

Transformación de cáscara de Cacao Orgánico (*Theobroma cacao*) en productos comerciales

Transformation of Organic Cacao (*Theobroma cacao*) Husk into Commercial Products

Luis Fernando Valencia¹  Ana María Tovar¹  Aída Luz Villa¹  

¹Grupo de Investigación en Catálisis Ambiental, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia UdeA. Medellín, Colombia.

Resumen

Introducción: los desechos agroindustriales pueden ser transformados para mitigar los impactos negativos asociados con su disposición. En la producción de cacao, la cáscara de la mazorca de cacao (CMC) constituye entre el 67% y el 76% del peso total del cacao. Este estudio se centra en el potencial de la CMC como un recurso valioso para la producción de carbón activado, celulosa y hidróxido de potasio (KOH).

Objetivo: caracterizar y transformar la CMC obtenida de un cultivo orgánico en San Bernardo-Ibagué (Colombia) en carbón activado, celulosa y KOH.

Métodos: se produjo carbón activado mediante activación química con KOH, utilizando un procedimiento específico para caracterizar el producto obtenido a través de análisis térmico (TGA) y la isoterma de adsorción y desorción de nitrógeno. Para la extracción de celulosa, se realizó un tratamiento alcalino con NaOH al 2% p/p, seguido de un proceso de blanqueo con hipoclorito de sodio al 2.5% p/p. El KOH se obtuvo extrayendo primero el carbonato de potasio y luego causticizándolo.

Resultados: el carbón activado (CA) se produjo con un rendimiento del 25.6% y presentó una superficie de 468 m²/g, un diámetro medio de poro de 10.8 nm, y un volumen total de poro de 0.228 cm³/g, con un 60% de carbono fijo, 27% de material volátil, 6% de ceniza y 6% de humedad.

Conclusiones: la transformación de la cáscara de la mazorca de cacao en carbón activado, celulosa y KOH ofrece un enfoque sostenible para la gestión de desechos agroindustriales, generando productos valiosos con un alto potencial para diversas aplicaciones. Los resultados obtenidos demuestran la viabilidad de utilizar la CMC como recurso en procesos agroindustriales.

Palabras clave: cáscara de mazorca de cacao, Carbón activado, Celulosa, Hidróxido de potasio, Desechos agroindustriales

¿Cómo citar?

Valencia, L.F., Tovar, A.M., Villa, A.L. Transformación de cáscara de Cacao Orgánico (*Theobroma cacao*) en productos comerciales. Ingeniería y Competitividad, 2024, 26(3) e-20713519

<https://doi.org/10.25100/iyc.v26i3.13519>

Recibido: 31-01-24

Evaluado: 06-05-24

Aceptado: 22-07-24

Online: 24-09-24



Correspondencia

aida.villa@udea.edu.co
Carrera 80 N.º65-223. Medellín
Colombia.



Abstract

Introduction: agroindustrial wastes can be transformed to mitigate the negative impacts associated with their disposal. In cocoa production, cocoa pod husk (CPH) constitutes between 67% and 76% of the total cocoa weight. This study focuses on the potential of CPH as a valuable resource for producing activated carbon, cellulose, and potassium hydroxide (KOH).

Objective: The objective of this research was to characterize and transform the CPH obtained from an organic crop in San Bernardo-Ibagué (Colombia) into activated carbon, cellulose, and KOH.

Methods: activated carbon was produced through chemical activation using KOH, with a specific procedure for characterizing the obtained product through thermal analysis (TGA) and nitrogen adsorption and desorption isotherms. For cellulose extraction, an alkaline treatment with 2% w/w NaOH was followed by a bleaching process with 2.5% w/w sodium hypochlorite. KOH was obtained by first extracting potassium carbonate and then causticizing it.

Results: activated carbon (AC) was produced with a yield of 25.6%, exhibiting a surface area of 468 m²/g, a mean pore diameter of 10.8 nm, and a total pore volume of 0.228 cm³/g, with 60% fixed carbon, 27% volatile material, 6% ash, and 6% moisture.

Conclusions: the transformation of cocoa pod husk into activated carbon, cellulose, and KOH provides a sustainable approach to managing agroindustrial waste, generating valuable products with significant potential for various applications. The results obtained demonstrate the feasibility of utilizing CPH as a resource in agroindustrial processes.

Keywords: : cocoa pod husk, Activated carbon, Cellulose, Potassium hydroxide, Agroindustrial wastes

¿Por qué se realizó?:

La producción de cacao en Colombia es una de las actividades agroindustriales más importantes, generando grandes cantidades de cascarilla de cacao que deben ser dispuestas de forma adecuada para evitar la contaminación. Además, se pueden obtener productos de alto valor añadido a partir de la cáscara de la mazorca de cacao en un enfoque de economía circular.

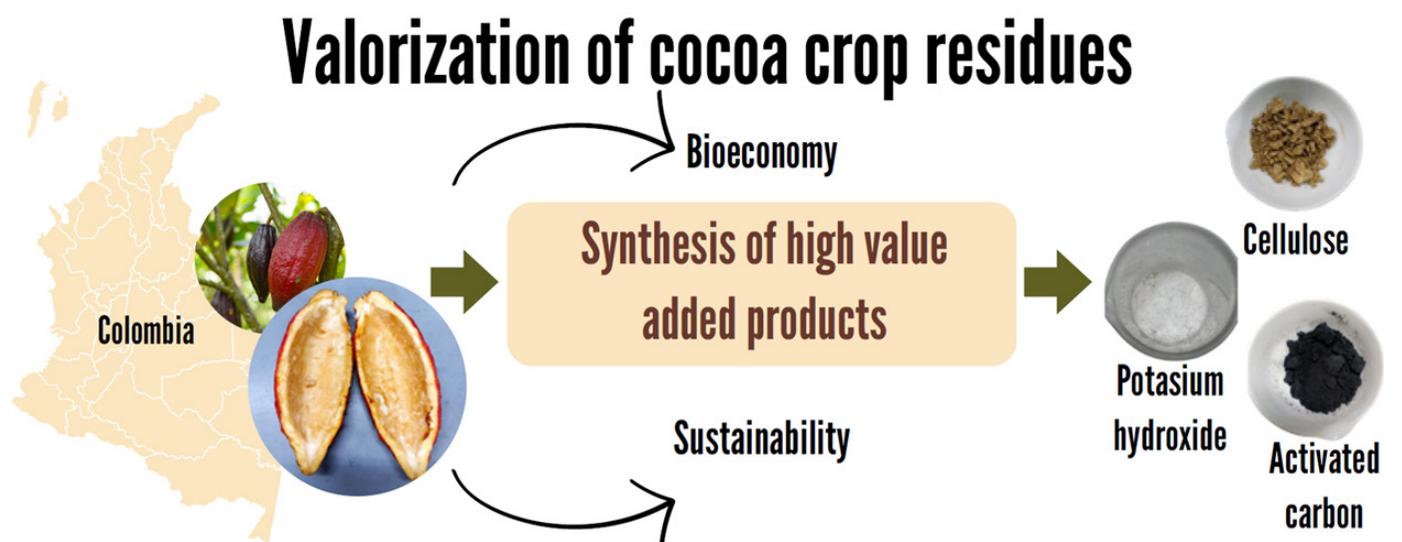
¿Cuáles fueron los resultados más relevantes?

La cáscara de mazorca de cacao se transformó en un carbón activado mesoporoso con una superficie de 468 m²/g, el sólido se usó como soporte de Zn y el catalizador obtenido fue activo para la oxidación de terpenos. Se alcanzó el proceso de extracción de celulosa con un rendimiento de 32,2 % y una pureza de 84,5 % de β -celulosa.

¿Qué aportan estos resultados?

La investigación muestra varias formas de darle valor a un residuo agroindustrial como la cascarilla de cacao. Como fuente de material para aplicaciones biomédicas, producción de biopolímeros y síntesis de catalizadores.

Graphical Abstract



Introducción

La eliminación de grandes cantidades de residuos orgánicos es un problema debido a la contaminación generada (1); por lo tanto, la conversión de la biomasa en bioproductos y bioenergía es un aspecto innovador de la aplicación de los principios de la economía circular, cuyo objetivo es aumentar las fuentes renovables y reducir el consumo de materias primas y energía (2). Los residuos agroindustriales están compuestos principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina (fibras lignocelulósicas) (3), debido a su composición, los residuos agroindustriales tienen un potencial de multivalorización. Pueden utilizarse para producir una amplia gama de productos valiosos, como biocombustibles, biopolímeros, biofertilizantes, enzimas, nutracéuticos y biogás, entre otros (4). La producción de cacao (*Theobroma cacao*) en Colombia es una de las actividades agroindustriales más importantes debido a su impacto directo en el desarrollo social y económico de los pequeños agricultores, muchos de ellos ubicados en regiones vulnerables y en posconflicto (5). La cáscara de la vaina de cacao (CPH) se deriva del procesamiento del cacao y por cada kilogramo de cacao producido, se genera 10 veces más CPH (6). Para el manejo de residuos de CPH se implementan algunas prácticas de mínimo valor agregado; los métodos más comunes para manejar la CPH son dejar los residuos en el campo sin tratamiento o romper la CPH para acelerar su descomposición, convirtiéndola en un producto de compostaje para la mejora del suelo (7). El desarrollo de estrategias para la valorización de CPH en productos comercialmente valiosos ha cobrado gran importancia debido al potencial de su composición química. El CPH se ha utilizado para la fabricación de jabón y carbón activado (CA) y su transformación mediante procesos biotecnológicos para la producción de biocombustibles (8). La CPH se ha utilizado para la obtención de pectina, fibras dietéticas, polifenoles, metilxantinas y fitoesteroles (9); También, para la producción de abonos orgánicos a través del compostaje, para la alimentación animal, y la producción de bioenergía (10).

La celulosa es un material no tóxico, estable, biodegradable y accesible, lo que la hace muy útil para una amplia gama de aplicaciones (11). La diversidad y abundancia de materiales de celulosa y nanocelulosa procedentes de residuos agroindustriales, en comparación con otros materiales, han abierto la puerta a una amplia gama de aplicaciones y al desarrollo de nuevos productos, especialmente en la industria alimentaria. Otro producto que se puede obtener a partir de los residuos agroindustriales es la CA, que se puede obtener por activación física o química, lo que ofrece ventajas de menor período de activación, mayor área de superficie y volumen de poros en comparación con la activación física (12). El bajo precio y la alta disponibilidad del CPH en comparación con los precursores tradicionales del carbón activado, como la antracita, el carbón o la turba, podrían aumentar su potencial económico al reducir los costos generales de producción (13). Además, la CPH se utiliza como precursor en la preparación de sales de potasio (14); las cenizas producidas cuando se queman los CPH son ricas en potasa (15). Se informó que la potasa extraída de la cáscara de la vaina de cacao se aplicó como agente alcalinizante en el procesamiento del cacao holandés (16). También se informó sobre el diseño y optimización de un reactor automatizado para una producción anual de KOH de 35.000 toneladas a partir de la cáscara de la vaina de cacao (17).

La huella de carbono asociada a la disposición inadecuada de residuos agroindustriales genera una acumulación anual equivalente a 3.3 mil millones de toneladas de CO₂ en la atmósfera (4); por lo tanto, el desarrollo de productos de alto valor agregado a partir de residuos agroindustriales, como CPH, es una alternativa para reducir los impactos ambientales negativos. Este informe presenta la transformación de CPH en productos comercialmente valiosos como celulosa, hidróxido de potasio y carbón activado; Además, el carbón activado obtenido se utilizó como soporte en la síntesis de un catalizador que se utilizó en la transformación de algunos terpenos tras la impregnación con zinc, lo cual no se había reportado previamente; además, el tratamiento alcalino para la extracción de celulosa se realizó con una baja concentración de NaOH.

Materiales y métodos

Pretratamiento y análisis de la cáscara de la mazorca de cacao

El CPH se obtuvo a partir de una mezcla de variedades de cacao Criollo y Trinitario cultivadas en fincas orgánicas de la asociación "Héroes del Cultivo" en la zona rural de San Bernardo-Ibagué (Colombia), ubicada a una altitud de 1285 metros sobre el nivel del mar con una temperatura promedio de 28 °C. El CPH se lavó con agua destilada para eliminar las impurezas, luego se cortó en trozos y se secó en un horno a 105 °C durante 14 h. Finalmente, el material seco se molió hasta un tamaño de partícula < 1 mm utilizando un molinillo de café Amber. El análisis proximal de la CPH se realizó utilizando metodologías estandarizadas, incluyendo % de contenido de humedad (ISO 18134-3:2015), % de materia volátil (ISO 18123:2015), % de contenido de cenizas (ISO 18122:2015), % de hemicelulosa (método de Van Soest, AOAC 2002.49), % de celulosa (método de Van Soest, AOAC 973.18), % de lignina (método de Van Soest con ácido sulfúrico) y contenido de potasio (SM 3111B); el % de carbono fijo se evaluó mediante la Ec. (1).

$$\%Fixed\ carbon = 100 - \%Volatile\ matter - \%Ashes - \%Moisture \quad (1)$$

La morfología de la muestra se observó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con emisión de vacío, utilizando un equipo Denton Vacuum Desk IV y un microscopio JSM-6490IIV. La muestra se recubrió con una fina capa de oro, se montó sobre una cinta de grafito para su análisis, y se tomaron imágenes con una tensión de aceleración de 11,3 kV. El análisis elemental se realizó utilizando microsonda de rayos X - EDX (INCA PentaFETx3 Oxford Instruments).

Producción de carbón activado a partir de cáscaras de vainas de cacao

La muestra seca y triturada con un tamaño de partícula de < 1 mm se impregnó con hidróxido de potasio (KOH, Merck; ensayo ≥ 85%) utilizando una relación de masa de 0,5:1 (KOH: muestra) en un vaso de precipitados de 250 mL. Se añadió agua destilada a la mezcla con una proporción de masa de 3:1 (agua: mezcla). La impregnación se realizó durante 1 h a 23 °C y 500 rpm; la muestra impregnada se dejó a temperatura ambiente durante 12 h y luego se secó en un horno de

convección a 80 °C durante 6 h. La muestra seca se pirolizó a 500 °C durante 3 h con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min bajo un flujo de nitrógeno de 100 cm³/min. Después de la pirólisis, el carbón activado se lavó con 32 mL de ácido clorhídrico (HCl) 1 M y 35 mL de agua destilada para eliminar los iones de potasio residuales y ajustar el pH a ~7. La muestra se secó a 80 °C durante 3 h en un horno convectivo (18). El rendimiento de AC se calculó con la Ec. (2), como la relación entre el AC obtenido y el CPH seco utilizado como materia prima. Las propiedades texturales del carbón activado se determinaron utilizando un analizador de quimisorción de Micromeritics modelo ASAP 2020 PLUS. Inicialmente, la muestra se desgasificó a 350 °C durante 3 h al vacío, seguido de la adsorción y desorción de nitrógeno a -196 °C, y los datos se obtuvieron en un rango de presión relativa (P/P_0) de 0,1 a 0,998. El diámetro de poro se determinó por el método BJH (Barrett, Joyner y Halenda) y el área superficial se calculó con el método t-plot. En un analizador termogravimétrico TGA Q500, se trataron 8.825 mg de muestra con un tamaño de partícula de 90 μm con un caudal de nitrógeno de 1 cm³/min; la muestra se calentó a 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 107 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 5 minutos. A continuación, la muestra se calentó a 20 °C/min a 900 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 7 minutos. Finalmente, la muestra se enfrió a 650 °C y se cambió a un caudal de oxígeno de 1 cm³/min, con un aumento de la temperatura de 2 °C/min a 750 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 2 h.

$$\frac{\text{Obtained solid (g)}}{\text{Dried CPH (g)}} * 100 \quad (2)$$

Síntesis de catalizador de Zn con carbón activado CPH

La síntesis de un catalizador heterogéneo de zinc soportado sobre carbón activado obtenido a partir de CPH se realizó mediante impregnación incipiente. La cantidad de nitrato de zinc hexahidratado (Merck, 99 %) para obtener una concentración nominal del 1 % del metal sobre el sólido, se diluyó en 10 mL de agua destilada; la solución se mezcló con carbón activado durante 20 min a 500 rpm y temperatura ambiente. Luego, el sólido obtenido se secó a 80 °C durante 3 h y se pirolizó con un flujo de nitrógeno de 100 ml^{min-1} a 500 °C durante 1 h a 10 °C^{min-1}. El sólido obtenido se denominó ZnAC.

Epoxidación de R-(+)- α -pineno, S-(-)- α -pineno y R-(+)-limoneno

La epoxidación de R-(+)- α -pineno, S-(-)- α -pineno y R-(+)-limoneno de la marca Sigma Aldrich se llevó a cabo en viales de 2 mL cubiertos con septos de silicio inerte sumergidos en una placa calefactora Radley tech con agitación magnética utilizando el sistema Payne. En un experimento típico (50 °C, 750 rpm y 2 h), se utilizó un sustrato: peróxido de hidrógeno : acetonitrilo : acetona : agua : relación de masa del catalizador de 1: 0,86: 15,35: 19,17: 29,41: 1,66. Al final de la reacción, se añadió óxido de manganeso (II) para descomponer el exceso de peróxido de hidrógeno. Los productos se identificaron por cromatografía de gases utilizando un cromatógrafo de gases Agilent 7890A con FID y un detector de masas Agilent 5975C, utilizando He como gas portador; se utilizó una columna capilar de sílice HP-5MS (30 m, 0,25 mm y 0,25 μm) y un detector de ionización de llama (FID). La velocidad y el caudal del gas portador fueron de 30,5 cm/s y 2,2 mL/min, respectivamente. La temperatura del horno fue de 70 °C durante 1 min y luego aumentó a 90 °C (10 °C/min) durante 0,5 min, luego se elevó a 110 °C (10 °C/min) durante 0,5 min, luego a 130 °C (10 °C/min) durante 0,5 min y finalmente hasta 160 °C (15 °C^{min-1}) durante 1 min. El volumen de inyección fue de 1 μL en modo dividido (25:1) con una temperatura del inyector de 250 °C. La identificación de compuestos se realizó utilizando la base de datos del NIST5. La conversión y la selectividad se determinaron mediante las ecuaciones (3) y (4), respectivamente.

$$\% \text{ Conversion} = \frac{\sum A_{\text{products}}}{\sum A_{\text{products}} + A_{f,t}} * 100 \quad (3)$$

$$\% \text{ Selectividad} = \frac{(A_f)_{\text{product}}}{\sum A_{\text{products}}} * 100 \quad (4)$$

Donde es el área de los productos, es el área final de cada producto y es el área final del terpeno

$(A_f)_{\text{product}}$ $A_{f,t}$ α -pineno, limoneno o β -pineno).

Extracción de celulosa de cáscaras de vainas de cacao

La extracción de la celulosa incluía un tratamiento alcalino y un proceso de blanqueo. En el tratamiento alcalino, la CPH seca y triturada se trató con una solución acuosa de hidróxido de sodio al 2% p/p a una proporción de CPH a solución de hidróxido de sodio de 1:20 (p/v) durante 2 h a 90 °C; luego, el sólido se filtró al vacío para separar el material sólido, se lavó cinco veces con 40 mL de agua destilada para eliminar completamente el álcali y se secó a 80 °C durante 5 h en un horno convectivo (19). El rendimiento de la extracción de celulosa se calculó con la Ec. (2), como la relación entre la celulosa obtenida y el CPH seco utilizado como materia prima. Después del tratamiento alcalino, las fibras se trataron con una solución acuosa de hipoclorito de sodio al 2,5% p/p en una proporción sólido-líquido de 1:20 (p/v) durante 1,5 h a 80 °C. A continuación, la mezcla se enfrió y se filtró con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro; las fibras blanqueadas se secaron a 80 °C durante 3,5 h en horno convectivo y se pesaron (20).

El contenido de α -celulosa de la celulosa extraída se determinó siguiendo la norma TAPPI 203m 58. La celulosa extraída se caracterizó por varias técnicas. El análisis infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) se realizó en un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum 65 FTIR, a través de transmitancia en el rango de 4000-400 cm^{-1} , con 20 escaneos y una resolución de 4 cm^{-1} . En un analizador termogravimétrico TGA Q500, se trataron 5,07 mg de muestra con un tamaño de partícula de 90 μm con un caudal de nitrógeno de 60 cm^3/min ; la muestra se calentó a 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 800 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 5 minutos. El análisis XRD se realizó en un Malvern-PANalytical Model Empyeen 2012, con detector Pixel 3D y fuente de Cu ($\lambda = 1.541874 \text{ \AA}$) a 45kV y 40 mA; en el rango de 10 a 50° (2 θ) con un paso de escaneo de 0,05°; el índice de cristalinidad (21) se calculó utilizando la Ec (5).

$$\% \text{ Crystallinity index} = \left(1 - \frac{I_{am}}{I_m}\right) * 100 \quad (5)$$

donde, I_{am} es la intensidad en la región amorfa (17-19°) e I_m es la intensidad máxima a $2\theta = 22,3^\circ$.

El tamaño aparente del cristal se calculó con la ecuación de Debye-Scherrer, Ec (6).

$$L = \frac{k * \lambda}{\beta * \cos(\theta)} \quad (6)$$

donde, L es el tamaño aparente del cristal (nm), λ es la longitud de onda de la radiación aplicada (nm), θ es el ángulo de difracción (radianes) donde se obtiene el pico más intenso, k es la constante de Scherrer que es 0,9 y β es la mitad del ancho del pico seleccionado (radianes).

Extracción de KOH de cáscaras de vaina de cacao

La extracción de KOH implicó la extracción de carbonato de potasio y la caustificación de carbonato de potasio a hidróxido de potasio. Para el proceso de extracción de carbonato de potasio, el material seco y molido se calcinó inicialmente a 650 °C con un flujo de aire durante 1 h a una velocidad de calentamiento de 7 °C/min; luego, las cenizas se mezclaron con agua destilada en una proporción de masa de 1:10 a 80 °C y 500 rpm durante 1 h. La suspensión obtenida se filtró al vacío y el líquido de la filtración se evaporó a 90 °C (19), luego, en la caustificación del carbonato de potasio (K_2CO_3), se agregaron 0,4593 g de hidróxido de calcio con 25 mL de agua desionizada. La mezcla se calentó lentamente a 80 °C para la precipitación de carbonato de calcio, que se separó del KOH soluble por filtración al vacío. El filtrado (KOH acuoso) se evaporó para obtener cristales, seguido de una recristalización para obtener cristales de KOH puros (22).

La morfología de la muestra se observó mediante SEM. La cuantificación de las concentraciones de K_2CO_3 y KOH se realizó utilizando un método reportado (23) con algunas modificaciones. Se pesó una masa de 0,6 g de los sólidos obtenidos en un vaso de precipitados de 250 mL y se mezcló con 40 mL de agua destilada a 300 rpm hasta lograr una mezcla homogénea. A continuación, se añadieron dos gotas de fenolftaleína indicadora y se valoró la mezcla con una solución de HCl 0,1 M hasta obtener una mezcla incolora. Después de completar este proceso, se agregaron dos gotas de indicador de naranja de metilo y la mezcla se tituló con una solución de HCl 0.1 M hasta que apareció un color rosado en la mezcla.

Resultados y discusión

Caracterización de cáscaras de cacao

La CPH se caracterizó en seco mediante análisis proximal (cenizas, carbono fijo, materia volátil incluyendo celulosa, hemicelulosa y lignina) y los resultados se muestran en la Tabla 1. Las características del CPH analizado son similares a los valores reportados (5, 7, 18, 24) para humedad (3.2 - 10.9%), cenizas (2.2 - 8.8%), carbono fijo (19.3 - 21.4%) y materia volátil (59.4 - 75.3%).

Tabla 1. Análisis proximal de la CPH en base seca

	Este trabajo	(5)	(7)	(18)	(24)
Humedad (%)	3.57	3.2	N.R.	10.91	10.5
Materia volátil (%)	72.9	75.3	N.R.	61.17	59.4
Cenizas (%)	8.48	2.2	N.R.	8.14	8.8
Carbono fijo (%)	15.0	19.3	N.R.	19.78	21.4
Hemicelulosa (%)	52.1	N.R.	8.7 - 12.8	N.R.	21.2
Celulosa (%)	23.7	N.R.	19.7 - 26.1	N.R.	23.2
Lignina (%)	16.5	N.R.	14 - 28	N.R.	15
K (%)	2.80	N.R.	2.8 - 3.8	N.R.	N.R.

N.R.: No se informa.

En la Fig. 1 se presentan los correspondientes perfiles DTG y TGA del CPH; la descomposición termoquímica del material vegetal (materia volátil) puede representarse mediante tres cinéticas principales correspondientes a la degradación de la hemicelulosa, la celulosa y la lignina (25). Al comparar los resultados de este estudio con el análisis reportado (6) en cuanto al contenido de celulosa (19,7 - 26,1%), hemicelulosa (8,7 - 12,8%), lignina (14 - 28%) y potasio (2,8 - 3,8%), se puede concluir que son similares a los valores obtenidos en este estudio para celulosa (23,7%), lignina (16,5%) y potasio (2,8%). Las diferencias observadas pueden estar relacionadas con factores como la fertilidad del suelo utilizado para el cultivo, el patrón de lluvias durante la vida de la planta (y otros factores climáticos), así como razones antropogénicas (26).

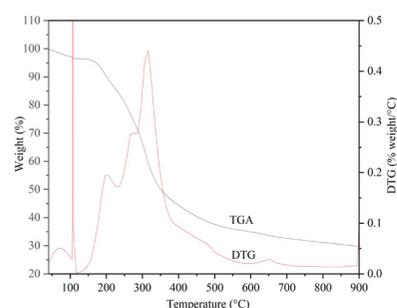


Figura 1. Curvas TGA/DTG de las cáscaras de las vainas de cacao en base seca

Caracterización del carbón activado obtenido a partir de cáscara de vaina de cacao

Las características texturales como el área superficial específica, el diámetro promedio de poro y el volumen total de poro del carbón activado obtenido de la activación de CPH con KOH (CACKOH) se presentan en la Tabla 2; La Fig. 2 muestra la isoterma de adsorción-desorción de N₂ a 77 K de CACKOH. El CACKOH tiene una superficie específica de 467,5 m²/g, con un diámetro de poro medio de 10,8 nm y un volumen total de poro de 0,228 cm³/g. También se proporcionan resultados

de la literatura para fines de comparación de diferentes residuos lignocelulósicos para la síntesis de carbón activado, utilizando el mismo agente activador y temperatura de pirólisis pero con diferente tiempo de pirólisis, los carbones activados obtenidos muestran una diferencia significativa en el diámetro de poro.

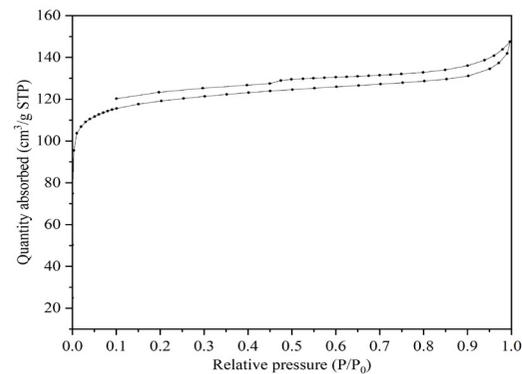


Figura 2. Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno de CACKOH

Tabla 2 Propiedades texturales del carbón activado obtenido a partir de varias biomásas utilizando KOH como agente activador

Biomasa	Ri (w/w)	TP (°C)	tP (h)	SBET (m ² /g)	VT (cm ³ /g)	DP (nm)	Referencia
CPH	0.5:1	500	3.0	467.5	0.228	10.8	Este trabajo
CPH	0.5:1	500	0.5	483	0.266	2.21	(18)
CPH	0.5:1	500	N.R.	348.8	0.184	2.19	(27)
Aserrín de álamo	1:1	500	N.R.	385.9	0.167	N.R.	(28)
Tallo de tabaco	0.5:1	600	1.5	500.8	0.304	N.R.	(29)
Cáscara de arroz	2:1	750	1.0	682.6	0.401	7.21	(30)
Tallos de Arhar	2:1	800	2.0	304.7	0.177	N.R.	(31)

Ri: relación de masa de KOH: biomasa, SBET: área superficial específica de BET, VT: volumen total de poros, DP: diámetro de poro, t_p: tiempo de pirólisis. n.r.: no informado.

El CACKOH se caracterizó con base seca mediante análisis proximal (cenizas, carbono fijo, materia volátil, celulosa, hemicelulosa y lignina). Se ha reportado que desde temperatura ambiente hasta 150 °C corresponde a la pérdida de humedad, entre 150-250 °C a la descomposición de la hemicelulosa, entre 250-380 °C corresponde a la descomposición de la celulosa (26); la lignina se descompone en un rango de 250-800 °C (32). La Fig. 3 muestra los rangos de temperaturas en el análisis de TGA para la degradación de compuestos presentes en CACKOH. Hay cuatro etapas de pérdida de peso bajo la atmósfera N₂: de 20 °C a 140 °C (6,36 %), de 140 °C a 210 °C (0,66 %), de 210 °C a 320 °C (1,11 %), de 310 °C a 480 °C (3,41 %); además, de 480 °C a 900 °C con enfriamiento a 650 °C, la pérdida de peso es del 21,77 %. Posteriormente, cuando la atmósfera se cambió a O₂ en el rango de temperatura de 650-750 °C durante 15 minutos, el material se carbonizó completamente para cuantificar el contenido de cenizas. La materia volátil y los contenidos de carbón fijo obtenidos en este estudio son similares a los valores encontrados en el carbón activado de la yerba mate (33).

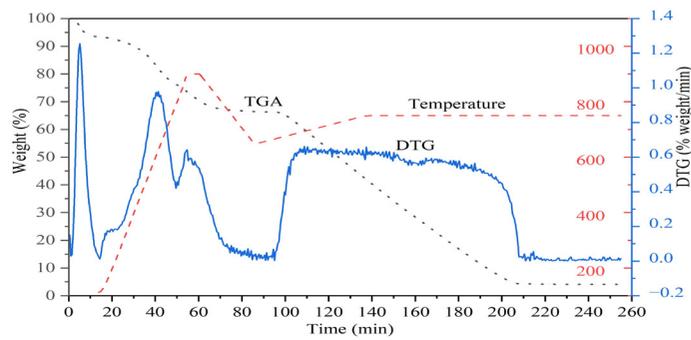


Figura 3. Curvas TGA/DTG de carbón activado a partir de cáscaras de vainas de cacao.

La morfología de CPH y carbón activado se muestra en la Fig. 4a y la Fig. 4b, respectivamente. La morfología de CPH muestra una superficie acanalada, mientras que CACKOH muestra una morfología irregular con formación de poros. Este fenómeno se atribuye a la efectividad de la activación de KOH, debido a la capacidad del K para formar compuestos de intercalación con el carbono; además, el K_2O formado durante el proceso de activación del KOH se reduce a K por el carbono, lo que da lugar a la gasificación del carbono con la consiguiente emisión de CO_2 que conduce a la formación de poros (34).

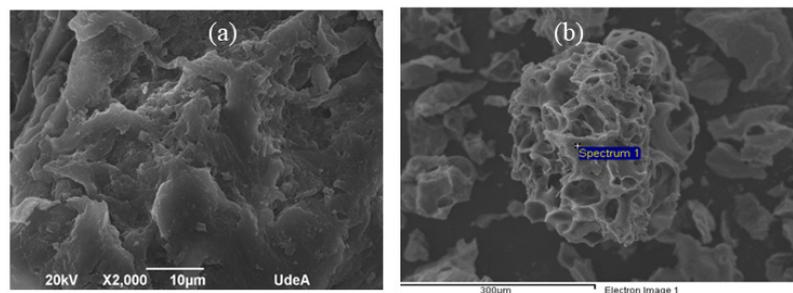


Figura 4. Imágenes SEM de la cáscara de la vaina de cacao (a) y carbón activado obtenido (b)

Oxidación de α -pineno, β -pineno y limoneno

La oxidación de α -pineno, β -pineno y limoneno se realizó utilizando el sistema Payne donde el H_2O_2 reacciona con el acetonitrilo para formar ácido peroxiacetamida que actúa como donante de átomos de oxígeno al doble enlace de los terpenos, formando acetamida como subproducto. Aunque el acetonitrilo puede actuar como disolvente, se han descrito mejoras en la actividad de la reacción mediante la adición de disolventes externos y activadores catalizadores. Por ejemplo, se ha demostrado que la acetona y un exceso de H_2O aumentan la actividad para la epoxidación del estireno, utilizando hidrotalcita como catalizador. Se ha reportado una relación de masa óptima de 1 : 3.2 : 15.35 : 19.17 : 29.41 : 1.2 (sustrato : H_2O_2 : CH_3CN : acetona : H_2O : catalizador) utilizando MgO como catalizador (35). La Fig. 5 muestra la conversión de terpenos y la selectividad del producto sobre el catalizador $ZnAC$; A las 6 h, la conversión de α -pineno fue del 97 % con una selectividad del 95 % hacia el epóxido de α -pineno, la conversión de β -pineno fue del 100 % y la selectividad del 82 % hacia el epóxido de β -pineno; la conversión de limoneno fue del 64 % y la selectividad hacia el epóxido de 1,2-limoneno fue del 87 %. Además, no se evidenció actividad catalítica en la oxidación de α -pineno, β -pineno y limoneno con el carbón activado zinc no impregnado. Se ha notificado una oxidación del α -pineno utilizando el sistema Payne con MgO , con una conversión del 100 % y una selectividad del 74 % hacia el epóxido de α -pineno (35). Dado que el bajo impacto ambiental, el riesgo para la salud y el costo son características deseables de un sistema catalítico heterogéneo, los catalizadores basados en carbón activado procedente de residuos agroindustriales son materiales prometedores para la oxidación de terpenos.

Caracterización de la celulosa

La extracción de celulosa de CPH se llevó a cabo mediante un tratamiento alcalino y blanqueo, dando como resultado un rendimiento de 32,4% basado en la masa seca inicial de CPH y una concentración de 84,5% de β -celulosa. Otros autores han reportado la extracción de celulosa de diferentes residuos agroindustriales por tratamiento alcalino; residuos de corona de piña con un contenido del 84,5 % de α celulosa (36), residuos de palma real con un rendimiento del 63,1 % y 61,1 % de α celulosa (37), semillas de mango con un rendimiento del 22,8 % y β celulosa del 86,1 % (38).

La Fig. 6 muestra el patrón XRD de la celulosa extraída de CPH, en el que los picos en 2θ de alrededor de $15,9^\circ$, $22,3^\circ$ y $34,6^\circ$ son características de la celulosa de tipo I (39). La estructura cristalina de la celulosa I es una mezcla de dos formas cristalinas diferentes, la celulosa I _{α} (triclínica) y la I _{β} (monoclínica). El índice de cristalinidad fue de 79,34 % para la celulosa extraída; una alta cristalinidad proporciona una mayor resistencia, mientras que una baja cristalinidad mejora la elongación, la ingesta de agua y los sitios de reacción química (21). Se ha reportado que el índice de cristalinidad de la celulosa microcristalina está entre el 60 y el 80% (40) y que es de alrededor del 70-90% para la celulosa nanocristalina (41). El tamaño de cristalito de la celulosa que se estimó por XRD utilizando la correlación de Debye-Scherrer (Ec. 6) fue de 23,6 nm, que corresponde a la escala de nanopartículas (42). β -celulosa ha sido identificada como un material prometedor para aplicaciones biomédicas debido a sus ventajas sobre los biopolímeros tradicionales, debido a su alta disponibilidad en recursos naturales y su baja toxicidad (43).

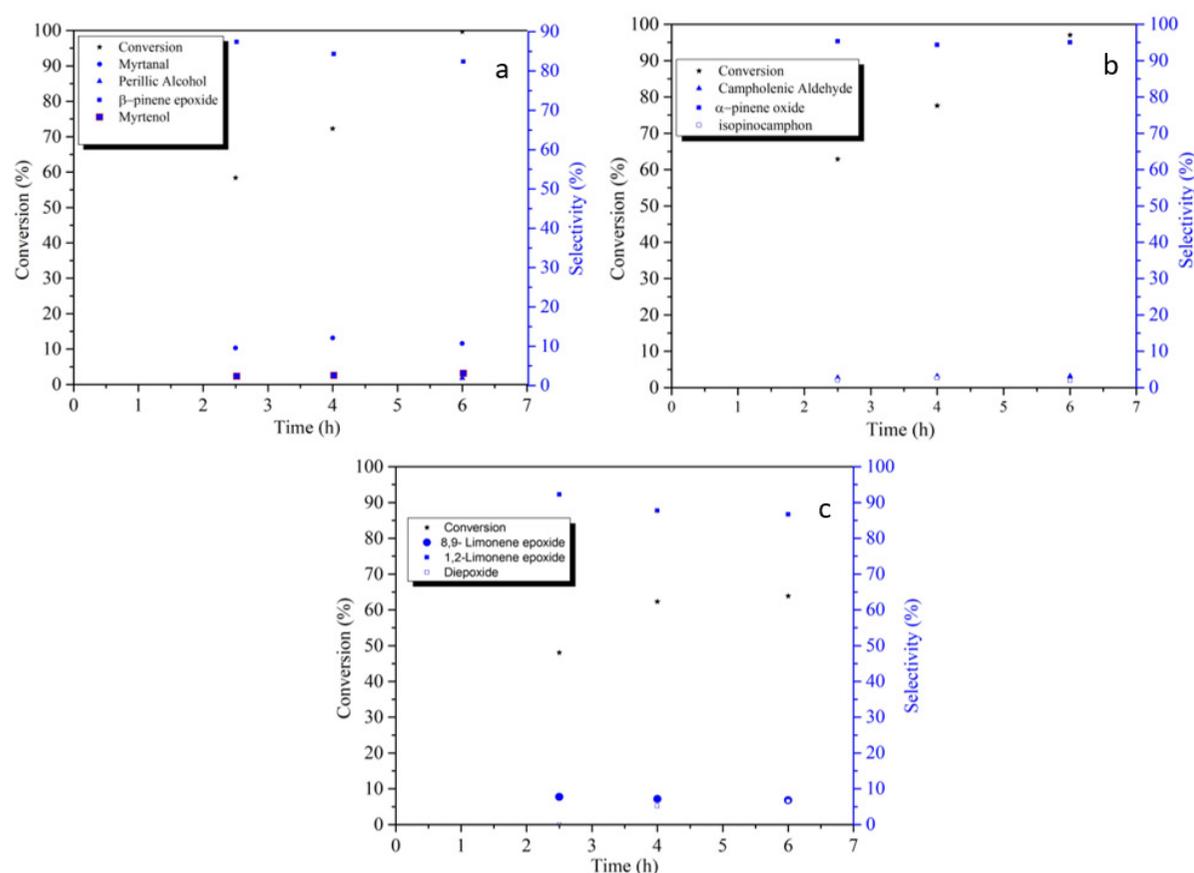


Figura 5. Conversión y selectividad en la oxidación de β -pineno (a), β -pineno (b) y limoneno (c) sobre ZnAC. Condiciones de reacción: 50 °C, 750 rpm, 2 h, sustrato : H₂O₂ : CH₃CN : acetona : H₂O : relación de masa del catalizador de 1 : 0,86: 15,35: 19,17: 29,41: 1,66

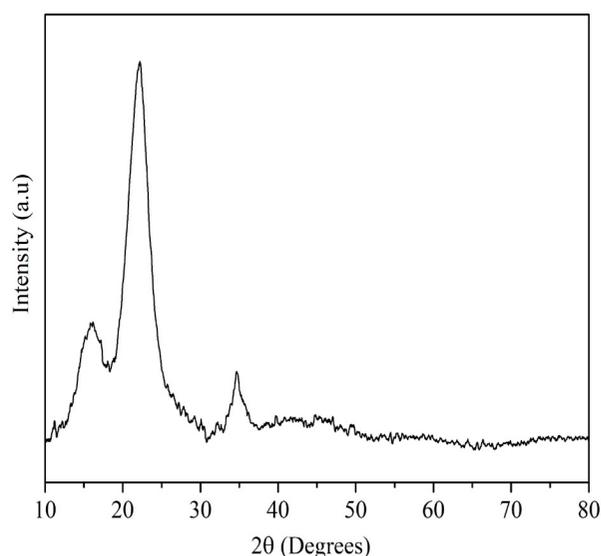


Figura. 6 Espectro de rayos X de la celulosa extraída de CPH

La Fig. 7 presenta los espectros FTIR de la celulosa extraída de CPH mediante tratamiento alcalino antes y después del proceso de blanqueo. Los espectros FTIR muestran bandas características de material lignocelulósico (lignina, celulosa y hemicelulosa). Las bandas a 3505 cm^{-1} y 2945 cm^{-1} se atribuyen a los grupos -OH y al estiramiento C-H en los grupos metilo y metileno, respectivamente. Las bandas alrededor de 1645 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de enlace de hidrógeno de los grupos hidroxilo presentes en la celulosa (44). Las bandas a 1320 cm^{-1} , 1369 cm^{-1} , 1216 cm^{-1} , 1180 cm^{-1} y 896 cm^{-1} corresponden a la vibración de deformación C-H_2 , la vibración oscilante C-H_2 , el grupo -COO característico de la hemicelulosa, la vibración de estiramiento C-O-C asimétrica y las vibraciones C-H oscilantes específicas de la celulosa, respectivamente (44). Además, se encontró que no hay diferencia significativa en los espectros FTIR después del proceso de blanqueo (imágenes en la Fig. 5); Por lo tanto, se puede inferir que este proceso solo influye en el color de la celulosa y no en la composición química del material.

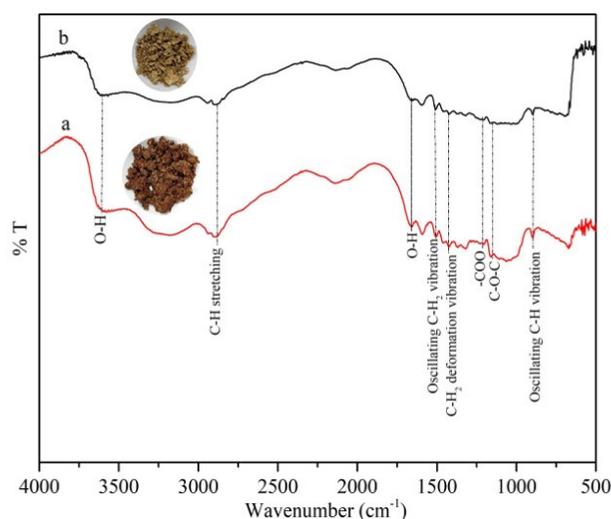


Figura 7. Espectros FTIR de la celulosa obtenida a partir de CPH e imágenes de los materiales obtenidos. Celulosa extraída de CPH mediante tratamiento alcalino (a), y celulosa extraída de CPH con tratamiento alcalino seguido de un proceso de blanqueo (b)

La evaluación de la estabilidad térmica es importante para aplicaciones que requieren una alta temperatura de procesamiento. En la Fig. 8 se presentan las curvas TGA/DTG de la celulosa extraída

de CPH, en la que se observan los rangos de temperatura en el análisis de TGA para la degradación de los compuestos presentes en la celulosa. Se observan cuatro etapas de pérdida de peso bajo atmósfera de N₂, de 20 °C a 150 °C (7,55 %), de 150 °C a 210 °C (0,51 %), de 210 °C a 380 °C (65 %) y de 380 °C a 800 °C (22,07 %). Además, se identificó una temperatura máxima de descomposición de la celulosa de 324 °C, lo que indica una alta estabilidad térmica de la celulosa obtenida, que podría ser utilizada para la mezcla con materiales biopoliméricos, ya que soporta las temperaturas de procesamiento de poli (ácido láctico) y poli(hidroxialcanoatos) (150-200 °C) utilizados en los procesos de extrusión y moldeo. Esto podría convertirlo en un material prometedor para el desarrollo de envases rígidos de alimentos (bandejas) con estructuras reforzadas.

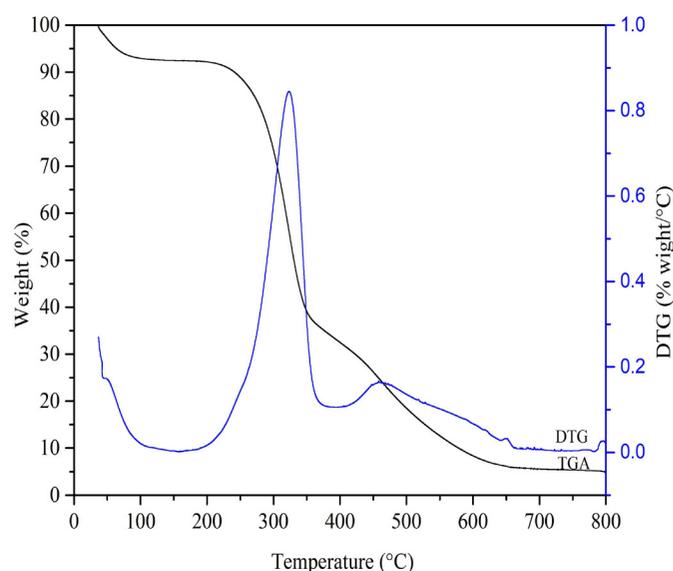


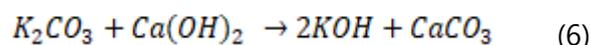
Figura 8. Curvas TGA/DTG de celulosa a partir de cáscaras de vaina de cacao mediante tratamiento alcalino

Caracterización de KOH

El K₂CO₃ contenido en CPH se descompone en óxido de potasio (K₂O) a través de un proceso de calcinación, Ec. (5). El rendimiento de extracción de K₂CO₃ de CPH fue del 4,8% en relación con la biomasa inicial, con una pureza del 85,2%, un valor que es comparable a la pureza reportada del 86% para el K₂CO₃ obtenido de los residuos de cáscara de anacardo (45).



Además, la concentración de K₂CO₃ es mayor en comparación con otros valores reportados, entre 12.4 y 56.7% para diferentes residuos agroindustriales (46), y 69-81.9% para la especie musa (24). Además, el rendimiento de extracción de KOH de la caustificación de K₂CO₃ de CPH fue del 80,2%, con una concentración del 84,2%, Ec. (6), valor que es comparable a la concentración de KOH reportada (80,7%) obtenida de CPH (23).



Conclusiones

Las cáscaras de las vainas de cacao se utilizaron como precursoras para producir carbón activado, hidróxido de potasio y celulosa. El carbón activado sintetizado, obtenido por activación química con KOH, presentó mesoporosidad con un diámetro de poro de 10,8 nm y una superficie específica de 468,0 ± 1,5 m²/g; estas propiedades texturales son adecuadas para el uso de este

material en el tratamiento de aguas residuales y catálisis heterogénea, se sintetizó un catalizador de zinc heterogéneo con carbón activo prometedor para la epoxidación de α -pineno, β -pineno y limoneno. La celulosa se obtuvo mediante tratamiento con álcalis con una pureza de 84,5% α -celulosa tipo I, que es un material prometedor para la aplicación biomédica y la producción de biopolímeros, lo que demuestra que la CPH es una alternativa para reducir la demanda de celulosa de fuentes madereras. El KOH se obtuvo con una pureza del 84,2 % a partir de la extracción de CPH.

Agradecimientos

Los autores expresan su reconocimiento a la Universidad de Antioquia y al Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación, al Ministerio de Educación Nacional, al Ministerio de Industria, Comercio y Turismo y al ICETEX. Convocatoria Ecosistema Científico - Colombia Científica. Fondo Francisco José de Caldas, Contrato RC-FP44842-212-2018. Programa Bio-Reto XXI-15:50.

Declaración de contribución de autoría de CRediT

Aída Luz Villa: conceptualización, Captación de fondos, Metodología, Administración de proyectos, Supervisión, Visualización, Redacción, revisión y edición. Ana María Tovar: conceptualización, metodología. Luis Fernando Valencia: conceptualización, Curación de datos, Análisis formal, Investigación, Metodología, Validación, Visualización, Redacción – borrador original.

Financiación

Este artículo fue financiado por la Universidad de Antioquia y el Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación, el Ministerio de Educación Nacional, el Ministerio de Industria, Comercio y Turismo y el ICETEX. Convocatoria Ecosistema Científico – Colombia Científica. Fondo Francisco José de Caldas, Contrato RC-FP44842-212-2018. Programa Bio-Reto XXI-15:50.

Implicaciones éticas

Los autores no tienen ningún tipo de implicación ética que deba ser declarada en la redacción y publicación de este artículo.

Referencias

1. Tonini D, Albizzati PF, Astrup TF. Impactos ambientales del desperdicio de alimentos: aprendizajes y desafíos de un estudio de caso en el Reino Unido. *Gestión de residuos*. marzo de 2018; 76:744–766.
2. Ischia G, Fiori L. Carbonización hidrotermal de residuos orgánicos y biomasa: una revisión del proceso. *Modelización de reactores y plantas, valorización de biomasa residual*. Octubre de 2021; 12: 2797–2824.
3. Malucelli LC, Lacerda LG, Dziedzic M, da Silva MA. Preparación, propiedades y perspectivas futuras de nanocristales a partir de residuos agroindustriales: una revisión de investigaciones recientes, *Rev. Environ. Ciencia y Biotecnología*. 2017 Feb; 16(1): 131–145.
4. Prado I, Cubrero J, Lu TA, Eibes G. MultivalORIZACIÓN integral de residuos agroindustriales: una revisión. *Gestión de Residuos*. 2024 Jun; 183:42 -52.
5. Abbott PC, Benjamin TJ, Burniske GR, Croft MM, Fenton MC, Lundy RF et al. Un análisis de la cadena de suministro del cacao en Colombia, Agencia de los Estados Unidos para el Desarrollo Internacional - USAID. Octubre de 2018.
6. Bello O., Sian, TT, Ahmad MA. Adsorción de colorante reactivo Remazol Brilliant Violet-5R a partir de solución acuosa mediante carbón activado a base de cáscara de cacao: Estudios cinéticos, de equilibrio y termodinámicos, *Asia-Pacífico. J. Chem. Eng.* 2012 Marzo; 7(3): 378–388.

7. Meza-Sepúlveda DC, Castro AM, Zamora A, Arboleda JW, Gallego AM, Camargo-Rodríguez AV. Potencial de las cadenas de valor de base biológica en la gestión de residuos de vainas de cacao en Colombia, un estudio de caso, *Agronomía*.2021 Abr; 11(4): 693.
8. Lu F, Rodríguez J, Van DI, Westwood NJ, Shaw L, Robinson JS et al. Estrategias de valorización de la cáscara de la vaina de cacao y sus fracciones, *Curr. Opinión. Sustent. Verde. Químico*.2018 Jul; 14: 80–88.
9. Belwal T, Cravotto C, Ramola S, Thakur M, Chemat F, Cravotto G. Compuestos bioactivos de la cáscara de cacao: extracción, análisis y aplicaciones en la cadena de producción de alimentos, *alimentos*. marzo de 2022; 11: 798.
10. Tea K, Igor K, Kiril D. Conversión de biomasa de cáscara de cacao para su aplicación en envases de fibra, *Biomass Convers. Biorrefinería*. 2022 oct.
11. Tingaut P, Zimmermann T, Sèbe G. Nanocristales de celulosa y celulosa microfibrilada como bloques de construcción para el diseño de materiales funcionales jerárquicos, *J. Mater. Químico* Julio 2012; 22(38) 20105–20111
12. Luo L, Lan Y, Zhang Q, Deng J, Luo L, Zeng Q et al. Una revisión sobre el carbón activado derivado de la biomasa como materiales de electrodos para supercondensadores de almacenamiento de energía. *Revista de Almacenamiento de Energía*.2022 Nom; 55.
13. Yahya MA, Al-Qodah Z, Ngah WZ. Materiales de biorresiduos agrícolas como posibles precursores sostenibles utilizados para la producción de carbón activado: una revisión, renovación. *Sust. Energía. Rev.*2015 Jun; 46:218–235.
14. Bonvehí JS, Coll FV. Evaluación de la calidad de la proteína en la cáscara de cacao. *Food Res. Int.* 1999 Abr; 32: 201-208.
15. Babayemi JO, Adewuyi GO, Dauda KT, Kayode AA. La antigua tecnología de producción de álcalis y la mejora moderna. *Asian J. Appl. Sci.* 2011; 4: 22–29.
16. Arueya GL, Sharon OO. Caracterización del cacao holandés producido a partir de extracto potásico de la cáscara de la vaina de cacao como biorrecurso alcalinizante, *Braz. J. Food Technol., Campinas*. 2023; 26: 1 - 15.
17. Daniyan IA, Mpofu K, Daniyan OL, Adeodu AO, Uchegbu ID. Diseño y modelado de reactor automatizado para la producción de potasa cáustica a partir de cáscara de vaina de cacao. *Procedia CIRP*. 2019; 84 :960–965.
18. Tsai WT, Bai YC, Lin YQ, Lai YC, Tsai CH. Propiedades porosas y de adsorción del carbón activado preparado a partir de la cáscara de la vaina de cacao por activación química, *Biomass Convers Biorefin* .2020 Mar ; 10(1): 35–43.
19. Dos Santos DM, Bukzem A, Ascheri PR, Signini R, De Aquino LB. Carboximetilación asistida por microondas de celulosa extraída del grano gastado de la cervecería. *Carbohidrato. Polimo.* Junio de 2015; 131: 125–133.
20. Ogundiran MB, Babayemi JO, Nzeribe CG. Determinación del contenido de metales y evaluación del uso potencial de residuos de ceniza de anacardo (CNSA) como fuente para la producción de potasa, *Bioresources*.2011; 6(1):529 – 536.
21. García M, Soto H, Peralta E, Carvajal E, Madera T, Lomelí M et al. Producción y Caracterización de Pulpa Celulósica a partir de Residuos Agroindustriales de Mango y Potenciales Aplicaciones, *Polímeros*. julio de 2023; 15: 3163.
22. Ofori P. Producción de hidróxido de potasio (KOH) a partir de biomasa vegetal: el caso de las cáscaras de las vainas de cacao y las cáscaras de plátano. [Tesis doctoral en internet]. Kumasi – Ghana; 2017 [citada 16 ene 2024]. 66 págs. Disponible en :<https://www.researchgate.net/publication/340298729> (2017).

23. Babayemi JO, Dauda KT, Kayode AA, Nwude DO, Ajiboye JA, Essien ER et al. Determinación del contenido de potasio, álcali y metales de las cenizas obtenidas de las cáscaras de algunas variedades de especies de musa cultivadas en Nigeria, *Bioresources*.2010; 5(3): 1384 – 1392.
24. Londoño-Larrea P, Villamarín-Barriga E, García AN, Marcilla A. Estudio de la descomposición térmica de las cáscaras de las vainas de cacao. *Appl. Sci.* 2022 Sep; 12(18) 9318
25. Díez D, Urueña A, Piñero R, Barrio A, Tamminen T. Determinación del contenido de hemicelulosa, celulosa y lignina en diferentes tipos de biomásas mediante análisis termogravimétrico y modelo cinético de pseudocomponentes (Método TGA-PKM), *Procesos*.2020 ago; 8(9): 1048.
26. Eletta OA, Adeniyi AG, Ighalo JO, Onifade DV, Ayandele FO. Valorización de la cáscara de vaina de cacao (Theobroma cacao) como precursores para la producción de adsorbentes para el tratamiento de aguas, *Environ. Technol. Rev.* 2020 feb; 9(1):20–36.
27. Villota SM, Lei H, Villota E, Qian M, Lavarias J, Taylan V et al. Activación asistida por microondas de la cáscara de vaina de cacao residual por H₃PO₄ y KOH - Información comparativa sobre las propiedades texturales y el desarrollo de poros, *ACS Omega*. 2019 Abr; 4(4):7088–7095.
28. Ateş F, Özcan Ö. Preparación y caracterización de carbón activado a partir de aserrín de álamo por activación química: comparación de diferentes agentes activadores y temperatura de carbonización, *Eur. J., Eng. Sci., Tech.* 2018 Nov; 3(11): 6–11.
29. Chen R, Lia L, Liua Z, Luc M, Wanga C, Lia H, Maa W, Wang S. Preparación y caracterización de carbones activados a partir del tallo del tabaco por activación química, *J. Air Waste Manage Assoc.* 2017 Abr; 67(6): 713–724.
30. Muniandy L, Adam F, Mohamed AR, Ng EP. La síntesis y caracterización de carbón activado mixto microporoso/mesoporoso de alta pureza a partir de cáscara de arroz mediante activación química con NaOH y KOH, *Mate Mesoporoso Microporoso*. Junio de 2014; 197: 316–323.
31. Prakash MO, Raghavendra G, Ojha S, Panchal M. Caracterización de carbón activado poroso preparado a partir de tallos de arhar mediante el método de activación química de un solo paso, en *Materials Today: Proceedings*. junio de 2020; 39(4) 1476–148.
32. Lessa OA, Tavares IM, Souza LO, Pimenta LG, Cordazzo M, Tonoli HD et al. Nueva película biodegradable producida a partir de nanofibrillas de cáscara de cacao que contienen compuestos bioactivos. *J. Abrigo. Res. Tecnológica* 2021 Sep; 18(6):1613–1624.
33. Gomez E, Nunell G, Cukierman AL, Bonelli P. Conversión de residuos agroindustriales en carbones activados ultramicroporosos para procesos basados en la adsorción de gases de efecto invernadero, *Bioresour. Rep. Tecnológica* 2022 Jun; 18:101008.
34. Oginni O, Singh K, Oporto G, Dawson B, McDonald L, Sabolsky E. Influencia de la activación de KOH en uno y dos pasos en las características del carbón activado, *Bioresour. Rep. Tecnol.* 2019 Jun; 7.
35. García D, Jaramillo M, Bustamante F, Villa L, Alarcón E. Epoxidación de α -pineno con un catalizador de alta actividad y bajo costo, *Braz. J. Chem. Eng.* 2020 Nov; 38: 89-100.
36. Prado KS, Spinacé AS. Aislamiento y caracterización de nanocristales de celulosa a partir de residuos de corona de piña y sus posibles usos, *Int. J. Biol. Macromol.* Octubre de 2018; 122: 410–416.
37. Hafemann E, Battisti R, Marangoni C, Machado AF. Valorización de residuos agroindustriales de palma real mediante el aislamiento de nanocristales de celulosa, *Carbohydr. Polimo.* mayo de 2019; 218:188–198.
38. Henrique MA, Silvério HA, Neto PF, Pasquini D. Valorización de un residuo agroindustrial, la semilla de mango, mediante la extracción y caracterización de sus nanocristales de celulosa, *J. Environ. Gestionar.* febrero de 2013; 121: 202–209.



39. Nang V, Chi H, Duy T, Thanh T, Van P, Van L. Extracción de nanocelulosa altamente cristalina de fuentes biorrenovables de desechos agrícolas vietnamitas, *J Polym Environ.*2020 Mar;28: 1465-1474.
40. Nada MA, El-Kady MY, El-sayed ES, Amine FM. Preparación y caracterización de celulosa microcristalina (MCC). *Recursos biológicos.* septiembre de 2009; 4(4): 1359-1371.
- 41 Jiang J, Zhu Y, Jiang F. Aislamiento sostenible de la nanocelulosa a partir de materias primas de celulosa y lignocelulósica: avances recientes y perspectivas. *Polímeros de carbohidratos.* septiembre de 2021; 267, 1–21.
42. Mekuye B, Abera B. Nanomateriales: una visión general de la síntesis, clasificación, caracterización y aplicaciones. *Nano Select.* junio de 2023; 4:486-501.
43. Tyshkunova IV, Poshina, DN, Skorik, Y. Criogeles de celulosa como materiales prometedores para aplicaciones biomédicas. *Int. J. Mol. Sci.* febrero de 2022; 23 (4): 2037.
44. Mazlita Y, Lee HV, Hamid BA. Preparación de biopolímeros de nanocristales de celulosa a partir de residuos agroindustriales: Separación y caracterización, *Polym. Polimo. Compos.* 2016; 24(9): 719–728.
45. Taiwo AA, Oluwadare I, Shobo AO, Amolegbe SA. Extracción y potencial aplicación de potasa cáustica a partir de cáscara de kolanut, cáscara de vaina de ugwu y cáscaras de plátano, *Investigación Científica y Ensayo.* Octubre de 2008; 3 (10):515-517.
46. Taiwo OE, Osinowo AO. Evaluación de diversos agrorresiduos para la producción tradicional de jabón negro. *Biorresina. Technol.* hace 2001; 79(1): 95–97.