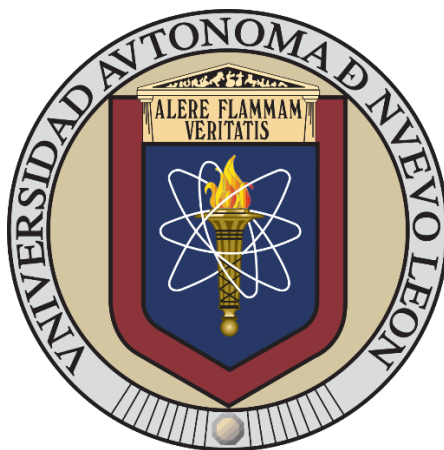


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**Tesis**

**Separación de ácido ferúlico de un hidrolizado lignocelulósico mediante  
residuos sólidos de café para contribuir a la producción de bioetanol**

**Presentado por:**

**NATALIA BERNAL TRIVIÑO**

**Como requisito para obtener el grado de  
DOCTORADO EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN PROCESOS  
SUTENTABLES**

**MONTERREY, N.L., 3 de ABRIL 2025**



**UANL**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**Doctorado en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables**

**LGAC: Tecnología e Ingeniería de Procesos Sustentables**

**No. de Folio: 02-098135-PST-18/208**

**Separación de ácido ferúlico de un hidrolizado lignocelulósico mediante  
residuos sólidos de café para contribuir a la producción de bioetanol**

**Autor: M.C. Natalia Bernal Triviño**

**Asesores:**

---

**Dra. Nancy E. Dávila Guzmán**

**Co-asesora**

**Dra. Tania E. Lara Ceniceros**

**Monterrey, N.L., 3 de Abril 2025**

Separación de ácido ferúlico de un hidrolizado lignocelulósico mediante  
residuos sólidos de café para contribuir a la producción de bioetanol

Comité evaluador

---

Dra. Nancy Elizabeth Dávila Guzmán.  
Asesora de tesis

---

Dra. Tania Ernestina Lara Cenicerros  
Co-Asesora de tesis

---

Dr. Jacob Josafat Salazar Rábago  
Revisor

---

Dr. Eduardo Soto Regalado  
Revisor

---

Dr. José Rosario Guadalupe Sánchez

---

Dra. María Elena Cantú Cárdenas  
Subdirectora de Estudios de Posgrado

Dedicatorias

## Agradecimientos

Quiero expresar mi agradecimiento a mis padres por ser mi apoyo incondicional siempre. Gracias por motivarme a buscar mis sueños, por enseñarme que la dedicación y el esfuerzo son la base para cultivar los más grandes frutos. Gracias por estar siempre para mí, por escucharme, motivarme cuanto necesitaba un empujón, gracias por estar presentes siempre aun en la distancia. Los amo mucho y espero que sepan que la mujer valiente, fuerte, dedicada y decidida que soy hoy, es fruto de lo que me enseñaron y soy el resultado de la persona que educaron.

Agradezco también a mi hermanita, gracias por ser mi cura al corazón, gracias por tu disposición y tiempo, por motivarme siempre, por ayudarme a mantener la esperanza y calma aún en los momentos en que parece que las cosas no marchan bien. Gracias por ser mi ejemplo de resiliencia y fe.

Agradezco también a Lemuel A. Zúñiga, por su apoyo incondicional conmigo, por todas las veces que escuchaste sobre mi proyecto y las veces que me ayudaste a estudiar. Gracias por ser mi soporte, por darme ánimos y recordarme que puedo lograr las cosas que me propongo. Gracias por hacer de mis sueños también los tuyos y por querer compartir mis triunfos, por tu tiempo dedicado.

También quiero dedicar un agradecimiento a mis compañeros de posgrado: Brenda, Alonso, Barbara, Aude y Luis, quienes me acogieron desde mi llegada a Monterrey y me mostraron lo lindo de la gente regia. A ustedes les deseo los más grandes éxitos en sus vidas y espero que en el futuro, cuando nos encontremos de nuevo, sean esos grandes profesionales que hagan del mundo un lugar más lindo.

A mis amigos Dani Santana, Diego Junca, gracias por la amistan tan linda que me regalaron, gracias por siempre estar allí para escucharme, aconsejarme, por seguir presentes aún en la distancia. Por siempre poner una sonrisa en mi rostro. Los quiero muchísimo

A mis primos Male, Lore y Niqui, a mi Abue y mis tios German, Beto y Javi, por recordarme que aún en la distancia la familia es lo más importante, gracias por sus mensajes de ánimo y siempre estar pendientes de mi.

A mis amigos Lau, Luna, Ani, Lily, Jair, Betty, Nalle, Roger, Aby, Luis, Heidi, Andrey, Mike, Alan, Ricardo, Edson, Samuel. Gracias por todos los momentos lindos que me permitieron vivir en posgrado, gracias por recordarme que la vida es mas que estar en el laboratorio, gracias por llenar mi día a día con toda su alegría, por ser el apoyo cuando las cosas no marchan bien y siempre tener ese consejo, palabra de aliento o solución a lo que a veces no sabemos cómo resolver. Gracias por esa amistan tan linda que me regalaron. Lau, Luna, Luis, gracias por traerme un pedazo de Colombia hasta acá y por hacerme sentir cerca de casa. A todos gracias por hacerme sentir siempre acogida en este hermoso país. Les deseo lo mejor en su vida y los mejores éxitos en el camino que cada uno decida tomar. Los quiero muchísimo.

Gracias a mi asesora, Dra. Nancy, por todo el tiempo que me dedico y por su paciencia. Gracias por su disposición y motivación día a día. Gracias por sacar lo mejor de mi, por brindarme su guía a lo largo del proyecto y seguir forjando en mi ese espíritu científico.

Gracias a mi co-asesora, la Dra. Tania Ernestina, por considerarme como su estudiante durante mi estancia de investigación, por su guía y permitirme los espacios y consejos para llevar a cabo parte del proyecto.

Gracias a mi comité tutorial Dr. Jacob Salazar, Dr. Eduardo Soto y Dr. José Guadalupe por su atención constante, por sus sugerencias y dedicación en ayudar con todos los aspectos de mi investigación. Gracias por ayudarme a sacar el proyecto de la mejor manera posible. Gracias a la Secretaria de Ciencia, Humanidades, Tecnología e innovación (SECIHTI) por la beca otorgada y a la UANL por los recursos otorgados para la realización de mi proyecto de tesis.

## **Resumen**

Natalia Bernal Triviño

Fecha de graduación: \_\_/\_\_/\_\_

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

**Título de estudio:** SEPARACIÓN DE ÁCIDO FERÚLICO DE UN  
HIDROLIZADO LIGNOCELULÓSICO MEDIANTE RESIDUOS SÓLIDOS DE  
CAFÉ PARA CONTRIBUIR A LA PRODUCCIÓN DE BIOETANOL

**Número de páginas:**

**Candidata para el grado de  
Doctorado en Procesos sustentables**

**Área de estudio:** Procesos sustentables: Adsorción de contaminantes

**Propósito y método de estudio:** El bioetanol lignocelulósico se propone como una alternativa natural sostenible a los combustibles fósiles, con menor toxicidad y mayor biodegradabilidad que los combustibles convencionales. Además de su aplicación como aditivo para gasolina, el bioetanol ha cobrado relevancia ya que se utiliza para la fabricación de etileno, uno de los componentes principales para la fabricación de resinas, plásticos y otros productos químicos. Sin embargo, el bioetanol lignocelulósico debe tratarse para alterar su estructura, compuesta por celulosa, hemicelulosa y lignina, para así estimular la fermentación de azúcares unidos covalentemente a la celulosa, inducida por levaduras. No obstante, este proceso ha encontrado limitantes debido a que estos durante el tratamiento se liberan compuestos adicionales, conocidos como inhibidores lignocelulósicos, que pueden alterar el mecanismo de fermentación de los azúcares.

El ácido ferúlico (AF) es uno de los inhibidores lignocelulósicos en la producción de bioetanol. Diversos estudios han demostrado que la eliminación de inhibidores lignocelulósicos mediante la adsorción permite la fermentación de hidrolizados de maíz, y la recuperación de los inhibidores para su utilización en otras industrias.

Adicionalmente, se han estudiado diferentes adsorbentes de base orgánica o biomasa como lo son el Residuo Sólido de Café (RSC), ya que contienen grupos funcionales (carboxílicos, hidroxilo, alifáticos) que podrían tener interacción electrostática o  $\pi$ - $\pi$  con compuestos fenólicos permitiendo su eliminación de los hidrolizados de maíz mediante adsorción. Esta investigación examinó la viabilidad del RSC para aplicaciones de adsorción para lo cual, se estudió la cinética y el análisis de isothermas del proceso de adsorción. Además, se evaluó la variación de las condiciones de pH y temperatura para encontrar las mejores condiciones para maximizar la capacidad de adsorción del ácido ferúlico (AF) en el RSC, realizando también un análisis termodinámico para entender el proceso. Además, se realizó una caracterización exhaustiva del adsorbente para aclarar los mecanismos responsables de la adsorción de AF en RSC. Finalmente, se realizaron pruebas en columna para determinar los parámetros que permiten el uso eficiente de los RSC bajo condiciones a escala industrial.

**Contribuciones y Conclusiones:** La caracterización del residuo sólido de café (RSC) permitió identificar su composición química destacando como componente mayoritario (32.86%), seguida por la lignina (25.21%) y la hemicelulosa (19.89%). Se observó que el tratamiento alcalino con NaOH incrementa la porosidad y favorece la exposición de grupos funcionales en la superficie, mejorando su potencial como adsorbente. El análisis FTIR confirmó la presencia de grupos funcionales clave para la adsorción (hidroxilos, carbonilos). Se determinó el pH<sub>pzc</sub> del material adsorbente n 7, similar a lo reportado en la literatura.

El proceso de adsorción de ácido ferúlico en RSC mostró una mayor capacidad de adsorción a pH 7 (397.30 mg/g), atribuida a interacciones electrostáticas y  $\pi$ - $\pi$ . La cinética de adsorción siguió un modelo de pseudo-primer orden, y el equilibrio se ajustó al modelo de Langmuir. La capacidad de adsorción disminuyó con el aumento de la temperatura, sugiriendo un proceso exotérmico. Se observó que un aumento en la masa de adsorbente reduce la capacidad de adsorción, pero mejora la remoción del compuesto. La desorción con etanol fue eficiente en la mayoría de los experimentos, aunque el uso repetido del solvente afectó la estabilidad del material tras tres ciclos de reutilización.



Por otro lado, las pruebas de selectividad evidenciaron que el material no es selectivo específicamente para el ácido ferúlico frente a otros compuestos como el ácido p-cumárico y el furfural.

En estudios en columna, la capacidad de adsorción aumentó con el flujo volumétrico, alcanzando 111.48 mg/g a 0.88 mL/min, aunque con menor eficiencia de remoción. El ajuste a los modelos de Bohart-Adams y Yan confirmó que mayores caudales reducen la eficiencia por menor tiempo de contacto. Finalmente, los RSC fueron estructurados en monolitos mediante impresión 3D, pero la capacidad de adsorción disminuyó aproximadamente 3.3 veces respecto al material sin estructurar, posiblemente debido a una reducción en la superficie accesible para la adsorción.

Firma del Asesor:



---

Dra. Nancy E. Dávila Gúzman

## CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN.....	7
2. ANTECEDENTES .....	10
2.1. Bioetanol.....	10
2.1.1. Bioetanol lignocelulósico.....	11
2.1.2. Inhibidores lignocelulósicos.....	13
2.1.3. Ácido ferúlico.....	14
2.2. Tratamientos de remoción de inhibidores .....	16
2.3. Adsorción .....	18
2.3.1. Sistema de adsorción en lote .....	19
2.3.2. Sistema de adsorción en columna (lecho empacado).....	20
2.4. Propiedades de los materiales adsorbentes .....	21
2.4.1. Propiedades texturales.....	21
2.4.2. Propiedades químicas .....	23
2.5. Caracterización del adsorbente .....	25
2.6. Cinética de la adsorción .....	27
2.7. Equilibrio de adsorción .....	28
2.8. Curvas de ruptura .....	30
2.8.1. Modelos para el análisis de adsorción en columna .....	31
2.9. Factores que afectan la adsorción .....	33
2.9.1. Temperatura .....	33
2.9.2. pH.....	34
2.10. Sistemas multicomponentes.....	35

2.10.1.	
SELECTIVIDAD .....	36
2.11. Residuos sólidos de café como adsorbente .....	37
2.11.1. Mecanismos de adsorción para Residuos Sólidos de Café .....	38
3. APORTACIÓN CIENTÍFICA .....	40
4. HIPÓTESIS .....	40
5. OBJETIVOS .....	41
5.1. Objetivo general .....	41
5.2. Objetivos específicos .....	41
6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....	42
6.1. Preparación del adsorbato .....	43
6.2. Preparación del adsorbente .....	43
6.3. Caracterización del adsorbente. ....	43
6.4. Efecto del pH .....	45
6.5. Cinética de adsorción .....	45
6.6. Equilibrio de adsorción .....	46
6.7. Efecto de la temperatura .....	46
6.8. Desorción del AF y reusabilidad del adsorbente .....	48
6.9. Pruebas de selectividad .....	48
6.10. Pruebas en columna empacada .....	49
6.10.1. Modelado matemático para las curvas de ruptura .....	49
6.11. Estructuración del adsorbente .....	51
7. RESULTADOS Y DISCUSIONES .....	53
7.1. Caracterización de los Residuos Sólidos de Café (RSC). ....	53
7.1.1. Análisis morfológico .....	53

7.1.2.	Composición química del RSC .....	54
7.1.3.	Presencia de grupos funcionales. ....	56
7.1.4.	Punto de carga cero .....	58
7.2.	Efecto del pH sobre el proceso de adsorción del AF sobre los residuos sólidos de café .....	59
7.3.	Cinética de adsorción del AF sobre los residuos sólidos de café.....	63
7.4.	Equilibrio de adsorción de los residuos sólidos de café.....	66
7.5.	Efecto de la temperatura sobre el proceso de adsorción del AF sobre los Residuos Sólidos de Café.....	68
7.5.1.	Análisis termodinámico.....	70
7.6.	Efecto de la masa de adsorbente a pH 6.....	71
7.7.	Desorción del AF .....	72
7.8.	Reusabilidad del adsorbente.....	73
7.9.	Selectividad.....	75
7.10.	Curvas de ruptura .....	77
7.11.	Estructuración del adsorbente .....	81
8.	CONCLUSIONES.....	84
9.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	89
10.	RESUMEN PERSONAL .....	99

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estructura química del ácido ferúlico. Zduńska, et al. (2018).....	15
<b>Figura 2.</b> Diagrama esquemático para los experimentos de adsorción en lote. ....	20
<b>Figura 3.</b> Diagrama esquemático para los experimentos de adsorción en columna.....	21
<b>Figura 4.</b> Diagrama de los tipos de poros presente en los materiales adsorbentes.....	23
<b>Figura 5.</b> Diagrama de las propiedades químicas de los adsorbentes, incluyendo los grupos funcionales y la carga superficial. ....	24
<b>Figura 6.</b> Curva de ruptura típica para experimentos de adsorción en columna. ....	31
<b>Figura 7.</b> Mecanismos de interacción entre el ácido ferúlico y los grupos funcionales presentes en la superficie del Residuo Sólido de Café: interacciones $\pi$ - $\pi$ , Van der Waals y electrostáticas. ....	39
<b>Figura 8.</b> Microscopía electrónica obtenida para el RSC sin tratar (a) y RSC tratado con NaOH (b).....	54
<b>Figura 9.</b> Comparación de los espectros FTIR de RSC sin tratamiento y con tratamiento. ....	57
<b>Figura 10.</b> Punto de carga cero de los RSC. Condiciones experimentales: velocidad de agitación de 220 rpm y temperatura de 25°C.....	58
<b>Figura 11.</b> Efecto del pH sobre la adsorción de AF en RSC. Condiciones: velocidad de agitación de 220 rpm y temperatura de 25°C.....	60
<b>Figura 12.</b> Diagrama de especiación del ácido ferúlico. Condiciones experimentales de 25 °C y concentración inicial de 1 g/L.....	60
<b>Figura 13.</b> Propuesta de mecanismos de adsorción del AF sobre los RSC a pH2 (a), pH 5 (b), pH 7 (c), y pH 9 (d). ....	62

<b>Figura 14.</b> Cinética de adsorción de AF sobre los RSC. Condiciones: pH 5, velocidad de agitación de 220 rpm y temperatura de 25°C.....	64
<b>Figura 15.</b> Isoterma de adsorción de AF sobre los RSC. Condiciones: pH 5, velocidad de agitación de 220 rpm y temperatura de 25°C. ....	66
<b>Figura 16.</b> Efecto de la temperatura en la adsorción de AF en RSC. Condiciones: pH 5, velocidad de agitación de 220 rpm.....	69
<b>Figura 17.</b> Efecto de la masa en la adsorción de AF en RSC a pH 5. Agitación constante a 200 rpm, temperatura de 25°C y una concentración de AF a 1 g/L. ....	72
<b>Figura 18.</b> Pruebas de desorción de AF con etanol. Condiciones experimentales: dosis de adsorbente de 2 g/L, 25 °C, $C_0 = 1$ g/L. El pH inicial = 2 (Exp. 1), 3.31 (Exp. 2), 5 (Exp. 3), 7 (Exp. 4), y 9 (Exp. 5).....	73
<b>Figura 19.</b> Comparación de la capacidad de adsorción ( $q_e$ ) después de tres ciclos de adsorción-desorción. Condiciones experimentales: velocidad de agitación de 220 rpm, 25°C, concentración inicial de AF de 1 g/L y dosis de adsorbente de 1.75 g/L. ....	75
<b>Figura 20.</b> Cinética de adsorción de AF, APC y F sobre los RSC. Condiciones: pH 5, velocidad de agitación de 220 rpm y temperatura de 25°C. ....	76
<b>Figura 21.</b> Curvas de ruptura para la adsorción de AF sobre RSC a diferentes caudales volumétricos. Condiciones experimentales: 25 °C, 2 g SCG, altura del lecho empacado de 11 cm, concentración inicial de AG de 1 g L <sup>-1</sup> y pH inicial de 5. ....	78
<b>Figura 22.</b> Estructuración de monolitos a base resina polimérica con RSC (a) vista superior con vista interna de los canales (a), y recubiertos con el café.....	82
<b>Figura 23.</b> Cinética de adsorción de AF sobre los RSC y sobre los RSC estructurados mediante monolitos de resina. Condiciones: pH 5, velocidad de agitación de 220 rpm y 25°C.....	83

## Lista de Tablas

<b>Tabla 1.</b> Materiales y Reactivos para los experimentos de adsorción de AF sobre RSC.	
.....	42
<b>Tabla 2.</b> Composición química del Residuos sólido de café.....	55
<b>Tabla 3.</b> Parámetros y errores relativos promedio para modelos cinéticos de adsorción.	
.....	65
<b>Tabla 4.</b> Parámetros y valores de error para modelos de isoterma de adsorción. ....	67
Tabla 5. Comparación de la máxima capacidad de adsorción de diferentes adsorbentes (mg/g).....	67
<b>Tabla 6.</b> Parámetros termodinámicos de la adsorción de ácido ferúlico en SCG a diferentes temperaturas. Condiciones experimentales: concentración inicial de AF de 1g/L, pH 5 y dosis de adsorbente de 1.75 g/L.....	70

## 1. INTRODUCCIÓN

La producción de bioetanol lignocelulósico es una alternativa sostenible a los combustibles fósiles que busca promover la transición a una ecología vehicular y una eficiencia energética, no obstante, su producción requiere de pretratamientos ácidos o básicos (como el ácido sulfúrico o acético, o soluciones como el hidróxido de sodio) para facilitar la fermentación de los azúcares presentes en la biomasa por parte de microorganismos como las levaduras [1], [2]. Estos pretratamientos provocan el rompimiento de la estructura lignocelulósica cuya composición estructural comprende lignina, hemicelulosa y celulosa, no obstante, también producen la liberación de otros compuestos presentes en la lignina como aldehídos derivados de azúcares, compuestos fenólicos (como el ácido ferúlico), benzoquinonas de cadena corta, ácidos orgánicos de cadena corta o aldehídos [3].

A estos compuestos liberados durante el pretratamiento, como los compuestos fenólicos, se les denomina inhibidores lignocelulósicos, esto debido a que causan daños a las paredes de los microorganismos utilizados en la fermentación del azúcar (levaduras) actuando como inhibidores, reduciendo la eficiencia de la fermentación o incluso deteniendo el proceso por completo [4]. Uno de los inhibidores lignocelulósicos liberado como subproductos de la descomposición de la lignina proveniente del maíz es el ácido ferúlico (AF), un compuesto fenólico que se encuentra naturalmente en las células vegetales de este cereal, el cual actúa como un conector universal entre los polímeros (lignina-hemicelulosa) de la pared celular del maíz [5].



Con el fin de solventar el efecto de los inhibidores y contribuir con la producción de bioetanol, se han evaluado diferentes procesos que permitan la remoción de estos compuestos desde el hidrolizado. El tratamiento por adsorción ha sido probado sobre compuestos orgánicos como los furanos y fenoles obteniendo la remoción de estos compuestos de soluciones acuosas [6]. El uso de estas técnicas trae ventajas en comparación con otros métodos de remoción durante el proceso de tratamiento de las sustancias de interés, ya que no generan modificaciones químicas en la sustancia inhibidora, por lo que puede ser desorbido posteriormente [7]. Esto permite su reutilización como sustancia química dándole un valor agregado en otros procesos de la industria.

El uso de residuos biomásicos como adsorbentes ha sido reportado por diversos investigadores en la adsorción de compuestos fenólicos presente en soluciones acuosas. Se han reportado que existen interacciones entre los inhibidores y los grupos funcionales de adsorbentes lignocelulósicos bajo mecanismos como: a) interacción  $\pi$ - $\pi$  (apilamiento), se refiere a la interacción intermolecular entre dos o más anillos aromáticos derivada la interacción entre los electrones  $\pi$  en los anillos del grupo fenilo de los inhibidores lignocelulósicos; b) formación de puentes de hidrógeno, los cuales implican una interacción atractiva (dipolo-dipolo) entre un donante de hidrógeno y un aceptor de hidrógeno; c) interacción hidrofóbica, tendencia de dos moléculas o superficies hidrofóbicas a asociarse en un ambiente acuoso [8], [9]. Lo anterior permite proponer el potencial uso de la biomasa lignocelulósica como los residuos sólidos de café como medio adsorbente de compuestos fenólicos resaltando que su utilización puede representar una

opción sostenible para la remoción de inhibidores lignocelulósicos del hidrolizado de maíz.

Por su parte, el ácido ferúlico presenta efectos potenciales como antioxidante, antiinflamatorio, antimicrobiano y anticancerígeno, siendo un compuesto de interés para su aplicación en la medicina [10]. Se ha demostrado que puede ser una sustancia efectiva que protege a las proteínas de la degradación causada por el choque térmico, convirtiéndolo en un excelente candidato como materia prima para la elaboración de protectores frente a exposiciones térmicas como los rayos UV [11]. Por otro lado, se ha visto su aplicabilidad en la industria alimentaria, pues el ácido ferúlico sirve como sustancia base para la producción de bio-vainillina, una alternativa del extracto de la vainilla natural [12].

Conforme a lo anterior el presente proyecto busca estudiar el uso de los residuos sólidos de café como adsorbentes eficientes para la remoción de ácido ferúlico, elucidando los posibles mecanismos de adsorción que se pueden presentar entre el inhibidor y la biomasa, así como determinar la capacidad de adsorción, su reusabilidad y selectividad para la desintoxicación del hidrolizado lignocelulósico del maíz.

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1. Bioetanol

El bioetanol es un tipo de alcohol producido a partir de fuentes renovables, como biomasa, cultivos agrícolas o residuos orgánicos, a través de un proceso de fermentación [13]. Se utiliza principalmente como biocombustible siendo mezclado con gasolina, lo cual, reduce la dependencia a los combustibles fósiles y así mismo, disminuye el impacto ambiental, pues, se ha reportado que su uso genera menor emisión de gases de efecto invernadero con respecto al combustible fósil [14], [15]

Según la materia prima empleada para su elaboración, existen tres tipos de bioetanol siendo: i) el de primera generación, obtenido a partir de cultivos alimentarios y materia vegetal rico en azúcar o almidón, como el maíz, la caña de azúcar, la remolacha y el trigo; ii) de segunda generación, el cual se obtiene a partir de materia lignocelulósica, otorgándole el nombre de bioetanol lignocelulósico, proveniente de residuos agrícolas como la paja, madera, residuos agrícolas, y otras plantas no alimentarias; y iii) de tercera generación, que se obtiene a partir de microorganismos, como algas, que pueden ser altamente productivas en términos de biomasa y crecimiento [15], [16].

Entre los tres tipos de bioetanol, resalta el de segunda generación como una alternativa de producción sostenible debido que permite al aprovechamiento de la biomasa agroindustrial clasificada como “desperdicio”, lo que, como ventaja, trae la valorización de los residuos de la producción agrícola y la reducción de los desechos totales producidos

por este sector, mientras que, a su vez, fomenta la transición categórica hacia las “energías limpias” [14], [16]. Todos estos aspectos han fomentado la producción de este tipo de bioetanol, sin embargo, se ha demostrado que el tratamiento de las biomásas para su fermentación puede tener consecuencias que limitan su obtención y la eficacia del proceso.

### 2.1.1. Bioetanol lignocelulósico

El proceso de obtención del bioetanol lignocelulósico se da a través de la fermentación del azúcar presente en la lignocelulosa a partir de organismos microbiológicos (levaduras) y procesos enzimáticos, los cuales, realizan la conversión alcohólica [17]. En primer lugar, se tiene un proceso de hidrólisis donde se induce el hinchamiento de la biomasa y el rompimiento de la pared celular y sus componentes (lignina y hemicelulosa), lo que permite el acceso de las enzimas y microorganismos al interior de esta, para así fermentar los azúcares. Posteriormente, el caldo de fermentación que contiene el bioetanol es sometido a un proceso de destilación para la obtención del bioetanol [18], [19].

Este proceso ha demostrado tener buenos resultados para la producción de este combustible, no obstante, presenta algunos limitantes que pueden afectar la tasa de bioetanol obtenido. Específicamente, los compuestos lignocelulósicos tienen tres capas: 1) lignina, estructura de protección de la pared celular de la degradación química, la cual presenta el mayor reto en la producción de bioetanol, pues es difícil de remover; 2) hemicelulosa, cuya función es la protección de la celulosa; 3) celulosa, forma parte de los tejidos de sostén y estructura de las células vegetales, siendo el material que se fermenta para producir el biocombustible [18], [20]. Esta estructura fisicoquímica que resulta en

una compleja estructura supramolecular cristalina de la pared celular es uno de los aspectos que más limitan el proceso puesto que, para acceder a la celulosa y poder producir el bioetanol, es necesario someter la biomasa a un pretratamiento con el fin de romper sus estructuras moleculares, lograr separar los compuestos polisacáridos, y de esta manera, facilitar el aprovechamiento de los azúcares [2], [7].

Existen diferentes tipos de pretratamientos de la lignocelulosa basados en procesos biológicos, físicos y químicos, los cuales provocan la ruptura de la capa de lignina y la hemicelulosa. Estos procesos ayudan a disminuir y romper la estructura cristalina de la celulosa, aumentando su porosidad, lo que hace que esta última capa sea más sensible a la fermentación por los microorganismos [13], [19]. Uno de los pretratamientos más utilizados para este fin es el tratamiento químico ácido o alcalino, donde se emplean ácidos como el sulfúrico, acético, nítrico, entre otros, o soluciones alcalinas como el hidróxido de sodio (NaOH) o calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), debido a que estos provocan el rompimiento de los enlaces covalentes que unen entre sí los componentes de la biomasa, lo que provoca la lisis celular, causando deslignificación y facilitando el proceso de fermentación de los azúcares [21].

No obstante, el uso de sustancias como el ácido sulfúrico o acético, y soluciones a base de hidróxido de sodio (NaOH), promueven la liberación de algunos compuestos presentes en la biomasa como aldehídos derivados de azúcares, benzoquinonas de cadena corta, compuestos fenólicos (como el ácido ferúlico), ácidos orgánicos de cadena corta o aldehídos [7], [9].

### 2.1.2. Inhibidores lignocelulósicos

Los inhibidores lignocelulósicos son compuestos químicos que se encuentran naturalmente en la biomasa lignocelulósica constituyendo y haciendo parte de la capa superficial conocida como lignina [21], [22]. Estos compuestos, son “liberados” durante el proceso de pretratamiento a medida que la biomasa lignocelulósica se descompone, constituyéndose en inhibidores lignocelulósicos, denominados así porque pueden tener efectos negativos sobre los microorganismos fermentadores utilizados en los procesos de producción de bioetanol para la fermentación del azúcar [23]. Se pueden identificar cuatro tipos de inhibidores: a) aldehídos derivados de azúcares; b) compuestos aromáticos: compuestos fenólicos (ácido ferúlico), compuestos no fenólicos y benzoquinonas de cadena corta; c) ácidos orgánicos de cadena corta y aldehídos; y d) otros inhibidores como metales y azúcares [7].

Algunos de los efectos reportados para los inhibidores son la Inhibición del crecimiento celular, ya que retardan o detienen el crecimiento de los microorganismos fermentadores, lo que a su vez reduce la velocidad y la eficiencia de la fermentación. Se ha evidenciado una reducción de la actividad enzimática, puesto que interfieren con la actividad de las enzimas involucradas en la conversión de azúcares en etanol, lo que reduce la velocidad de conversión y, en última instancia, la cantidad de etanol producido [4], [7]. Por otro lado, se ha observado que estos compuestos causan daño a la membrana celular, lo que puede llevar a la pérdida de nutrientes y metabolitos y al debilitamiento general de la célula de los microorganismos. Dentro del daño de la membrana, se ha identificado que los inhibidores pueden ejercer un estrés tóxico en los microorganismos, llevando a la

muerte de estos, reduciendo la población activa y afectando la fermentación total y con esto, reduciendo finalmente la tasa de producción de bioetanol [7], [22], [24].

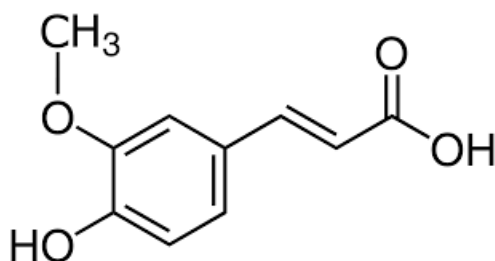
Uno de los inhibidores lignocelulósicos reportados es el ácido ferúlico, un compuesto que se encuentra naturalmente en masa lignocelulósica de plantas como el maíz cumpliendo la función de conexión entre la lignina y la celulosa, y el cual, es liberado durante el tratamiento de la lignocelulosa y que presenta toxicidad frente a los organismos microbiológicos que realizan la fermentación de los azúcares [7], [9]. Estos efectos y el daño sobre los organismos han impulsado el desarrollo de investigaciones centradas en desarrollar métodos y tecnologías para mitigar el impacto de estos inhibidores, como tratamientos previos de la biomasa para reducir su presencia, procesos de purificación y selección de microorganismos resistentes a los inhibidores.

### 2.1.3. Ácido ferúlico

El ácido ferúlico es un ejemplo de un inhibidor lignocelulósico que puede afectar los procesos de fermentación a partir de biomasa lignocelulósica. Este compuesto fenólico se encuentra comúnmente en las paredes celulares de los organismos vegetales y es liberado durante la descomposición de la lignina en la biomasa [17]. Para este compuesto, se ha reportado que puede interferir con la actividad de enzimas involucradas durante la hidrólisis llevada a cabo en la biomasa. Esto reduce la eficiencia de la conversión de la biomasa en azúcares que luego pueden ser fermentados. El daño más nocivo es su efecto

tóxico para los microorganismos fermentadores pudiendo dañar las membranas celulares y afectar el funcionamiento celular de las levaduras [25].

El ácido ferúlico, con fórmula química ácido 4-hidroxi-3-metoxicinámico (Figura 1), es un compuesto orgánico perteneciente al grupo de ácidos fenólicos siendo reconocidos como metabolitos secundarios [26]. Se encuentra en las células vegetales de plantas y granos como el maíz, arroz, espinaca, frutas ácidas, caña de azúcar, entre otras, hallándose en la pared celular, donde contribuye en su estructura y estabilidad [10]. Su estructura química se compone por uniones de enlaces covalentes entre esteres y polisacáridos, permitiéndole dividirse para obtener compuestos derivados del ácido benzoico y el ácido cinámico [11].



**Figura 1.** Estructura química del ácido ferúlico. Zduńska, et al. (2018).

Si bien, este compuesto presenta efectos nocivos y negativos en la producción de bioetanol, su estructura química y sus propiedades de baja oxidación le dan a este ácido potenciales efectos anti-oxidativos, antiinflamatorios, antimicrobianos y anticancerígenos, lo que le ha otorgado un interés por su aplicabilidad en la medicina [27]. Incluso, se ha demostrado que puede ser una sustancia efectiva que protege a las proteínas de choque térmico de la degradación causada por calor, lo que también lo hace un excelente protector



frente a exposiciones térmicas como los ratos UV [11]. Se ha evidenciado que puede inhibir la formación de radicales libres o de las enzimas catalizadoras de estos. Se ha demostrado la habilidad de este ácido para eliminar radicales libres de compuestos como el peróxido de hidrógeno, dióxido de nitrógeno, superóxido o hidroxilo[10].

Estudios biotecnológicos han mostrado que el ácido ferúlico contenido en el Nejayote es una óptima materia prima para generar otros sub-productos de interés comercial con un alto valor agregado tanto en la industria química o para el sector de alimentos y bebidas. Un ejemplo de estos es la formación de ácido ferúlico vainillina, el cual es bio-transformado por varios hongos a través diferentes vías metabólicas [12], [28]. Como resultado se obtiene la vainillina y el alcohol vanilílico, lo cual puede ser una alternativa de la vainilla natural [1]. Con lo anterior, se impulsa la búsqueda de técnicas y procesos que permitan la remoción del ácido ferúlico del hidrolizado de maíz, con el fin de favorecer la obtención del bioetanol pero que, a su vez, permita la recuperación de este compuesto para su utilización como materia prima en la fabricación de otros productos.

## 2.2. Tratamientos de remoción de inhibidores

Existen diferentes métodos que permiten la remoción de los inhibidores de los hidrolizados de maíz tratados para la producción de bioetanol. Estos, pueden resultar eficientes en la remoción de los inhibidores, no obstante, muchos de estos generan también la degradación del ácido ferúlico removido impidiendo su utilización en futuros procesos [4]. Algunos de los tratamientos utilizados para la remoción del inhibidor ácido ferúlico

incluyen el tratamiento con solventes, la inhibición mediante enzimas, e incluso tratamientos físicos que permiten la desintegración del inhibidor [4], [7], [22].

- I. Lavado y extracción: Refiere al tratamiento de la biomasa con solventes apropiados que eliminan o reducen los inhibidores presentes en el hidrolizado. Este tratamiento permite disminuir la presencia de los inhibidores del hidrolizado lo que tiene efectos positivos para la obtención del bioetanol, no obstante, puede causar la pérdida del compuesto removido (inhibidor como el ácido ferúlico), por lo cual, no se puede aprovechar como materia en otras industrias.
- II. Tratamientos químicos: Mediante el tratamiento con ácidos o sustancias alcalinas, puede ser removido o neutralizado el compuesto inhibidor, no obstante, la aplicación de estas sustancias deteriora la estructura de la biomasa alterando así también la calidad y tasa de obtención del bioetanol. Por otro lado, se ha demostrado que este proceso causa la degradación de los compuestos inhibidores como el ácido ferúlico, así como la descomposición de azúcares y producción adicional de compuestos inhibitorios.
- III. Hidrólisis: Permite la descomposición controlada de la biomasa en condiciones de alta presión y temperatura (hidrólisis), con la cual, se degrada el compuesto inhibidor. El inconveniente evidenciado en este tipo de tratamiento es el daño sobre los azúcares fermentables impactando en la tasa de fermentación.
- IV. Tratamientos enzimáticos: El uso de enzimas específicas que degraden o transformen los inhibidores en compuestos menos tóxicos.
- V. Procesos de separación física o química: Incluyen la aplicación de técnicas como la destilación, la extracción líquido-líquido y la adsorción con el fin de separar y

recuperar los compuestos inhibitorios de la biomasa, sin afectar el compuesto removido. Otras técnicas como la radiación ultravioleta, ultrasonidos y tratamientos térmicos han demostrado eficiencia en la degradación de los compuestos inhibitorios lo que favorece la producción de bioetanol, no obstante, no permite la recuperación de los compuestos como el ácido ferúlico impidiendo su reaprovechamiento.

### 2.3. Adsorción

Se define como adsorción al proceso fisicoquímico mediante el cual las moléculas de un gas, sustancia disuelta o un líquido se retienen en la superficie de un sólido, a través de fuerzas intermoleculares fuertes o débiles, sin penetrar en su estructura interna. En este proceso, las moléculas adsorbidas se mantienen unidas al sólido a través de enlaces débiles como Van der Waals o fuerzas electrostáticas [29]. La adsorción es un fenómeno importante en numerosas aplicaciones industriales, como la purificación de gases y líquidos, la separación de compuestos y la eliminación o remoción de contaminantes del agua y del aire.

Procesos como la adsorción, permiten la remoción de algunos compuestos orgánicos como furanos o fenoles que son liberados de la materia lignocelulósica lo que permite la purificación del hidrolizado [30]. Sjulander y Kikas, (2020), explican que el uso de estas técnicas trae ventajas en comparación con otros métodos de remoción durante el proceso de tratamiento de las sustancias captadas, sin generar modificaciones químicas en la sustancia inhibidora, por lo que puede ser desorbida posteriormente permitiendo su

reutilización como sustancia química dándole un valor agregado en otro proceso o industria [31]

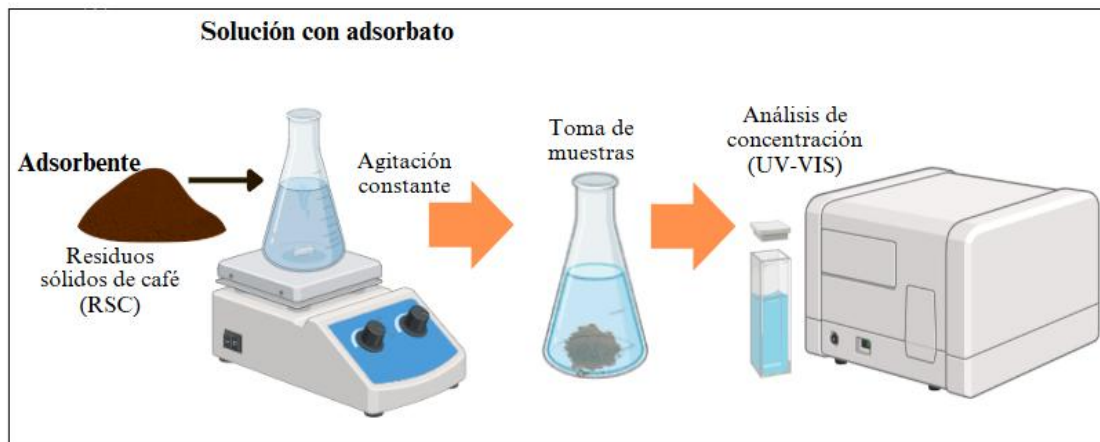
La adsorción puede realizarse en diferentes tipos de sistemas, como el sistema en lote, y el sistema en continuo (lecho empacado) [32], [33]. Los sistemas en lote o también denominados como sistemas discontinuos son ideales cuando se tienen volúmenes pequeños o a escala laboratorio. Por otro lado, los sistemas en continuo son más utilizados a nivel industrial, donde el adsorbato se pone en contacto con una cantidad específica de adsorbente fresco, lo que permite establecer el gradiente de concentración necesario entre el adsorbato y el adsorbente [34]. Las descripciones más específicas y sus características diferenciales se mencionan brevemente a continuación.

### 2.3.1. Sistema de adsorción en lote

La adsorción en lotes es un método que consiste en introducir una cantidad conocida de adsorbente en un volumen fijo de solución que contiene la sustancia a eliminar. Dicha solución se agita durante un tiempo determinado para alcanzar el equilibrio entre la fase líquida y la fase sólida [34]. Al finalizar el tiempo de contacto, se separa el adsorbente y se mide la concentración residual del contaminante en la solución, lo que permite calcular la eficiencia del proceso de adsorción (Figura 2).

La adsorción en lotes es útil para estudiar la cinética de la adsorción y la isoterma de la adsorción, ya que proporciona información sobre la cantidad que se adsorbe y los mecanismos de interacción entre el contaminante y el sólido. Este método se aplica

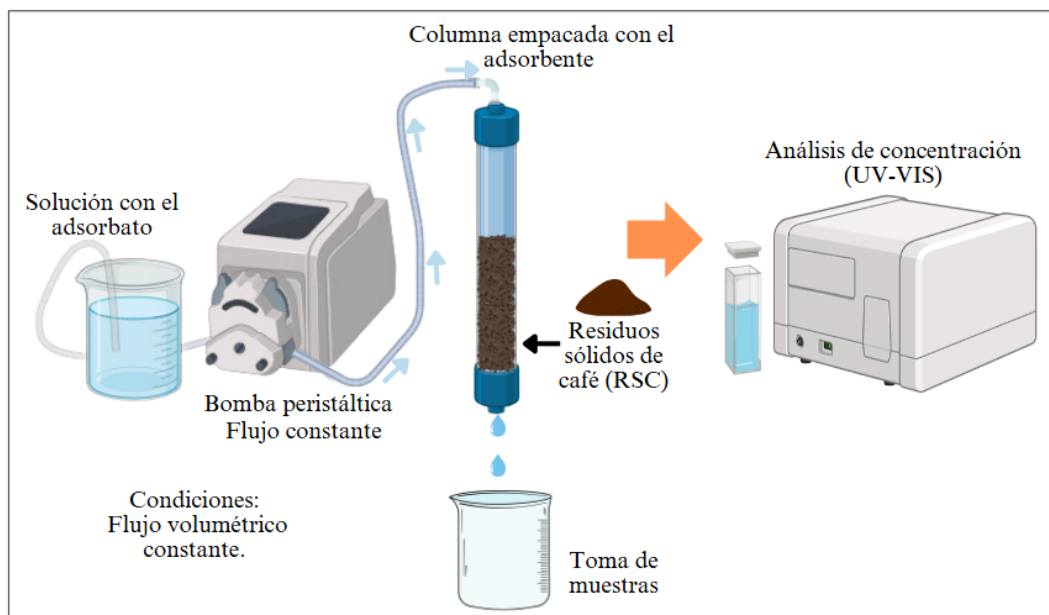
frecuentemente en la eliminación de metales pesados, colorantes, compuestos orgánicos y otros contaminantes en el tratamiento de aguas y efluentes industriales [32].



**Figura 2.** Diagrama esquemático para los experimentos de adsorción en lote.

### 2.3.2. Sistema de adsorción en continuo (lecho empacado)

En un proceso de adsorción en continuo se hace pasar la solución contaminada de forma continua a través de un lecho fijo de material adsorbente, permitiendo la adsorción del compuesto de interés mientras el fluido pasa por el sistema (Figura 3). Se hace pasar la solución hasta que el contaminante comienza a aparecer en el efluente, un fenómeno conocido como ruptura de la columna (tiempo de ruptura) [35], [36]. Este método se utiliza ampliamente en la industria y en sistemas de tratamiento de agua debido a su eficacia en la eliminación de contaminantes y su posibilidad de escalamiento.



**Figura 3.** Diagrama esquemático para los experimentos de adsorción en columna.

## 2.4. Propiedades de los materiales adsorbentes

La capacidad de adsorción de un material se ve influenciado por las características fisicoquímicas que contemplan tanto las propiedades físicas (como el área superficial, porosidad), como propiedades químicas (punto de carga cero o los grupos funcionales presentes en la superficie) [37], [38], [39], [40].

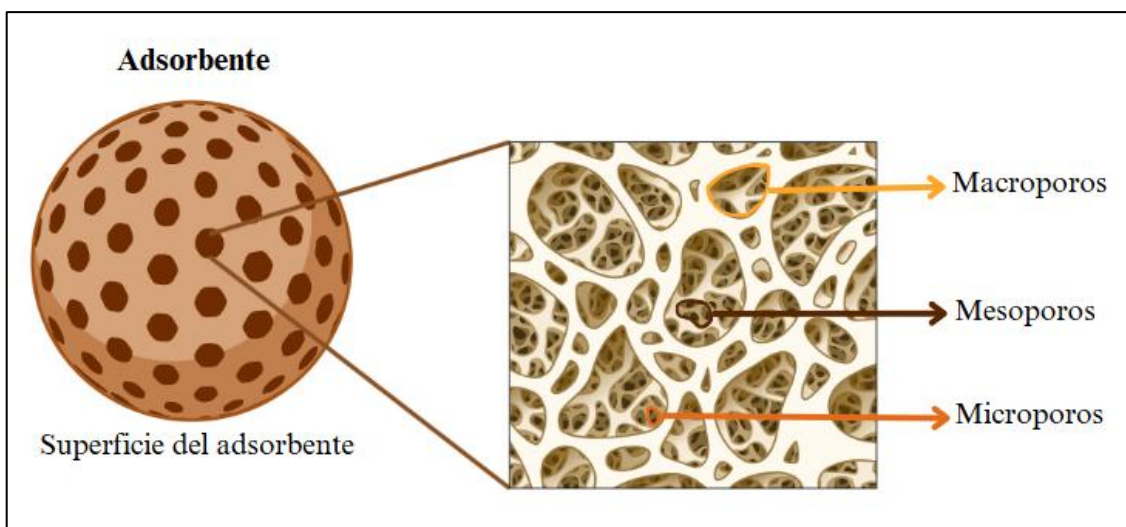
### 2.4.1. Propiedades texturales.

Estas incluyen todas aquellas características que conforman un material en su aspecto físico. Por ejemplo, se puede distinguir el área superficial del material como una propiedad que refiere al área del adsorbente que está en contacto con el medio. En adsorción se habla

de área específica como el área total de la superficie del adsorbente por unidad de masa. Esta propiedad es relevante en los procesos de adsorción puesto que determinados adsorbentes, como el carbón activado, presentan una gran área superficial ( $\sim 1500\text{-}2500\text{ m}^2/\text{g}$ ) implicando una mayor exposición de sitios activos en la superficie del material adsorbente [41], [42]. El área superficial se relaciona a su vez con otra propiedad del adsorbente: la porosidad, la cual alude al total de cavidades dentro del adsorbente [43]. En materia de adsorción, específicamente en fase líquida, la propiedad de porosidad influye en la velocidad de difusión, afectando la cinética del proceso de adsorción [39], [44].

Hablar de porosidad, refiere al porcentaje del volumen total del material que está ocupado por poros, es decir, cuánto espacio vacío hay dentro del material adsorbente expresado como porcentaje (%) [45]. Se ha determinado que los poros pueden tener tamaño y forma diferentes, pueden estar interconectados o completamente aislados. En este sentido, la distribución de los poros puede favorecer o limitar la accesibilidad a los sitios activos. Esta propiedad permite clasificar a los materiales en (Figura 4):

- Macroporosos: poros mayores de 50 nm
- Mesoporosos: poros de 2-50 nm
- Microporosos: poros menores a 2 nm

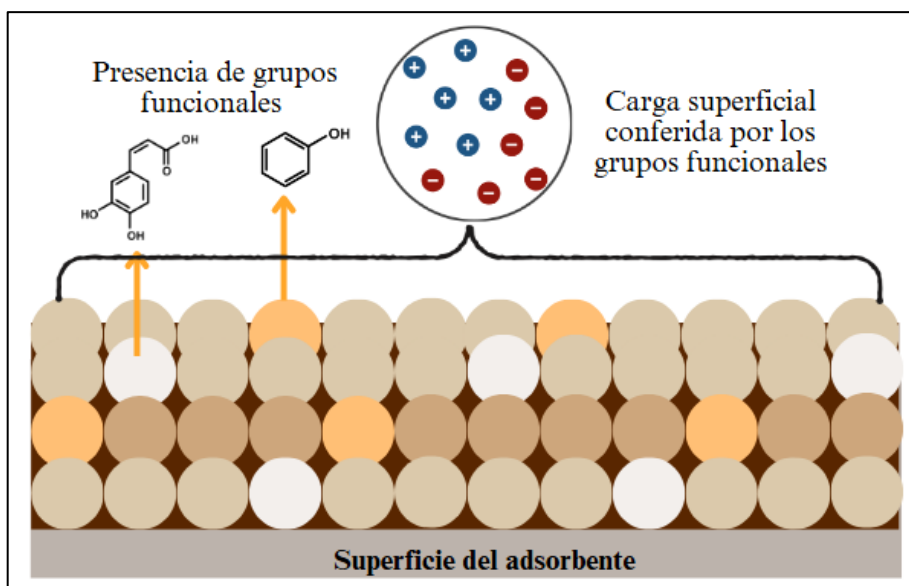


**Figura 4.** Diagrama de los tipos de poros presente en los materiales adsorbentes

#### 2.4.2. Propiedades químicas

Las propiedades químicas del adsorbente están relacionadas con la presencia de sus grupos funcionales, los cuales les confieren una carga superficial específica y con esto, determinan los sitios activos presentes en el adsorbente (Figura 5) [40]. La carga superficial refiere a la carga eléctrica que puede adquirir un adsorbente y la cual puede estar influida por condiciones de la solución como el pH en soluciones acuosas. Esto implica que la superficie del adsorbente puede estar cargada mayoritariamente positiva o negativamente, por lo cual, las interacciones que se presentarán con el soluto se verán influenciadas permitiendo una atracción entre soluto-adsorbente adecuada para favorecer su adsorción. En los materiales usados para la adsorción es importante conocer el punto de carga cero de este el cual refiere al pH donde el material adquirirá una carga neutra [37].





**Figura 5.** Diagrama de las propiedades químicas de los adsorbentes, incluyendo los grupos funcionales y la carga superficial.

En cuanto a los grupos funcionales, los materiales utilizados en adsorción tienen composiciones químicas específicas que se confieren tanto por las características químicas del material como por los químicos utilizados para su activación o tratamiento[40]. La presencia de estos elementos químicos o grupos funcionales determinará e influirá sobre interacciones o reacciones que se presentan entre el adsorbente y el soluto favoreciendo o limitando la adsorción [37]. Se ha reportado que la presencia de determinados grupos funcionales en un adsorbente específico le confiere a su vez la propiedad de selectividad del adsorbente por una molécula específica.

Las propiedades texturales y fisicoquímicas de un adsorbente determinan la capacidad de adsorción del material, la selectividad frente a determinados compuestos, la velocidad de adsorción y la estabilidad del material en soluciones acuosas. No obstante, se debe tener en cuenta que en materiales biomásicos el área superficial si bien no puede ser muy alta

(4 m<sup>2</sup>/g en comparación con los 1500 reportados para carbón activado), la gran diversidad de grupos funcionales expuestos en su superficie que permite la disponibilidad de sitios activos que interactúen con los compuestos de interés, los hace una opción viable como adsorbente.

## 2.5. Caracterización del adsorbente

La caracterización del adsorbente es esencial para comprender sus propiedades físicas y químicas. A través de diversas técnicas de caracterización, se obtiene información detallada sobre la estructura, composición, morfología y propiedades superficiales del adsorbente [46]. Estos datos son fundamentales para comprender y evaluar su capacidad de adsorción, selectividad y estabilidad. La elección de las técnicas de caracterización depende del tipo de adsorbente y de los aspectos específicos que se deseen analizar. Conforme a lo anterior, las técnicas que permiten la caracterización de los residuos sólidos de café son:

- I. Análisis del área superficial y porosidad: La superficie del adsorbente es crucial para la adsorción, ya que es donde se produce la interacción entre el adsorbato y el adsorbente. Una mayor área superficial suele correlacionarse con una mayor capacidad de adsorción. El área superficial, tamaño y volumen de poro se analizan por medio de fisisorción de N<sub>2</sub> y la ecuación BET, utilizando un analizador de área superficial Micromeritics. La fisisorción de nitrógeno (N<sub>2</sub>) se utiliza comúnmente para medir la superficie específica de un material. Este método se basa en la adsorción de N<sub>2</sub> a baja temperatura y presión en la superficie del material, lo que

permite determinar su área superficial y porosidad. La ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (BET) se utiliza para analizar los datos de fisisorción de  $N_2$  y determinar la superficie específica del material. Esta ecuación, se basa en la hipótesis de que la adsorción de  $N_2$  ocurre en una capa mono-molecular [47].

- II. Determinación de grupos funcionales: Los grupos funcionales presentes en la superficie del adsorbente son responsables de la interacción química con los compuestos de interés, y pueden incluir hidroxilos, aminos, carboxilos, entre otros. Los grupos funcionales presentes en los RSC se pueden identificar mediante espectroscopia de infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR) usando un Perkin-Elmer Spectrum 100 en un rango de número de onda de  $650\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ . El espectro FT-IR proporciona información sobre los grupos funcionales presentes en la muestra, ya que cada grupo funcional absorbe radiación infrarroja a una frecuencia específica, lo que, como resultado, otorga un espectro que permite la identificación de los grupos funcionales presentes en la muestra [42].
- III. Identificación morfológica y estructural del adsorbente: Someter el adsorbente a tratamientos alcalinos (como soluciones a base de hidróxido de sodio) puede causar un cambio físico en la superficie del material, favoreciendo la aparición de de poros y con esto, modificando la textura del adsorbente. Estas características, pueden identificarse mediante microscopia electrónica de barrido la cual, es una técnica ampliamente utilizada para el análisis morfológico de materiales adsorbentes[48]. Permite obtener imágenes de alta resolución de la superficie de

los adsorbentes, proporcionando información detallada sobre su textura, estructura porosa y distribución de partículas. En conjunto con otras técnicas, como BET (para área superficial) y FTIR (para grupos funcionales), proporciona un análisis completo de un material adsorbente.

## 2.6. Cinética de la adsorción

La cinética de la adsorción describe cómo se lleva a cabo la adsorción en el tiempo, es decir, cómo el soluto se va adsorbiendo en la superficie del adsorbente a medida que transcurre el tiempo hasta llegar al equilibrio. En general, existen dos tipos de modelos cinéticos: modelos empíricos y modelos cinéticos basados en mecanismos de transferencia de masa.

En este estudio, se utilizarán los modelos cinéticos empíricos teniendo en cuenta que las características macroporosas de los residuos sólidos de café y su área superficial reportada de 2.4 a 4 m<sup>2</sup>/g [49], permite discriminar los modelo de difusión intraparticular y el de película difusiva, (modelos cinéticos basados en mecanismos), que describen la adsorción como un proceso que involucra varios pasos como la difusión del soluto en la solución, la difusión del soluto en el poro del adsorbente y la interacción química entre el soluto y la superficie del adsorbente [50].

Los modelos cinéticos empíricos contemplan que la única etapa de interés en el proceso de adsorción es la adsorción en sitio activo partiendo de la suposición de que ocurre una reacción química entre las moléculas de soluto y la superficie del adsorbente [51]. El

modelo de pseudo primer orden (PPO) (Ec.1) asume que la velocidad de adsorción es proporcional a la cantidad de soluto en la solución y a la cantidad de sitios de adsorción disponibles. Por su parte, el modelo de pseudo segundo orden (PSO) (Ec.2) asume que la velocidad de adsorción es proporcional al cuadrado de la cantidad de soluto en la solución y a la cantidad de sitios de adsorción disponibles.

$$q = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

$$q = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_1 q_e t} \quad (2)$$

Donde  $q$  y  $q_e$  son la capacidad de adsorción en cualquier momento y en equilibrio, respectivamente (mg/g);  $k_1$  y  $k_2$  son las constantes de velocidad para los modelos PPO y PSO ( $h^{-1}$ ), respectivamente, y  $t$  es el tiempo (h).

## 2.7. Equilibrio de adsorción

El equilibrio de adsorción se refiere al estado en el que la velocidad de adsorción y desorción no varía durante un tiempo. En otras palabras, es el punto en el que la cantidad de soluto adsorbido en la superficie sólida no cambia con respecto al tiempo. El equilibrio de adsorción ( $q_e$ ) se describe matemáticamente mediante una isoterma de adsorción, que relaciona la cantidad de soluto adsorbido en la superficie sólida (adsorbente) con la

concentración del soluto en la solución en equilibrio [52]. El equilibrio se expresa mediante la ecuación 3.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (3)$$

Donde  $C_o$  y  $C_e$  son la concentración inicial y de equilibrio del compuesto de interés, respectivamente (mg/L);  $V$  es el volumen de la solución (L);  $m$  es la masa seca del RSC (g); y  $q_e$  es la capacidad de adsorción en el equilibrio, (mg/g).

Existen varios modelos aplicables para describir la isoterma de adsorción, dentro de los cuales, las isothermas de Freundlich y Langmuir son las más utilizadas. En primer lugar, la isoterma de Langmuir asume que las moléculas de soluto se adhieren a sitios de adsorción específicos y no interactúan entre sí. La isoterma se representa como (Ecuación 4):

$$q = \frac{q_{max}bC_e}{1+bC_e} \quad (4)$$

Donde  $q$  refiere a la capacidad de adsorción,  $q_{max}$  es la máxima capacidad de adsorción, y  $b$  (L/mg) es una constante de Langmuir.

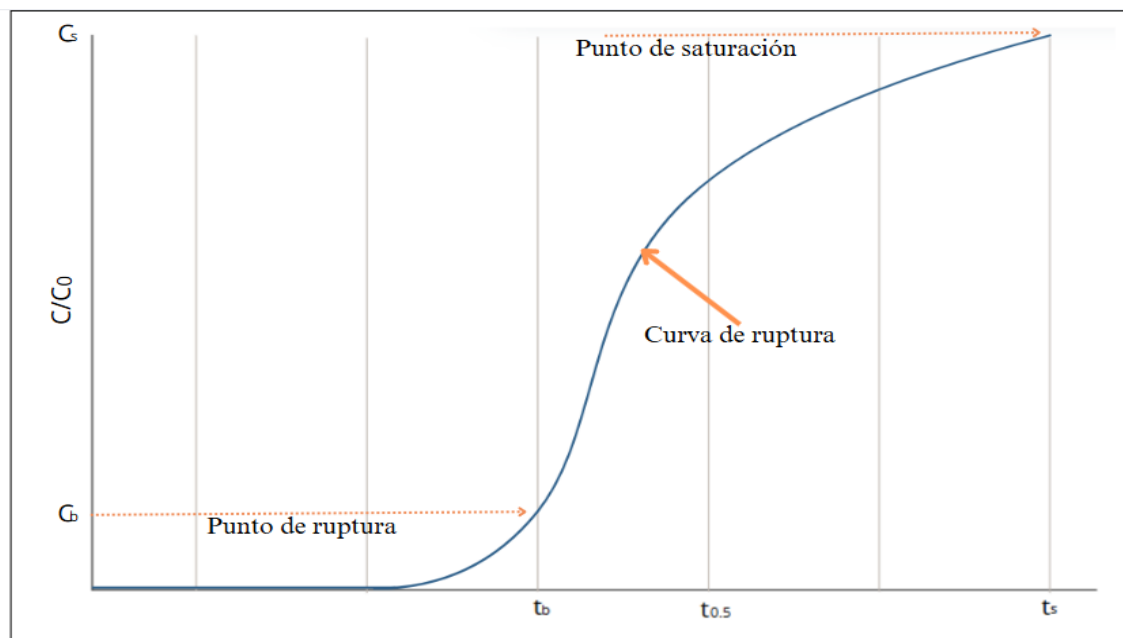
Por otro lado, la isoterma de Freundlich asume que la adsorción es un proceso más complejo en el que las moléculas de soluto se adhieren a una variedad de sitios de adsorción y pueden interactuar entre sí. La isoterma se representa como (Ecuación 5):

$$q = K_f C_e^{1/n}$$

Donde  $K_f$  (mg/g) es la constante de Freundlich y  $1/n$  la intensidad de adsorción.

## 2.8. Curvas de ruptura

Se conoce como curva de ruptura al gráfico que describe el comportamiento de la concentración de un soluto en el efluente de una columna de adsorción a lo largo del tiempo [53]. La obtención de curvas de ruptura es fundamental para evaluar la eficiencia y capacidad de un adsorbente en sistemas de adsorción en continuo resaltando que además de la capacidad de remoción, se debe identificar a su vez el tiempo en el cual el material adsorbente puede retener a la especie adsorbida antes de llegar a su saturación. En estas pruebas, uno de los parámetros más importante es el tiempo de ruptura ( $t_b$ ), el cual se define como el momento en el cual la concentración del soluto en el efluente alcanza un valor crítico (5-10% de la concentración inicial) dado en valores de  $C/C_0$  (Figura 6) [54].



**Figura 6.** Curva de ruptura típica para experimentos de adsorción en columna.

### 2.8.1. Modelos para el análisis de adsorción en columna

Numerosos modelos matemáticos se han utilizado en el proceso de adsorción en una columna empacada para lograr la predicción de las curvas de ruptura que resulta útil para conocer el comportamiento del proceso. Un modelado preciso de las curvas de ruptura desempeña un papel importante en la evaluación y optimización de parámetros como el rendimiento del adsorbente, la duración operativa de los lechos de adsorción y su regeneración y con esto, en el cálculo de la capacidad de adsorción del lecho mismo[55]. Esta investigación empleó modelos B-A y Yan para evaluar la eficacia de adsorción de los residuos sólidos de café en la eliminación de ácido ferúlico en columnas de lecho fijo.



El modelo B-A describe la cinética de adsorción asumiendo que la tasa de adsorción es directamente proporcional tanto a los sitios disponibles restantes en el adsorbente como a la concentración de las especies objetivo en la solución [35]. La ecuación B-A se expresa de la siguiente manera (Ecuación 6) [56]

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{\frac{k_{BA}N_{BA}L}{u} - k_{BA}C_0t}} \quad (6)$$

Donde  $C_0$  representa la concentración inicial del adsorbato (mg/L),  $C$  denota la concentración a la salida de la columna en un momento específico  $t$ .  $k_{BA}$  es el coeficiente de tasa B-A (mL/mg min),  $N_{BA}$  representa la capacidad del adsorbente para adsorber por unidad de volumen del lecho (mg/mL).  $L$  indica la profundidad del lecho (m), y  $U$  refiere a la velocidad superficial (m/min).

En cuanto a la ecuación Yan es una fórmula empírica desarrollada a través del examen estadístico de las mediciones de adsorción observadas (Ecuación 7).

$$\ln \frac{C}{C_0 - C} = \frac{k_y C_0}{Q} \ln t + \frac{k_y C_0}{Q} \ln \frac{Q^2}{k_y q_y m} \quad (7)$$

Donde  $k_y$  denota la constante de velocidad cinética de Yan (mL/mg min),  $q_y$  representa la capacidad máxima de adsorción (mg/g),  $t$  corresponde al tiempo (min),  $Q$  al caudal (mL/min), y  $m$  es la masa del adsorbente (g) [26].

## 2.9. Factores que afectan la adsorción

La adsorción es un proceso en el cual los átomos, iones o moléculas de una sustancia se adhieren a la superficie de otra, generalmente en una fase sólida o líquida. En este sentido, algunos factores pueden afectar la capacidad de adsorción, así como las interacciones presentes entre el adsorbato y el adsorbente.

### 2.9.1. Temperatura

Considerando que se espera una adsorción de tipo fisisorción entre los residuos sólidos de café y el ácido ferúlico, es importante identificar los efectos de la temperatura, sobre la capacidad de adsorción del material sólido. En concreto, el aumento de la temperatura afecta a la cinética de adsorción, la velocidad a la que ocurre este proceso. En general, un aumento en la temperatura puede acelerar la cinética de adsorción, lo que puede aumentar la eficiencia del proceso [57].

En la fisisorción, el proceso de adsorción es exotérmico, lo que significa que libera energía en forma de calor cuando las moléculas del adsorbato se adhieren a la superficie del adsorbente. Esta energía liberada se debe a la formación de enlaces débiles entre el adsorbato y la superficie del adsorbente. Sin embargo, es importante destacar que la temperatura puede tener un efecto negativo en los procesos de fisisorción, ya que aumentar la temperatura debilita las interacciones entre el adsorbente y el adsorbato, favoreciendo la desorción y disminuyendo la capacidad de adsorción [58]. Esto se debe a que el aumento de la temperatura afecta el movimiento de las moléculas del soluto en la solución, lo que

puede disminuir la cantidad de moléculas adsorbidas en la superficie del sólido, reduciendo así su capacidad de adsorción.

### 2.9.2. pH

El pH es un factor muy importante en la adsorción, ya que puede afectar tanto el adsorbato como la carga superficial del adsorbente. Algunos estudios han reportado el efecto del pH de la solución frente al punto isoeléctrico del material adsorbente teniendo en cuenta que el punto isoeléctrico es el pH en el que la superficie del adsorbente tiene carga cero. En ese sentido, se describe que cuando el pH de la solución es menor al del punto isoeléctrico, la superficie del adsorbente adquirirá una carga mayoritariamente positiva, al contrario, si se tiene un pH mayor al del punto isoeléctrico, la carga superficial del adsorbente será mayoritariamente negativa [57].

Por otro lado, el pH de la solución también afecta la especiación de los componentes químicos en la solución. La especiación se refiere a la distribución de los diferentes estados de ionización de los grupos funcionales presentes en la molécula adsorbato, los cuales pueden variar según el pH. En particular, algunos compuestos orgánicos contienen grupos funcionales, como lo es en el caso del ácido ferúlico, el cual puede ionizarse o desprotonarse en función del pH de la solución, lo que predispone la especie que se encontrará en solución [59]. Por ejemplo, en soluciones acuosas, los grupos funcionales presentes en la superficie del adsorbente pueden estar ionizados o protonados en función del pH, lo que puede afectar su capacidad de adsorción.

En el caso de los RSC, los grupos carboxílicos, por ejemplo, pueden estar protonados a pH bajos, lo que reduce su capacidad de adsorción para algunos iones debido a la repulsión electrostática a estos pH específicos [60]. Estos cambios reportados, tanto para la carga superficial del adsorbente como para la especiación de los compuestos de interés, evidencian la importancia de evaluar el pH de la solución como variable que afecte la capacidad de adsorción de un adsorbente y su afinidad por un adsorbato específico.

## 2.10. Sistemas multicomponentes

Se denominan sistemas multicomponente a aquellos sistemas que contienen múltiples solutos o diferentes componentes disueltos en una fase líquida [61], [62]. En estudios de adsorción, se ha observado que los compuestos presentes en la mezcla pueden presentar distintos comportamientos. En algunos sistemas, cada soluto interactúa de manera independiente con el adsorbente, mientras que, en otros, la interacción entre los compuestos se puede presentar entre ellos y a su vez con el adsorbente, lo que puede tener un efecto directo sobre la capacidad de adsorción de cada compuesto [63], [64]. Con base a esto, se pueden distinguir dos tipos de sistemas multicomponentes: sistemas de competencia y sistemas de sinergia. En los sistemas de competencia, la adsorción de una especie se ve disminuida por la presencia de otra especie en la solución, mientras que, en los sistemas de sinergia, la adsorción de una especie se ve favorecida por la presencia de otra [61].

Más específicamente, la competencia se produce cuando dos o más componentes compiten por los mismos sitios de adsorción en la superficie sólida. En este caso, el componente

con mayor afinidad por los sitios de adsorción tendrá una mayor adsorción y, por lo tanto, una menor presencia en la fase líquida o gaseosa. Al contrario, la sinergia se produce cuando la presencia de dos componentes juntos en la superficie sólida tiene una adsorción mayor que la suma de sus adsorciones individuales [63].

### 2.10.1. SELECTIVIDAD

En procesos de adsorción multicomponente, la interacción entre los diferentes compuestos presentes en la mezcla, y de estos con el adsorbente puede depender de las preferencias del adsorbente frente a un compuesto en particular, lo que se conoce más específicamente como selectividad [65]. Para lograr una alta selectividad hacia la sustancia de interés, se deben tener en cuenta diferentes variables incluyendo las características propias del compuesto (tamaño, estructura química, carga), las condiciones de (temperatura y pH), y las características del adsorbente (tamaño de poro, carga superficial, composición química) [66].

La propiedad de selectividad de un adsorbente permite identificar la afinidad o preferencia del adsorbente a una sustancia mientras se encuentra en una mezcla donde puede haber competencia con otras. Es decir, la afinidad entre el adsorbente y un determinado compuesto permitirá que este sea capaz de adsorberse en el sitio activo con mayor facilidad aun cuando existan más compuestos a su alrededor que puedan ser adsorbidas [61]. Para determinar esta afinidad o selectividad se puede emplear la ecuación 8.

$$S_{ads} = \frac{\theta_i/X_j}{\theta_j/X_i}$$

(8)

Donde  $\theta_i$  y  $\theta_j$  son las capacidades de adsorción de los componentes  $i$  y  $j$ ; y  $X_i$  y  $X_j$  son las concentraciones de los componentes  $i$  y  $j$  en la mezcla.

## 2.11. Residuos sólidos de café como adsorbente

En México, la industria cafetalera ha tenido un impacto significativo en la economía y la cultura del país. En 2019, la producción de café alcanzó 859,992.30 toneladas, generando a la vez una cantidad considerable de residuos, llegando a 300,997.35 toneladas en ese mismo período [67]. Para abordar el problema y reducir la huella ambiental de la industria cafetalera, se han buscado alternativas para usar sus residuos, como la pulpa y la cáscara, aprovechados como fertilizante, alimento para el ganado y material para composta. La necesidad de ampliar las alternativas de aprovechamiento es evidente, sobre todo en relación con los residuos generados en la elaboración de la bebida del café, donde el principal subproducto, los residuos sólidos del café (RSC) se suele desechar [30].

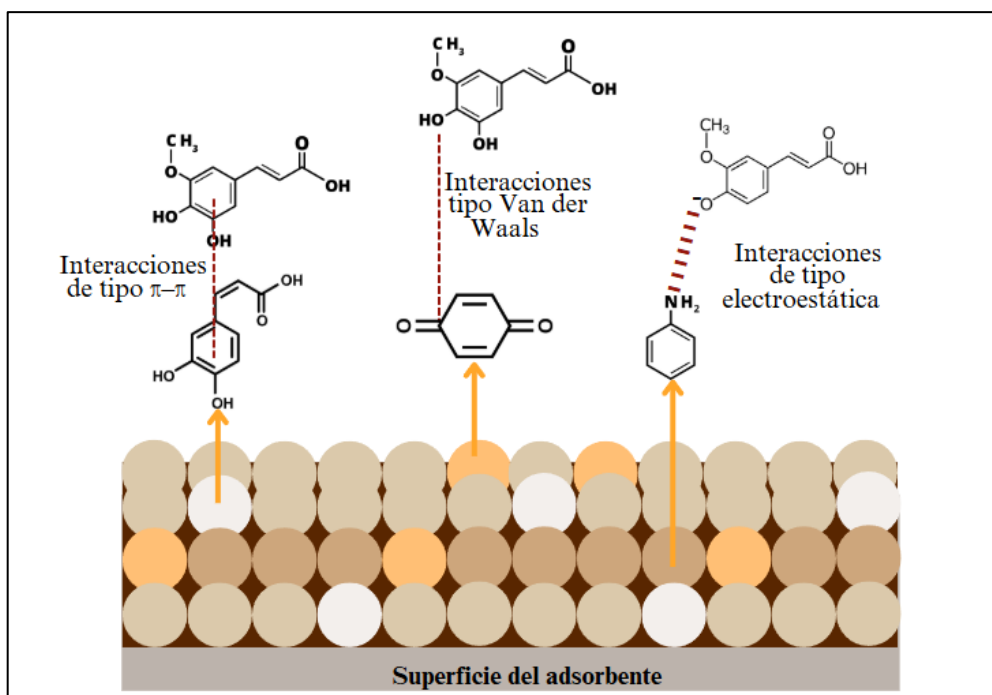
En este contexto, los residuos sólidos de café han sido estudiados como un adsorbente de bajo costo gracias a su alta disponibilidad. Los resultados obtenidos hasta el momento han demostrado su eficacia en la eliminación de colorantes catiónicos y compuestos fenólicos en tratamientos de aguas residuales, señalando así un camino hacia la utilización más eficiente y sostenible de estos subproductos de la cadena productiva del café [41], [67], [68] Kim y Kim, (2020) [69], sustentan que uno de los residuos biomásicos con aplicaciones potenciales para la adsorción son los residuos sólidos de café (RSC),

compuestos lignocelulósicos que presentan grupos funcionales de polifenoles, alcaloides, carboxilos, flavonoides, así como una cantidad importante de celulosa (18.8%), hemicelulosa (39.10%) y lignina (23.90%) [69], [70].

#### 2.11.1. Mecanismos de adsorción para Residuos Sólidos de Café

La composición química de los residuos sólidos de café incluye compuestos orgánicos e inorgánicos los cuales pueden interactuar con el inhibidor ácido ferúlico de manera que se favorezca el proceso de adsorción. Existen diferentes mecanismos de adsorción que pueden ocurrir durante el proceso de adsorción (Figura 7), los cuales dependen de la naturaleza de los contaminantes y del adsorbente utilizado [71] [72]. Algunos de los mecanismos más comunes son:

- Adsorción electrostática: en este mecanismo, las moléculas adsorbidas son atraídas hacia la superficie del adsorbente debido a la existencia de cargas eléctricas opuestas.
- Adsorción por interacción de tipo  $\pi$ - $\pi$  (apilamiento): se refiere a la interacción intermolecular entre dos o más anillos aromáticos derivada la interacción entre los electrones  $\pi$  en los anillos del adsorbente y los de los inhibidores lignocelulósicos.
- Adsorción por fuerzas de Van der Waals: en este mecanismo, las moléculas adsorbidas son retenidas en la superficie del adsorbente por medio de fuerzas intermoleculares débiles, como la atracción dipolo-dipolo.



**Figura 7.** Mecanismos de interacción entre el ácido ferúlico y los grupos funcionales presentes en la superficie del Residuo Sólido de Café: interacciones  $\pi$ - $\pi$ , Van der Waals y electrostáticas.



### 3. APORTACIÓN CIENTÍFICA

Los resultados de esta investigación ofrecerán información sobre el uso de residuos sólidos de café (RSC) como un adsorbente que posea alta capacidad de adsorción, selectividad y reusabilidad en al menos 4 ciclos de adsorción para la remoción de inhibidores lignocelulósicos como el ácido ferúlico (AF), sin afectar las concentraciones de azúcares y permitiendo la desorción del AF desde el adsorbente para su reaprovechamiento en otras industrias. Esto busca potencializar los procesos de producción de bioetanol a partir de biomasa lignocelulósica en la etapa de pretratamiento del hidrolizado del maíz para favorecer el uso de energías renovables y limpias en México.

### 4. HIPÓTESIS

Los RSC presentan grupos funcionales como polifenoles, alcaloides y carboxilos los cuales interactúan con el inhibidor lignocelulósico ácido ferúlico mediante mecanismos de adsorción asociados a interacciones del tipo  $\pi$ - $\pi$ , formación de puentes de hidrógeno o interacciones hidrofóbicas, permitiendo la adsorción de este inhibidor hallado en el hidrolizado lignocelulósico del maíz. De igual manera, los RSC presentan una interacción adsorbato-adsorbente por fisisorción, favoreciendo la reusabilidad de esta biomasa como adsorbente en al menos cuatro ciclos de adsorción-desorción.

## 5. OBJETIVOS

### 5.1. Objetivo general

Elucidar el mecanismo de adsorción del inhibidor lignocelulósico ácido ferúlico en residuos sólidos de café, así como determinar su reusabilidad y selectividad para la desintoxicación del hidrolizado lignocelulósico del maíz.

### 5.2. Objetivos específicos

1. Caracterizar los residuos sólidos de café para su aplicación como adsorbente de AF en solución acuosa, utilizando diversas técnicas como análisis de FT-IR, fisisorción de nitrógeno y microscopía electrónica de barrido (SEM).
2. Determinar las isotermas de adsorción de AF sobre los RSC en sistema por lotes.
3. Determinar las cinéticas de adsorción de AF sobre los RSC en sistema por lotes.
4. Evaluar el efecto del pH sobre la capacidad de adsorción de AF.
5. Evaluar el efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción de AF
6. Determinar la selectividad de los RSC frente a otros inhibidores lignocelulósicos (ácido láctico y ácido acético) y azúcares (glucosa y xilosa).
7. Evaluar la capacidad de desorción de AF de los RSC.
8. Evaluar el desempeño de los RSC en al menos cuatro ciclos de adsorción-desorción.

9. Elucidar el mecanismo de adsorción de AF en RSC presentes en soluciones acuosas.

## 6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Los reactivos que se emplearon en este proyecto fueron los siguientes: ácido ferúlico, ácido nítrico, hidróxido de sodio, ácido acético, ácido láctico, xilosa, glucosa, etanol absoluto, ácido sulfúrico, agua desionizada, metilcelulosa.

La Tabla 1 enlista los materiales, y equipos requeridos para el desarrollo del proyecto de la tesis doctoral.

**Tabla 1.** Materiales y Reactivos para los experimentos de adsorción de AF sobre RSC.

<b>Materiales y equipos</b>	<b>Ubicación</b>
Espectrofotómetro Genesis 20® UV – Vis	Laboratorio de aguas 1
Perkin-Elmer Spectrum 100	Laboratorio de materiales 3
Micromeritics (ASAP 2020)	
Microscopio electrónico de barrido	Laboratorio de Microscopía de Barrido, División de Estudios de Posgrado
Balanza analítica	Laboratorio de aguas 1
Agitador magnético	
Impresora 3D marca Creality modelo Ender 3	
Horno con flujo de nitrógeno	

### 6.1. Preparación del adsorbato

Se utilizó ácido ferúlico adquirido en forma de polvo marca Sigma–Aldrich® con una pureza del 99%. Para la preparación de las soluciones, se disolvió el AF en agua desionizada a 80°C con agitación constante. Su concentración inicial y final se determinó mediante un espectrofotómetro Genesis 20® UV – Vis ( $l = 373 \text{ nm}$ ).

### 6.2. Preparación del adsorbente

Los residuos sólidos de café (RSC) se recolectaron en las instalaciones de la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL. En primer lugar, se limpiaron con agua del grifo y se secaron a temperatura ambiente. Posteriormente, se removió el material soluble presente en los RSC mediante una solución 0.1 NaOH a 40°C por 3 h (10 g SCG/100 mL NaOH). A continuación, los RSC, serán lavados con agua desionizada hasta alcanzar el pH del agua ( $\text{pH} \approx 6.0$ ). Finalmente, los RSC se secaron a una temperatura de 70°C durante 24 h y posteriormente se enfriarán a temperatura ambiente.

### 6.3. Caracterización del adsorbente.

Los componentes lignocelulósicos del Residuo Sólido de Café (RSC), específicamente hemicelulosa, celulosa y lignina, se cuantificaron siguiendo las metodologías analíticas establecidas por el Laboratorio de Energía Renovable (NREL) [73]. La biomasa seca se sometió a una serie de digestiones ácidas consecutivas utilizando una gama de concentraciones de ácido sulfúrico, desde diluido hasta concentrado. La primera digestión se llevó a cabo utilizando una solución de ácido sulfúrico al 4% con agitación continua a temperatura ambiente durante 1 h, después de esto, la solución se separó de la biomasa sólida. A continuación, el sólido se secó y pesó antes de ser tratado con una solución de ácido sulfúrico al 75% a 10 °C durante 24 horas. El líquido restante se vertió posteriormente en 97 ml de agua desionizada y se calentó hasta refluir a 110 °C durante 3 horas. Finalmente, se separó la solución de la biomasa y luego se determinó la composición lignocelulósica de la muestra.

Para establecer el punto de carga cero, (pHpcc) del RSC, se realizó una valoración potenciométrica. Se dispensaron diferentes volúmenes (0-4 mL) de soluciones de HCl o NaOH a una concentración de 0,1 N en frascos de polipropileno de 50 mL que contenían 21 mL de una solución de NaCl de 0,1 N. Posteriormente, se pipetearon 10 mL de cada solución en frascos de polipropileno de 50 mL preparados previamente con 0,1 g de SCG. Las soluciones se agitaron durante cinco días, después de los cuales se registró el pH final de cada solución. Se realizaron experimentos control que consistieron en blancos que seguían el mismo procedimiento, pero sin agregar RSC dentro de la solución. Se construyeron curvas potenciométricas (con el valor del pH final en función del volumen añadido de valorante) de las soluciones que contenían los RSC y los blancos. El punto de carga cero se determinó como la intersección de estas dos curvas.

Para la caracterización morfológica del RSC, se empleó la microscopia electrónica de barrido (SEM), para esto, se secaron y tamizaron muestras del material adsorbente para lograr un tamaño uniforme para la partícula y posteriormente se analizó mediante microscopia bajo una tensión de aceleración de 15 kV.

#### 6.4. Efecto del pH

El efecto del pH en la capacidad de adsorción del AF se evaluó colocando una dosis de adsorbente establecida de 1.75 g/L con una solución de AF con una concentración de 1 g/L en un matraz Erlenmeyer de 250 mL. Las muestras se agitaron a 220 rpm por 300 min a 25 °C. El pH se ajustó mediante una solución de 0.1 N de HNO<sub>3</sub> o NaOH teniendo 5 experimentos con pHs de 2, 5(correspondiente al pH natural de la solución), 7 y 9. Las concentraciones iniciales y finales se determinaron por medio de un espectrofotómetro Génesis 20® UV-Vis.

#### 6.5. Cinética de adsorción

La cinética de adsorción se determinó poniendo en contacto RSC (a una dosis de adsorbente de 1.75 g/L) con una solución de AF a una concentración de 1 g/L en un matraz Erlenmeyer de 250 mL. El matraz estuvo en agitación constante de 220 rpm durante 350 min, bajo un pH inicial de la solución de 5. Las muestras fueron tomadas a diferentes intervalos de tiempo para su posterior análisis de concentración.

La concentración de AF (inicial y final) se determinó utilizando un espectrofotómetro Genesis 20® UV-Vis ( $\lambda = 285$  nm). La cantidad de AF adsorbida se calculó utilizando la ecuación 3 descrita anteriormente (apartado 2.7). Posteriormente se realizó el estudio mediante los modelos cinéticos utilizando los modelos matemáticos de pseudo primer orden (Ecuación 1) y el modelo de pseudo segundo orden (Ecuación 2).

## 6.6. Equilibrio de adsorción

Para el estudio de equilibrio de adsorción, se prepararon soluciones con diferentes concentraciones iniciales de ácido ferúlico en matraces Erlenmeyer de 250 mL, utilizando una dosis de adsorbente establecida de 1,75 g/L de residuos sólidos de café. Las mezclas se agitaron a 220 rpm hasta alcanzar el equilibrio, manteniendo una temperatura constante de 25°C y un pH de 5, que corresponde al pH reportado del hidrolizado de maíz. Posteriormente los datos experimentales se ajustaron a los modelos isotérmicos de Freundlich (Ecuación 4) y Langmuir (Ecuación 5) para describir el comportamiento de adsorción.

## 6.7. Efecto de la temperatura

El efecto de la temperatura en la capacidad de adsorción del AF sobre los RSC se evaluó colocando una dosis de adsorbente establecida de 1.75 g/L con una solución de AF con

una concentración de 1 g/L en un matraz Erlenmeyer de 250 mL. Las muestras se agitaron a 220 rpm por 300 min a diferentes temperaturas (25, 35, 45 y 50°C). Las concentraciones iniciales y finales se determinarán por medio de un espectrofotómetro Génesis 20® UV-Vis ( $\lambda = 285$  nm).

Los datos obtenidos en los experimentos de adsorción se utilizaron para determinar parámetros termodinámicos clave, como el cambio de energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), el cambio de entropía ( $\Delta S^\circ$ ) y el cambio en la entalpía ( $\Delta H^\circ$ ). Estos parámetros se calcularon utilizando la ecuación de energía libre de Gibbs (Ecuación 10) y la ecuación de Van't Hoff (Ecuación 11), siguiendo la metodología descrita por:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (10)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K) \quad (11)$$

Donde R es la constante de gas universal (8.314 J/mol K) y T es la temperatura absoluta (K).  $\Delta G^\circ$  (kJ/mol),  $\Delta H^\circ$  (kJ/mol) y  $\Delta S^\circ$  (J/mol K).

La ecuación de Langmuir permite determinar la constante termodinámica de equilibrio K (Ecuación 12)

$$\ln K = \left( \frac{-\Delta H^\circ}{RT} \right) \left( \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (12)$$



La gráfica de  $\ln K$  frente a  $1/T$  sigue una línea recta, y los valores de pendiente y coeficiente de intersección permiten obtener los valores de  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$ , respectivamente.

## 6.8. Desorción del AF y reusabilidad del adsorbente

Se realizaron experimentos de adsorción colocando una dosis de adsorbente de 1.75 g/L en contacto con una solución de AF con una concentración de 1 g/L en un matraz Erlenmeyer de 250 mL. La solución fue agitada a 220 rpm durante 300 minutos bajo condiciones de temperatura constante (25 °C) y un pH de 5. Se tomaron muestras al alcanzar el equilibrio de adsorción para su posterior análisis de concentración de AF. Posteriormente, se filtró el adsorbente y se colocó en una solución de 125 mL de etanol absoluto. La solución se expuso a las mismas condiciones de las pruebas de adsorción (agitación constante a 220 rpm durante 300 min a 25°C). Se separará el adsorbente del sobrenadante, del cual se tomará la muestra para determinar la concentración de ácido ferúlico en la fase líquida. Habiendo removido el AF del RSC, se lavó el adsorbente con agua desionizada para eliminar residuos de etanol y así someterlo a un nuevo ciclo de adsorción-desorción. Este proceso se repitió por 3 ciclos.

## 6.9. Pruebas de selectividad

Para los experimentos de selectividad, se preparó una mezcla de 500 mL con ácido ferúlico, ácido p-cumárico y furfural, junto con glucosa y xilosa, a concentraciones

iniciales de 5 mM cada uno. La mezcla se puso en contacto con residuos sólidos de café (dosis de adsorbente de 1.75 g/L), manteniéndola a una agitación constante a 220 rpm durante 300 min a 25°C. Se tomaron muestras durante diferentes tiempos las cuales fueron analizadas mediante cromatografía líquida en columna (HPLC) para determinar la concentración de los compuestos remanentes. Los datos obtenidos se usaron para determinar la selectividad de los RSC mediante la ecuación 8 (apartado 2.10.1).

## 6.10. Pruebas en columna empacada

La adsorción en columna es una técnica prometedora para eliminar inhibidores como el AF, lo que permite el control operativo y facilita el escalado industrial. En este estudio, la adsorción se realizó utilizando una columna de borosilicato (con un diámetro interno de 1 cm y una altura de 30 cm) empacado con RSC previamente hidratado a una altura de 11 cm. Esta columna se alimentó con una solución de AF (1 g/L), utilizando una bomba peristáltica. Se evaluó la influencia del caudal volumétrico en la capacidad de adsorción mediante el ensayo de cuatro caudales diferentes: 0,670, 0,881, 1,374 y 1,758 mL/min, determinando la concentración de AF en diferentes tiempos mediante espectrofotometría UV-Vis. Estos valores permitieron obtener las curvas de ruptura para calcular la capacidad de adsorción de equilibrio ( $q_e$ ).

### 6.10.1. Modelado matemático para las curvas de ruptura

Se han utilizado numerosos modelos de curvas de ruptura para dilucidar los mecanismos de adsorción de adsorbentes sólidos. Esta investigación empleó los modelos de Bohart-Adams (B-A) y Yan para analizar datos experimentales de adsorción continua, facilitados por el software de adsorción CAVS. El modelo B-A describe la cinética de adsorción asumiendo que la tasa de adsorción es directamente proporcional tanto a los sitios disponibles restantes en el adsorbente como a la concentración de las especies objetivo en la solución [56]. La ecuación B-A se expresa de la siguiente manera (Ecuación 13):

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{\frac{k_{BA}N_{BAL}}{u} - k_{BA}C_0t}} \quad (13)$$

Donde  $C_0$  representa la concentración inicial del adsorbato (mg/mL),  $C$  denota la concentración a la salida de la columna en un momento específico  $t$ , El coeficiente de tasa B-A se denota como  $k_{BA}$  (mL/mg min), mientras que  $N_{BA}$  (mg/mL) representa la capacidad del adsorbente para adsorber por unidad de volumen del lecho. La profundidad del lecho se indica con  $L$  (m), y  $U$  (m/min) que se refiere a la velocidad superficial.

La ecuación Yan es una fórmula empírica desarrollada a través del examen estadístico de las mediciones de adsorción observadas (Ecuación 14).

$$\ln \frac{C}{C_0 - C} = \frac{k_y C_0}{Q} \ln t + \frac{k_y C_0}{Q} \ln \frac{Q^2}{k_y q_y m} \quad (14)$$

Donde  $k_y$  denota la constante de velocidad cinética de Yan (mL/mg min),  $q_y$  representa la capacidad máxima de adsorción (mg/g) según el modelo de Yan,  $t$  corresponde al tiempo (min),  $Q$  al caudal (mL/min) y  $m$  es la masa del adsorbente (g) [26].

Para este análisis, se utilizaron varias métricas estadísticas para evaluar el ajuste entre los modelos de curva de ruptura y los datos experimentales: coeficiente de determinación ( $R^2$ ), la suma del error cuadrado (SQE), el error cuadrático medio (MSE) y la raíz del error cuadrático medio (RMSE). Un ajuste óptimo de los parámetros suele indicarse mediante un valor  $R^2$  más alto junto con valores SQE, MSE y RMSE más bajos.

### 6.11. Estructuración del adsorbente

Se diseñaron estructuras cúbicas tipo monolito de un área de 1 cm<sup>2</sup>, con canales elípticos. La fabricación de los monolitos se realizó mediante impresión 3D utilizando una impresora de resina transparente (Impresora LD-006 Creality®) y resina sensible a los rayos uv (405 nm). Una vez impresos los monolitos, estos fueron recubiertos con 50 mg del adsorbente (RSC) asegurando una distribución uniforme del material sobre la superficie de las estructuras y dentro de los canales. Posteriormente se curaron durante 15 días a temperatura ambiente exponiéndolos a luz blanca durante tres horas cada día, esto, con el objetivo de estabilizar el recubrimiento y mejorar su adherencia.

Tras el proceso de curado, los monolitos se utilizaron en experimentos de adsorción. Para esto, se preparó una solución con AF (concentración de 1 g/L) matraces Erlenmeyer de 250 mL asegurando una dosis de adsorbente establecida de 1,75 g/L de residuos sólidos de café. La solución en contacto con el adsorbente estructurado se mantuvo en agitación a 220 rpm hasta alcanzar el equilibrio, manteniendo una temperatura constante de 25°C y

un pH de 5. Se obtuvo la cinética de adsorción calculando la concentración de ácido ferúlico en solución.

## 7. RESULTADOS Y DISCUSIONES

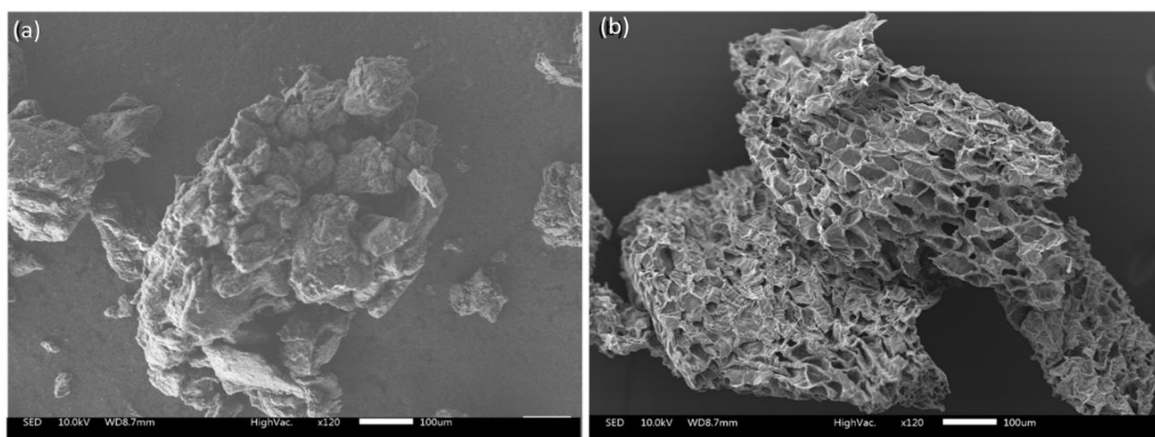
### 7.1. Caracterización de los Residuos Sólidos de Café (RSC).

La caracterización de los residuos sólidos de café se realizó mediante la identificación de los grupos funcionales presentes en la superficie de los RSC y la determinación de su punto de carga cero. La identificación de los grupos funcionales presentes en la superficie de los RSC se analizó mediante espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (Perkin Elmer Spectrum 100) en un rango de longitud de onda de  $650\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  [74]. Además, se determinó el punto de carga cero mediante titulaciones potenciométricas [75].

#### 7.1.1. Análisis morfológico

El análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) mostró que el RSC tratado con NaOH presenta cambios morfológicos notables. La superficie de las muestras de RSC sin tratar era compacta, lisa y presenta poca porosidad (Figura 8a). Las muestras tratadas, por otro lado, mostraron una estructura más porosa y una mayor exposición a la fibra y un aumento en las cavidades (Figura 8b). Esta desintegración parcial de la lignina y la eliminación de sustancias solubles como la hemicelulosa, los azúcares y los lípidos son responsables de este aumento de la porosidad [76], [77]. El tratamiento con NaOH favorece la ruptura de los enlaces entre los componentes lignocelulósicos, aumentando la accesibilidad a los sitios activos y mejorando las propiedades de adsorción. Además, esta

modificación expone grupos funcionales como hidroxilos y carboxilos, que contribuyen a interacciones más efectivas con las moléculas adsorbidas [78].



**Figura 8.** Microscopía electrónica obtenida para el RSC sin tratar (a) y RSC tratado con NaOH (b).

### 7.1.2. Composición química del RSC

Se analizó la composición lignocelulósica del Residuo Sólido de Café (RSC), revelando que la celulosa es el componente principal (32,86% en peso), seguida de la lignina (25,21%) y la hemicelulosa (19,89%) (Tabla 2). Se observó una diferencia significativa en comparación con otro estudio, que reportó un mayor contenido de hemicelulosa (46,1%) y un menor contenido de lignina (9,1%) [21]. Las variaciones en la fuente, las condiciones de procesamiento o las técnicas analíticas utilizadas para tratar el SCG podrían causar la diferencia entre la apariencia de cada componente. La estructura química de los materiales lignocelulósicos también puede verse influenciada por factores ambientales como la

variedad de café, los métodos de procesamiento posterior a la cosecha y el origen geográfico [79], [80].

**Tabla 2.** Composición química del Residuos sólido de café.

Composición	% en peso
Hemicelulosa	19.89
Celulosa	32.86
Lignina	25.21

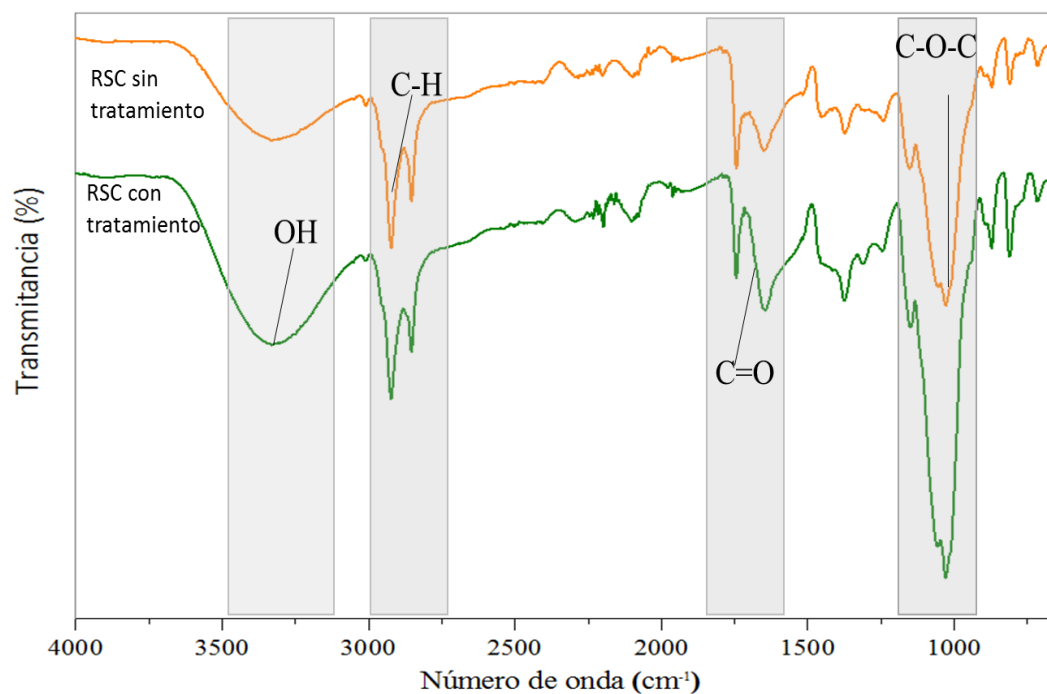
La estructura de estos componentes desempeña un papel crucial en las propiedades fisicoquímicas del material. La celulosa proporciona rigidez y estabilidad estructural, influyendo en los procesos de adsorción y conversión química [81], [82]. La hemicelulosa, siendo un heteropolisacárido más amorfo, contribuye a la cohesión de la matriz lignocelulósica, mientras que la lignina, el componente químicamente más resistente, mejora la hidrofobicidad y la integridad estructural [76], [83]. La presencia de grupos funcionales en los componentes de RSC afecta significativamente su capacidad de adsorción. Los grupos hidroxilo (-OH) en la celulosa facilitan las interacciones de enlace de hidrógeno con moléculas como el ácido ferúlico, mejorando la eficiencia de adsorción. Del mismo modo, la lignina contiene hidroxilo y grupos aromáticos que permiten interacciones  $\pi$ - $\pi$  con compuestos fenólicos [84], mejorando aún más el rendimiento del RSC como adsorbente. Además, las interacciones electrostáticas entre los grupos hidroxilo



de la lignina y los grupos funcionales ácidos del ácido ferúlico también pueden contribuir a la adsorción [85].

### 7.1.3. Presencia de grupos funcionales.

El análisis mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), permitió la caracterización y determinación de los grupos funcionales presentes en la superficie de los RSC (sin tratamiento y con tratamiento de hidróxido de sodio). Los espectros de infrarrojo de transmitancia que se muestran en la Figura 2, revelan la presencia del grupo alcohol (O-H) con la banda ancha presente en la región de  $3250\text{ cm}^{-1}$ . La banda de doble pico correspondiente a las vibraciones C-H, característica de los grupos alifáticos, en la región de  $2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ , la presencia de grupos carbonilo y el estrechamiento del enlace C=O en la región de  $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ , y, por último, el estrechamiento del enlace C-O-C asignados a los carbohidratos y polisacáridos en la región de  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Estos resultados evidencian la presencia de los grupos funcionales típicos para biomasa lignocelulósicas [69], [70]

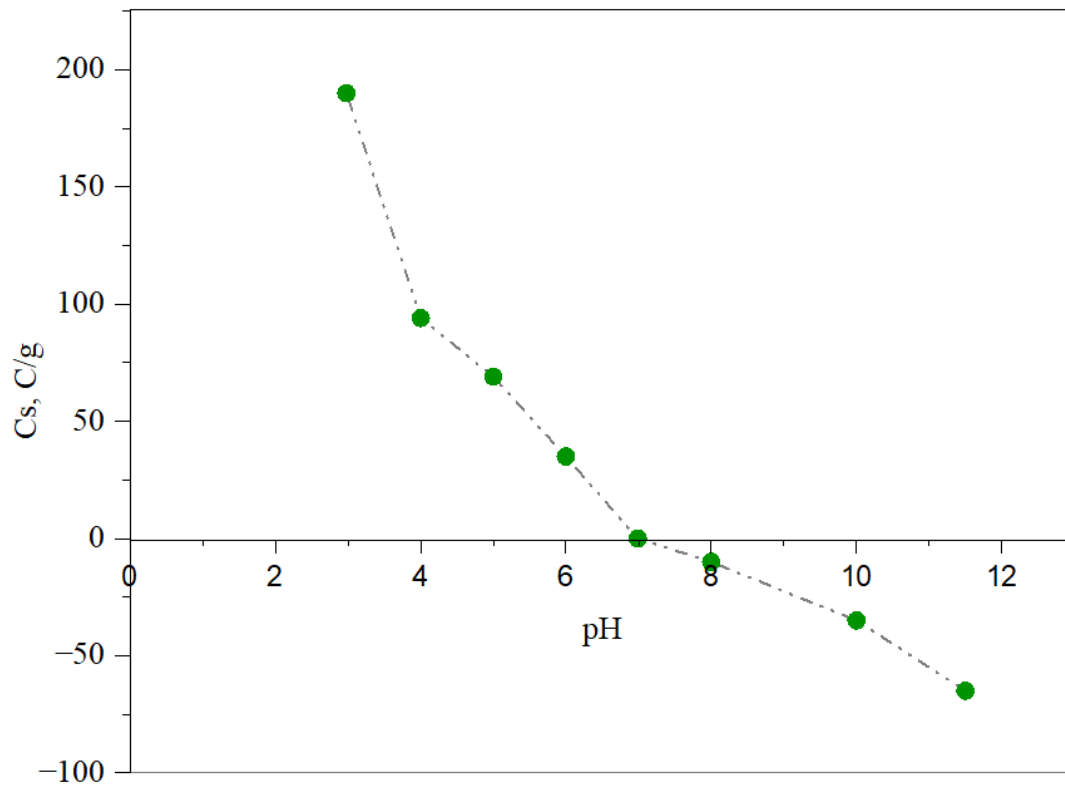


**Figura 9.** Comparación de los espectros FTIR de RSC sin tratamiento y con tratamiento.

En la Figura 9, se observa que los RSC sin tratamiento tienen un espectro de infrarojo con bandas de menor intensidad que el espectro para los RSC con tratamiento, lo que indica que el tratamiento alcalino favorece la exposición de los grupos funcionales en la superficie de la biomasa. La descomposición parcial de la lignina mediante tratamientos con hidróxido de sodio ha sido reportada en literatura. Se ha encontrado que el tratamiento con hidróxido de sodio provoca la ruptura de los enlaces éster que mantienen unidas a las unidades monoméricas de la lignina descomponiendo parcialmente la estructura misma [86].

#### 7.1.4. Punto de carga cero

Las titulaciones potenciométricas evidenciaron la distribución de carga superficial de los residuos sólidos de café conocida como el pH en el punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{pcc}}$ ), el cual se define como el valor del pH en el cual el material adsorbente adquiere una carga superficial global neutra [37]. Los resultados para los residuos sólidos de café utilizados en este estudio se muestran en la Figura 10, donde se observa que la intersección con el eje de las abscisas es en un valor de 7 indicando  $\text{pH}_{\text{pcc}}$ .

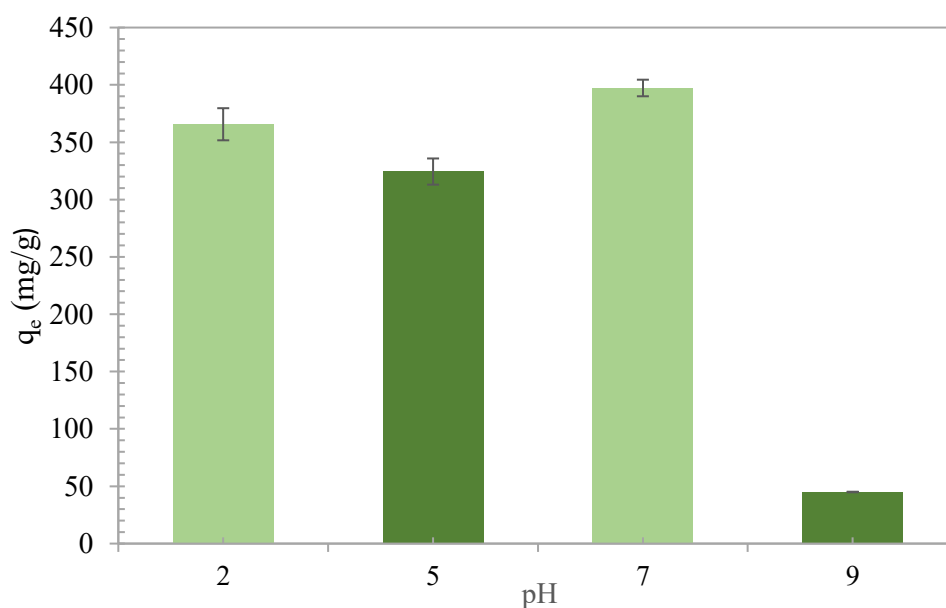


**Figura 10.** Punto de carga cero de los RSC. Condiciones experimentales: velocidad de agitación de 220 rpm y temperatura de 25°C.

El  $pH_{pcc}$  obtenido es similar al reportado en literatura para RSC. Nguyen et al., registraron un  $pH_{pcc}$  de 7.6 para RSC tratados con hidróxido de potasio (2 M) por 5 horas usado para la producción de biocarbono [87], [88]. A su vez, Józwiak et al., reportaron un  $pH_{pcc}$  de 7.55 para RSC tratados con hidróxido de sodio (2 M) [87], [88].

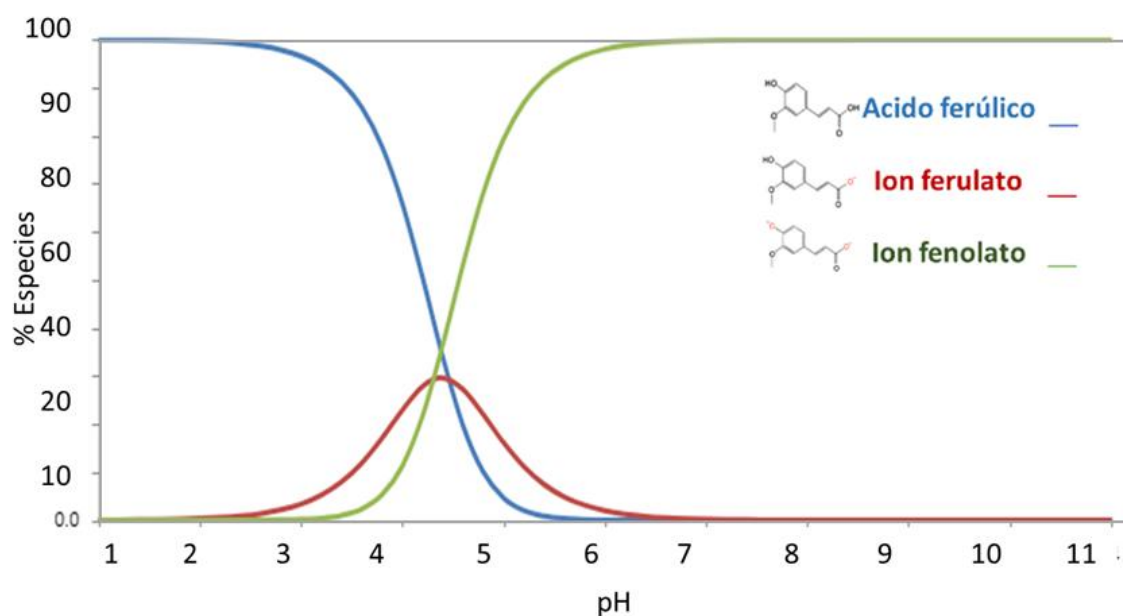
## 7.2. Efecto del pH sobre el proceso de adsorción del AF sobre los residuos sólidos de café

El efecto del pH sobre el proceso de adsorción se presenta en la Figura 11, donde se encontró que el pH de la solución tiene un efecto directo sobre la capacidad de adsorción del AF sobre los RSC. La mayor capacidad de adsorción en el equilibrio ( $q_e$ ) se alcanzó a un pH de 7, con un valor de 397.30 mg/g, por el contrario, la menor capacidad de adsorción en el equilibrio se alcanzó a pH 9 con 44.79 mg/g.



**Figura 11.** Efecto del pH sobre la adsorción de AF en RSC. Condiciones: velocidad de agitación de 220 rpm y temperatura de 25°C

El efecto del pH en la capacidad de adsorción del AF puede ser explicado considerando la carga superficial adquirida por el material adsorbente a los diferentes pHs (Figura 10), así como el diagrama de especiación del AF y sus valores de pKa, lo cual indica la ionización del ácido ferúlico en la solución (Figura 12). La molécula de ácido ferúlico presenta dos pKa siendo el primero a un valor de pH de 4.48 para la especie de ion ferulato y el segundo a 8.77 para la especie de ion fenolato [89].

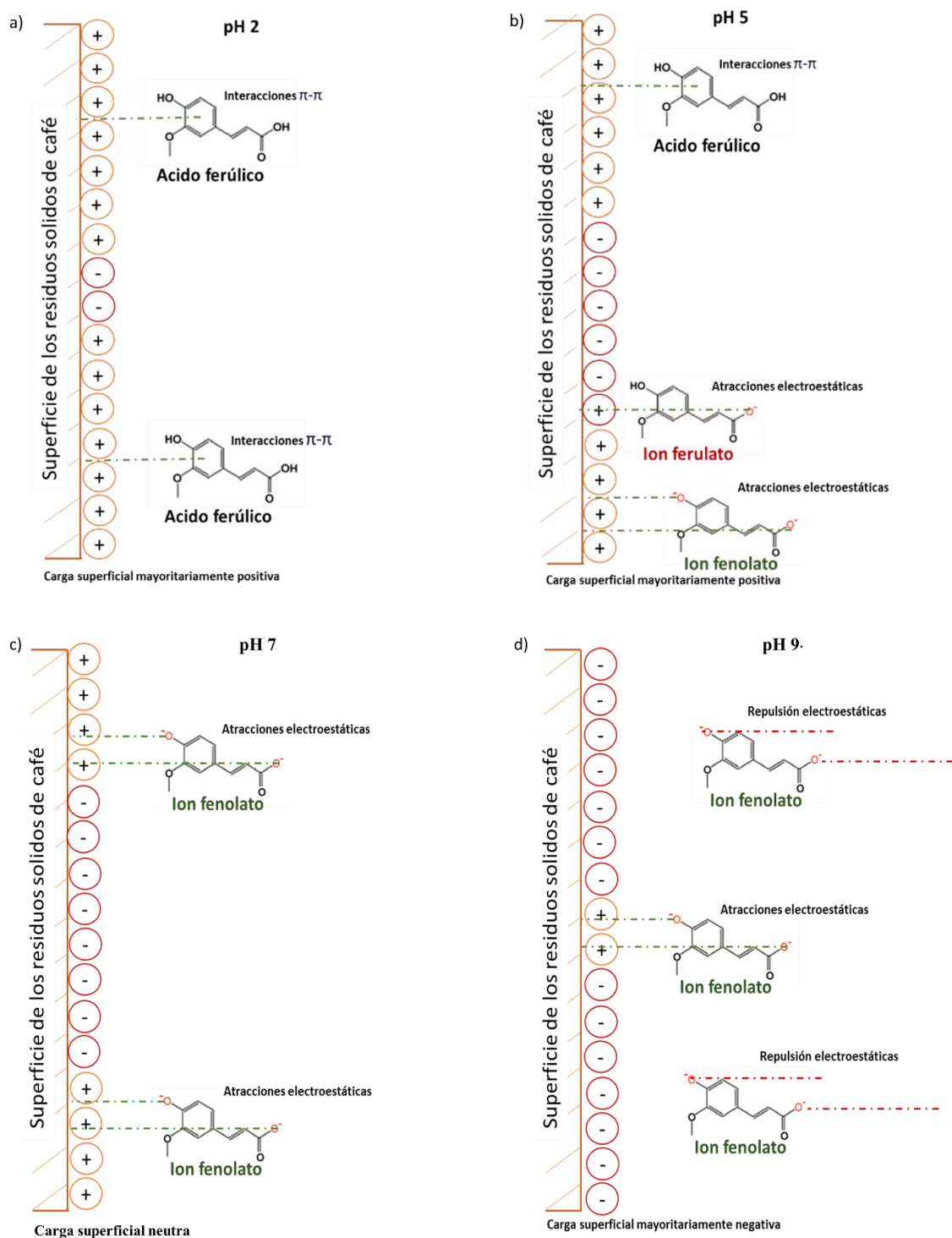


**Figura 12.** Diagrama de especiación del ácido ferúlico. Condiciones experimentales de 25 °C y concentración inicial de 1 g/L.

A pH 2 se obtuvo la segunda más alta que con un valor de 365.68 mg/g. De acuerdo con el diagrama de especiación del AF obtenido teóricamente, a pH 2 el AF se encuentra como una molécula neutra, es decir que no ha perdido protones, mientras que la superficie de

los RSC se encuentra mayoritariamente positiva. Esto, permite inferir que si bien, no se favorecen las interacciones electroestáticas entre el adsorbato-adsorbente a este pH, se presenta otro tipo de interacciones como las interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$ , entre los electrones  $\pi$  de las estructuras aromáticas del AF y los grupos funcionales de los RSC [90] (Figura 13a).

Por otra parte, cuando se incrementa el pH a 5, se obtiene una  $q_e$  de 344.43 mg/g. En este pH hay una predominancia de la especie ion fenolato con dos cargas negativas, mientras que las especies de ion ferulato y el ácido ferúlico se encuentran presentes en un 17 y 10% respectivamente. Los RSC a este pH presentan una carga superficial mayoritariamente positiva, por lo tanto, se favorecen las interacciones electroestáticas (Figura 13b). Al incrementar el pH 7, la única especie presente en la solución es el ion fenolato con carga negativa mientras que los RSC tienen una carga superficial neutra lo que favorece tanto las interacciones de tipo electroestáticas como las interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$  (Figura 13c) lo que resulta en la mayor capacidad de adsorción en el equilibrio.



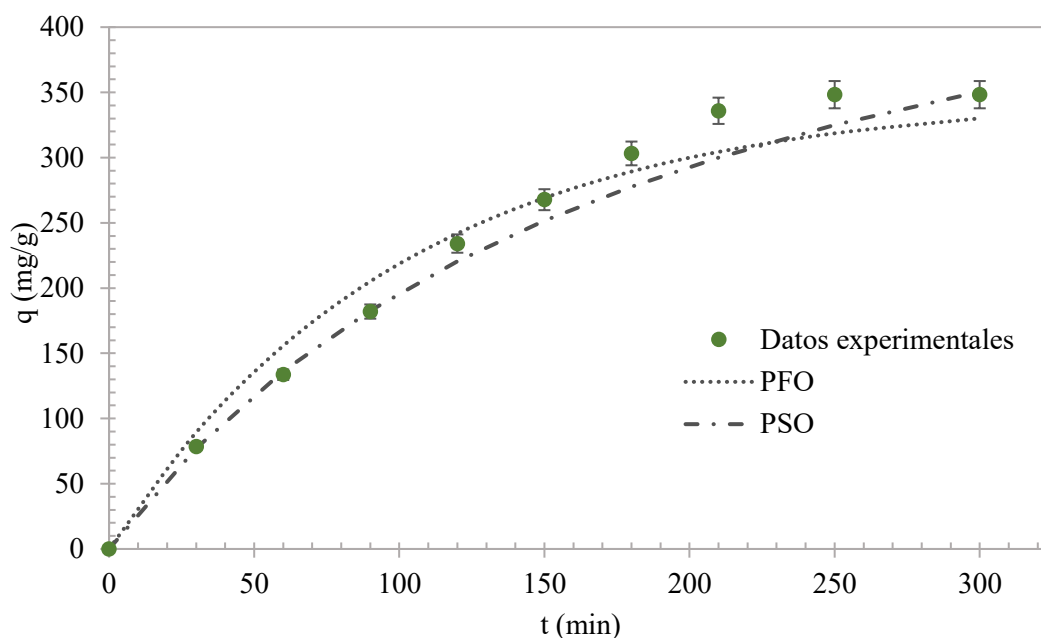
**Figura 13.** Propuesta de mecanismos de adsorción del AF sobre los RSC a pH2 (a), pH 5 (b), pH 7 (c), y pH 9 (d).

Por último, aumentar el pH a uno básico como lo es el pH 9 representa un efecto negativo sobre la capacidad de adsorción del AF sobre los RSC. A este pH, los RSC tiene una carga superficial predominantemente negativa que puede presentar repulsión con el ion fenolato (única especie presente en solución a este pH), viéndose desfavorecidas las interacciones electroestáticas y presentándose repulsión entre el adsorbente y el adsorbato (Figura 13d), esto conlleva a tener la menor  $q_e$  con un valor de 44.97 mg/g.

### 7.3. Cinética de adsorción del AF sobre los residuos sólidos de café

Los experimentos de cinética de adsorción se llevaron a cabo bajo condiciones de pH 5, velocidad de agitación de 200 rpm, temperatura de 25 °C y una concentración inicial de AF de 1 g/L. La Figura 14 ilustra que el proceso de adsorción alcanzó un estado de equilibrio a los 210 minutos, lo que corresponde a aproximadamente 4 horas de tiempo de contacto, punto en el que se obtuvo la mayor capacidad de adsorción en el equilibrio con un valor de 348.24 mg/g.





**Figura 14.** Cinética de adsorción de AF sobre los RSC. Condiciones: pH 5, velocidad de agitación de 220 rpm y temperatura de 25°C.

Si bien se logró alcanzar el equilibrio en los experimentos de adsorción, el tiempo de 250 minutos está por encima del reportado para el proceso de adsorción de AF sobre otros materiales. Dávila-Guzmán et al. [26], reportaron un tiempo de adsorción para el AF sobre una resina (Amberlita XAD-16) de 120 minutos a unas condiciones de 25 °C y pH 3. Hou, et al. [78] evaluaron la cinética de adsorción de AF sobre un adsorbente preparada a base de un hidrolizado de paja de arroz tratado térmicamente a 250 °C (AEPA250). En su estudio bajo unas condiciones de pH 3 y diferentes temperaturas (10-60 °C), se alcanzó el equilibrio a los 120 minutos. Esto señala que el proceso de adsorción de AF sobre la biomasa RSC es más lenta en comparación con otros materiales adsorbentes. Este resultado puede atribuirse al área superficial de los materiales mencionados (amberlita XAD-16 y el AEPA250) las cuales están sobre los 900 m<sup>2</sup>/g, mucho más alta en comparación con los 4 m<sup>2</sup>/g reportada para los residuos sólidos de café.

Los residuos sólidos de café se clasifican como un material macroporoso, con un área superficial reportada de  $4 \text{ m}^2/\text{g}$ , lo que permite discriminar los modelos de difusión intraparticular (modelos cinéticos basados en mecanismos) para evaluar la velocidad en el proceso de adsorción. En este sentido, los modelos cinéticos idóneos para describir la adsorción de AF sobre los residuos sólidos de café son los llamados modelos empíricos de pseudo primer (PPO) y pseudo segundo orden (PSO) modelados bajo las ecuaciones 4 y 5 [50].

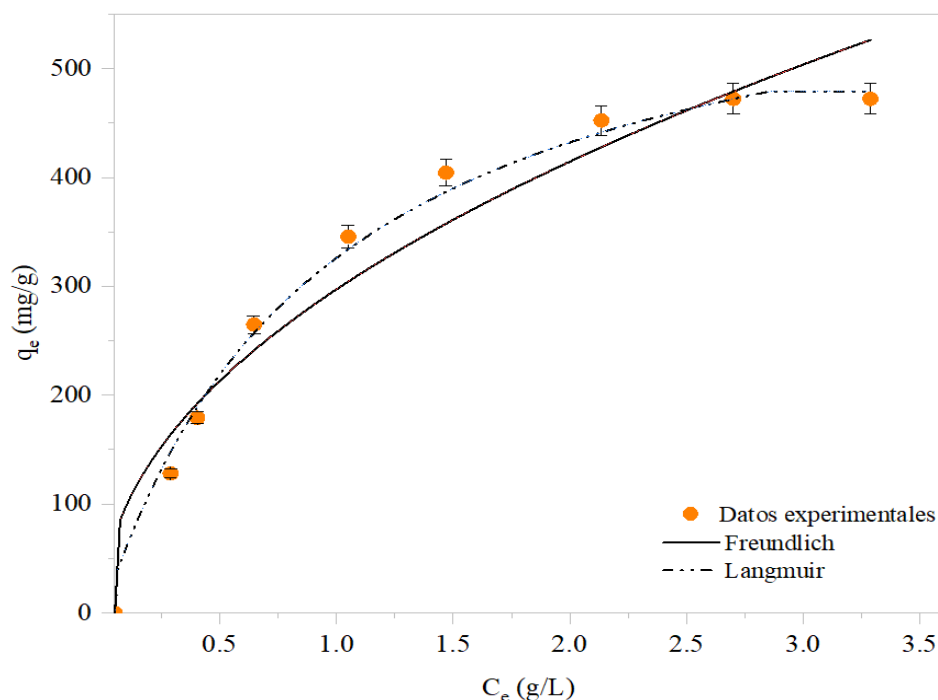
El ajuste de los dos modelos cinéticos, sus parámetros y los valores para el coeficiente de determinación ( $R^2$ ) calculada se muestran en la Tabla 3 y se ilustran en la Figura 14, donde, se puede evidenciar que los datos experimentales se ajustaron mejor al modelo de pseudo primer orden. El modelo de pseudo primer orden describe la cinética de adsorción según la concentración de los sitios vacantes en el adsorbente, la velocidad de adsorción es proporcional a la cantidad de sitios disponibles [72].

**Tabla 3.** Parámetros y errores relativos promedio para modelos cinéticos de adsorción.

Modelo	Parámetros		R <sup>2</sup>
pseudo primer orden	K <sub>1</sub>	0.009 (h <sup>-1</sup> )	0.97
	q <sub>e</sub>	348 (mg/g)	
pseudo segundo orden	K <sub>2</sub>	0.008 (g/mg min)	0.84
	q <sub>e</sub>	400 (mg/g)	

#### 7.4. Equilibrio de adsorción de los residuos sólidos de café

Los estudios de equilibrio de adsorción fueron llevados a cabo en sistemas en lote y se realizaron con el objetivo de identificar la máxima capacidad de adsorción de los RSC a 25 °C y pH inicial de 5. La isoterma de adsorción se muestra en la Figura 15, donde se obtuvo una capacidad máxima de adsorción en el equilibrio de 470 mg/g.



**Figura 15.** Isotherma de adsorción de AF sobre los RSC. Condiciones: pH 5, velocidad de agitación de 220 rpm y temperatura de 25°C.

Se han utilizado varios modelos isotérmicos los cuales relacionan la capacidad de adsorción en equilibrio ( $q_e$ ) y la concentración en equilibrio ( $C_e$ ). En este estudio se utilizaron dos de los modelos más reportados para el proceso de adsorción con materiales lignocelulósicos: las isothermas de Langmuir y Freundlich. Los modelos de isoterma de adsorción, los datos experimentales, sus parámetros y los valores calculados se muestran

en la Tabla 4, junto con el valor de coeficiente de determinación ( $R^2$ ). Se puede concluir que el modelo que mejor describe la isoterma de adsorción de AF sobre los RSC es el modelo de Langmuir (con un  $R^2$  de 0.974 y un valor de  $q_m$  de 470 (mg/g)).

**Tabla 4.** Parámetros y valores de error para modelos de isoterma de adsorción.

Modelo	Parámetros		R <sup>2</sup>
Langmuir	b	9.53 (L/mg)	0.97
	$q_m$	470 (mg/g)	
Freundlich	$k_f$	120 (mg 1-1/nL <sup>1/n</sup> /g)	0.65
	1/n	1.23	

El valor de  $q_m$  calculado permitió la comparación de la capacidad de adsorción de los RSC con las reportadas en la literatura para otros adsorbentes utilizados para la remoción de AF. Los valores son mostrados en la Tabla 5 donde también se observa que el valor  $q_m$  obtenido para Langmuir de 435 mg/g, siendo un valor 2.71 y 2.9 veces mayor al obtenido con carbón activado y con la resina Amberlite Macronet 102 ® en experimentos a pH de 6 y 4.5, respectivamente, volviendo a los residuos sólidos de café un adsorbente competitivo a estos materiales, aunando que su carácter de residuo puede presentar ventajas tanto en su accesibilidad como costo.

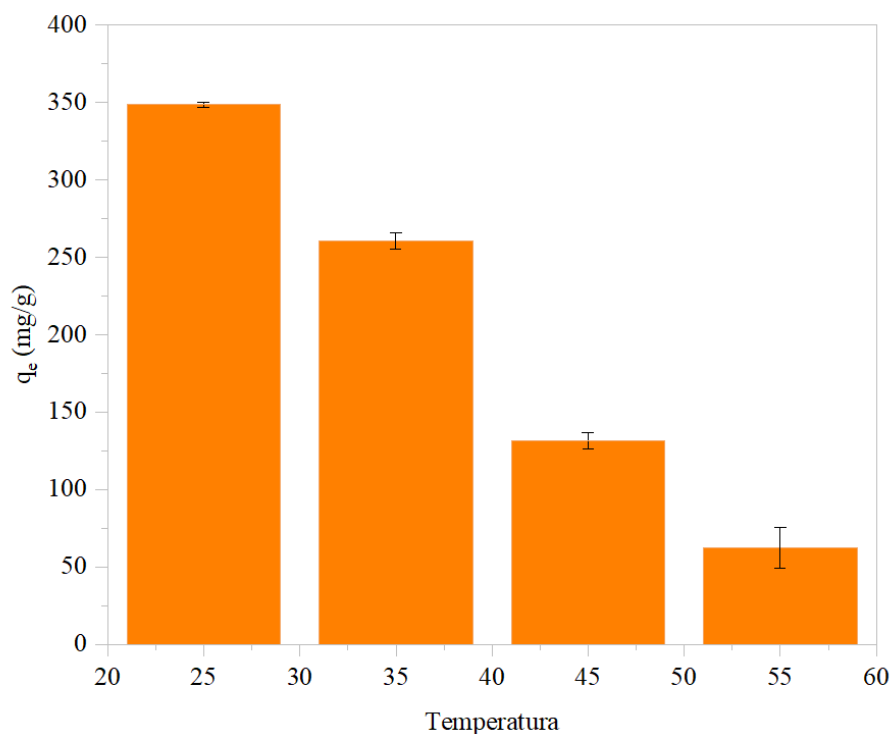
**Tabla 5.** Comparación de la máxima capacidad de adsorción de diferentes adsorbentes (mg/g).

Adsorbente	$q_{max}$ (mg/g)	pH	Referencia
Carbón activado	189.2	6.0	[27]

Paja de arroz tratada	41.2	3.0	[25]
Amberlita (Macronet 102 ®)	176.0	4.5	[12]
Amberlite XAD-16	133.0	3.0	[26]
Residuos sólidos de café	470	5.0	Presente estudio

### 7.5. Efecto de la temperatura sobre el proceso de adsorción del AF sobre los Residuos Sólidos de Café

Se determinó el efecto de la temperatura en la capacidad de adsorción del AF sobre los RSC bajo unas condiciones de velocidad de agitación de 200 rpm, dosis de adsorbente de 1 g/L y a pH 5. Se obtuvo la mayor capacidad de adsorción en el equilibrio a una temperatura de 25 °C con un valor de 348 mg/g como se muestra en la Figura 16. Aumentar la temperatura disminuye la capacidad de adsorción, obteniendo valores de  $q_e$  de 260.52, 131.82 y 62.58 mg/g para las temperaturas de 35, 45 y 55 °C respectivamente.



**Figura 16.** Efecto de la temperatura en la adsorción de AF en RSC. Condiciones: pH 5, velocidad de agitación de 220 rpm.

Los resultados demostraron que el proceso de adsorción de ácido ferúlico sobre los RSC son un proceso exotérmico lo que significa que libera más calor y requiere menos energía para que las moléculas de adsorbato se adhieran al adsorbente. Por lo tanto, se obtiene una mayor capacidad de adsorción en el equilibrio a temperaturas más bajas (25°C), disminuyendo dicho valor ( $q_e$ ) con el aumento de la temperatura [72]. Bujak, et al. (2022) mencionan en su estudio que las interacciones intermoleculares se ven afectadas por la temperatura, describiendo que las interacciones intermoleculares se favorecen con la disminución de la temperatura [91]. Por su parte, Li, et al. (2021), sustentan que la adsorción de fenoles se favorece a temperaturas menores a los 30°C, ya que con el incremento de la temperatura se incrementa el movimiento browniano de las moléculas

fenólicas en solución. Este movimiento se intensifica con el aumento de la temperatura, provocando la ruptura de las interacciones adsorbato-adsorbente e interfiriendo en el proceso de adsorción [72], [92].

### 7.5.1. Análisis termodinámico

Los resultados del análisis termodinámico se resumen en la Tabla 6, donde los valores negativos obtenidos para la energía libre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ) refuerzan que el proceso de adsorción de los AF sobre el RSC es espontáneo, sin embargo, el aumento de este valor con al aumentar la temperatura indica menor espontaneidad a temperaturas más altas [51], [57]. De manera similar, el valor obtenido para la entalpía ( $\Delta H^0$ ) de -37.50 kJ/mol muestra que el proceso de adsorción en RSC es un proceso exotérmico y sugiere un proceso de fisisorción ( $-37.50 \text{ kJ/mol} < 40 \text{ kJ/mol}$ ) [93].

**Tabla 6.** Parámetros termodinámicos de la adsorción de ácido ferúlico en SCG a diferentes temperaturas. Condiciones experimentales: concentración inicial de AF de 1g/L, pH 5 y dosis de adsorbente de 1.75 g/L.

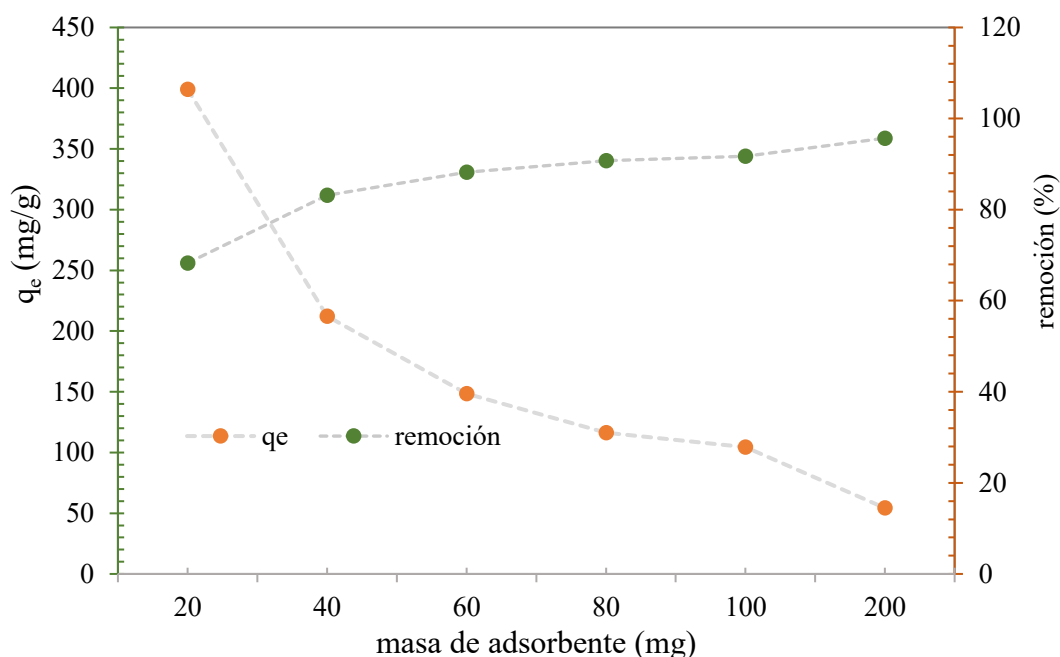
T (K)	K (L/mg)	$\Delta G^0$ (kJ/mol)	$\Delta H^0$ (kJ/mol)	$\Delta S^0$ (J/mol K)
298	1.92	-1.61		
308	1.02	-0.05		
318	0.78	0.66	-37.50	-120.88
328	0.45	2.18		

Estos resultados se alinean con los reportados en la literatura para compuestos fenólicos. Hand Li et al. (2021) argumentan que la adsorción de fenoles es más efectiva a temperaturas más bajas. Atribuyen este fenómeno al aumento del movimiento browniano de las moléculas en solución, así como a la interrupción de las interacciones adsorbato-adsorbente que se produce con el aumento de las temperaturas [72].

#### 7.6. Efecto de la masa de adsorbente a pH 6

Se investigó el efecto de la masa de residuos sólidos de café sobre la capacidad de adsorción de AF a pH 5 (Figura 17). Se observó que aumentar la masa de los RSC sobre los 20 mg conlleva a un incremento en el porcentaje de remoción (entre el 80 al 100% de remoción), sin embargo, simultáneamente se registra una disminución en la capacidad de adsorción en equilibrio ( $q_e$ ), lo que indicaría a su vez la existencia de sitios activos libres. Estos resultados sugieren que 20 mg de RSC son suficientes para tratar soluciones con concentraciones de AF de 1 g/L, alcanzando la capacidad de equilibrio del proceso de adsorción con RSC. No obstante, la mejor relación entre  $q_e$  y porcentaje de remoción se obtiene a una masa de 35 mg de RSC, equivalente a una dosis de adsorbente de 1.75 g/L.

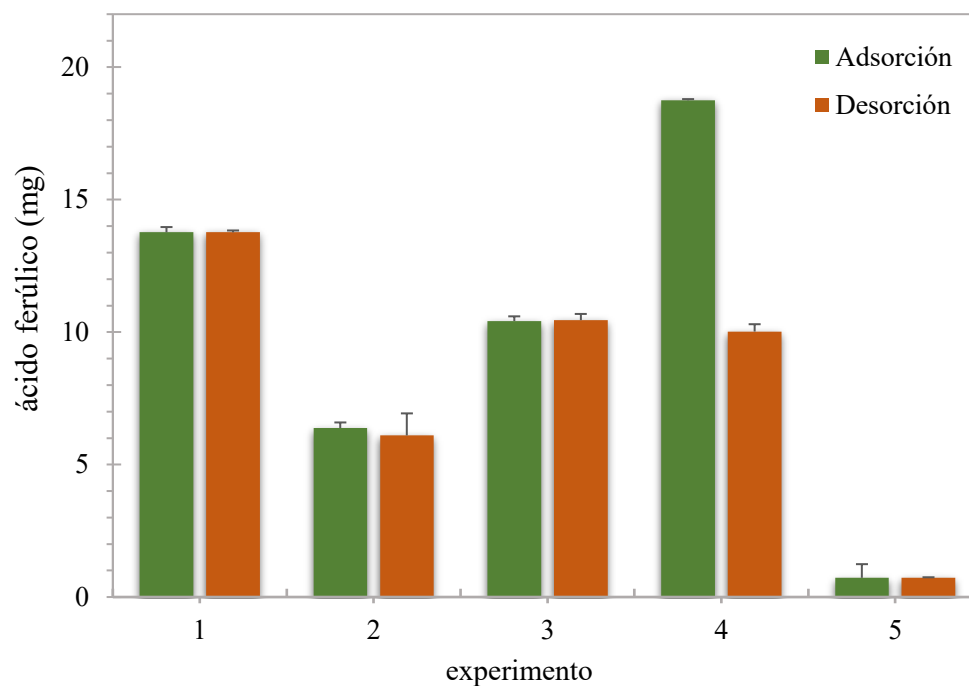




**Figura 17.** Efecto de la masa en la adsorción de AF en RSC a pH 5. Condiciones: Agitación constante a 200 rpm, temperatura de 25°C y una concentración de AF a 1 g/L.

## 7.7. Desorción del AF

Los experimentos de desorción se llevaron a cabo con las muestras de RSC usadas previamente en los experimentos de adsorción de AF. En la Figura 18 se muestran los resultados obtenidos donde se evidencia que se logró el 100% de desorción del AF mediante soluciones de etanol absoluto, en 4 de los 5 experimentos. El experimento 4, en el cual solo se alcanzó el 57% de desorción corresponde a los RSC utilizados en los experimentos a pH 5. En este pH, las interacciones que se presentan entre los RSC y el AF son de tipo electroestáticas, por lo que un eluente ácido puede ser una alternativa para incrementar la desorción del AF.



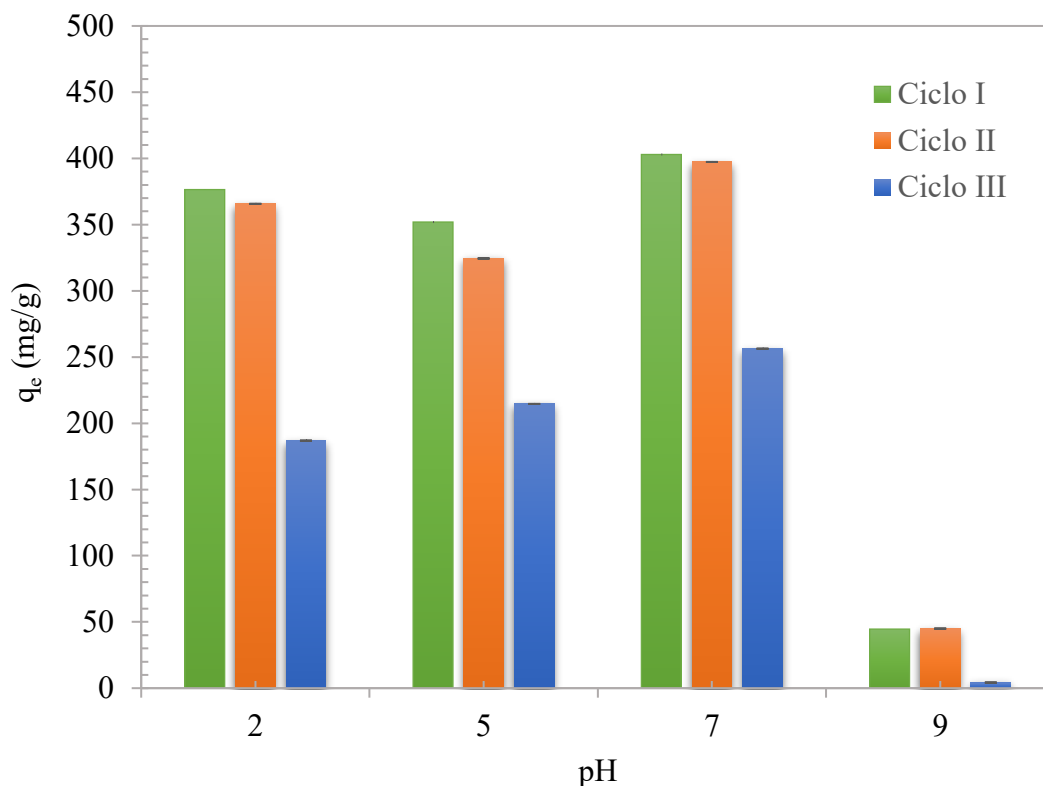
**Figura 18.** Pruebas de desorción de AF con etanol. Condiciones: dosis de adsorbente de 2 g/L, 25 °C,  $C_0 = 1$  g/L. El pH inicial = 2 (Exp. 1), 3.31 (Exp. 2), 5 (Exp. 3), 7 (Exp. 4), y 9 (Exp. 5).

### 7.8. Reusabilidad del adsorbente

Se evaluó la capacidad de adsorción del RSC durante tres ciclos de reusabilidad después de su regeneración mediante procesos de desorción del AF con etanol. La Figura 19 muestra un comportamiento similar para los 4 experimentos de reusabilidad llevados a cabo a pH 2,5,7 y 9, donde, se observa que la capacidad de adsorción se mantiene constante para los Ciclos I y II. Sin embargo, en el Ciclo III, la capacidad de adsorción disminuye

notablemente, en un 36 y 39 % para los experimentos llevados a cabo a pH 2 y 7, reduce en un 50% para el experimento a pH 5 y en un 90% a pH 9. El ácido ferúlico puede formar interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$  o electroestáticas con los grupos funcionales del RSC, el etanol, al ser un disolvente orgánico moderadamente polar, puede competir con estas interacciones, debilitando la afinidad del ácido ferúlico por la superficie del adsorbente y promoviendo su desorción [94].

Teniendo en cuenta que con el tercer ciclo de reutilización la capacidad de adsorción del RSC disminuye, se infiere que el proceso de regeneración del adsorbente no es completamente eficiente y que con el tiempo pueden ocurrir cambios estructurales o una menor disponibilidad de sitios activos. Un estudio guiado por Jaramillo et al. (2019) sobre el efecto del etanol sobre la estabilidad de la biomasa (como el RSC) encontró que el etanol puede disolver parcialmente la lignina, reduciendo la recalcitrancia de la biomasa, lo que implicaría un daño en la superficie del material [95], [96]. En este sentido, el uso de soluciones de etanol para desorción del AF si bien puede favorecer el rompimiento de los enlaces físicos generados entre este compuesto con los grupos funcionales presentes en la superficie del RSC, también puede llegar a causar daños en el mismo material adsorbente, disminuyendo su capacidad de adsorción.

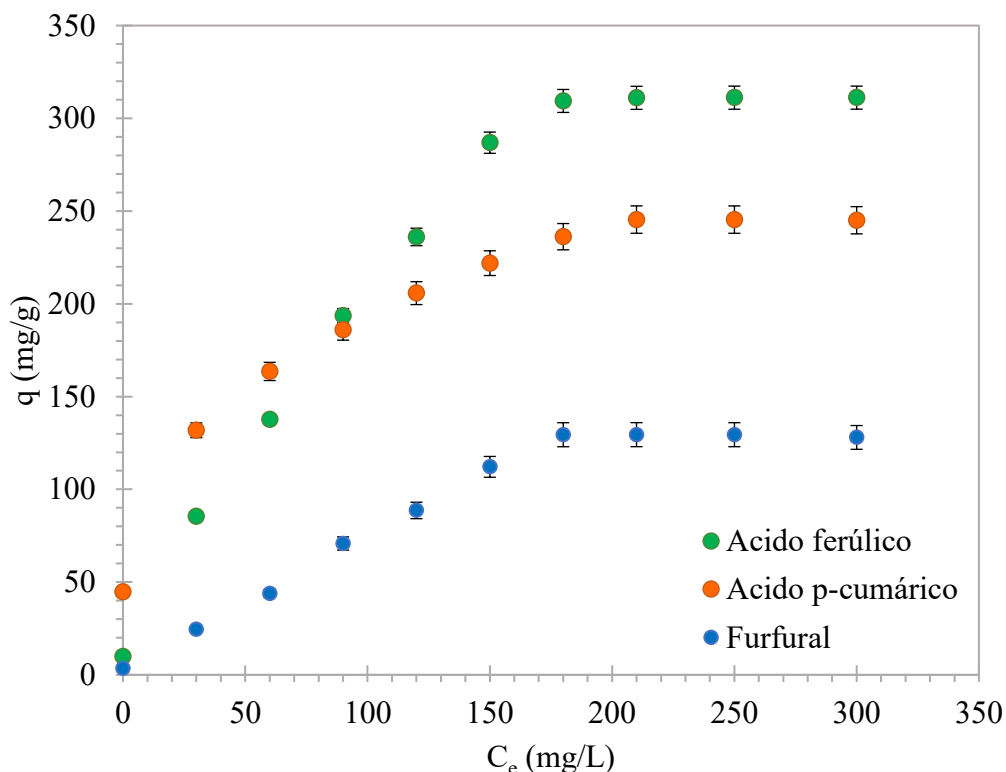


**Figura 19.** Comparación de la capacidad de adsorción ( $q_e$ ) después de tres ciclos de adsorción-desorción. Condiciones: velocidad de agitación de 220 rpm, 25°C, concentración inicial de AF de 1 g/L y dosis de adsorbente de 1.75 g/L.

### 7.9. Selectividad

Las cinéticas obtenidas para los experimentos de adsorción multicomponente, llevados a cabo con la solución compuesta por ácido ferúlico (AF), ácido p-cumárico (ACP) y furfural (F) se muestran en la Figura 20. Se muestra que el adsorbente presenta una mayor capacidad de adsorción ( $q_e$ ) para el ácido ferúlico ( $q_e=311.14$ ), seguido del ácido p-cumárico ( $q_e=245.04$ ) y, en menor medida, el furfural ( $q_e=127.98$ ). Los resultados sugieren que la adsorción por parte de los RSC está influenciada por la estructura química

del adsorbato (compuesto presente en solución), donde la presencia de grupos funcionales como los aromáticos y carboxílicos (presentes en los dos compuestos con mayor capacidad de adsorción) puede favorecer la interacción con la superficie del material.



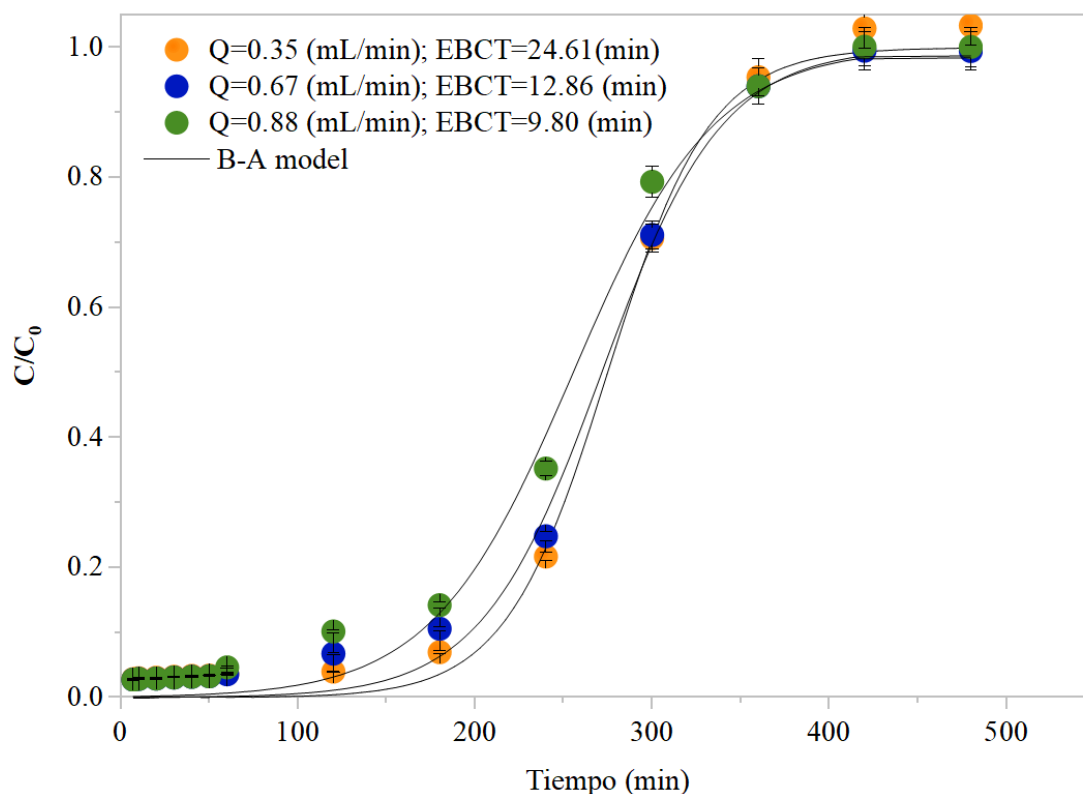
**Figura 20.** Cinética de adsorción de AF, APC y F sobre los RSC. Condiciones: pH 5, velocidad de agitación de 220 rpm y temperatura de 25°C.

El cálculo de coeficiente de selectividad ( $S_{ads}$ ) que indica la preferencia del adsorbente por un compuesto sobre otro, permitió determinar el comportamiento del proceso de adsorción del ácido ferúlico AF en presencia de los otros dos compuestos presentes en la solución (ácido p-cumárico y furfural). Los valores obtenidos para el coeficiente  $S_{ads}$  fueron de 1.042 (AF-APC) y de 1.168 (AF-F), siendo cercanos a 1 implica que el adsorbente tiene preferencia significativa por el AF en comparación con el APC y el furfural, Este

comportamiento puede ser resultado de la estructura química y los grupos funcionales presentes en cada uno de los compuestos. Tanto el AF como el APC presentan estructuras muy similares (ambos son ácidos fenólicos con presencia de un anillo aromático) [97], lo que podría explicar la poca diferencia en su adsorción y una mayor competencia por los sitios activos, así como la capacidad para establecer interacciones electrostáticas o  $\pi$ - $\pi$  con la superficie del adsorbente. Por otro lado, el furfural es un aldehído con menor tendencia a formar enlaces de hidrógeno, lo que podría justificar su menor afinidad en comparación con el AF.

#### 7.10. Curvas de ruptura

Las curvas de ruptura para el proceso de adsorción de AF sobre el RSC se obtuvieron mediante experimentos a diferentes flujos volumétricos (Q): 0.35, 0.67 y 0.88 mL/min correspondientes a tiempos de contacto en cama vacía (EBCT) de 24.61, 12.86 y 9.80 respectivamente. La Figura 21 presenta las curvas donde se estableció el tiempo de ruptura para cada una. Este tiempo se definió como el punto en el cual la concentración de AF en el efluente correspondió al 10% de la concentración inicial.



**Figura 21.** Curvas de ruptura para la adsorción de AF sobre RSC a diferentes caudales volumétricos. Condiciones: 25 °C, 2 g SCG, altura del lecho empacado de 11 cm, concentración inicial de AG de 1 g L<sup>-1</sup> y pH inicial de 5.

La Figura 21 muestra que el tiempo de ruptura aumenta al bajar el flujo volumétrico, identificando un tiempo máximo de ruptura de 200 minutos, al menor flujo volumétrico (0.35 mL/min), al contrario, el tiempo de ruptura mínimo de 120 minutos al mayor flujo volumétrico (0.88 mL/min). Sin embargo, la capacidad de adsorción ( $q$ ) obtenida para las pruebas en columna mostró un comportamiento diferente, donde, aumentar el flujo aumenta a su vez la  $q$ . La mayor capacidad de adsorción ( $q$ ) registrada fue de 111.41 mg/g a 0.88 ml/min, mientras que la  $q$  mas baja fue de 49.10 mg/g al flujo de 0.35 mL/min. Este efecto puede ser el resultado de la transferencia de masa, lo que implica una mayor

adsorción de adsorbato, a pesar del menor tiempo de contacto. Un efecto opuesto se observa en el tiempo de contacto en el lecho vacío (EBCT) donde, cuando el flujo volumétrico aumenta, se observa una disminución notable en el EBCT de 24.61 a 9.80 minutos. Esta reducción indica que el fluido pasa a través del lecho adsorbente más rápidamente, lo que reduce el tiempo de interacción de adsorción, un efecto que se ha reportado en otros estudios [98], [99].

Se calculó la eficiencia de remoción (R.E.) y la eficiencia de utilización (U.E.) que se muestran en la tabla 7, donde se observa que la R.E. disminuye ligeramente con el aumento del flujo, de 58.28 % a 0.351 mL/min a 52.69 % a 0.881 mL/min, lo que implica que, para las condiciones evaluadas, el flujo volumétrico no afecta significativamente el porcentaje de AF eliminado de la solución. Al contrario, la eficiencia de la utilización del adsorbente, sí presenta una disminución más significativa, siendo el mayor porcentaje de U.E. (43,22%) en las pruebas al menor flujo volumétrico (Q), mientras que al mayor Q se alanzo solo la mitad de este porcentaje de utilización (25,87%). Este resultado indica que, si bien la capacidad de adsorción mejora, el adsorbente no se utiliza completamente a caudales más altos.

**Tabla 7.** Comparación de la capacidad de adsorción para las diferentes condiciones de caudal volumétrico evaluadas.

Q (mL/min)	EBCT	q (mg/g)	R.E. (%)	U.E. (%)
0.35	24.61	49.10	58.28	43.22
0.67	12.89	90.54	56.31	37.77
0.88	9.80	111.41	52.69	25.87



El modelado matemático de las curvas de ruptura desempeña un papel importante en la evaluación del rendimiento del adsorbente, la determinación de la duración operativa de los lechos de adsorción (que influye en los intervalos de regeneración) y el cálculo de la capacidad del lecho para un diseño óptimo y la mejora del proceso. Esta investigación empleó modelos B-A y Yan para evaluar la eficacia de SCG en la eliminación de ácido ferúlico en columnas de lecho fijo.

El análisis de la Tabla 7 revela diferencias significativas entre los modelos de adsorción B-A y Yan ya que el caudal (mL/rpm) varía. En el modelo B-A, el parámetro  $k_{BA}$  (mL/mig min) disminuye con un aumento en  $Q$ , lo que indica una tasa de adsorción más lenta a flujos más altos. Por el contrario, el parámetro  $N_{BA}$  (mg/mL) muestra una correlación positiva con  $Q$ , lo que sugiere una mayor capacidad máxima de adsorción. De manera similar, en el modelo Yan, el parámetro  $q_y$  (m/g) también aumenta con  $Q$ , lo que refleja una mejor capacidad de adsorción a flujos más altos.

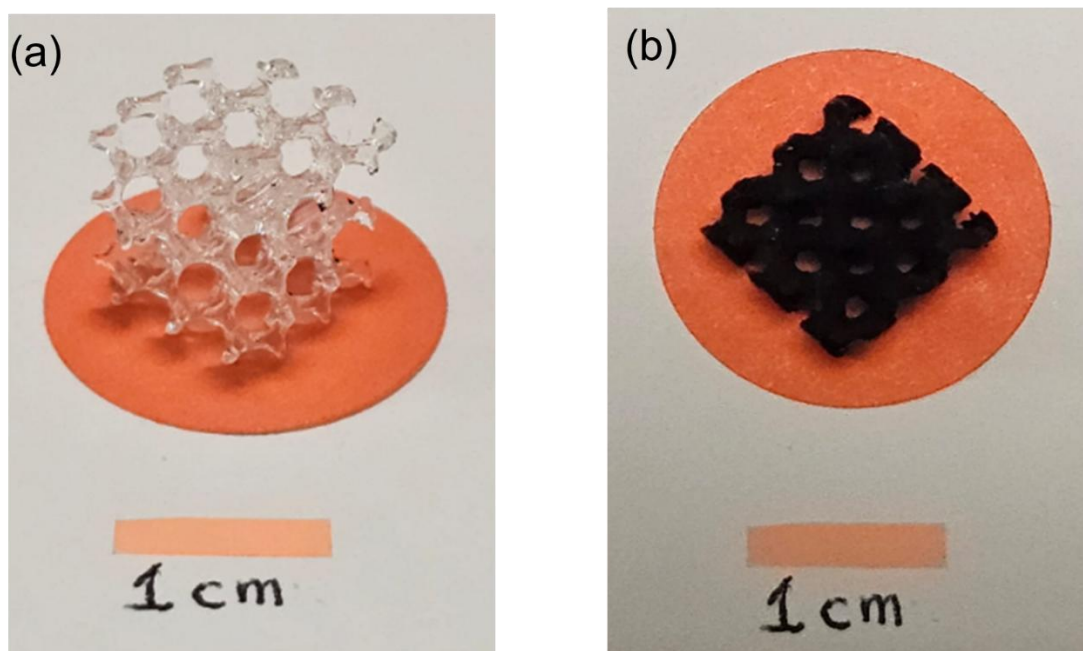
Ambos modelos demuestran que el aumento de  $Q$  da como resultado una mayor capacidad de adsorción; sin embargo, el modelo B-A destaca de manera única una disminución concurrente en la velocidad de adsorción con caudales más altos [100]. La precisión del modelo, evaluada a través de valores  $R^2$  más altos y datos MSE, RMSE y SQE más bajos, indica que el modelo B-A proporciona el mejor ajuste a los datos experimentales para la eliminación de ácido ferúlico.

**Tabla 8.** Parámetros del modelo y métricas de error estadístico para los modelos de avance estimados de la adsorción de ácido ferúlico en SCG.

Model	Q (mL/min)	Model Parameters		Goodness of Fit			
		$k_{BA}$ (mL/mg min)	$N_{BA}$ (mg/mL)	$R^2$	RMSE	MSE	SQE
B-A	0.35	$3.46 \times 10^{-2}$	27.49	0.994	0.029	$8.86 \times 10^{-4}$	$1.24 \times 10^{-2}$
	0.67	$2.94 \times 10^{-2}$	58.05	0.992	0.032	$1.00 \times 10^{-3}$	$1.31 \times 10^{-2}$
	0.87	$2.52 \times 10^{-2}$	63.44	0.990	0.037	$1.35 \times 10^{-3}$	$1.76 \times 10^{-2}$
		$q_y$ (mg/g)	$A_y$	$R^2$	RMSE	MSE	SQE
Yan	0.35	47.91	9.92	0.993	0.033	$1.11 \times 10^{-3}$	$1.56 \times 10^{-2}$
	0.67	90.41	8.60	0.989	0.037	$1.40 \times 10^{-3}$	$1.82 \times 10^{-2}$
	0.87	111.93	7.30	0.984	0.046	$2.13 \times 10^{-3}$	$2.77 \times 10^{-2}$

### 7.11. Estructuración del adsorbente

En la Figura 22 se muestran los monolitos obtenidos mediante impresión 3D antes y después del recubrimiento con residuos sólidos de café (RSC). Se observa la estructura cúbica con canales elípticos, fabricada con resina transparente (Figura 22a). La impresión 3D permitió obtener canales internos bien definidos. Tras el proceso de recubrimiento con 50 mg de RSC y el curado a temperatura ambiente durante 15 días, el monolito logró mantener el adsorbente en la superficie (Figura 22b).

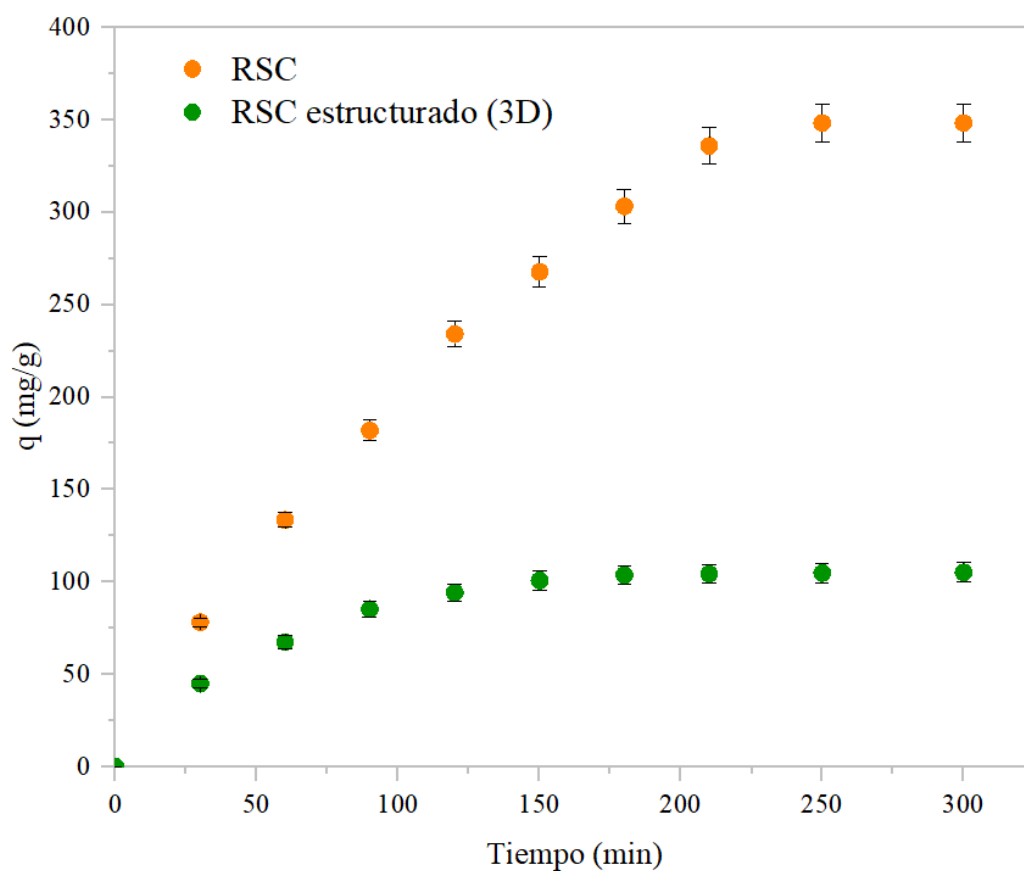


**Figura 22.** Estructuración de monolitos a base resina polimérica con RSC (a) vista superior con vista interna de los canales (a), y recubiertos con el café.

Los monolitos obtenidos se utilizaron como adsorbente estructurado en pruebas de adsorción. La figura 23 muestra las cinéticas de adsorción obtenidas para el residuo sólido de café (RSC) en polvo y estructurada en monolitos impresos en 3D. Se observa una capacidad de adsorción ( $q_e$ ) significativamente mayor para el adsorbente cuando está en polvo en comparación con la estructura impresa, alcanzando una  $q_e$  de 348.24 mg/g en aproximadamente 250 minutos, mientras que para el adsorbente estructurado se logró alcanzar una capacidad de adsorción máxima de 105.28 mg/g. Esto puede atribuirse a una menor área superficial accesible por parte del adsorbato.

Mientras que el material en polvo cuenta con una mayor exposición de grupos funcionales en la superficie, la estructuración puede impedir dicha exposición debido a que un porcentaje del adsorbente ahora estará cubierto por la resina utilizada para la impresión.

No obstante, si bien la mayor capacidad de adsorción se logró con el adsorbente en polvo, la estructuración de este podría presentar ventajas en términos de su recuperación y estabilidad estructural en sistemas de adsorción continua.



**Figura 23.** Cinética de adsorción de AF sobre los RSC y sobre los RSC estructurados mediante monolitos de resina. Condiciones: pH 5, velocidad de agitación de 220 rpm y 25°C.

## 8. CONCLUSIONES

La caracterización del residuo sólido de café (RSC) permitió determinar las propiedades y características fisicoquímicas. El tratamiento alcalino con NaOH demostró ser adecuado para aumentar la porosidad del adsorbente, favoreciendo la exposición de los grupos funcionales en la superficie. En cuanto a su composición química, se encontró que la celulosa es el componente mayoritario (32,86%), seguida por la lignina (25,21%) y la hemicelulosa (19,89%). La comparación con estudios previos indica que factores como la variedad del café, los métodos de procesamiento y el origen geográfico pueden influir en su composición.

El espectro de FTIR de los RSC presenta bandas de absorción típicas para biomásas lignocelulósicas evidenciando la presencia de grupos funcionales alcohólicos, alifáticos, carbonílicos y carboxílicos y la presencia de carbohidratos. El pH<sub>pcc</sub> del RSC se determinó en un valor de 7, similar a lo reportado en la literatura.

El proceso de adsorción de ácido ferúlico sobre los RSC depende del pH del medio. A pH 7 se obtiene la mayor capacidad de adsorción en el equilibrio con un valor de 397.30 mg/g, esto puede deberse a las interacciones de tipo  $\pi$ - $\pi$  y electroestáticas que se presentan entre los RSC y el AF.

El estudio cinético de la adsorción de ácido ferúlico sobre RSC es más lento en comparación con otros materiales adsorbentes, requiriendo 250 minutos para alcanzar el equilibrio, sin embargo, la capacidad de adsorción es mayor que la reportada para otros materiales. Los modelos cinéticos empíricos sugieren que el modelo de pseudo-primer

orden es el que mejor describe este proceso, lo que indica que la tasa de adsorción disminuye a medida que la superficie del adsorbente se satura.

En cuanto al estudio del equilibrio de adsorción del ácido ferúlico en RSC, revelan que el modelo de Langmuir se ajusta mejor a la isoterma de adsorción. Además, la temperatura afecta a la capacidad de adsorción, mostrando una disminución de la capacidad a medida que aumenta la temperatura. A 25 °C se obtiene la capacidad máxima de adsorción en equilibrio (348.68 mg/g), lo que indica un proceso exotérmico, corroborado por análisis termodinámico.

Se encontró que a mayor masa de adsorbente la capacidad de adsorción disminuye mientras que el porcentaje de remoción aumenta. A una masa de 35 mg de RSC se logra la mejor relación entre la capacidad de adsorción y el porcentaje de remoción. Por otro lado, se logró la desorción del 100% del AF desde el adsorbente (RSC) mediante soluciones de etanol demostrando su eficiencia como solvente en cuatro de los cinco experimentos llevados a cabo. En el experimento restante se logró un 57% de desorción haciendo necesaria el uso de una solución diferente para romper los enlaces y lograr la desorción completa.

Las pruebas de reusabilidad mostraron que la capacidad de adsorción del RSC se mantuvo estable durante los dos primeros ciclos de reusabilidad, no obstante después del tercer ciclo la capacidad se ve reducida en un 50 a 90%, lo que puede deberse al uso del etanol, el cual puede generar modificaciones estructurales en el material, afectando la adsorción del RSC.

Los experimentos de adsorción multicomponente demostraron que el residuo sólido de café (RSC) presenta una mayor capacidad de adsorción para el ácido ferúlico (311.14 mg/g), seguido del ácido p-cumárico (245.04 mg/g) y, en menor medida, el furfural (127.98 mg/g). Estos resultados sugieren que la adsorción está influenciada por la estructura química del adsorbato, donde la presencia de grupos funcionales aromáticos y carboxílicos favorece la interacción con la superficie del material.

El cálculo del coeficiente de selectividad ( $S_{ads}$ ) indicó que el RSC no tiene una preferencia por el ácido ferúlico en comparación con el ácido p-cumárico ( $S_{ads} = 1.042$ ) y el furfural ( $S_{ads} = 1.168$ ). La similitud estructural entre el ácido ferúlico y el ácido p-cumárico sugiere una competencia por los sitios activos del adsorbente debido a interacciones electrostáticas y  $\pi$ - $\pi$ . En contraste, la menor adsorción del furfural podría atribuirse a su estructura de aldehído, con una menor tendencia a formar enlaces de hidrógeno, lo que limita su interacción con la superficie del RSC.

Las pruebas de adsorción en continuo demostraron que la capacidad de adsorción del RSC aumenta al aumentar el flujo volumétrico ( $Q$ ), alcanzando una capacidad de adsorción de 111.48 mg/g a un flujo de 0.88 mL/min. Sin embargo, bajo estas condiciones, la eficiencia de remoción (52.69%) y la eficiencia de utilización (25.87%) son menores a las obtenidas con los flujos más bajos, en donde a un flujo de 0.35 mL/min, se observan mayores eficiencias de remoción (58.24%) y de utilización (43.22%). No obstante, a este flujo se alcanzó la menor capacidad de adsorción (49.10 mg/g). En cuanto al tiempo de contacto del lecho vacío (EBCT), se encontró una relación inversa entre el EBCT y el flujo, teniendo una disminución de 24.61 minutos ( $Q=0.35$  mL/min) hasta 9.80 minutos ( $Q=0.88$  mL/min).

El ajuste de los datos experimentales mediante los modelos de Bohart-Adams (B-A) y Yan confirmó la influencia del caudal en la cinética de adsorción. Aunque ambos modelos presentaron altos coeficientes de determinación ( $R^2 > 0.98$ ), el modelo B-A mostró un mejor ajuste con menores valores de RMSE, MSE y SQE. La disminución de la constante de velocidad ( $k_{BA}$ ) con el aumento del flujo sugiere que valores más altos reducen la eficiencia del proceso debido a un menor tiempo de contacto, lo que limita la difusión del adsorbato en la superficie del adsorbente.

Los RSC pueden ser estructurados en monolitos mediante impresión 3D utilizando resina polimérica como base, lo que permite su uso en experimentos de adsorción. Sin embargo, la capacidad de adsorción obtenida en los monolitos (105.28 mg/g) fue aproximadamente 3.3 veces menor en comparación con los RSC no estructurados. Esta disminución en la capacidad de adsorción podría atribuirse a una reducción significativa de la superficie efectiva de los RSC estructurados, lo que limita el área disponible para la adsorción y, en consecuencia, disminuye su eficiencia adsorbente.



## 9. Disposición de los residuos generados

Los residuos generados en el presente trabajo serán dispuestos en los contenedores asignados de acuerdo con lo establecido en el reglamento de los laboratorios y de seguridad y medio ambiente vigente de la Facultad de Ciencias Químicas UANL.

## 10.REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] R. Castro-Muñoz, V. Fíla, and E. Durán-Páramo, “A Review of the Primary By-product (Nejayote) of the Nixtamalization During Maize Processing: Potential Reuses,” *Waste Biomass Valorization*, vol. 10, no. 1, pp. 13–22, 2019, doi: 10.1007/s12649-017-0029-4.
- [2] A. Duque, C. Álvarez, P. Doménech, P. Manzanares, and A. D. Moreno, “Advanced bioethanol production: From novel raw materials to integrated biorefineries,” Feb. 01, 2021, *MDPI AG*. doi: 10.3390/pr9020206.
- [3] D. M. De Oliveira *et al.*, “Ferulic acid : a key component in grass lignocellulose recalcitrance to hydrolysis,” *Plant Biotechnol J*, pp. 1224–1232, 2015, doi: 10.1111/pbi.12292.
- [4] M. Persson, M. Galbe, and O. Wallberg, “Mitigation of pretreatment-derived inhibitors during lignocellulosic ethanol fermentation using spent grain as a nitrogen source,” *Biomass Convers Biorefin*, 2021, doi: 10.1007/s13399-021-01454-5.
- [5] K. Kühne, L. Sanchez, J. Roth, C. Tornel, and G. Ivetta, “Más allá de los combustibles fósiles: Transición fiscal en México,” *GSI Report*, vol. <https://gl>, p. 38, 2019, [Online]. Available: <https://www.iisd.org/system/files/publications/combustibles-fosiles-transicion-fiscal-en-mexico.pdf?q=sites/default/files/publications/combustibles-fosiles-transicion-fiscal-en-mexico.pdf>
- [6] A. Coz, T. Llano, E. Cifrián, J. Viguri, E. Maican, and H. Sixta, “Physico-chemical alternatives in lignocellulosic materials in relation to the kind of component for fermenting purposes,” *Materials*, vol. 9, no. 7, 2016, doi: 10.3390/MA9070574.
- [7] N. Sjulander and T. Kikas, “Origin, impact and control of lignocellulosic inhibitors in bioethanol production—A review,” *Energies (Basel)*, vol. 13, no. 18, 2020, doi: 10.3390/en13184751.
- [8] E. Pittari, L. Moio, and P. Piombino, “Interactions between polyphenols and volatile compounds in wine: A literature review on physicochemical and sensory insights,” Feb. 01, 2021, *MDPI AG*. doi: 10.3390/app11031157.
- [9] S. Yang, M. A. Franden, Q. Yang, Y. C. Chou, M. Zhang, and P. T. Pienkos, “Identification of inhibitors in lignocellulosic slurries and determination of their effect on hydrocarbon-producing microorganisms,” *Front Bioeng Biotechnol*, vol. 6, no. APR, Apr. 2018, doi: 10.3389/fbioe.2018.00023.

- [10] S. Ou and K. Kwok, "Ferulic acid : pharmaceutical functions ," *J Sci Food Agric*, no. August, 2004, doi: 10.1002/jsfa.1873.
- [11] K. Zduńska, A. Dana, A. Kolodziejczak, and H. Rotsztein, "Antioxidant Properties of Ferulic Acid and Its Possible Application," pp. 332–336, 2018, doi: 10.1159/000491755.
- [12] R. Valério, C. A. V. Torres, C. Brazinha, M. G. da Silva, I. M. Coelho, and J. G. Crespo, "Purification of ferulic acid from corn fibre alkaline extracts for bio-vanillin production using an adsorption process," *Sep Purif Technol*, vol. 298, no. June, 2022, doi: 10.1016/j.seppur.2022.121570.
- [13] N. Khan, K. Sudhakar, and R. Mamat, "Role of biofuels in energy transition, green economy and carbon neutrality," *Sustainability (Switzerland)*, vol. 13, no. 22, 2021, doi: 10.3390/su132212374.
- [14] R. Sindhu, P. Binod, A. Pandey, S. Ankaram, Y. Duan, and M. K. Awasthi, *Biofuel production from biomass: Toward sustainable development*. Elsevier B.V., 2019. doi: 10.1016/B978-0-444-64083-3.00005-1.
- [15] A. Bušić *et al.*, "Bioethanol production from renewable raw materials and its separation and purification: A review," 2018, *University of Zagreb*. doi: 10.17113/ftb.56.03.18.5546.
- [16] M. Galbe, O. Wallberg, and G. Zacchi, "Techno-economic aspects of ethanol production from lignocellulosic agricultural crops and residues," *Comprehensive Biotechnology*, pp. 519–531, 2019, doi: 10.1016/B978-0-444-64046-8.00380-3.
- [17] A. M. Espinosa Negrín, L. M. López González, and N. L. Casdelo Gutiérrez, "Petratamiento De Biomasa Lignocelulósicas: Breve Revisión De Los Principales Métodos Utilizados," *SciELO*, vol. 48, pp. 108–119, 2020, [Online]. Available: <http://scielo.sld.cu/pdf/caz/v48n3/2223-4861-caz-48-03-108.pdf>
- [18] A. MONROY, R. NARVÁEZ, B. VERA, and L. BAUTISTA, "Generación de bioetanol como combustible alternativo a partir de compuestos lignocelulósicos a nivel laboratorio," *Revista de Energía Química y Física*, vol. 4, no. 13, pp. 49–57, 2017, [Online]. Available: [www.ecorfan.org/bolivia](http://www.ecorfan.org/bolivia)
- [19] M. Broda, D. J. Yelle, and K. Serwańska, "Bioethanol Production from Lignocellulosic Biomass—Challenges and Solutions," Dec. 01, 2022, *MDPI*. doi: 10.3390/molecules27248717.
- [20] T. J. Tse, D. J. Wiens, and M. J. T. Reaney, "Production of bioethanol—a review of factors affecting ethanol yield," Dec. 01, 2021, *MDPI*. doi: 10.3390/fermentation7040268.
- [21] S. M. Mpho, S. Malgas, A. Bhattacharya, K. Rashamuse, and B. I. Pletschke, "The Effects of Alkaline Pretreatment on Agricultural Biomasses (Corn Cob and Sweet

- Sorghum Bagasse) and Their Hydrolysis by a Termite-Derived Enzyme Cocktail,” *Agronomy*, vol. 10, no. 8, Aug. 2020, doi: 10.3390/agronomy10081211.
- [22] W. Parawira and M. Tekere, “Biotechnological strategies to overcome inhibitors in lignocellulose hydrolysates for ethanol production : review,” *Crit Rev Biotechnol*, vol. 31, no. August 2009, pp. 20–31, 2011, doi: 10.3109/07388551003757816.
- [23] G. Vanmarcke, M. M. Demeke, M. R. Foulquié-Moreno, and J. M. Thevelein, “Identification of the major fermentation inhibitors of recombinant 2G yeasts in diverse lignocellulose hydrolysates,” *Biotechnol Biofuels*, vol. 14, no. 1, pp. 1–15, 2021, doi: 10.1186/s13068-021-01935-9.
- [24] M. J. Krafft, J. Berger, and B. Saake, “Analytical Characterization and Inhibitor Detection in Liquid Phases Obtained After Steam Re fi ning of Corn Stover and Maize Silage,” vol. 9, no. October, pp. 1–13, 2021, doi: 10.3389/fchem.2021.760657.
- [25] J. Hou, S. Zhang, X. Zhang, K. Wang, Q. Zhang, and Y. Shi, “Insights into ferulic acid detoxification mechanism by using a novel adsorbent, AEPA250: The microinteraction of ferulic acid with AEPA250 and *Saccharomyces cerevisiae*,” *J Hazard Mater*, vol. 415, no. March, p. 125685, 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.125685.
- [26] N. E. Dávila-Guzman, F. J. Cerino-Córdova, P. E. Diaz-Flores, J. R. Rangel-Mendez, M. N. Sánchez-González, and E. Soto-Regalado, “Equilibrium and kinetic studies of ferulic acid adsorption by Amberlite XAD-16,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 183, pp. 112–116, 2012, doi: 10.1016/j.cej.2011.12.037.
- [27] S. Ou, Y. Luo, F. Xue, C. Huang, N. Zhang, and Z. Liu, “Seperation and purification of ferulic acid in alkaline-hydrolysate from sugarcane bagasse by activated charcoal adsorption/anion macroporous resin exchange chromatography,” *J Food Eng*, vol. 78, no. 4, pp. 1298–1304, Feb. 2007, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2005.12.037.
- [28] N. J. Gallage *et al.*, “Vanillin formation from ferulic acid in *Vanilla planifolia* is catalysed by a single enzyme,” *Nat Commun*, vol. 5, Jun. 2014, doi: 10.1038/ncomms5037.
- [29] B. Tian *et al.*, “Synthesis of biomimetic monolithic biochar-based catalysts for catalytic decomposition of biomass pyrolysis tar,” *Energy*, vol. 222, p. 120002, 2021, doi: 10.1016/j.energy.2021.120002.
- [30] E. Carvajal Florez and L. F. Marulanda, “Uso de residuos de café como biosorbente para la remoción de metales pesados en aguas residuales,” *Ingenierías USBMed*, vol. 11, no. 1, pp. 44–55, 2020, doi: 10.21500/20275846.4477.
- [31] N. Ren, C. Wang, Z. Zhao, Y. Liang, W. Wei, and G. Qin, “Recovery of ferulic acid from corn bran by adsorption on mesoporous carbon,” *J Food Process Eng*, vol. 44, no. 10, Oct. 2021, doi: 10.1111/jfpe.13817.

- [32] D. O. Cooney, *ADSORPTION DESIGN for WASTEWATER TREATMENT*. 1999.
- [33] M. A. E. de Franco, C. B. de Carvalho, M. M. Bonetto, R. de P. Soares, and L. A. Féris, “Removal of amoxicillin from water by adsorption onto activated carbon in batch process and fixed bed column: Kinetics, isotherms, experimental design and breakthrough curves modelling,” *J Clean Prod*, vol. 161, pp. 947–956, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.05.197.
- [34] S. S. Ray, R. Gusain, and N. Kumar, “Adsorption in the context of water purification,” in *Carbon Nanomaterial-Based Adsorbents for Water Purification*, Elsevier, 2020, pp. 67–100. doi: 10.1016/b978-0-12-821959-1.00004-0.
- [35] H. Patel, “Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review,” Apr. 01, 2019, *Springer Verlag*. doi: 10.1007/s13201-019-0927-7.
- [36] H. Patel, “Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review,” Apr. 01, 2019, *Springer Verlag*. doi: 10.1007/s13201-019-0927-7.
- [37] D. L. Gómez-Aguilar, J. P. Rodríguez-Miranda, D. Baracaldo-Guzmán, O. J. Salcedo-Parra, and J. A. Esteban-Muñoz, “Biosorption of pb(II) using coffee pulp as a sustainable alternative for wastewater treatment,” *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 11, no. 13, Jul. 2021, doi: 10.3390/app11136066.
- [38] R. Pei *et al.*, “3D-Printed metal-organic frameworks within biocompatible polymers as excellent adsorbents for organic dyes removal,” *J Hazard Mater*, vol. 384, p. 121418, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121418>.
- [39] T. M. Roy, E. Nazari, O. K. L. Strong, P. R. Pede, and A. J. Vreugdenhil, “The effect of adsorbent textural and functional properties on model naphthenic acid adsorption,” *J Environ Sci (China)*, vol. 148, pp. 27–37, Feb. 2025, doi: 10.1016/j.jes.2024.01.003.
- [40] S. M. Abegunde, K. S. Idowu, O. M. Adejuwon, and T. Adeyemi-Adejolu, “A review on the influence of chemical modification on the performance of adsorbents,” Sep. 01, 2020, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.resenv.2020.100001.
- [41] G. A. Figueroa Campos *et al.*, “Preparation of activated carbons from spent coffee grounds and coffee parchment and assessment of their adsorbent efficiency,” *Processes*, vol. 9, no. 8, 2021, doi: 10.3390/pr9081396.
- [42] D. Dittmann *et al.*, “Characterization of activated carbons for water treatment using TGA-FTIR for analysis of oxygen-containing functional groups,” *Appl Water Sci*, vol. 12, no. 8, Aug. 2022, doi: 10.1007/s13201-022-01723-2.
- [43] S. B. Daffalla, H. Mukhtar, and M. S. Shaharun, “Preparation and characterization of rice husk adsorbents for phenol removal from aqueous systems,” *PLoS One*, vol. 15, no. 12 December, 2020, doi: 10.1371/journal.pone.0243540.

- [44] T. M. Roy, E. Nazari, O. K. L. Strong, P. R. Pede, and A. J. Vreugdenhil, “The effect of adsorbent textural and functional properties on model naphthenic acid adsorption,” *J Environ Sci (China)*, vol. 148, pp. 27–37, Feb. 2025, doi: 10.1016/j.jes.2024.01.003.
- [45] F. J. Sotomayor, K. A. Cychosz, and M. Thommes, “Characterization of Micro/Mesoporous Materials by Physisorption: Concepts and Case Studies,” 2018.
- [46] D. Dittmann *et al.*, “Characterization of activated carbons for water treatment using TGA-FTIR for analysis of oxygen-containing functional groups,” *Appl Water Sci*, vol. 12, no. 8, Aug. 2022, doi: 10.1007/s13201-022-01723-2.
- [47] F. J. Sotomayor, K. A. Cychosz, and M. Thommes, “Characterization of Micro/Mesoporous Materials by Physisorption: Concepts and Case Studies,” 2018.
- [48] R. M. D. Fernandez *et al.*, “Experimental Design and Breakthrough Curve Modeling of Fixed-Bed Columns Utilizing a Novel 3D Coconut-Based Polyurethane-Activated Carbon Composite Adsorbent for Lead Sequestration,” *Sustainability (Switzerland)*, vol. 15, no. 19, Oct. 2023, doi: 10.3390/su151914344.
- [49] V. Milanković, T. Tasić, M. Pejčić, I. Pašti, and T. Lazarević-Pašti, “Spent Coffee Grounds as an Adsorbent for Malathion and Chlorpyrifos—Kinetics, Thermodynamics, and Eco-Neurotoxicity,” *Foods*, vol. 12, no. 12, Jun. 2023, doi: 10.3390/foods12122397.
- [50] H. Qiu, L. Lv, B. C. Pan, Q. J. Zhang, W. M. Zhang, and Q. X. Zhang, “Critical review in adsorption kinetic models,” *Journal of Zhejiang University: Science A*, vol. 10, no. 5, pp. 716–724, 2009, doi: 10.1631/jzus.A0820524.
- [51] L. M. Cozmata, A. M. Cozmata, A. Peter, C. Nicula, E. B. Nsimba, and H. Tutu, “The influence of pH on the adsorption of lead by Na-clinoptilolite : Kinetic and equilibrium studies,” vol. 38, no. 2, pp. 269–278, 2012.
- [52] K. Y. Foo and B. H. Hameed, “Insights into the modeling of adsorption isotherm systems,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 156, no. 1, pp. 2–10, 2010, doi: 10.1016/j.cej.2009.09.013.
- [53] R. M. D. Fernandez *et al.*, “Experimental Design and Breakthrough Curve Modeling of Fixed-Bed Columns Utilizing a Novel 3D Coconut-Based Polyurethane-Activated Carbon Composite Adsorbent for Lead Sequestration,” *Sustainability (Switzerland)*, vol. 15, no. 19, Oct. 2023, doi: 10.3390/su151914344.
- [54] U. Kumari, A. Mishra, H. Siddiqi, and B. C. Meikap, “Effective defluoridation of industrial wastewater by using acid modified alumina in fixed-bed adsorption column: Experimental and breakthrough curves analysis,” *J Clean Prod*, vol. 279, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.123645.

- [55] J. T. de Oliveira, L. R. de C. Costa, G. D. Agnol, and L. A. Féris, “Experimental design and data prediction by Bayesian statistics for adsorption of tetracycline in a GAC fixed-bed column,” *Sep Purif Technol*, vol. 319, Aug. 2023, doi: 10.1016/j.seppur.2023.124097.
- [56] Q. Hu, S. Pang, D. Wang, Y. Yang, and H. Liu, “Deeper Insights into the Bohart-Adams Model in a Fixed-Bed Column,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 125, no. 30, pp. 8494–8501, Aug. 2021, doi: 10.1021/acs.jpcc.1c03378.
- [57] Y. Gallo, I. Rodríguez Rico, and J. Prieto García, “Influencia del pH y la temperatura en la adsorción de fenol en agua utilizando ceniza de bagazo de caña de azúcar,” *Afinidad*, vol. 74, no. 579, pp. 176–179, 2017.
- [58] X. Zhu, H. Yue, W. Sun, L. Zhang, Q. Cui, and H. Wang, “Study on adsorption extraction process of lithium ion from West Taijinar brine by shaped titanium-based lithium ion sieves,” *Sep Purif Technol*, vol. 274, no. April, p. 119099, 2021, doi: 10.1016/j.seppur.2021.119099.
- [59] L. M. Cozmata, A. M. Cozmata, A. Peter, C. Nicula, E. B. Nsimba, and H. Tutu, “The influence of pH on the adsorption of lead by Na-clinoptilolite : Kinetic and equilibrium studies,” vol. 38, no. 2, pp. 269–278, 2012.
- [60] Y. S. Al-Degs, M. I. El-Barghouthi, A. H. El-Sheikh, and G. M. Walker, “Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon,” *Dyes and Pigments*, vol. 77, no. 1, pp. 16–23, 2008, doi: 10.1016/j.dyepig.2007.03.001.
- [61] M. E. Peñafiel and D. Flores, “Competitive Adsorption of Drugs from a Multi-Component Mixture on Sugarcane Bagasse,” *Water (Switzerland)*, vol. 15, no. 11, Jun. 2023, doi: 10.3390/w15112127.
- [62] Amrutha, G. Jeppu, C. R. Girish, B. Prabhu, and K. Mayer, “Multi-component Adsorption Isotherms: Review and Modeling Studies,” *Environmental Processes*, vol. 10, no. 2, Jun. 2023, doi: 10.1007/s40710-023-00631-0.
- [63] A. Acharya, G. Jeppu, C. Raju Girish, and B. Prabhu, “Development of a Multicomponent Adsorption Isotherm Equation and Its Validation by Modeling,” *Langmuir*, vol. 39, no. 49, pp. 17862–17878, Dec. 2023, doi: 10.1021/acs.langmuir.3c02496.
- [64] H. Xiang *et al.*, “Selective adsorption of ferulic acid and furfural from acid 2 lignocellulosic hydrolysate by novel magnetic lignin-based 3 adsorbent with fast adsorption and easy regeneration.” [Online]. Available: <https://ssrn.com/abstract=4253777>
- [65] R. Krishna and J. M. Van Baten, “Elucidation of Selectivity Reversals for Binary Mixture Adsorption in Microporous Adsorbents,” *ACS Omega*, vol. 5, no. 15, pp. 9031–9040, Apr. 2020, doi: 10.1021/acsomega.0c01051.

- [66] N. Kumar *et al.*, “Breaking the trade-off between selectivity and adsorption capacity for gas separation,” *Chem*, vol. 7, no. 11, pp. 3085–3098, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.chempr.2021.07.007.
- [67] C. Gutiérrez, L. A. Rodríguez, J. F. García, and A. A. Feregrino, “Revalorización De Residuos Del Cultivo De Café: Rumbo a Una Economía Circular Revaluation of Coffee Crop Wastes: Towards a Circular Economy,” no. 1, 2020.
- [68] M. Ramón-Gonçalves, L. Alcaraz, S. Pérez-Ferreras, M. E. León-González, N. Rosales-Conrado, and F. A. López, “Extraction of polyphenols and synthesis of new activated carbon from spent coffee grounds,” *Sci Rep*, vol. 9, no. 1, pp. 1–11, 2019, doi: 10.1038/s41598-019-54205-y.
- [69] M. S. Kim and J. G. Kim, “Adsorption characteristics of spent coffee grounds as an alternative adsorbent for cadmium in solution,” *Environments - MDPI*, vol. 7, no. 4, pp. 1–12, 2020, doi: 10.3390/environments7040024.
- [70] N. E. Dávila-Guzmán *et al.*, “Copper Biosorption by Spent Coffee Ground: Equilibrium, Kinetics, and Mechanism,” *Clean (Weinh)*, vol. 41, no. 6, pp. 557–564, Jun. 2013, doi: 10.1002/clen.201200109.
- [71] Z. Raji, A. Karim, A. Karam, and S. Khalloufi, “Adsorption of Heavy Metals: Mechanisms, Kinetics, and Applications of Various Adsorbents in Wastewater Remediation—A Review,” *Waste*, vol. 1, no. 3, pp. 775–805, Sep. 2023, doi: 10.3390/waste1030046.
- [72] S. Li, B. Qi, J. Luo, Y. Zhuang, and Y. Wan, “Ultrafast selective adsorption of pretreatment inhibitors from lignocellulosic hydrolysate with metal-organic frameworks: Performance and adsorption mechanisms,” *Sep Purif Technol*, vol. 275, no. June, p. 119183, 2021, doi: 10.1016/j.seppur.2021.119183.
- [73] I. Corrado, R. Argenziano, E. Borselleca, F. Moccia, L. Panzella, and C. Pezzella, “Cascade disassembling of spent coffee grounds into phenols, lignin and fermentable sugars en route to a green active packaging,” *Sep Purif Technol*, vol. 334, Apr. 2024, doi: 10.1016/j.seppur.2023.125998.
- [74] N. E. Davila-Guzman, F. J. Cerino-Córdova, M. Loredó-Cancino, J. R. Rangel-Mendez, R. Gómez-González, and E. Soto-Regalado, “Studies of Adsorption of Heavy Metals onto Spent Coffee Ground: Equilibrium, Regeneration, and Dynamic Performance in a Fixed-Bed Column,” *International Journal of Chemical Engineering*, vol. 2016, 2016, doi: 10.1155/2016/9413879.
- [75] L. A. Cavazos Cuello, “ELUCIDACIÓN DE LOS MECANISMOS DE TRANSFERENCIA DE MASA INVOLUCRADOS EN LA REMOCIÓN DE FÁRMACOS PRESENTES EN SOLUCIÓN ACUOSA EMPLEANDO CARBÓN ACTIVADO,” Universidad Autónoma de Nuevo León, 2022.



- [76] F. Wang, D. Ouyang, Z. Zhou, S. J. Page, D. Liu, and X. Zhao, "Lignocellulosic biomass as sustainable feedstock and materials for power generation and energy storage," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 57, pp. 247–280, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.jechem.2020.08.060.
- [77] S. M. Mpho, S. Malgas, A. Bhattacharya, K. Rashamuse, and B. I. Pletschke, "The Effects of Alkaline Pretreatment on Agricultural Biomasses (Corn Cob and Sweet Sorghum Bagasse) and Their Hydrolysis by a Termite-Derived Enzyme Cocktail," *Agronomy*, vol. 10, no. 8, Aug. 2020, doi: 10.3390/agronomy10081211.
- [78] J. Hou, S. Zhang, X. Zhang, S. Liu, and Q. Zhang, "Adsorption of ferulic acid from an alkali-pretreated hydrolysate using a new effective adsorbent prepared by a thermal processing method," *J Hazard Mater*, vol. 392, no. December 2019, p. 122281, 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122281.
- [79] D. L. Gómez-Aguilar, J. P. Rodríguez-Miranda, D. Baracaldo-Guzmán, O. J. Salcedo-Parra, and J. A. Esteban-Muñoz, "Biosorption of pb(II) using coffee pulp as a sustainable alternative for wastewater treatment," *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 11, no. 13, Jul. 2021, doi: 10.3390/app11136066.
- [80] F. Taleb, M. Ammar, M. ben Mosbah, R. ben Salem, and Y. Moussaoui, "Chemical modification of lignin derived from spent coffee grounds for methylene blue adsorption," *Sci Rep*, vol. 10, no. 1, Dec. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-68047-6.
- [81] R. Zuluaga *et al.*, "Exploring Spent Coffee Grounds: Comprehensive Morphological Analysis and Chemical Characterization for Potential Uses," *Molecules*, vol. 29, no. 24, Dec. 2024, doi: 10.3390/molecules29245866.
- [82] A. M. Mansor, J. S. Lim, F. N. Ani, H. Hashim, and W. S. Ho, "Characteristics of cellulose, hemicellulose and lignin of MD2 pineapple biomass," *Chem Eng Trans*, vol. 72, pp. 79–84, 2019, doi: 10.3303/CET1972014.
- [83] A. M. Espinosa Negrín, L. M. López González, and N. L. Casdelo Gutiérrez, "Petratamiento De Biomosas Lignocelulósicas: Breve Revisión De Los Principales Métodos Utilizados," *Scielo*, vol. 48, pp. 108–119, 2020, [Online]. Available: <http://scielo.sld.cu/pdf/caz/v48n3/2223-4861-caz-48-03-108.pdf>
- [84] R. Md Salim, J. Asik, and M. S. Sarjadi, "Chemical functional groups of extractives, cellulose and lignin extracted from native *Leucaena leucocephala* bark," *Wood Sci Technol*, vol. 55, no. 2, pp. 295–313, Mar. 2021, doi: 10.1007/s00226-020-01258-2.
- [85] O. Tkachenko, D. Diment, D. Rigo, M. Strømme, and T. M. Budnyak, "Unveiling the Nature of lignin's Interaction with Molecules: A Mechanistic Understanding of Adsorption of Methylene Blue Dye," *Biomacromolecules*, vol. 25, no. 7, pp. 4292–4304, Jul. 2024, doi: 10.1021/acs.biomac.4c00371.

- [86] W. Wang *et al.*, “Effect of sodium hydroxide pretreatment on physicochemical changes and enzymatic hydrolysis of herbaceous and woody lignocelluloses,” *Ind Crops Prod*, vol. 145, no. November 2019, p. 112145, 2020, doi: 10.1016/j.indcrop.2020.112145.
- [87] T. Jóźwiak *et al.*, “The use of spent coffee grounds and spent green tea leaves for the removal of cationic dyes from aqueous solutions,” *Sci Rep*, vol. 11, no. 1, pp. 1–12, 2021, doi: 10.1038/s41598-021-89095-6.
- [88] V. T. Nguyen *et al.*, “Biochar derived from the spent coffee ground for ammonium adsorption from aqueous solution,” *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, vol. 4, p. 100141, 2021, doi: 10.1016/j.cscee.2021.100141.
- [89] S. Das and A. B. H. Wong, “Stabilization of ferulic acid in topical gel formulation via nanoencapsulation and pH optimization,” *Sci Rep*, vol. 10, no. 1, Dec. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-68732-6.
- [90] Y. Dai *et al.*, “New use for spent coffee ground as an adsorbent for tetracycline removal in water,” *Chemosphere*, vol. 215, pp. 163–172, 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.09.150.
- [91] M. Bujak, A. Olejniczak, and M. Podsiadło, “Evolution of intermolecular contacts with temperature and pressure in bromoethane and iodoethane – a comparative study,” *Acta Crystallogr B Struct Sci Cryst Eng Mater*, vol. 78, no. 6, pp. 868–875, 2022, doi: 10.1107/s2052520622010149.
- [92] H. A. S. Alhaithloul, F. H. Galal, and A. E. M. Seufi, “Effect of extreme temperature changes on phenolic, flavonoid contents and antioxidant activity of tomato seedlings (*Solanum lycopersicum* L.),” *PeerJ*, vol. 9, May 2021, doi: 10.7717/peerj.11193.
- [93] A. N. Ebelegi, N. Ayawei, and D. Wankasi, “Interpretation of Adsorption Thermodynamics and Kinetics,” *Open J Phys Chem*, vol. 10, no. 03, pp. 166–182, 2020, doi: 10.4236/ojpc.2020.103010.
- [94] C.-L. Chia *et al.*, “Competitive Adsorption of a Multi-functional Amine and Phenol Surfactant with Ethanol on Hematite from Non-Aqueous Solution.”
- [95] D. Torres Jaramillo, S. Patricia Morales Vélez, J. Carlos Quintero Díaz, and A. de correspondencia, “Evaluación de pretratamientos químicos sobre materiales lignocelulósicos Chemical pretreatments evaluation on lignocellulosic materials,” 2017.
- [96] M. H. Hamzah, S. Bowra, and P. Cox, “Effects of Ethanol Concentration on Organosolv Lignin Precipitation and Aggregation from *Miscanthus x giganteus*,” *Processes*, vol. 8, no. 7, Jul. 2020, doi: 10.3390/pr8070845.

- [97] C. G. Halpani and S. Mishra, "Design, synthesis, characterization of ferulic acid and p-coumaric acid amide derivatives as an antibacterial/antioxidant agent," *Pharmaceutical Science Advances*, vol. 2, p. 100023, Dec. 2024, doi: 10.1016/j.pscia.2023.100023.
- [98] M. F. Nasr, S. M. Abo El-Ola, and S. Mosleh, "Application of activated carbon fibers for removal of iron and lead salts from waste water," *Egypt J Chem*, vol. 63, no. 4, pp. 1483–1496, Apr. 2020, doi: 10.21608/ejchem.2019.16550.2008.
- [99] S. S. Ray, R. Gusain, and N. Kumar, "Adsorption in the context of water purification," in *Carbon Nanomaterial-Based Adsorbents for Water Purification*, Elsevier, 2020, pp. 67–100. doi: 10.1016/b978-0-12-821959-1.00004-0.
- [100] E. Mulu, M. M'Arimi, R. c. Ramkat, and A. Kiprop, "Biogas upgrade using modified natural clay," *Energy Conversion and Management: X*, vol. 12, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.ecmx.2021.100134.

## 11. RESUMEN PERSONAL

Natalia Bernal Triviño

Candidato al título de: DOCTORA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN  
PROCESOS SUTENTABLES

Titulo: Separación de ácido ferúlico de un hidrolizado lignocelulósico mediante residuos sólidos de café para contribuir a la producción de bioetanol

**Área de estudio:** Procesos sustentables: Adsorción de contaminantes

Información personal

Nacida en Bogotá-Colombia, el 20 de septiembre de 1994

Educación

Estudios de doctorado en ciencias con orientación en Procesos Sustentables en la Universidad Autónoma de Nuevo León.

Estudios de maestría en sustentabilidad de la Universidad de Sonora.

Graduada en biología de la Universidad El Bosque, Bogotá- Colombia.