 respectivamente, posteriormente se varió el pH en un intervalo de 2 a 10, con el fin de identificar el rango de coagulación del extracto. La dosificación se determinó aplicando coagulante hasta la formación de sólidos en suspensión, esto ocurrió a 42.6mgGAE/L. Con el fin de identificar las condiciones de trabajo del coagulante en muestras con colorantes catiónicos, se variaron las condiciones de dosificación en 37.6, 42.6 y 47.6mgGAE/L y el pH en un intervalo de 6 a 10. El colorante con el que se logró la mejor remoción del color por acción del coagulante natural fue el cristal violeta con 91.65% a un pH de 8.40, seguido por el azul de metileno con 86.47% a un pH de 9.22 y por último se obtuvo el verde malaquita con 61.74% a un pH de 4.20.

6. RECOMENDACIONES

- Analizar la cinética de la extracción de polifenoles con el cambio de las variables analizadas en el trabajo (tiempo y PROPORCIÓN V:V solvente).
- Estudiar la factibilidad de reutilización de la cáscara que se convierte en refino una vez terminado el proceso de extracción de los polifenoles como materia prima para nuevos procesos.
- Estudiar la extracción de polifenoles por el método de ultrasonido a tiempos inferiores a 30 min y a diferentes frecuencias.
- Comparar el efecto que tiene la adicción de ácido sulfúrico y el hidróxido de sodio en las muestras de agua en la remoción del color, con el fin de demostrar que no existe influencia en la remoción del color con su adicción.
- Evaluar el porcentaje de remoción del color en el cristal violeta con mayores concentraciones de coagulante para determinar el valor en el que se puede obtener una mayor remoción del color.
- Cuantificar la cantidad de polifenoles que permanecen en las muestras de aguas después del tratamiento, pues pueden reaccionar con otras sustancias al realizar procesos de desinfección con cloro en tratamientos después de la coagulación.
- Realizar una caracterización de las muestras concentradas obtenidas después de la extracción sobre xilosa, fructosa, glucosa, manosa, ramnosa y sacarosa que pueden ser interferentes en el método Folin-Ciocalteu.
- Analizar el uso de floculantes junto con el extracto y así mejorar el tiempo de sedimentación, evitando la realización de filtración.
- Estudiar la diferencia entre los polifenoles presentes en la semilla de utilizadas actualmente como materia prima y el café, así como los rangos de pH en los que funcionan y los costos que genera su uso.

BIBLIOGRAFÍA

AHMAD,Rais and KUMAR,Rajeev. Adsorption studies of hazardous malachite green onto treated ginger waste. En: JOURNAL OF ENVIRONMENTAL MANAGEMENT. vol. 91, no. 4, p. 1032-1038

AL-DHABI,Naif Abdullah; PONMURUGAN,Karuppiah and MARAN JEGANATHAN,Prakash. Development and validation of ultrasound-assisted solid-liquid extraction of phenolic compounds from waste spent coffee grounds. En: ULTRASONICS - SONOCHEMISTRY. Jan.vol. 34, p. 206-213

ALEGRÍA EZQUERRA,E. Café para cardiólogos. En: REVISTA ESPAÑOLA DE CARDIOLOGÍA. vol. 62, no. 62, p. 357-365

ALEIXANDRE-TUDO,Jose Luis and DU TOIT,Wessel. Cold maceration application in red wine production and its effects on phenolic compounds: A review. En: LWT. Sep.vol. 95, p. 200-208

ALVES,Rita C., *et al.* Chapter 1 - State of the art in coffee processing by-products. Academic Press, 2017. 1-26

Anacafé. Los subproductos del café. [Consultado el Oct 15,2018]. Disponible en: https://www.anacafe.org/glifos/index.php/BeneficioHumedo_Subproductos

ANTOV,Mirjana G.; ŠĆIBAN,Marina B. and PETROVIĆ,Nada J. Proteins from common bean (*Phaseolus vulgaris*) seed as a natural coagulant for potential application in water turbidity removal. En: BIORESOURCE TECHNOLOGY. vol. 101, no. 7, p. 2167-2172

APONTE ZEA,David Camilo; CORREA MAHECHA,Felipe and PALOMINO PORTILLA,Mónica Andrea. Separación de polifenoles a partir de residuos de café para evaluar su aplicabilidad como parte de un coagulante natural. Bogotá D.C.: Fundación Universidad de América, 2017.

ARBOLEDA VALENCIA,J. Teoría de la Coagulación del Agua. 1992.

ARMAS,Eduardo; CORNEJO,Nubia and MURCIA,Karina. Propuesta para el aprovechamiento de los subproductos del beneficiado del café como una alternativa para la diversificación de la actividad cafetalera y aporte de valor a la cadena productiva. Universidad de el Salvador, 2012.

ARRANZ MARTÍNEZ, Sara. Compuestos polifenólicos (extraíbles y no extraíbles) en alimentos de la dieta española: metodología para su determinación e identificación. Universidad Complutense de Madrid, Servicio de Publicaciones, 2010.

AZUOLA, Rocío and AGUILAR, Pedro Vargas. Extracción de sustancias asistida por ultrasonido (EUA). En: TECNOLOGÍA EN MARCHA. vol. 20, no. 4, p. 1

Anonymous BuenCafe DelGranoalaTaza - Anacafé. [Consultado el Jul 9, 2018]. Disponible en: http://www.anacafe.org/glifos/index.php?title=BuenCafe_DelGranoalaTaza

BALANTA, Danny; GRANDE, Carlos David and ZULUAGA, Fabio. Extracción, identificación y caracterización de quitosano del micelio de *Aspergillus niger* y sus aplicaciones como material bioadsorbente en el tratamiento de aguas. En: REVISTA IBEROAMERICANA DE POLÍMEROS. vol. 11, no. 5, p. 297-316

BRESCIANI, Letizia, et al. Phenolic composition, caffeine content and antioxidant capacity of coffee silverskin. En: FOOD RESEARCH INTERNATIONAL. Jul. vol. 61, p. 196-201

CAFÉ DE COLOMBIA. Clasificaciones de Calidad. [Consultado el Oct 22, 2018]. Disponible en: http://www.cafedecolombia.com/particulares/es/sobre_el_cafe/el_cafe/clasificacion_es_de_calidad/

CAFÉ DE COLOMBIA. Post-cosecha | Café de Colombia. [Consultado el Jun 26, 2018]. Disponible en: http://www.cafedecolombia.com/particulares/es/sobre_el_cafe/el_cafe/post-cosecha/

CÁRDENAS, Yolanda. TRATAMIENTO DE AGUA. COAGULACIÓN Y FLOCULACIÓN. 2000.

CENICAFÉ. Especificaciones de origen y especificaciones de origen y buen calidad del café de Colombia ; 2003.

CHAIBAKHSH, Naz; AHMADI, Neda and ZANJANCHI, Mohammad Ali. Use of *Plantago major* L. as a natural coagulant for optimized decolorization of dye-containing wastewater. En: INDUSTRIAL CROPS & PRODUCTS. Nov. vol. 61, p. 169-175

CHAKRABORTY, Sagnik; CHOWDHURY, Shamik and DAS SAHA, Papita. Adsorption of Crystal Violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk. En: CARBOHYDRATE POLYMERS. Oct 15, .vol. 86, no. 4, p. 1533-1541

COLOTTA,G. Salas. TRATAMIENTO FÍSICO-QUÍMICO DE AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA TEXTIL. En: REVISTA PERUANA DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA. /03/30.vol. 6, no. 2, p. 64-71

ERFANI,Masoud and JAVANBAKHT,Vahid. Methylene Blue removal from aqueous solution by a biocomposite synthesized from sodium alginate and wastes of oil extraction from almond peanut. Netherlands: Elsevier B.V, 2018. 244-255 ISBN 0141-8130.

ESQUIVEL,Patricia and JIMÉNEZ,Víctor M. Functional properties of coffee and coffee by-products. En: FOOD RESEARCH INTERNATIONAL. May.vol. 46, no. 2, p. 488-495

FABRYANTY,Rizka, et al. Removal of crystal violet dye by adsorption using bentonite – alginate composite. En: JOURNAL OF ENVIRONMENTAL CHEMICAL ENGINEERING. Dec.vol. 5, no. 6, p. 5677-5687

FEDERACIÓN NACIONAL DE CAFETEROS DE COLOMBIA. DESCRIPCIÓN DEL PROCESO PRODUCTIVO Y DEL BENEFICIO DEL CAFÉ.

FU,Yuzhu and VIRARAGHAVAN,T. Fungal decolorization of dye wastewaters: a review. England: Elsevier Ltd, 2001. 251-262 ISBN 0960-8524.

GALANAKIS AND CHARIS MICHEL. Handbook of Coffee Processing By-Products. US: Academic Press, 2017. ISBN 0128112905

GARCÍA MARTÍNEZ,Eva; FERNÁNDEZ SEGOVIA,Isabel and FUENTES LÓPEZ,Ana. Determinación de polifenoles totales por el método de Folin- Ciocalteu.

GARZÓN G,Guillermo and DÍAZ VILLOTA,Gregorio Daniel. Fundamentos de química general con manual del laboratorio: teoría, 1113 problemas resueltos y 24 experimentos propuestos. México: Mc Graw Hill, 1987.

GEREMU,Melkayo; TOLA,Yetenayet and SUALEH,Abrar. Extraction and determination of total polyphenols and antioxidant capacity of red coffee (*Coffea arabica* L.) pulp of wet processing plants. En: CHEMICAL AND BIOLOGICAL TECHNOLOGIES IN AGRICULTURE. Dec.vol. 3, no. 1, p. 1-6

GONZÁLEZ VILLA,Ángela Andrea. Obtención de aceites esenciales y extractos etanólicos de plantas del Amazonas. 2004.

GORDILLO,Belén, et al. Optimisation of an oak chips-grape mix maceration process. Influence of chip dose and maceration time. En: FOOD CHEMISTRY. Sep 1.,vol. 206, p. 249-259

GOTTELAND, Martín and DE PABLO V, Saturnino. ALGUNAS VERDADES SOBRE EL CAFÉ. En: REVISTA CHILENA DE NUTRICIÓN. 06/.vol. 34, no. 2, p. 105-115

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Compendio de normas para trabajos escritos. NTC-1486-6166. Bogotá. D.C. : El instituto, 2018. ISBN 9789588585673 153 p.

INSTITUTE OF NUTRITION OF CENTRAL AMERICA AND PANAMA, BRAHAM, J. E. and BRESSANI, R. Pulpa de café : composición, tecnología y utilización. Apr 1,. Disponible en: <http://hdl.handle.net/10625/4722>

INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION. Procesamiento de campo. [Consultado el Jun 26, 2018]. Disponible en: http://www.ico.org/ES/field_processingc.asp

INUNGARAY, María Luisa Carrillo, et al. Obtención de biomasa a partir de cáscara de café. En: TLATEMOANI, REVISTA ACADÉMICA DE INVESTIGACIÓN. vol. 22,

JEON, Jong-Rok, et al. Use of grape seed and its natural polyphenol extracts as a natural organic coagulant for removal of cationic dyes. En: CHEMOSPHERE. vol. 77, no. 8, p. 1090-1098

JUAN PABLO CÁRDENAS DIAZ and JUAN DAVID PARDO PINZÓN. Caracterización de las etapas de fermentación y secado del café la primavera.

KOVALCIK, Adriana; OBRUCA, Stanislav and MAROVA, Ivana. Valorization of spent coffee grounds: A review. En: FOOD AND BIOPRODUCTS PROCESSING. Jul.vol. 110, p. 104-119

LAZCANO, Jaime Téllez. Principales productores de café del mundo. [Consultado el Jun 29, 2018]. Disponible en: <http://www.infocafe.es/cafe/principales-productores-cafe.php>

Libia Fonseca-García; Lilia S Calderón-Jaimes and María E Rivera. CAPACIDAD Antioxidante y contenido de fenoles totales en café y subproductos del café producido y comercializado en norte de santander (colombia)/antioxidant capacity and total phenol content in coffee and coffee by-products produced and marketed in norte de santander (COLOMBIA). En: VITAE. Sep 1,.vol. 21, no. 3, p. 228

LIZARAZO BECERRA, Jenny Milena and ORJUELA GUTIÉRREZ, Martha Isabel. Sistemas de plantas de tratamiento de aguas residuales en Colombia. 2013.

M. ESPIGARES GARCÍA y J. A. PÉREZ LÓPEZ. AGUAS RESIDUALES. COMPOSICIÓN.

MASSOUDINEJAD, Mohamadreza; RASOULZADEH, Hassan and GHADERPOORI, Mansour. Magnetic chitosan nanocomposite: Fabrication, properties, and optimization for adsorptive removal of crystal violet from aqueous solutions. En: CARBOHYDRATE POLYMERS. Nov.

MERCADO-MERCADO, G., et al. Compuestos polifenólicos y capacidad antioxidante de especias típicas consumidas en México. En: NUTRICIÓN HOSPITALARIA. vol. 28, no. 28, p. 36-46

Mercola. Polifenoles: Qué Son y Por Qué los Necesita. Dec 14,. [Consultado el Apr 15, 2018]. Disponible en: <http://articulos.mercola.com/sitios/articulos/archivo/2015/12/14/beneficios-de-los-polifenoles.aspx>

MISHRA, Anuradha and BAJPAI, Malvika. Flocculation behaviour of model textile wastewater treated with a food grade polysaccharide. En: JOURNAL OF HAZARDOUS MATERIALS. vol. 118, no. 1, p. 213-217

MORALES AGUIRRE, Mario Alberto. Análisis del proceso de beneficiado húmedo de café en Fraijanes, Guatemala. Universidad Rafael Landívar, 2014. p. 47.

MORALES, Mario. ANÁLISIS DEL PROCESO DE BENEFICIADO HÚMEDO & DE CAFÉ EN FRAIJANES, GUATEMALA. FACULTAD DE CIENCIAS AMBIENTALES Y AGRÍCOLAS LICENCIATURA EN CIENCIAS AGRÍCOLAS CON ÉNFASIS EN GERENCIA AGRÍCOLA, 2014.

MOUNI, Lotfi, et al. Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies. En: APPLIED CLAY SCIENCE. Mar 1, .vol. 153, p. 38-45

MUNDA, Giuseppe. Métodos y Procesos Multicriterio para la Evaluación Social de las Políticas Públicas. En: REVISTA IBEROAMERICANA DE ECONOMÍA ECOLÓGICA (REVIBEC). vol. 1, p. 31-45

MUÑOZ, Amilcar. Caracterización y tratamiento de aguas residuales. 2008.

MUÑOZ-BERNAL, Óscar A., et al. NUEVO ACERCAMIENTO A LA INTERACCIÓN DEL REACTIVO DE FOLIN-CIOCALTEU CON AZÚCARES DURANTE LA CUANTIFICACIÓN DE POLIFENOLES TOTALES. En: TIP. Jul. vol. 20, no. 2, p. 23-28

NADERI, Peyman, et al. Efficient removal of crystal violet from aqueous solutions with Centaurea stem as a novel biodegradable bioadsorbent using response surface methodology and simulated annealing: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies.

En: ECOTOXICOLOGY AND ENVIRONMENTAL SAFETY. Nov 15,.vol. 163, p. 372-381

NORIEGA SALAZAR,Adrianyela; SILVA ACUÑA,Ramón and GARCÍA DE SALCEDO,Moraima. Revisión: Utilización de la pulpa de café en la alimentación animal. En: ZOOTECNIA TROPICAL. Dec 1,.vol. 26, no. 4, p. 411-419

NTC 2558. CAFE TOSTADO Y MOLIDO. DETERMINACION DEL CONTENIDO DE HUMEDAD. METODO POR DETERMINACION DE LA PERDIDA EN MASA A 103 °C (METODO DE RUTINA). [1]. [Consultado el Jan 17,2019]. Disponible en: <https://www.libreriadelau.com/ntc-2558-cafe-tostado-y-molido-determinacion-del-contenido-de-humedad-metodo-por-determinacion-de-la-perdida-en-masa-a-103-c-metodo-de-rutina-icontec-null-ingenieria-de-alimentos/p>

ORGANIZACIÓN DE LAS NACIONES UNIDAS. AGUAS RESIDUALES EL RECURSO DESAPROVECHADO. 2017.

ORGANIZACIÓN INTERNACIONAL DEL CAFÉ. Posibles usos alternativos de los residuos y subproductos del café. 2005.

PALOMINO GARCÍA,Lady Rossana, et al. Enhanced extraction of phenolic compounds from coffee industry's residues through solid state fermentation by *Penicillium purpurogenum*. En: FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY (CAMPINAS). Dec.vol. 35, no. 4, p. 704-711

PEÑARANDA GONZALEZ,Laura Victoria; MONTENEGRO GÓMEZ,Sandra Patricia and GIRALDO ABAD,Paula Andrea. Aprovechamiento de residuos agroindustriales en Colombia. En: REVISTA DE INVESTIGACIÓN AGRARIA Y AMBIENTAL. Jul 1,.vol. 8, no. 2, p. 141-150

PIÑERES,Julián Zamudio, et al. Desarrollo de un floculante natural para el tratamiento de aguas superficiales en hogares del sector rural del municipio de Fusagasugá. En: REVISTA TECNOLOGÍA Y PRODUCTIVIDAD. /12/15.vol. 1, no. 1, p. 71-83

PUERTA,G. Beneficie correctamente su café y conserve la calidad de la bebida. 2000.

PUERTA,Gloria. Composición química de una taza de café. Cenicafé: 2011.

PUJOL,D., et al. The chemical composition of exhausted coffee waste. En: INDUSTRIAL CROPS & PRODUCTS. Oct.vol. 50, p. 423-429

QUIÑONES,M.; MIGUEL,M. and ALEIXANDRE,A. The polyphenols, naturally occurring compounds with beneficial effects on cardiovascular disease. En: NUTRICION HOSPITALARIA. Jan.vol. 27, no. 1, p. 76

RAMALAKSHMI,K., et al. Bioactivities of low-grade green coffee and spent coffee in different in vitro model systems. En: FOOD CHEMISTRY. vol. 115, no. 1, p. 79-85

RAMALHO,Rubens Sette. Tratamiento de aguas residuales. Reverté, 1990.

RAMÍREZ ARCILA,Hildebrando and JARAMILLO PERALTA,Jhoan. Agentes Naturales como Alternativa para el Tratamiento del Agua. En: REVISTA FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS. Jan 14,.vol. 11, no. 2, p. 136

RESTREPO OSORNO,Hernán Alonso. Evaluación del proceso de coagulación - floculación de una planta de tratamiento de agua potable. 2009.

Rocío Azuola and Pedro Vargas. Extracción de sustancias asistida por ultrasonido (EUA). En: TECNOLOGÍA EN MARCHA. Nov 1,.vol. 20, no. 4,

RODRÍGUEZ V. N., ZAMBRANO F.,D. A. and RAMÍREZ G.,C. A. Manejo y disposición de los subproductos y de las aguas residuales del beneficio del café. Mar 31,. Disponible en: https://www.cenicafe.org/es/index.php/cultivemos_cafe/manejo_de_subproductos/cultivemos_cafe_manejo_de_subproductos

RODRIGUEZ,N. and ZAMBRANO,D. Los subproductos del café: Fuente de energía renovable. 2010.

SAENZ,Gaston. Matriz de ponderacion. -08-25 22:58:08 UTC. [Consultado el Oct 15,2018]. Disponible en: <https://es.slideshare.net/gsaenz/matriz-de-ponderacion>

SAWAFTA,Riham and SHAHWAN,Talal. A comparative study of the removal of methylene blue by iron nanoparticles from water and water-ethanol solutions. En: JOURNAL OF MOLECULAR LIQUIDS. vol. 273, p. 274-281

SOLÍS,M., et al. El proceso de sedimentación como una aplicación sencilla para reducir contaminantes en efluentes textiles. En: REVISTA MEXICANA DE INGENIERÍA QUÍMICA. vol. 12, no. 3, p. 585-594

TIEMPO,Casa Editorial El. Siete de cada diez municipios no tratan sus aguas residuales. En: EL TIEMPO. -03-22.

ANEXOS

ANEXO A

DIAGRAMAS DE FLUJO CON SEMÁFORO DE SEGURIDAD DE EXTRACCIÓN MÉTODO ULTRASONIDO

Diagrama 1. Diagrama de flujo de preparación de la disolución del solvente.

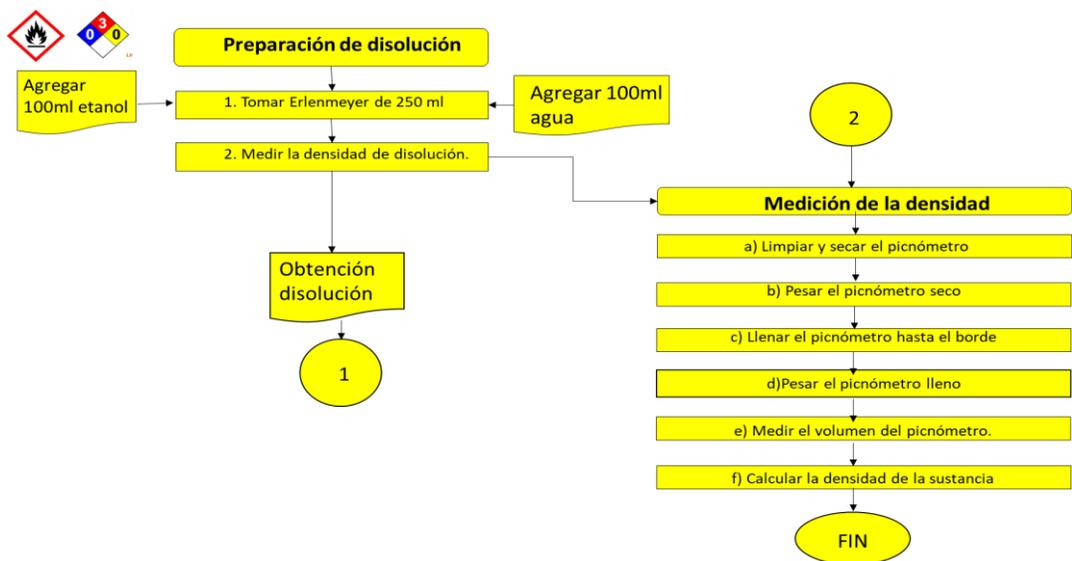
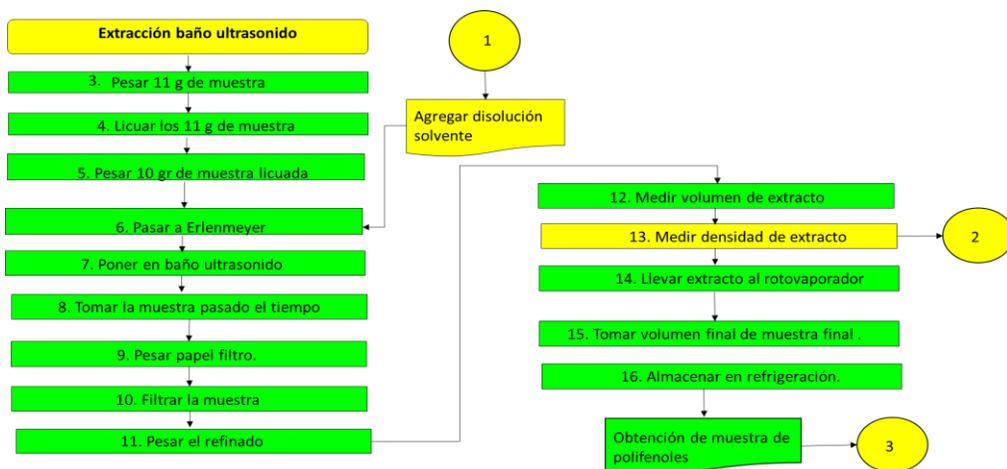


Diagrama 2. Diagrama de flujo extracción baño ultrasonido.



ANEXO B

DIAGRAMAS DE FLUJO CON SEMÁFORO DE SEGURIDAD DE EXTRACCIÓN MÉTODO MACERACIÓN.

Diagrama 1. Diagrama de flujo de preparación de la disolución del solvente.

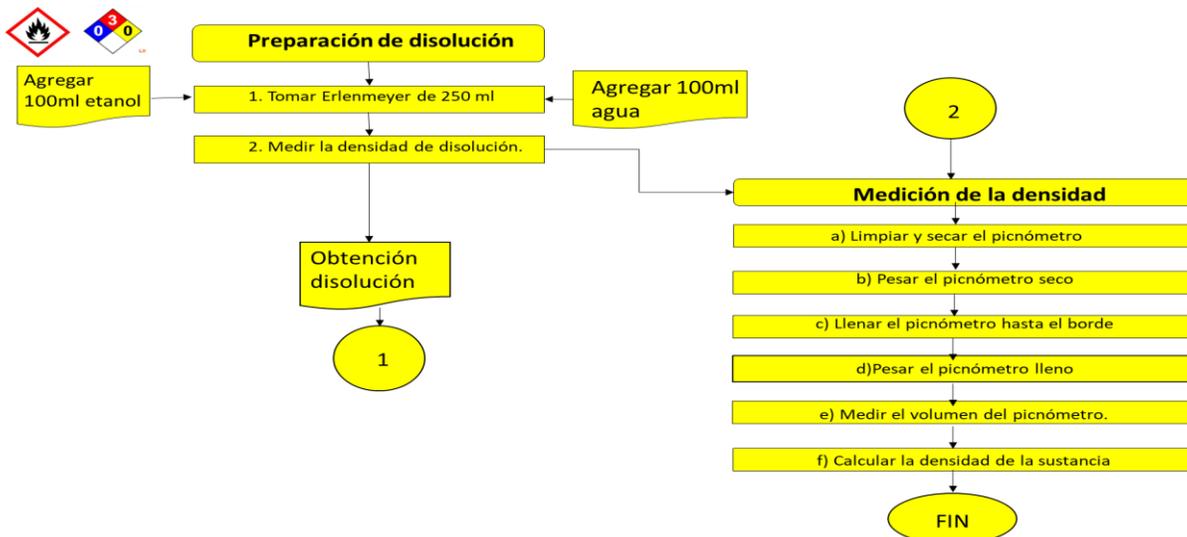
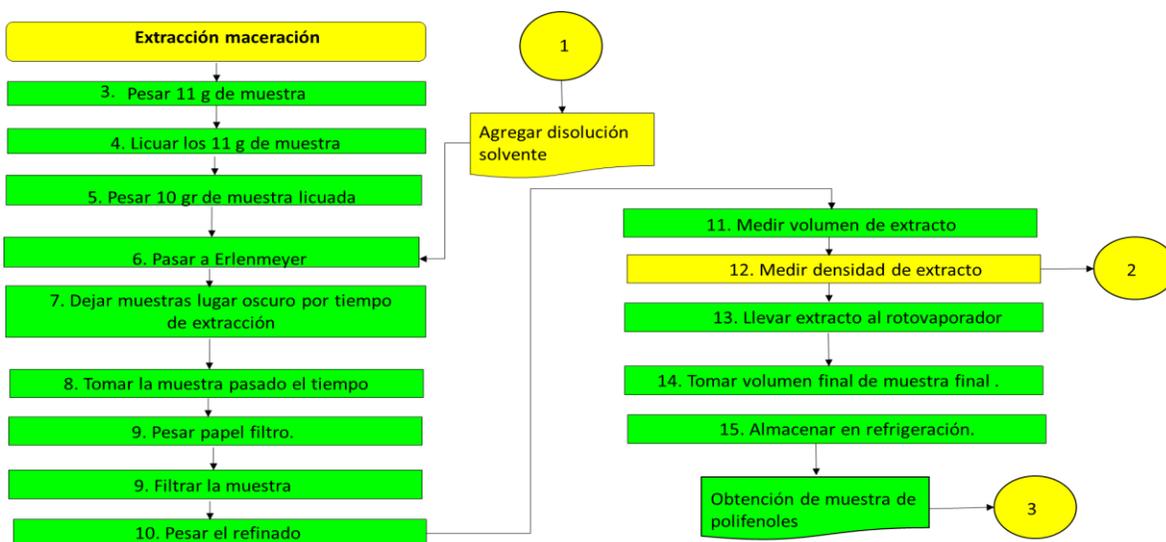


Diagrama 2. Diagrama de flujo extracción por maceración.



ANEXO C

PROCEDIMIENTO DE CUANTIFICACIÓN DE POLIFENOLES Y CURVA DE CALIBRACIÓN.

Diagrama 3. Diagrama de flujo cuantificación de polifenoles.

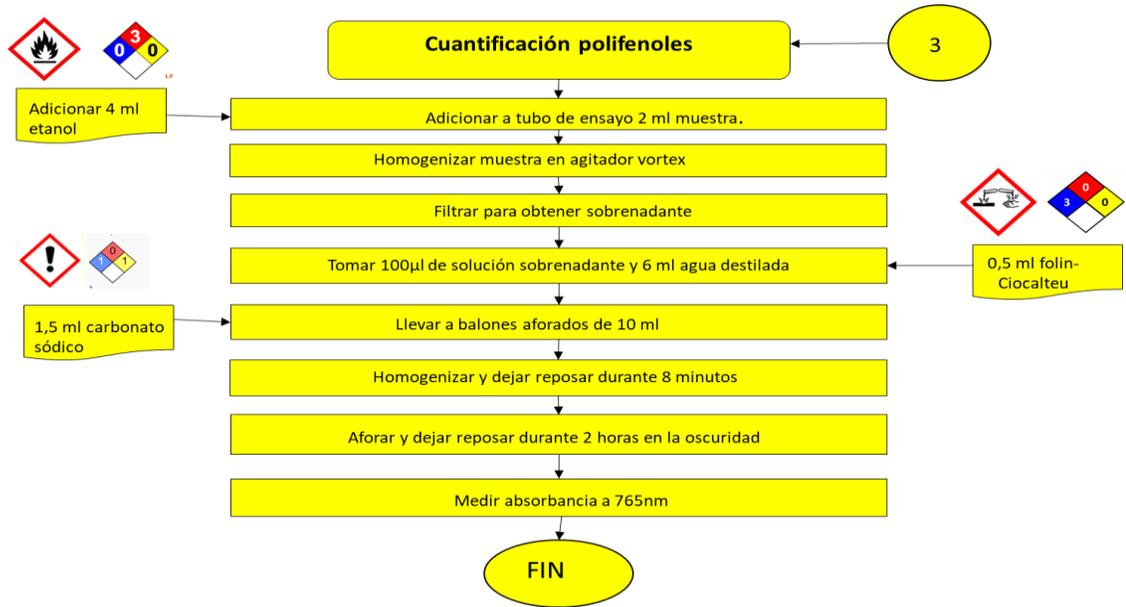
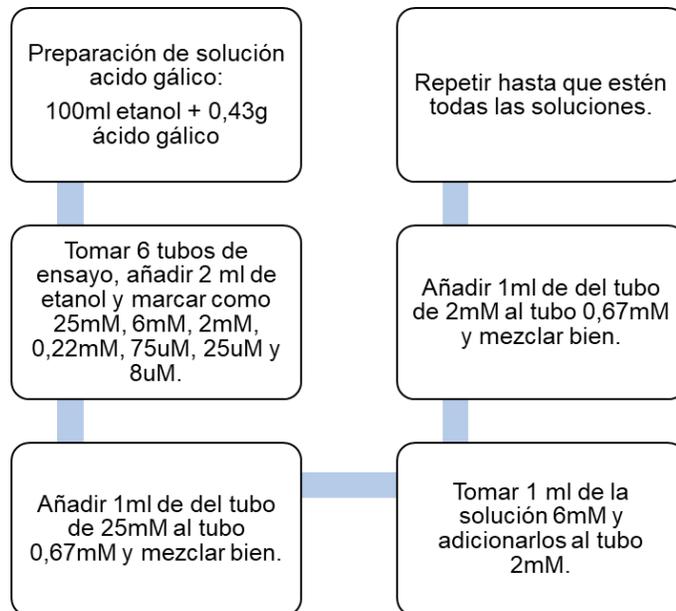


Diagrama 4. Preparación de disoluciones de ácido gálico (Curva de calibración).



ANEXO D
TABLA DE COMPOSICIÓN DE POLIFENOLES

| NOMBRE DEL RESIDUO | METODO DE EXTRACCIÓN | CONDICIONES | COMPOSICIÓN EN BASE SECA | UNIDADES | AUTOR | NOMBRE DEL ARTICULO | AÑO DE PUBLICACIÓN |
|--------------------|--------------------------------------|--|--------------------------|-----------------------|---|--|--------------------|
| Borra | muestras se calentaron con agitacion | 32 minutos a 60-65°C | 2,23 +/- 1,23 | mgGAE/ g muestra seca | Shirley Cortes Meza, Aristofeles Ortiz, Luz Stella Ramirez, Aristizabal | Determinación de antioxidante en subproductos de café producido y comercializado en Risaralda (Colombia). | 2017 |
| | muestras se calentaron con agitacion | 33 minutos a 60-65°C | 0,82 +/- 1,37 | mgGAE/ g muestra seca | Shirley Cortes Meza, Aristofeles Ortiz, Luz Stella Ramirez, Aristizabal | Determinación de antioxidante en subproductos de café producido y comercializado en Risaralda (Colombia). | 2018 |
| | Autohidrolisis | Reactores cilindricos de acero inoxidable de 160 ml | 40,36 | mg GAE/ g masa seca | Lina F. Ballesteros aMónica J. Ramirez bCarlos E. Orrego bJosé A. Teixeira aSolange I. Mussatto c | Optimization of autohydrolysis conditions to extract antioxidant phenolic compounds from spent coffee grounds | 2017 |
| | Autoclave | 0,1g en 10 ml de agua destilada durante 20 minutos a 121°C a 1 bar | 32,38 +/- 0,13 | mg GAE/ g SCG seco | Omar Khelil aSlimane Choubane aBen Amar Cheba b | Polyphenols content of spent coffee grounds subjected to physico-chemical pretreatments influences lignocellulolytic enzymes production by Bacillus sp. R2 | 2016 |

| | | | | | | | |
|------------------------|--|---|----------------|----------------------|---|--|------|
| cascara de café | centrifugacion, (1 g con 20 ml de acetona al 80%) a 40°C, 120 rpm durante 30 min | 1,0 g y se añadieron 20 ml de acetona al 80%. Las muestras se colocaron en matraces Erlenmeyer en una incubadora Shaker a 40 ° C y 120 rpm durante 30 min, y se centrifugaron durante 15 min a 3200 rpm en una centrífuga | 132,5 +/- 0,7 | mg GAE / g sustrato | Lady Rossana PALOMINO García1 *, Carolina Rabal BIASETTO2 , Angela Regina ARAUJO2 , Vanildo Luiz Del BIANCHI | Enhanced extraction of phenolic compounds from coffee industry's residues through solid state fermentation by <i>Penicillium purpurogenum</i> | 2015 |
| | centrifugacion, (1 g con 20 ml de acetona al 80%) a 40°C, 120 rpm durante 30 min | 1,0 g y se añadieron 20 ml de acetona al 80%. Las muestras se colocaron en matraces Erlenmeyer en una incubadora Shaker a 40 ° C y 120 rpm durante 30 min, y se centrifugaron durante 15 min a 3200 rpm en una centrífuga | 28,27 +/- 0,62 | mg GAE / g sustrato | Lady Rossana PALOMINO García1 *, Carolina Rabal BIASETTO2 , Angela Regina ARAUJO2 , Vanildo Luiz Del BIANCHI | Enhanced extraction of phenolic compounds from coffee industry's residues through solid state fermentation by <i>Penicillium purpurogenum</i> | 2016 |
| | Ultrasonido | Tiempo de extraccion 2 horas, con una frecuencia de 55kHz y una potencia de 220V, solvente etanol. | 133,4 +/- 0,6 | mg GAE / g masa seca | Kátia S. Andrade, Ricardo T. Gonçalves, Marcelo Maraschin, Rosa Maria Ribeiro-do-Valle, Julián Martínez, Sandra R.S. Ferreira | Supercritical fluid extraction from spent coffee grounds and coffee husks: Antioxidant activity and effect of operational variables on extract composition | 2012 |

| | | | | | | | |
|-----------|-----------------------|--|-----------------|----------------------|---|--|------|
| | Soxhlet | Tiempo de extracción de 6 horas, 150 ml de etanol y 5 gramos de muestra. | 151 +/- 12 | mg GAE / g masa seca | Kátia S. Andrade, Ricardo T. Gonçalves, Marcelo Maraschin, Rosa Maria Ribeiro-do-Valle, Julián Martínez, Sandra R.S. Ferreira | Supercritical fluid extraction from spent coffee grounds and coffee husks: Antioxidant activity and effect of operational variables on extract composition | 2012 |
| | Fluidos supercriticos | Presión de 200 bar y temperatura 323,15 K, solvente etanol 8%. | 36 +/- 1 | mg GAE / g masa seca | Kátia S. Andrade, Ricardo T. Gonçalves, Marcelo Maraschin, Rosa Maria Ribeiro-do-Valle, Julián Martínez, Sandra R.S. Ferreira | Supercritical fluid extraction from spent coffee grounds and coffee husks: Antioxidant activity and effect of operational variables on extract composition | 2012 |
| | maceracion | Previa trituración y tamizaron hasta 850micram. 10 gramos con 100ml agua destilada a 90°C. Luego se diluyo con agua destilada. | 97,44 +/- 0,00 | mgG AE/ g café | Libia FONSECA-GARCÍA M.Sc.*1, Lilia S. CALDERÓN-JAIMES Ph.D. 2, María E. RIVERA Ph.D | CAPACIDAD ANTIOXIDANTE Y CONTENIDO DE FENOLES TOTALES EN CAFÉ Y SUBPRODUCTOS DEL CAFÉ PRODUCIDO Y COMERCIALIZADO EN NORTE DE SANTANDER (COLOMBIA) | 2014 |
| | maceracion | Previa trituración y tamizaron hasta 850micram. 10 gramos con 100ml agua destilada a 90°C. Luego se diluyo con agua destilada. | 52,57 +/- 4,767 | mgG AE/ g café | Libia FONSECA-GARCÍA M.Sc.*1, Lilia S. CALDERÓN-JAIMES Ph.D. 2, María E. RIVERA Ph.D | CAPACIDAD ANTIOXIDANTE Y CONTENIDO DE FENOLES TOTALES EN CAFÉ Y SUBPRODUCTOS DEL CAFÉ PRODUCIDO Y COMERCIALIZADO EN NORTE DE SANTANDER (COLOMBIA) | 2015 |
| pergamino | maceracion | Previa trituración y tamizaron hasta 850micram. 10 gramos con 100ml agua destilada a 90°C. Luego se | 102,6 +/- 4,792 | mgG AE/ g café | Libia FONSECA-GARCÍA M.Sc.*1, Lilia S. CALDERÓN-JAIMES Ph.D. 2, María E. RIVERA Ph.D | CAPACIDAD ANTIOXIDANTE Y CONTENIDO DE FENOLES TOTALES EN CAFÉ Y SUBPRODUCTOS DEL CAFÉ PRODUCIDO Y | 2014 |

| | | | | | | | |
|---------------|---------------|--|-----------------|------------------------|---|---|------|
| | | diluyo con agua destilada. | | | | COMERCIALIZADO EN NORTE DE SANTANDER (COLOMBIA) | |
| | maceracion | Previa trituración y tamizaron hasta 850micram. 10 gramos con 100ml agua destilada a 90°C. Luego se diluyo con agua destilada. | 647,5 +/- 4,790 | mgG AE/ g café | Libia FONSECA-GARCÍA M.Sc.*1, Lilia S. CALDERÓN-JAIMES Ph.D. 2 , María E. RIVERA Ph.D | CAPACIDAD ANTIOXIDANTE Y CONTENIDO DE FENOLES TOTALES EN CAFÉ Y SUBPRODUCTOS DEL CAFÉ PRODUCIDO Y COMERCIALIZADO EN NORTE DE SANTANDER (COLOMBIA) | 2015 |
| piel plateada | s-l agua | Se agito durante 1 hora a 80°C, se determinó cafeína | 4,4 +/- 0,2 | mg/ g de pergamino | Narita, Y.; Inouye, K | High antioxidant activity of coffee silverskin extracts obtained by the treatment of coffee silverskin with subcritical water | 2012 |
| | s-l 0,1M HCL | Se agito durante 1 hora a 25°C | 4,1 +/- 0,2 | mgG AE/ gmue strase ca | Narita, Y.; Inouye, K | High antioxidant activity of coffee silverskin extracts obtained by the treatment of coffee silverskin with subcritical water | 2013 |
| | s-l 0,1M HCL | Se agito durante 1 hora a 80°C | 4,2 +/- 0,3 | mgG AE/ gmue strase ca | Narita, Y.; Inouye, K | High antioxidant activity of coffee silverskin extracts obtained by the treatment of coffee silverskin with subcritical water | 2014 |
| | S-L 0,1M NaOH | Se agito durante 1 hora a 25°C | 1,8 +/- 0,1 | mgG AE/ gmue strase ca | Narita, Y.; Inouye, K | High antioxidant activity of coffee silverskin extracts obtained by the treatment of coffee silverskin with subcritical water | 2015 |

| | | | | | | | |
|-------|--|--|----------------|---------------------|--|---|------|
| | S-L 0,1M NaOH | Se agito durante 1 hora a 80°C | 1,7 +/- 0,1 | mgG AE/ gmuestra ca | Narita, Y.; Inouye, K | High antioxidant activity of coffee silverskin extracts obtained by the treatment of coffee silverskin with subcritical water | 2016 |
| | s-l agua | Se agito durante 1 hora a 25°C | 4,1 +/- 0,1 | mgG AE/ gmuestra ca | Narita, Y.; Inouye, K | High antioxidant activity of coffee silverskin extracts obtained by the treatment of coffee silverskin with subcritical water | 2018 |
| | centrifugado (Pretratamiento hidrotérmico suave) | Pretratamiento: 120°C durante 20 minutos. Centrifugación: 2500 x g, 10 min | 19,17 | mgG AE/ gmuestra ca | Teresa Condea and Solange I. Mussattob | Isolation of polyphenols from spent coffee grounds and silverskin by mild hydrothermal pretreatment | 2015 |
| pulpa | centrifugacion, (1 g con 20 ml de acetona al 80%) a 40°C, 120 rpm durante 30 min | 1,0 g y se añadieron 20 ml de acetona al 80%. Las muestras se colocaron en matraces Erlenmeyer en una incubadora Shaker a 40 ° C y 120 rpm durante 30 min. | 22,83 +/- 0,16 | mg GAE / g sustrato | Lady Rossana PALOMINO García1 *, Carolina Rabal BIASETTO2 , Angela Regina ARAUJO2 , Vanildo Luiz Del BIANCHI | Enhanced extraction of phenolic compounds from coffee industry's residues through solid state fermentation by <i>Penicillium purpurogenum</i> | 2013 |
| | centrifugacion, (1 g con 20 ml de acetona al 80%) a 40°C, 120 rpm durante 30 min | 1,0 g y se añadieron 20 ml de acetona al 80%. Las muestras se colocaron en matraces Erlenmeyer en una incubadora Shaker a 40 ° C y | 4,29 +/- 0,24 | mg GAE / g sustrato | Lady Rossana PALOMINO García1 *, Carolina Rabal BIASETTO2 , Angela Regina ARAUJO2 , Vanildo Luiz Del BIANCHI | Enhanced extraction of phenolic compounds from coffee industry's residues through solid state fermentation by <i>Penicillium purpurogenum</i> | 2014 |

| | | | | | | | |
|--|--|--|-----------------|---------------------|--|---|------|
| | | 120 rpm durante 30 min. | | | | | |
| | centrifugacion, (1 g con 20 ml de acetona al 80%) a 40°C, 120 rpm durante 30 min | 1,0 g y se añadieron 20 ml de acetona al 80%. | 1,95 +/- 0,27 | mg GAE / g sustrato | Lady Rossana PALOMINO García1 *, Carolina Rabal BIASETTO2 , Angela Regina ARAUJO2 , Vanildo Luiz Del BIANCHI | Enhanced extraction of phenolic compounds from coffee industry's residues through solid state fermentation by <i>Penicillium purpurogenum</i> | 2015 |
| | maceracion | Previa trituración y tamizaron hasta 850micram. 10 gramos con 100ml agua destilada a 90°C. Luego se diluyo con agua destilada. | 252,2 +/- 4,795 | mgG AE/ g ms | Libia FONSECA-GARCÍA M.Sc.*1, Lilia S. CALDERÓN-JAIMES Ph.D. 2 , María E. RIVERA Ph.D | CAPACIDAD ANTIOXIDANTE Y CONTENIDO DE FENOLES TOTALES EN CAFÉ Y SUBPRODUCTOS DEL CAFÉ PRODUCIDO Y COMERCIALIZADO EN NORTE DE SANTANDER (COLOMBIA) | 2014 |
| | maceracion | Previa trituración y tamizaron hasta 850micram. 10 gramos con 100ml agua destilada a 90°C. Luego se diluyo con agua destilada. | 346,9 +/- 0,000 | mgG AE/ g café | Libia FONSECA-GARCÍA M.Sc.*1, Lilia S. CALDERÓN-JAIMES Ph.D. 2 , María E. RIVERA Ph.D | CAPACIDAD ANTIOXIDANTE Y CONTENIDO DE FENOLES TOTALES EN CAFÉ Y SUBPRODUCTOS DEL CAFÉ PRODUCIDO Y COMERCIALIZADO EN NORTE DE SANTANDER (COLOMBIA) | 2015 |
| | maceración acetona | 10 g -100ml disolvente. 24 horas a temperatura ambiente | 1434,3 +/- 3,49 | mg GAE/ g | Melkayo Geremu1, Yetenayet Bekele Tola1* and Abrar Sualeh10 | Extraction and determination of total polyphenols and antioxidant capacity of red cofee (<i>Cofea arabica</i> L.) pulp of wet processing plants | 2016 |
| | maceración etanol | 11 g -100ml disolvente. 24 horas a temperatura ambiente | 1603,8 +/- 3,04 | mg GAE/ g | Melkayo Geremu1, Yetenayet Bekele Tola1* and Abrar Sualeh11 | Extraction and determination of total polyphenols and antioxidant capacity of red cofee (<i>Cofea arabica</i> L.) pulp | 2016 |

| | | | | | | | |
|--|--------------------|---|-----------------|----------|---|--|------|
| | | | | | | of wet processing plants | |
| | maceración metanol | 12 g -100ml disolvente. 24 horas a temperatura ambiente | 1809,9 +/- 1,33 | mg GAE/g | Melkayo Geremu1, Yetenayet Bekele Tola1* and Abrar Sualeh12 | Extraction and determination of total polyphenols and antioxidant capacity of red cofee (Cofea arabica L.) pulp of wet processing plants | 2016 |
| | maceracion acetona | 13 g -100ml disolvente. 24 horas a temperatura ambiente | 1709 +/- 1,02 | mg GAE/g | Melkayo Geremu1, Yetenayet Bekele Tola1* and Abrar Sualeh13 | Extraction and determination of total polyphenols and antioxidant capacity of red cofee (Cofea arabica L.) pulp of wet processing plants | 2016 |
| | maceración etanol | 14 g -100ml disolvente. 24 horas a temperatura ambiente | 1498,4 +/- 1,01 | mg GAE/g | Melkayo Geremu1, Yetenayet Bekele Tola1* and Abrar Sualeh14 | Extraction and determination of total polyphenols and antioxidant capacity of red cofee (Cofea arabica L.) pulp of wet processing plants | 2016 |
| | maceración metanol | 15 g -100ml disolvente. 24 horas a temperatura ambiente | 929,1 +/- 2,64 | mg GAE/g | Melkayo Geremu, Yetenayet Bekele Tola and Abrar Sualeh | Extraction and determination of total polyphenols and antioxidant capacity of red cofee (Cofea arabica L.) pulp of wet processing plants | 2016 |
| | maceracion acetona | 16 g -100ml disolvente. 24 horas a temperatura ambiente | 662,1 +/- 0,65 | mg GAE/g | Melkayo Geremu1, Yetenayet Bekele Tola1* and Abrar Sualeh16 | Extraction and determination of total polyphenols and antioxidant capacity of red cofee (Cofea arabica L.) pulp of wet processing plants | 2016 |

| | | | | | | |
|-------------------------------------|---|----------------|----------|---|---|------|
| maceración etanol | 17 g -100ml disolvente. 24 horas a temperatura ambiente | 664,8 +/- 0,99 | mg GAE/g | Melkayo Geremu1, Yetenayet Bekele Tola1* and Abrar Sualeh17 | Extraction and determination of total polyphenols and antioxidant capacity of red coffee (Cofea arabica L.) pulp of wet processing plants | 2016 |
| maceración metanol | 18 g -100ml disolvente. 24 horas a temperatura ambiente | 993,5 +/- 0,68 | mg GAE/g | Melkayo Geremu1, Yetenayet Bekele Tola1* and Abrar Sualeh18 | Extraction and determination of total polyphenols and antioxidant capacity of red coffee (Cofea arabica L.) pulp | 2016 |
| maceración acetona | 19 g -100ml disolvente. 24 horas a temperatura ambiente | 707,4 +/- 1,32 | mg GAE/g | Melkayo Geremu1, Yetenayet Bekele Tola1* and Abrar Sualeh19 | Extraction and determination of total polyphenols and antioxidant capacity of red coffee (Cofea arabica L.) pulp of wet processing plants | 2016 |
| maceración etanol | 20 g -100ml disolvente. 24 horas a temperatura ambiente | 489,5 +/- 3,98 | mg GAE/g | Melkayo Geremu1, Yetenayet Bekele Tola1* and Abrar Sualeh20 | Extraction and determination of total polyphenols and antioxidant capacity of red coffee (Cofea arabica L.) pulp of wet processing plants | 2016 |
| maceración metanol | 21 g -100ml disolvente. 24 horas a temperatura ambiente | 900,6 +/- 3,68 | mg GAE/g | Melkayo Geremu1, Yetenayet Bekele Tola1* and Abrar Sualeh21 | Extraction and determination of total polyphenols and antioxidant capacity of red coffee (Cofea arabica L.) pulp of wet processing plants | 2016 |
| 0,01 solución de HCL en metanol 1:2 | por 18 horas a temperatura de 4°C | 4,55 +/- 0,15 | gGAE/g | Pushpa S. Murthy, M.R. Manjunatha, G. Sulochannama and M. Madhava Naidu | Extraction, Characterization and Bioactivity of Coffee Anthocyanins | 2012 |

| | | | | | | | |
|--|--------------------------------------|----------------------|----------------|-------------------|---|---|------|
| | muestras se calentaron con agitacion | 30 minutos a 60-65°C | 10,54 +/- 1,32 | mgG AE/ g muestra | Shirley Cortes Meza, Aristofeles Ortiz, Luz Stella Ramirez, Aristizabal | Determinación de antioxidante en subproductos de café producido y comercializado en Risaralda (Colombia). | 2015 |
| | muestras se calentaron con agitacion | 31 minutos a 60-65°C | 6,78 +/- 0,50 | mgG AE/ g muestra | Shirley Cortes Meza, Aristofeles Ortiz, Luz Stella Ramirez, Aristizabal | Determinación de antioxidante en subproductos de café producido y comercializado en Risaralda (Colombia). | 2016 |