

Prospectivas de aprovechamiento de algunos residuos agroindustriales

Use prospects of some agroindustrial waste

*Dr.C. Andrés Felipe Rojas-González, Ing. Cilia Flórez-Montes,
Ing. Diego Fernando López-Rodríguez*

anfrojasgo@unal.edu.co

*Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia
Sede Manizales, Colombia.*

Recibido: 30 de enero de 2018

Aprobado: 25 de octubre de 2018

Resumen

Los residuos agroindustriales son un tipo de biomasa generada principalmente por el procesamiento de materiales orgánicos, que provienen del manejo de animales, cultivo de plantas y procesamiento de frutas y verduras. El objetivo de este artículo es plantear posibles alternativas de aprovechamiento de 19 residuos generados en la agroindustria colombiana, a partir del procesamiento de frutas. Estas alternativas de aprovechamiento se formulan a partir de la caracterización fisicoquímica de los residuos, la cual se llevó a cabo por medio de análisis próximo, análisis elemental, análisis de carbohidratos estructurales y componentes extractivos, contenido de compuestos fenólicos totales y capacidad antioxidante. Se encontró que la gran mayoría de los residuos pueden ser aprovechados como materia prima en procesos de termoquímicos. También se encontró que la borra de café es el residuo con mayores alternativas de aprovechamiento, las cuales van desde la co-combustión con carbón mineral, hasta la obtención de metabolitos secundarios.

Palabras clave: residuos, aprovechamiento, carbohidratos, extractivos, antioxidantes.

Abstract

Agroindustrial wastes are a type of biomass generated mainly by organic materials processing, which come from animal handling, plant cultivation and fruit and vegetable processing. The aim of this paper is to propose possible alternatives to use 19 wastes generated in the Colombian agroindustry by fruit processing. These alternatives of use are formulated based on the waste physicochemical characterization, which was carried out through proximate analysis, ultimate analysis, analysis of structural carbohydrates and extractives compounds, total phenolic compounds content and antioxidant capacity. It was found that most of the wastes can be used as raw material in thermochemical processes. It was also found that the coffee grounds have the greatest alternatives of use, which goes from co-combustion with mineral coal to obtaining secondary metabolites.

Keywords: waste, use, carbohydrates, extractives, antioxidants.

Introducción

Colombia es un país con una amplia actividad agroindustrial, que anualmente genera una gran cantidad de residuos de fácil adquisición y bajo costo, entre los cuales se destacan los de frutas, que pueden alcanzar las 712 000 toneladas anuales [1]. Estos afectan negativamente el medio ambiente por su alta concentración de materia orgánica y por su disposición final inadecuada [2]. En la actualidad, se ha despertado el interés de aprovechamiento de los residuos agroindustriales no solamente para mitigar los impactos ambientales, sino también para darles un valor agregado y mejorar la economía de las regiones [2]. Para lograr esto, es necesario conocer las propiedades y características propias de cada uno de los residuos que se pueden generar, a partir de diferentes procesos agroindustriales.

Según estudios reportados en la literatura, los residuos agroindustriales tienen diversas aplicaciones como la obtención de pectina [3], xilitol [4] y ácido acético [5], la elaboración de papel [6] y biomateriales [7], la extracción de metabolitos fermentables [8], la obtención de aceites esenciales [9] y compuestos con capacidad antioxidante [10], la producción de alimentos funcionales [11], la fabricación de bebidas no alcohólicas [12], la generación de energía renovable [13] y uso en alimentación animal, compostaje, lombricultivo, biocombustibles, biofertilizantes y biofermentos [14], entre otros.

Aun así, actualmente en Colombia las aplicaciones de los mismos no son muy variadas, debido a que en la mayoría de los casos, los residuos son destinados a la obtención de energía mediante procesos termoquímicos o fermentativos y a la elaboración de productos para alimentación animal [14]. Esto se debe al poco valor económico y a la carencia de análisis integrales de viabilidad que involucren el conocimiento de las características fisicoquímicas y de manejo (recolección, transportes y almacenamiento) de los residuos. El desconocimiento de estas características hace difícil seleccionar el tipo de aprovechamiento (energético, farmacéutico, alimentario o agronómico) que se le puede dar a los residuos agroindustriales generados en las diferentes regiones de un país.

Algunos de los análisis empleados para establecer las características fisicoquímicas de residuos orgánicos son: el análisis próximo, el análisis elemental o último, el análisis de componentes estructurales, el contenido de fenólicos totales y la capacidad antioxidante [15]. El análisis próximo, mediante el cual se establece la humedad, cenizas, materia

volátil y carbón fijo de la biomasa, es empleado para establecer el tipo de proceso termoquímico más eficiente (combustión, gasificación o pirólisis) [16, 17] para el aprovechamiento de un determinado residuo. El análisis elemental o último, determina el porcentaje de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre de la biomasa, y se utiliza para estimar las posibles emisiones de gases contaminantes que se generan durante el proceso combustión [18]. El análisis de carbohidratos estructurales como celulosa, hemicelulosa y lignina, además de componentes extractivos, sirve para establecer las posibles aplicaciones de los residuos como materia prima en industrias como la química, farmacéutica y alimenticia [8, 19]. El análisis contenido de compuestos fenólicos totales y la capacidad antioxidante, se usa para establecer la concentración de algunos micronutrientes, que son sustancias químicas considerados metabolitos secundarios presentes en los residuos, los cuales pueden complementar la alimentación y mejorar la salud del ser humano [10, 19, 20].

El objetivo de este trabajo es plantear alternativas de aprovechamiento de algunos residuos generados en el procesamiento de frutas de empresas agroindustriales colombianas. Estas alternativas se formulan al correlacionar la información de aprovechamiento reportada en la literatura y la caracterización fisicoquímica de los mismos. Para ello se seleccionaron 19 residuos que se generan durante el cultivo y procesamiento de algunas frutas en varias partes de Colombia, y se caracterizaron por análisis próximo, análisis elemental, análisis de carbohidratos estructurales y componentes extractivos, contenido fenólicos totales y capacidad antioxidante.

Materiales y métodos

Selección, obtención y pretratamiento de los residuos

Se seleccionaron diferentes residuos que se generan en los departamentos de Caldas, Quindío, Risaralda, Antioquia y Valle del Cauca, Colombia, durante el cultivo y procesamiento de algunas frutas. Estos residuos fueron: cáscara de guanábana, cáscara de maracuyá, cáscara de piña, cáscara de lulo, semilla de naranja, semilla de mandarina, cáscara y semillas de uva, escobajos y sarmiento de uva, semilla, cáscara y vástago de tomate de árbol, estopa de coco, borra de café, cáscara de plátano, cáscara de fruto del árbol de pan y, cáscara y almendra de la semilla del fruto del árbol de pan.

El tiempo transcurrido entre la generación, obtención y almacenamiento de los residuos es menor a 8 h. Las cáscaras se almacenan a -20 °C con la finalidad de minimizar los cambios bioquímicos que se puedan presentar hasta el momento de realizar los análisis

respectivos. Con el fin de facilitar el proceso de presecado para el análisis próximo, análisis estructural, compuestos fenólicos totales y capacidad antioxidante, la biomasa se reduce de tamaño por medio de una cortadora de cuchillas Thomas Wiley® Modelo 4. El presecado se realiza a 40 °C hasta peso constante en una mufla Terrigeno® modelo D8. Posteriormente, los residuos se muelen en un molino de discos BOS® 300, para reducir nuevamente su tamaño, hasta tamaños de partícula menores a 1 mm.

Caracterización fisicoquímica

La caracterización fisicoquímica de los residuos se establece a través del análisis próximo, análisis elemental, análisis de carbohidratos estructurales y componentes extractivos, contenido de compuestos fenólicos totales y capacidad antioxidante.

Análisis próximo y elemental

El análisis próximo se determina de acuerdo con las siguientes metodologías: la norma ASTM E871 para humedad [21], NREL/TP-510-42622 para cenizas [22] y ASTM E872 para materia volátil [23]. El contenido de carbón fijo se estableció por diferencia [24]. El análisis elemental experimental se lleva a cabo en un analizador LECO CHN-2000 para cuantificar el contenido de carbono (C), hidrógeno (H) y nitrógeno (N) según la norma ASTM D5373 [25], y el azufre se determina según norma ASTM D4239 en un sulfurómetro marca LECO SC-32 [26]. Este análisis se realiza por triplicado.

Análisis de carbohidratos estructurales y componentes extractivos

La caracterización de carbohidratos estructurales y componentes extractivos de los residuos se lleva a cabo mediante la cuantificación de los compuestos extractivos (EXT), lignina (LGN), celulosa (CEL), hemicelulosa (HMC) y compuestos inorgánicos (cenizas). La preparación de los residuos para el análisis de la composición estructural se realiza siguiendo la norma NREL/TP-510-42620 [27]. Para determinar los porcentajes de CEL, HMC y LGN es necesario someter los residuos ya referidos a dos extracciones Soxhlet utilizando agua y etanol como solvente, como indica la norma NREL/TP-510-42619 [28]. El porcentaje de lignina ácido insoluble (LGN) o lignina de Klason se determina según la norma NREL/TP-510-42618 [29]. En la determinación del porcentaje de holocelulosa (HLC) se sigue la norma ASTM D1104 [30], mientras que para cuantificar el porcentaje de celulosa se emplea la metodología de Han y Rowell [31]. Estos análisis se realizaron por triplicado.

Contenido de fenólicos totales y capacidad antioxidante

La extracción de los compuestos fenólicos se lleva a cabo mediante maceración, agitación con vortex y centrifugación. Los compuestos fenólicos totales se determinan siguiendo la metodología descrita por Da Porto *et al.* (2013) [20], con algunas modificaciones. Para este análisis se construyó una curva de calibración a partir de las lecturas de absorbancia a 765 nm, de las disoluciones de 50, 100, 200, 350 y 500 mg/l del ácido gálico. Se utiliza agua destilada como blanco. El resultado se expresa como miligramos equivalentes de ácido gálico (EAG) por gramo de muestra en base seca. Este procedimiento se realiza por triplicado y en ausencia de luz.

Para la determinación de la capacidad antioxidante de forma preliminar se sigue la metodología propuesta por Spatafora *et al.* (2013) [32], para lo cual se realizan entre 5 y 7 diluciones del extracto metanólico, utilizando factores de dilución en un rango de 3 a 300. La lectura de las absorbancias se realiza en un espectrofotómetro Spectroquant® Prove 300 a 515 nm a diferentes tiempos (1, 15, 30, 45 min), hasta que el valor de las absorbancias se estabilice. Se determina el porcentaje de inhibición, y se toman las diluciones que presentan valores entre 20 % y 80 % para construir un gráfico de inhibición contra concentración. A partir de este gráfico se halla la ecuación para calcular el IC₅₀, el cual se refiere a la concentración de muestra necesaria para obtener una inhibición del 50 % de los radicales libres con DPPH- 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl Sigma-Aldrich® [33].

Análisis de alternativas de aprovechamiento de los residuos

Una de las alternativas de aprovechamiento de residuos a evaluar es el potencial energético de éstos, el cual se determina por medio de relaciones atómicas (H/C y O/C) y la relación de combustibilidad (MV/CF). Las relaciones atómicas H/C y O/C se utilizan para analizar el incremento del poder calórico y el potencial energético de los residuos [16]. En la relación de combustibilidad se establece el grado de reactividad que posee cada uno de los residuos, a través de la relación de la materia volátil y carbón fijo (MV/CF). Se tiene que cuanto mayor es la relación MV/CF de la biomasa, mayor es la reactividad, el encendido es más fácil y la combustión es menos prolongada [17].

Para considerar otras posibles alternativas de aprovechamiento se tiene en cuenta los resultados obtenidos en la caracterización de carbohidratos estructurales y componentes extractivos (porcentajes de celulosa, hemicelulosa, lignina y extractivos) de los residuos agroindustriales. Esta caracterización proporciona una información preliminar para

definir las posibles aplicaciones en industrias como la química, textil, papel, farmacéutica y/o alimenticia [18]. Además, el conocimiento del contenido de compuestos fenólicos totales y la capacidad antioxidante de los residuos, permite establecer su posible aprovechamiento en la industria alimentaria, cosmética y farmacéutica, debido a que estos compuestos aportan beneficios a la salud [19, 32, 33].

Análisis estadístico

El análisis estadístico del análisis próximo, elemental, de carbohidratos estructurales, compuestos extractivos, compuestos fenólicos totales y capacidad antioxidante se realizó en Excel. Todas las determinaciones se realizaron por triplicado y los resultados se presentan como media \pm desviación estándar.

Resultados y discusión

Caracterización fisicoquímica de los residuos

Los resultados del análisis próximo de los residuos en porcentaje en peso en base seca se presentan en la tabla 1. Se observa que la humedad de los residuos esta entre 1,72 % (cáscara de la semilla del AP) y 15,89 % (cáscara de piña), la materia volátil (MV) está entre 71,08 % (semilla de naranja) y 87,60 % (borra de café), la ceniza (Cz) entre 0,47 % (borra de café) y 12,80 % (vástago de tomate de árbol), el carbón fijo entre 8,31 % (cáscara de lulo) y 24,86 % (semilla de naranja), y el poder calórico superior (PCS) está entre 16,83 MJ/kg (vástago de tomate de árbol) y 21,53 MJ/kg (semilla de uva). El resultado del PCS del vástago de tomate de árbol es de esperarse por su alto contenido de ceniza, bajo contenido de carbón fijo y menor porcentaje de material combustible ($MV + CF = 87,20\%$) de los residuos. También se observa que la semilla de naranja presenta el menor índice de combustibilidad (relación MV/CF) con un valor de 2,86, mientras que la cáscara de lulo presenta el mayor índice de combustibilidad (10,30).

Al comparar los resultados obtenidos en el presente estudio con datos reportados en la literatura se observan diferencias considerables para algunos residuos, mientras que otros son más congruentes. En el caso de los residuos de uva, el análisis próximo difiere con los reportados por otros autores [34-38]. Sus porcentajes de humedad, cenizas y carbón fijo son menores a los presentados en la literatura, mientras que la materia volátil es algo mayor.

En la tabla 1 se aprecia que, para la mayoría de las muestras, a medida que aumenta el contenido de cenizas disminuye el poder calórico, lo cual es de esperarse pues a mayor

cantidad de cenizas, se tendrá una menor velocidad de encendido durante el proceso de combustión [39]. Por otro lado, se observa que el poder calórico disminuye cuando aumenta el índice de combustibilidad. Sin embargo, si el índice de combustibilidad es alto, se logra una mejor reactividad en la combustión, generando una mayor estabilidad de la llama y reduciendo la temperatura de ignición del material [39].

TABLA 1. ANÁLISIS PRÓXIMO DE LOS RESIDUOS

Residuo	Hwt*	Cz**	MV**	CF**	MV/CF	PCS
Cáscara de guanábana	6,81±0,11	6,22±0,09	73,07±0,26	20,71±0,18	3,53±0,13	18,83±0,55
Cáscara de maracuyá	15,05±0,17	8,03±0,07	78,25±0,24	13,72±0,19	5,70±0,15	18,04±0,67
Cáscara de plátano	8,48±0,21	8,94±0,16	80,86±0,33	10,20±0,20	7,93±0,17	17,39±0,49
Cáscara de piña	15,89±0,08	4,81±0,04	81,16±0,74	14,03±0,23	5,78±0,14	18,48±0,51
Cáscara de lulo	10,31±0,25	6,06±0,11	85,63±0,65	8,31±0,47	10,30±0,08	17,27±0,26
Estopa de coco	10,77±0,15	3,46±0,06	73,51±0,18	23,03±0,14	3,19±0,13	19,36±0,33
Cáscara de tomate de árbol	9,31±0,21	8,67±0,11	78,82±0,52	12,51±0,29	6,30±0,11	17,81±0,19
Semilla de tomate de árbol	12,75±0,16	4,03±0,05	81,60±0,37	14,37±0,24	5,68±0,12	18,62±0,43
Vástago de tomate de árbol	11,17±0,13	12,80±0,12	77,48±0,19	9,72±0,18	7,97±0,19	16,83±0,18
Semilla de naranja	4,53±0,11	4,06±0,10	71,08±0,56	24,86±0,30	2,86±0,12	19,34±0,22
Semilla de mandarina	4,70±0,12	1,92±0,08	86,45±1,11	11,63±0,12	7,43±0,09	18,49±0,31
Semilla de uva	8,13±0,46	3,25±0,19	77,83±1,95	18,92±0,16	4,11±0,11	21,53±0,58
Cáscara de uva	7,87±0,71	3,23±0,11	84,14±1,52	12,63±0,15	6,66±0,17	20,59±0,64
Escobajos de uva	8,83±0,52	6,33±0,12	73,88±1,28	19,79±0,15	3,73±0,27	17,39±0,35
Sarmientos de uva	9,54±0,82	3,42±0,07	82,90±1,35	13,68±0,23	6,06±0,34	18,57±0,42
Borra de café	1,85±0,24	0,47±0,01	87,60±1,08	11,93±0,63	7,34±0,08	18,85±0,49
Cáscara del árbol de pan	7,54±0,12	8,69±0,19	77,55±0,46	13,76±0,21	5,64±0,08	17,63±0,26
Cáscara de la semilla del AP	1,72±0,06	4,16±0,21	80,33±0,35	15,50±0,32	5,18±0,11	18,62±0,62
Almendra de la semilla del AP	4,72±0,09	3,89±0,16	83,97±0,26	12,14±0,17	6,92±0,09	18,52±0,21

*: Porcentaje en base húmeda; **: Porcentaje en peso en base seca; Hwt: Humedad; MV: Materia volátil; CZ: Ceniza; CF: Carbón fijo; PCS: Poder calórico superior, MJ/kg; AP: Árbol del Pan.

La tabla 2 presenta los resultados del análisis elemental de los residuos en base seca libre de cenizas. Se distingue que el contenido de carbono (C) varía entre 43,59 % (cáscara de árbol del pan) y 57,57 % (semilla de uva), el contenido de hidrógeno (H)

está entre 5,55 % (cáscara de árbol del pan) y 8,41 % (cáscara de uva), el contenido de nitrógeno (N) y azufre (S) va desde 0,17 % y 0,01 % hasta 2,67 % y 0,46 % respectivamente, y el contenido de oxígeno (O) está entre 31,50 % (semilla de uva) y 45,61 % (cáscara de lulo).

TABLA 2. ANÁLISIS ELEMENTAL DE LOS RESIDUOS

Residuo	C*	H*	N*	S*	O*
Cáscara de guanábana	49,23±0,68	6,04±0,42	0,55±0,01	0,28±0,03	43,90±0,09
Cáscara de maracuyá	48,40±0,97	7,27±0,08	1,36±0,02	0,06±0,01	42,91±0,18
Cáscara de plátano	47,78±0,36	6,07±0,26	1,02±0,01	0,36±0,03	44,77±0,15
Cáscara de piña	48,10±0,54	6,04±0,23	0,63±0,03	0,35±0,06	44,88±0,13
Cáscara de lulo	46,93±0,91	6,06±0,16	1,12±0,06	0,28±0,05	45,61±0,26
Estopa de coco	49,80±0,62	5,98±0,22	0,17±0,01	0,01±0,00	44,04±0,14
Cáscara de tomate de árbol	47,50±0,101	6,08±0,07	1,06±0,09	0,46±0,07	44,91±0,12
Semilla de tomate de árbol	48,22±0,63	6,03±0,19	0,62±0,02	0,26±0,10	44,87±0,33
Vástago de tomate de árbol	46,56±0,94	6,14±0,35	1,85±0,13	0,33±0,11	45,12±0,21
Semilla de naranja	50,13±0,82	6,01±0,27	0,37±0,02	0,04±0,00	43,45±0,18
Semilla de mandarina	47,88±0,38	6,01±0,09	0,69±0,08	0,11±0,01	45,32±0,16
Semilla de uva	57,57±0,51	8,07±0,42	2,67±0,12	0,19±0,01	31,50±2,09
Cáscara de uva	55,10±1,77	8,41±0,31	1,71±0,05	0,14±0,01	34,64±2,47
Escobajos de uva	50,82±2,09	7,54±0,38	1,12±0,09	0,07±0,01	40,45±2,35
Sarmientos de uva	50,82±1,89	7,57±0,45	0,77±0,07	0,07±0,01	40,77±1,89
Borra de café	48,05±0,19	5,99±0,11	0,51±0,11	0,11±0,01	45,34±0,23
Cáscara del árbol de pan	43,59±0,90	5,55±0,17	0,98±0,14	0,34±0,04	40,85±0,45
Cáscara de la semilla del AP	46,40±0,61	5,78±0,10	0,65±0,09	0,16±0,01	42,85±0,19
Almendra de la semilla del AP	45,96±0,42	5,79±0,16	0,70±0,07	0,23±0,02	43,42±0,29

*: Porcentaje en peso en base seca libre de cenizas; C: Carbono; H: Hidrógeno; N: Nitrógeno; S: Azufre; O: Oxígeno; AP: Árbol del Pan.

La tabla 3 presenta las relaciones atómicas H/C y O/C de los residuos de frutas. Las relaciones atómicas se encuentran en el rango de 1,44 (estopa de coco y semilla de naranja) y 1,83 (cáscara de uva) para la relación H/C, y entre 0,41 (semilla de uva) y 0,73 (cáscara de lulo y vástago de tomate de árbol) para la relación O/C. De los datos presentados en la tabla 2, el mayor contenido de: i) carbono (C) se presenta en los residuos de uva, naranja, coco y guanábana, ii) hidrógeno (H) en uva y maracuyá, iii) oxígeno (O) en lulo, mandarina, tomate de árbol (vástago) y borra de café, iv) nitrógeno (N) y azufre (S) en maracuyá, plátano, lulo, cáscara y vástago de tomate de árbol, uva y cáscara del árbol de pan.

Los resultados obtenidos para el carbono son coherentes respecto al carbón fijo obtenido mediante análisis próximo, dado que existe una relación directa entre ellos. Por otro lado, un mayor contenido de hidrógeno en un residuo implica un alto contenido de materia volátil, por lo cual será reactivo a la combustión y favorecerá la producción de la fracción gaseosa en el proceso. Así mismo, valores bajos para el índice de combustibilidad y relación H/C, sugieren que el residuo presenta mayor porcentaje de carbón fijo, lo que favorece una combustión más prolongada y mayor poder calórico.

Por el contrario, a mayor relación atómica O/C el poder calórico será menor, por lo tanto, es posible afirmar que el oxígeno en el residuo no contribuye al poder calórico y dificulta la transformación de los residuos en combustibles líquidos en el proceso de pirólisis [40].

TABLA 3. RELACIONES ATÓMICAS DE LOS RESIDUOS

Residuo	H/C	O/C
Cáscara de guanábana	1,47±0,06	0,67±0,03
Cáscara de maracuyá	1,80±0,12	0,66±0,09
Cáscara de plátano	1,52±0,11	0,70±0,05
Cáscara de piña	1,51±0,13	0,70±0,03
Cáscara de lulo	1,55±0,15	0,73±0,05
Estopa de coco	1,44±0,18	0,66±0,10
Cáscara de tomate de árbol	1,54±0,10	0,71±0,08
Semilla de tomate de árbol	1,50±0,08	0,70±0,12
Vástago de tomate de árbol	1,58±0,11	0,73±0,09
Semilla de naranja	1,44±0,13	0,65±0,11
Semilla de mandarina	1,51±0,09	0,71±0,13
Semilla de uva	1,68±0,07	0,41±0,02
Cáscara de uva	1,83±0,09	0,47±0,02
Escobajos de uva	1,78±0,07	0,60±0,02
Sarmientos de uva	1,79±0,08	0,60±0,03
Borra de café	1,50±0,15	0,71±0,08
Cáscara del árbol de pan	1,52±0,16	0,70±0,06
Cáscara de la semilla del AP	1,49±0,11	0,69±0,02
Almendra de la semilla del AP	1,51±0,13	0,71±0,09

C: Carbono; H: Hidrógeno; N: Nitrógeno; S: Azufre; O: Oxígeno

En la tabla 4 se muestran los valores del análisis estructural. En esta tabla se observa que el contenido de celulosa (CEL) está entre 3,92 % (almendra de la semilla del árbol de pan) y 53,26 % (semilla de naranja), la hemicelulosa (HEM) varía de 4,94 % (escobajos de uva) y 49,67 % (cáscara de tomate de árbol), la lignina (LIG) en el rango de 1,08 % (cáscara de uva) y 47,13 % (semilla de uva), los extractivos entre 14,42 % (sarmientos de uva) y 69,79 % (cáscara de piña).

TABLA 4. ANÁLISIS ESTRUCTURAL Y BIOACTIVO DE LOS RESIDUOS

Residuo	CEL	HEM	LIG	EXT
Cáscara de guanábana	44,89±0,23	12,31±0,59	30,64±0,06	46,98±0,47
Cáscara de maracuyá	39,97±0,11	18,38±0,17	19,45±0,02	67,53±0,70
Cáscara de plátano	42,87±0,23	29,09±0,43	10,91±0,01	45,61±0,31
Cáscara de piña	35,32±0,38	37,60±0,24	11,16±0,04	69,79±1,30
Cáscara de lulo	32,17±0,15	26,28±0,09	28,96±0,07	32,17±0,15
Estopa de coco	21,38±0,65	15,02±0,46	24,44±0,12	31,72±1,05
Cáscara de tomate de árbol	35,30±0,13	49,67±0,25	17,99±0,01	60,33±1,45
Semilla de tomate de árbol	22,48±0,11	35,32±0,13	20,61±0,04	57,41±0,46
Vástago de tomate de árbol	45,36±0,12	12,26±0,28	19,41±0,05	32,27±0,23
Semilla de naranja	53,26±0,07	12,36±0,02	19,35±0,03	53,51±0,90
Semilla de mandarina	47,03±0,46	18,96±0,49	23,24±0,09	47,03±0,46
Semilla de uva	13,37±0,01	19,03±0,52	47,13±0,26	25,38±1,24
Cáscara de uva	9,83±0,92	14,86±0,14	1,08±0,03	63,70±1,85
Escobajos de uva	21,06±1,21	4,94±0,09	27,90±0,92	44,07±0,92
Sarmientos de uva	24,38±1,68	29,78±1,11	24,21±1,01	14,42±1,20
Borra de café	31,36±0,14	28,75±0,15	32,24±0,06	28,93±0,22
Cáscara del árbol de pan	16,30±1,04	7,69±0,66	7,62±0,57	69,63±1,35
Cáscara de la semilla del AP	28,37±0,98	18,72±0,91	24,79±1,45	25,36±1,15
Almendra de la semilla del AP	3,92±0,52	15,04±0,85	4,47±0,44	37,92±1,97

CEL: Celulosa, %; HEM: Hemicelulosa, %; LIG: Lignina, %; EXT: Extractivos totales, %

Al comprar los valores obtenidos para la caracterización estructural de los residuos agroindustriales con los datos reportados en la literatura, se pueden observar diferencias considerables. La cáscara de mango representa uno de los residuos con menores diferencias. El mismo presentó valores de 47,47 %, 12,28 % y 32,49 % para celulosa, hemicelulosa y lignina y en la literatura se reportan valores de 54,00 %, 19,00 % y 31,50 % respectivamente [41]. Entre tanto, la cáscara de piña presenta diferencias considerables, porque se obtuvieron valores de 35,32 %, 37,60 % y 11,16 % para celulosa, hemicelulosa y lignina, mientras que en la literatura se reportan valores de 53,00 %, 13,00 % y 22,50 % respectivamente [41]. Dichas diferencias pueden deberse al origen del fruto, pues estos pudieron ser cultivadas en condiciones climáticas diferentes, lo que implica condiciones del suelo y ambientales diversos, aparte del uso de fertilizantes, lo que puede tener una influencia significativa en las características del fruto.

Al observar el porcentaje de extractivos de cada uno de los residuos agroindustriales, se tiene que estos valores varían entre el 14,42 y 69,79 %, por lo que podría esperarse que presenten una cantidad considerable de proteínas, aceites, polisacáridos, sales, entre otros componentes que puedan ser separados empleando disolventes [16]. Los residuos con mayor porcentaje de extractivos son las cáscaras de maracuyá, piña y del árbol del pan, aunque en general, todos presentan una cantidad considerable de este componente no estructural [19].

En la tabla 5 se muestra el contenido de fenoles totales y la capacidad antioxidante de los residuos de frutas. El árbol del pan genera los residuos que presentan los mayores valores del contenido de fenoles totales, mientras que los más bajos se presentan principalmente en las cáscaras de las frutas. Analizando los diferentes residuos obtenidos de una misma materia prima se encontró que los del tomate de árbol (cáscara, vástago y semilla) presentan una cantidad de compuestos fenólicos totales muy similar, mientras que para los residuos generados en el cultivo (sarmientos) y procesamiento de la uva (cáscara, semillas y escobajos) tienen valores diferentes, siendo los escobajos los que presentan un mayor contenido de compuestos fenólicos totales.

TABLA 5. ANÁLISIS BIOACTIVO DE LOS RESIDUOS

Residuo	FENT	CANT
Cáscara de guanábana	3,40±0,51	26,03±0,43
Cáscara de maracuyá	0,86±0,07	234,04±2,95
Cáscara de plátano	1,54±0,08	161,10±2,03
Cáscara de piña	2,78±0,42	82,11±0,97
Cáscara de lulo	2,68±0,11	146,37±1,79
Estopa de coco	1,10±0,06	691,05±10,12
Cáscara de tomate de árbol	1,26±0,37	72,56±0,84
Semilla de tomate de árbol	1,16±0,17	198,71±1,36
Vástago de tomate de árbol	1,24±0,06	131,37±0,99
Semilla de naranja	0,72±0,07	446,04±3,09
Semilla de mandarina	2,64±0,23	80,19±1,10
Semilla de uva	10,62±0,89	0,63±0,01
Cáscara de uva	6,69±0,47	1,33±0,01
Escobajos de uva	22,08±0,94	0,29±0,01
Sarmientos de uva	4,18±0,21	10,91±0,16
Borra de café	3,30±0,42	15,34±1,13
Cáscara del árbol de pan	188,40±7,14	32,93±1,01
Cáscara de la semilla del AP	48,40±1,69	104,29±4,73
Almendra de la semilla del AP	60,40±1,70	148,13±11,34

FENT: Fenoles totales, mg AG (Acido Gálico)/g; CANT: Capacidad antioxidante, mg/mL de extracto; AP: Arbol del Pan.

Respecto a la capacidad antioxidante de los residuos agroindustriales, en la tabla 5 se observa que los residuos del procesamiento de la uva (cáscara, semillas y escobajos) reportan los valores más bajos inferiores a 2 mg/mL de extracto, mientras la estopa de coco, la semilla de naranja y la cáscara de maracuyá presentan valores superiores a 200 mg/mL.

Análisis de alternativas de aprovechamiento de los residuos

Alternativas de aprovechamiento según análisis próximo

Los procesos termoquímicos de conversión de la biomasa en energía (combustión, gasificación o pirólisis) implican reacciones químicas irreversibles, altas temperaturas y condiciones de operación variables respecto a la presencia de oxígeno. Esto conlleva a

que los procesos termoquímicos sean más eficientes dadas las altas velocidades de reacción [16]. Para ello, es necesario una biomasa con bajo contenido de humedad y alto contenido de materia volátil, alto poder calórico y un valor alto de relación de combustibilidad que indique alta reactividad. A continuación, se analiza cada uno de estos parámetros en los residuos reportados en la tabla 1.

El contenido de humedad en la biomasa afecta negativamente el poder calórico en procesos de gasificación o combustión, debido al consumo de energía necesaria para evaporar el agua. Contenidos de humedad mayores al 50 % imposibilitan sostener la combustión de un residuo sin el apoyo de un combustible auxiliar [16, 17]. Se ha encontrado que se requiere 2,44 MJ de energía por cada kilo de agua evaporada, lo cual es comparable con los 17 a 20 MJ que tiene un kilo de biomasa seca [17]. En la tabla 1 se observa que los residuos presentan contenidos de humedad inferiores al 16 %. Lo anterior indica que todos los residuos se pueden utilizar como combustibles sin afectar la energía que pueden entregar durante un proceso de combustión. Sin embargo, con el fin de lograr mejores aprovechamientos, se recomienda utilizar como combustible los residuos que presenten contenidos de humedad menores al 8 %. Estos son: las cáscaras de guanábana, semillas de naranja y mandarina, cáscara de uva, borra de café y los residuos del árbol del pan.

Aunque el contenido de cenizas en los residuos agroindustriales es generalmente pequeño (inferior al 10 %), puede influir significativamente en la selección del proceso termoquímico (pirólisis, gasificación o combustión) al que van a ser destinados, especialmente si las cenizas contienen metales alcalinos como potasio o haluros como cloruro. Se ha encontrado que altos contenidos de cenizas, superiores al 5 %, no son deseadas como combustible [42], dado que afectan negativamente el poder calórico, generan contaminación atmosférica (presencia de haluros), forman depósitos de escorias (si la ceniza es de carácter básico) que ocasionan resistencias térmicas al paso del calor y originan la oxidación (si las cenizas son de carácter ácido) en los equipos de combustión [42]. Teniendo en cuenta esto y la información presentada en la tabla 1, se sugiere como combustible los residuos secos de cáscara de piña, estopa de coco, semillas de tomate de árbol, naranja y mandarina, los residuos de la uva (excepto los escobajos), la borra de café y la semilla del árbol de pan. Sin embargo, de esta biomasa no se recomienda el uso de los residuos de uva como combustible por su alto contenido de N y S, puesto que en procesos termoquímicos van a generar gases contaminantes. Otros residuos como la cáscara y vástago de tomate de árbol, cáscara de maracuyá,

cáscara de plátano y cáscara del árbol del pan, no son adecuados para ser usados en procesos termoquímicos porque su alto contenido en cenizas puede generar puntos de oxidación en los equipos.

Un alto contenido de materia volátil indica que la ignición o encendido de la biomasa se inicia a temperatura relativamente baja, lo que implica alta reactividad en la combustión [16, 43]. De la tabla 1 se puede observar que todos los residuos presentan un alto contenido de materia volátil (mayor al 73 %), lo cual hace que sean aptos para ser quemados directamente en una caldera para la generación de vapor, siempre y cuando se sometan a un secado previo al ambiente. Esto con el fin de reducir el contenido de humedad y concentrar más la materia volátil. El alto contenido de materia volátil tiene como consecuencia que los residuos se caractericen por presentar fácil encendido, mantener el frente de llama y alta reactividad. Sin embargo, los residuos que presentarían mayor facilidad de encendido ($MV > 80\%$) son: la borra de café, semilla de mandarina, cáscara de lulo, cáscaras y sarmientos de uva, semilla del árbol del pan, semilla de tomate de árbol, cáscaras de piña y plátano. En procesos de pirólisis, estos generarían una mayor fracción de combustible gaseoso.

El carbón fijo es la parte sólida combustible del residuo. Una mayor proporción de carbón fijo, indica que el residuo tiene un mayor poder calórico, la liberación de materia volátil tiende a ser lenta y en procesos de pirólisis se obtiene una mayor fracción de combustible sólidos (biosólido o biochar) [16]. De la tabla 1 se puede decir que los residuos que tendrían mayor poder calórico para ser aprovechado en combustión y generarían una mayor fracción de biosólidos en pirólisis serían las semillas de naranja, estopa de coco, cáscaras de guanábana, escobajos y semillas de uva.

La relación de combustibilidad se utiliza para determinar el grado de reactividad en la combustión de un material orgánico o fósil, donde el grado de reactividad hace referencia a la ignición de la biomasa. Cuanta más alta es la relación (MV/CF) mayor es la reactividad de la biomasa, el encendido es más fácil, aunque la combustión es menos prolongada y la energía contenida en el residuo se entrega fácilmente [43]. Considerando la información de la tabla 1, se tiene que los residuos de cáscara de lulo, vástago de tomate de árbol, cáscara de plátano, semilla de mandarina y borra de café presentan la mayor relación de combustibilidad (mayor al 7 %). Por lo tanto, el uso de estos residuos como combustibles favorece los costos del proceso de combustión, dado que no es necesario alcanzar altas temperaturas para iniciar la combustión, el frente de

llama sostiene a bajas temperaturas, no hay formación de gases de NO_x y SO_x y el tiempo de combustión de cada residuo es menor [43].

El poder calórico es una medida de la energía contenida en un residuo, la cual puede ser liberada mediante un proceso de combustión para la generación de vapor. El contenido energético de un material depende del contenido de humedad, cenizas, carbón fijo y materia volátil, pues se ha encontrado que un incremento del 1 % en las cenizas, disminuye el poder calórico en aproximadamente 0,20 MJ/kg [43]. Se tiene que a mayor poder calórico mayor es la energía entregada durante el quemado del residuo. La tabla 1 muestra que las semillas y cáscara de uva, estopa de coco, semillas de naranja, borra de café y cáscara de guanábana, tienen el mayor poder calórico. Esto se debe a que dichos residuos tienen bajo contenido de cenizas y humedad, y mayor porcentaje de material combustible (MV + CF).

Alternativas de aprovechamiento según análisis elemental

Los porcentajes de carbono (C), hidrógeno (H) y oxígeno (O) son los principales componentes de un biocombustible sólido. De estos elementos químicos, es importante conocer la cantidad de carbono presente en los residuos, dado que este valor permite establecer a priori cuál de ellos tiene un mayor poder calórico [17]. Se ha reportado que para una diferencia de un 1 % del valor de carbono entre los residuos, se tiene un incremento de aproximadamente 0,39 MJ/kg en el poder calórico [43]. En la figura 1 se evidencia este comportamiento para algunos de los residuos estudiados.

Una aplicación importante de la caracterización elemental de residuos está asociada a la sustitución parcial (proceso de co-combustión) o total de los combustibles fósiles (como el carbón), con biomasa, en procesos de generación de vapor [43]. Para ello se buscan residuos que contengan un alto contenido de carbono e hidrógeno y bajo contenido de oxígeno, que conlleva a un mayor poder calórico. De los resultados de este estudio, se recomienda emplear los residuos de uva, semillas de naranja y mandarina, estopa de coco y cáscara de guanábana como combustibles alternativos en calderas de carbón.

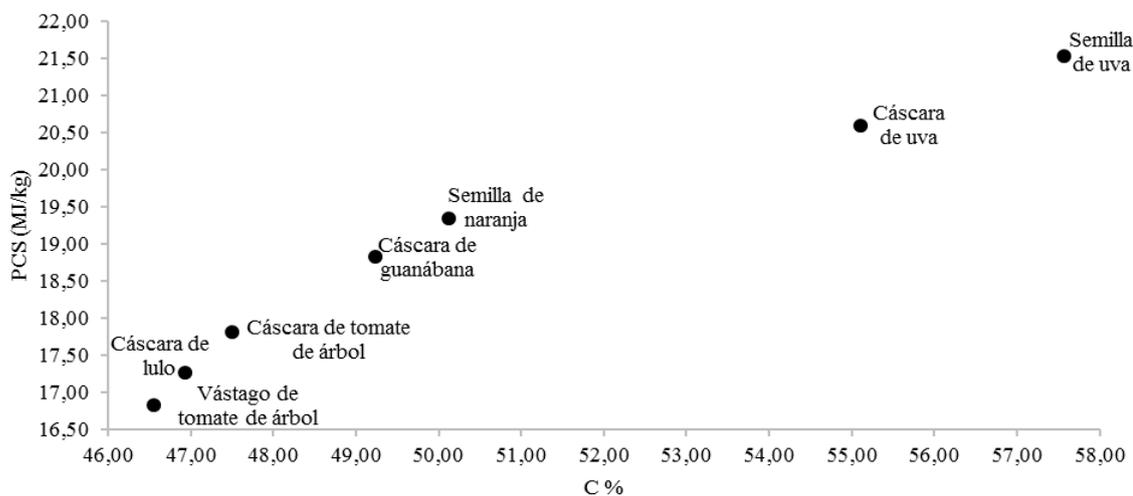


Fig. 1. Variación del poder calórico superior con el contenido de carbono de los residuos de frutas

Los porcentajes de nitrógeno (N) y azufre (S) proporcionan información sobre los posibles contaminantes y el impacto ambiental que se puede generar al emplear residuos en procesos termoquímicos. Uno de los mayores impactos ambientales de la quema de biocombustibles es la producción de NO_x y SO_x , siendo mayor la producción del primero, ya que usualmente la biomasa es pobre en azufre. Las biomásas con mayores contenidos de nitrógeno son los residuos de árboles y los herbáceos, mientras que los residuos de frutas presentan un menor contenido de este elemento [17]. Por ello y teniendo en cuenta los resultados de la tabla 2, todos los residuos (exceptuando la semilla de uva y el vástago de tomate de árbol) se pueden aprovechar como combustibles en procesos termoquímicos, debido a que el contenido total de N y S no supera el 2 %. Sin embargo, la estopa de coco es la mejor alternativa de todos los residuos para ser aprovechada como combustible, por su bajo contenido de N y S ($\%N + \%S = 0,18 \%$).

Los porcentajes de C, H y O son utilizados para determinar las relaciones atómicas, que a su vez sirven como un indicador comparativo del poder calórico de la biomasa. Sin embargo, de estos tres elementos, el contenido de carbono es el que está más relacionado con el poder calórico [17]. El oxígeno no contribuye al poder calórico y dificulta la transformación de biomasa en combustibles líquidos durante la pirólisis. De manera que cuando la relación O/C aumenta, el poder calórico del combustible se reduce [18]. Es por esto que las relaciones atómicas se establecen a partir del contenido de hidrógeno y el oxígeno respecto al contenido de carbono, por lo tanto, un residuo presenta mayor poder calórico que otro, cuando la relación atómica H/C es mayor que la relación atómica O/C [18]. De esta manera, de la tabla 3 se puede inferir que los

residuos de mayor poder calórico son los residuos de uva y de maracuyá lo que se corrobora en la tabla 1.

La relación atómica H/C puede ser un indicador de la existencia de hidrocarburos [43]. Los residuos de frutas aquí analizados tienen una relación H/C promedio de 1,58 (tabla 2), lo cual indica esta existencia. La relación atómica O/C está relacionada con la naturaleza hidrofílica superficial de una sustancia [44]. Estos residuos de frutas tienen una relación O/C cercana a 1 (tabla 3), lo que indica la presencia de compuestos con un átomo de carbono unido a un átomo de oxígeno. Lo anterior sugiere que es probable que los compuestos con enlaces C-O estén presentes en los materiales de desecho, por lo que pueden presentar una naturaleza química hidrofílica (es decir, tendencia a mezclarse o disolverse en agua) [44]. Es por ello que los residuos que tienen una relación atómica O/C cercana a uno (como la borra de café, semilla de mandarina, los residuos del tomate de árbol y cáscaras de lulo, piña y plátano) no se recomiendan como materia prima para obtener combustibles líquidos en los procesos de pirólisis, dado que presentarían un alto contenido de humedad y se obtendrá una fracción líquida con importantes contenidos de agua, que al ser utilizada como combustible, causaría corrosión en todo el sistema de combustión.

Alternativas de aprovechamiento según análisis estructural y bioactivo

Teniendo en cuenta el alto contenido de celulosa presente en la semilla de naranja, vástago de tomate de árbol, semilla de mandarina y cáscaras de guanábana, maracuyá y plátano (Tabla 4), pueden ser aprovechados como materia prima en la industria del papel, textil, y en la obtención de biomateriales. Esto debido a que la celulosa, que es un entramado de fibras, presenta alta resistencia a la tracción, absorbe los aditivos, es flexible y estable [8, 45]. También pueden ser utilizados en la industria alimenticia y en la industria de alcoholes para la producción de bioetanol [8, 45]. De igual manera, estos residuos podrían ser aprovechados para obtener éteres y ésteres de celulosa, los cuales tienen diversas aplicaciones en industrias como la farmacéutica, alimenticia, textil y de detergentes [45].

La cáscara de piña y la cáscara y semilla de tomate de árbol son los residuos con el mayor contenido de hemicelulosa (tabla 4), lo cual hace posible su aprovechamiento en la producción de furfural. Este es un compuesto de gran importancia en la industria química, para la elaboración de alcohol furfúrico, furfurilamina, ácido furoico y ácido furanacrílico, furano y tetrahidrofurano [15]. Estos tres residuos se podrían emplear también para obtener compuestos como el ácido acético, muy utilizado en la industria

alimentaria, farmacéutica y química [6]. Considerando conjuntamente el contenido de celulosa y hemicelulosa, las cáscaras de plátano (78,24 %), piña (85,97 %) y tomate de árbol (93,06 %), se pueden aprovechar en la industria de alcoholes, donde estos componentes estructurales se someten a hidrólisis térmica seguida de una hidrólisis enzimática, para la obtención de alcoholes como el etanol [8]. Para este propósito no se recomiendan los residuos del árbol del pan, de uva, ni la estopa de coco.

Las cáscaras de lulo y guanábana, borra de café y semillas de uva, tienen un contenido de lignina superior al 30 %, esto los hace no recomendables para la obtención de pulpa de papel, debido a que sería necesario la aplicación de procesos químicos adicionales para retirar ese componente, lo que aumentaría los costos de producción [7]. Tampoco se recomienda su aprovechamiento como materia prima en procesos fermentativos, dado que la estructura de la lignina constituye una barrera física que dificulta el ingreso del ácido o las enzimas celulósicas durante el pre-tratamiento por hidrólisis ácida y enzimática [8]. Sin embargo, estos cuatro residuos se pueden utilizar en la síntesis de compuestos que tienen posibles aplicaciones en la industria alimenticia, farmacéutica y química.

Las perspectivas preliminares de aprovechamiento de los residuos respecto al potencial bioactivo se establecen a través del contenido de compuestos fenólicos totales y su capacidad antioxidante. Es decir, la actividad antioxidante, es la capacidad de tener los compuestos fenólicos, entre otras sustancias, para capturar los radicales libres, donar átomos de hidrógeno o quelar iones metálicos presentes en las células, los cuales causan envejecimiento por factores como la contaminación atmosférica, los rayos solares, la edad, entre otros [19]. Para analizar la capacidad antioxidante es importante tener en cuenta que un valor bajo en la concentración inhibitoria (IC), representa una menor cantidad de extracto del residuo necesaria para inhibir el 50 % (IC₅₀) de radicales libres [19].

Considerando lo anterior, se puede observar en la Tabla 5 que los residuos de uva, borra de café y cáscara de guanábana reportan capacidades antioxidantes menores a 30 mg/mL. Este valor hace que estos residuos tengan un uso potencial en la industria alimenticia y farmacéutica [11]. Esto ya es conocido para los residuos de la uva [32], pero no para la borra de café y la cáscara de guanábana. Para el caso específico de la uva, los escobajos y semillas de uva, tienen la concentración más baja capaz de inhibir el 50 % de los radicales libres, mientras que los sarmientos (10,91 mg/ml) muestra la

mayor concentración. Este comportamiento puede ser explicado por el mayor contenido de compuestos fenólicos en los escobajos y semillas de uva y los menores valores en los sarmientos de uva. En cuanto a la borra de café, considerando lo reportado por Fonseca García *et al.* [10], este residuo tiene la capacidad de atrapar radicales libres, por la presencia de antioxidantes como ácidos clorogénico, isoclorogénico y feruloilquínico.

Conclusiones

A partir de la caracterización de los residuos por análisis próximo y elemental, se establece que la borra de café y las semillas de naranja y mandarina presentan mayor poder calórico y pueden ser aprovechados como combustible en la generación de vapor, debido a su bajo contenido de humedad, cenizas, oxígeno, nitrógeno y azufre; y mayor contenido de materia volátil, carbón fijo, carbono e hidrógeno. Para el proceso de pirólisis, si se desea obtener mayor fracción líquida, se recomiendan las semillas de mandarina y del árbol del pan, la cáscara de uva y la borra de café. Mientras que, para una mayor fracción sólida, las semillas de naranja representan la mejor alternativa como materia prima.

En general, los residuos estudiados presentan altos porcentajes de celulosa y extractivos. Estos contenidos de celulosa en semillas de naranja y mandarina, vástago de tomate de árbol y cáscaras de guanábana, maracuyá y plátano, se pueden aprovechar para la producción de alcohol y la obtención de biomateriales. Los residuos con mayor contenido de hemicelulosa como la cáscara de piña y la cáscara y semilla de tomate de árbol tienen aplicaciones en la industria química, alimenticia y farmacéutica. Los residuos de uva, la borra de café y la cáscara de guanábana tienen una capacidad antioxidante menor a 30 mg/mL de extracto, lo cual hace que puedan ser empleados en la industria alimenticia, farmacéutica y cosmética.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Dirección de Investigación de la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, por el apoyo económico al proyecto “Identificación, cuantificación y caracterización de los residuos orgánicos en la agroindustria caldense para su aprovechamiento energético y bioactivos”, con código HERMES 35961.

Referencias bibliográficas

1. DANE, Departamento Administrativo Nacional de Estadística. Encuesta Nacional Agropecuaria ENA 2015 [En línea]. [Fecha de consulta: 1 de octubre de 2017].

Disponible en:
https://www.dane.gov.co/files/investigaciones/agropecuario/enda/ena/2015/boletin_ena_2015.pdf

2. DÍAZ, A. L. “Biodegradación de residuos de frutas y vegetales provenientes de supermercados usando la técnica de aireación forzada”. *Kuxulkab - Revista de divulgación*. 2011, **17** (33), 4-7. ISSN: 1665-0514
3. NEVÁREZ, G. C.; FLOR, F. I.; SOLÓRZANO, V. T.; MOLINA, J. R. “Influencia del estado de coloración y del agente de extracción sobre la obtención de pectina a partir de dos variedades de maracuyá (*Passiflora edulis*)”. *La Técnica*. 2017, **18**, 36-42. ISSN: 1390-6895
4. RAMÍREZ, K.; ROJAS, Ó.; ALVARADO, P.; VEGA BAUDRIT, J. “Obtención de xilosa a partir de desechos lignocelulósicos de la producción y proceso industrial de la piña (*Ananas comusus*)”. *Uniciencia*. 2012, **26**, 75-89. ISSN: 1011-0275
5. BUSTAMANTE, V.; CARRILLO, A.; PRIETO, J. Á.; CORRAL-RIVAS, J. J.; HERNÁNDEZ, J. C. “Química de la biomasa vegetal y su efecto en el rendimiento durante la torrefacción: revisión”. *Revista mexicana de ciencias forestales*. 2016, **7** (38), 5-23. ISSN: 2007-1132
6. GONZÁLES, K. D.; DAZA, D.; CABALLERO, P.A.; MARTÍNEZ, Ch. “Evaluación de las propiedades físicas y químicas de residuos sólidos orgánicos a emplearse en la elaboración de papel”. *Luna Azul*. 2016, **43**, 499-517. ISSN: 1909-2474
7. ÁLVAREZ, A. *et al.* “Aprovechamiento integral de los materiales lignocelulósicos”. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 2012, **13** (4), 140-150
8. MEJÍA, L. F.; MARTÍNEZ, H. A.; BETANCOURT, J. E.; CASTRILLÓN, C. E. “Aprovechamiento del residuo agroindustrial del mango común (*Mangifera indica* L.) en la obtención de azúcares fermentables”. *Ingeniería y Ciencia*. 2007, **3** (6), 41-62. ISSN: 1794-9165
9. LONDOÑO LONDOÑO, J.; SIERRA, J.; ÁLVAREZ, R.; RESTREPO, A. M.; PÁSSARO, C. P. “Aprovechamiento de los subproductos cítricos”. En: GARCÉS-GIRALDO, L. F. (Ed.). *Cítricos: Cultivo, poscosecha e industrialización*. 1^{ra} edición. Caldas: Corporación Universitaria Lasallista, 2012, pp. 343-367. ISBN: 978-958-8406-17-6

10. FONSECA GARCÍA, L.; CALDERÓN JAIMES; L. S.; RIVERA, M. E. “Capacidad antioxidante y contenido de fenoles totales en café y subproductos del café producido y comercializado en Norte de Santander (Colombia)”. *VITAE*. 2014, **21** (3), 228-236. ISSN: 0121-4004
11. JACOB LOPES, E.; RAMÍREZ MÉRIDA, L. G.; DE MENEZES, C. R.; ZEPKA, L. Q. “Microalgas: potencial para la producción de compuestos bioactivos nanoencapsulados”. *Ciência e Natura*. 2015, **37**, 07-17. ISSN: 0100-8307
12. DURAN, R.; VILLEGAS, M. E.; NIEVES, I. K. *Bebida no alcohólica a partir de la cáscara de sandía* [En línea]. [Fecha de consulta: 1 de noviembre de 2017] Disponible en: <http://www.propiedadpublica.com.co/bebida-no-alcoholica-a-partir-de-la-cascara-de-sandia/>
13. ANDRADE, A. C.; CORREDOR, A. C.; BUITRAGO, L. C.; LACHE, A. “Procesos bioquímicos utilizados para la producción de bioetanol, biodiésel y biogás y su estado en Colombia”. *Semillero Investigación en Energías Alternativas*. 2017, **3** (1), 101-117. ISSN: 2463-0454
14. PEÑARANDA, L.V.; MONTENEGRO, S. P.; GIRALDO, P. A. “Aprovechamiento de residuos agroindustriales en Colombia”. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*. 2017, **8** (2), 141-150. ISSN: 2145-6097
15. ARÉVALO, W. “La Biomasa: Una Alternativa Energética Proveniente de la Vida Misma”. En: MONTENEGRO MORA, L. A. (Ed). *Las energías sustentables y sostenibles en el departamento de Nariño*. 1^{ra} edición. Nariño: UNIMAR, 2015, pp. 80-90. ISBN: 978-958-8579-18-4
16. BASU, P. “Biomass Characteristics”. En: BASU, P. (Ed.). *Biomass gasification and pyrolysis: Practical Design and Theory*. 2^{da} edición. Kidlington: Elsevier. 2010, pp. 27-63. ISBN: 978-0-12-374988-8
17. VARGAS, J.; CALLEJÓN, A. J.; PÉREZ, J.; VELÁZQUEZ, B. “A review of the mathematical models for predicting the heating value of biomass materials”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012, **16** (5), 3065-3083. ISSN: 1364-0321
18. WINDEATT, J. H.; ROSS, A. B.; WILLIAMS, P. T.; FORSTER, P. M.; NAHIL, M. A.; SINGH, S. “Characteristics of biochars from crop residues: Potential for carbon sequestration and soil amendment”. *J. Environ. Manage.* 2014, **146**, 189–197. ISSN: 1095-8630

19. LATTANZIO, V. "Phenolic compounds: Introduction". En: RAMAWAT, K. G.; MERILLÓN, J. M. (Eds.). *Natural Products*. Berlin: Springer. 2013, pp. 1543-1580. ISBN: 978-3-642-22143-9
20. DA PORTO, C.; PORRETTO, E.; DECORTI, D. "Comparison of ultrasound-assisted extraction with conventional extraction methods of oil and polyphenols from grape (*Vitis vinifera* L.) seeds". *Ultrasonics Sonochemistry*. 2013, **20**, 1076-1080. ISSN: 1873-2828
21. ASTM. Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels, ASTM E871-82. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2013.
22. SLUITER, A.; HAMES, B.; RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON D. *Determination of Ash in Biomass*, NREL/TP-510-42622. Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 2005. Disponible en: <https://www.nrel.gov/docs/gen/fy08/42622.pdf>. Consultado el: 1 de diciembre de 2017
23. ASTM. Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels, ASTM E872-82. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2013.
24. ACEVEDO, S.; GIRALDO, L.; MORENO PIRAJÁN, J. C. "Caracterización de carbones activados modificados con agentes quelantes para la adsorción de metales tóxicos en solución acuosa". *Afinidad*. 2017, **74** (578), 101-107. ISSN: 0001-9704
25. ASTM. Standard Test Methods for Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Analysis Samples of Coal and Carbon in Analysis Samples of Coal and Coke, ASTM D533-16. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2016.
26. ASTM. Standard Test Method for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High-Temperature Tube Furnace Combustion, ASTM D4239-17. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2017
27. HAMES, B.; RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, A.; SLUITER, J.; TEMPLETON, D. *Preparation of Samples for Compositional Analysis*. NREL/TP-510-42620. Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 2008. Disponible en: <https://www.nrel.gov/docs/gen/fy08/42620.pdf>. Consultado el: 1 de diciembre de 2017
28. SLUITER, A.; RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON D. *Determination of Extractives in Biomass*, NREL/TP-510-42619. Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 2005. Disponible en: <https://www.nrel.gov/docs/gen/fy08/42619.pdf>. Consultado el: 1 de diciembre de 2017

29. SLUITER, A.; HAMES, B.; RUIZ, R.; SCARLATA, C.; SLUITER, J.; TEMPLETON D.; CROCKER, D. Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass, NREL/TP-510-42618. Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 2012. Disponible en: <https://www.nrel.gov/docs/gen/fy13/42618.pdf>. Consultado el: 1 de diciembre de 2017
30. ASTM. Method of Test for Holocellulose in Wood, ASTM D1104-56. West Conshohocken, PA: ASTM International, 1978
31. HAN, J. S.; ROWELL, J. S. “Chemical composition of fibers”. En: ROWELL, R. M.; YOUNG, R. A.; ROWELL, J. K. (Eds.). *Paper and Composites from Agro-Based Resources*. Boca Ratón: CRC press. 1997, pp. 83-134. ISBN: 9781566702355
32. SPATAFORA, C.; BARBAGALLO, E.; AMICO, V.; TRINGALI, C. “Grape stems from Sicilian *Vitis vinifera* cultivars as a source of polyphenol-enriched fractions with enhanced antioxidant activity”. *Food Science and Technology*. 2013, **54**, 542-548. ISSN: 0023-6438
33. ACHIKA, J. I; AYO, R. G.; OYEWALE, A. O.; JAMES, D. H. “Chemical investigation and antioxidant activity of fractions of *Lannea humilis* (Oliv.) Engl”. *Journal of the Turkish Chemical Society*. 2017, **4** (2), 563-572. ISSN: 2149-0120
34. GAÑÁN, J.; AL KASSIR, A.; CUERDA, E. M.; MACÍAS GARCÍA, A. “Energetic exploitation of vine shoot by gasification processes A preliminary study”. *Fuel Processing Technology*. 2006, **87** (10), 891–897. ISSN: 0378-3820
35. FIORI, L.; VALBUSA, M.; LORENZI, D.; FAMBRI, L. “Modeling of the devolatilization kinetics during pyrolysis of grape residues”. *Bioresource Technology*. 2012, **103** (1), 389–397. ISSN: 1873-2976
36. SPINELLI, R.; NATI, C.; PARI, L.; MESCALCHIN, E.; MAGAGNOTTI, N. “Production and quality of biomass fuels from mechanized collection and processing of vineyard pruning residues”. *Applied Energy*. 2012, **89** (1), 374–379. ISSN: 0306-2619
37. TOSCANO, G.; RIVA, G.; DUCA, D.; PEDRETTI, E. F.; CORINALDESI, F.; ROSSINI, G. “Analysis of the characteristics of the residues of the wine production chain finalized to their industrial and energy recovery”. *Biomass and Bioenergy*. 2013, **55**, 260–267. ISSN: 0961-9534
38. VALENTE, M.; BRILLARD, A.; SCHÖNNENBECK, C.; BRILHAC, J. F. “Investigation of grape marc combustion using thermogravimetric analysis. Kinetic

- modeling using an extended independent parallel reaction (EIPR)”. *Fuel Processing Technology*. 2015, **131**, 297–303. ISSN: 0378-3820
39. BOUMANCHAR, I.; CHHITI, Y.; M’HAMDI, F. E.; EL, A.; SAHIBED-DINE, A.; BENTISS, F.; JAMA, C.; BENSITEL, M. “Effect of materials mixture on the higher heating value: Case of biomass, biochar and municipal solid Waste”. *Waste Management*. 2017, **61**, 78-86. ISSN: 1879-2456
40. RIVAS UBACH, A.; LUI, Y.; BIANCHI, T. S.; TOLIC, N.; JANSSON, C.; PASA-TOLIC, L. “Moving beyond the van Krevelen Diagram: A New Stoichiometric Approach for Compound Classification in Organisms”. *Anal. Chem.* 2018, **90** (10), 6152-6160. ISSN: 0003-2700
41. GONZÁLES, K. D.; DAZA, D.; CABALLERO, P. A.; MARTÍNEZ, CH. “Evaluación de las propiedades físicas y químicas de residuos sólidos orgánicos a emplearse en la elaboración de papel”. *Luna Azul*. 2016, 43, 499-517. ISSN: 1909-2474
42. DEMIRBAS, A. “Fuels from biomass”. En: DEMIRBAS, A. (Ed.). *Biorefineries for biomass upgrading facilities*. 1^{ra} edición. Londres: Springer. 2010, pp. 33-74. ISBN: 978-1-84882-721-9
43. DEMIRBAS, A. “Combustion characteristics of different biomass fuels”. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2004, **30** (2), 219-230. ISSN: 0360-1285
44. SHIUNG, S.; LIEW, R. K.; LIM, X. Y.; ANI, F. N.; JUSOH, A. “Fruit waste as feedstock for recovery by pyrolysis technique”. *International Biodeterioration and Biodegradation*. 2016, **113** (1), 325-333. ISSN: 0964-8305
45. SHOKRI, J.; ADIBKIA, K. “Application of Cellulose and Cellulose Derivatives in Pharmaceutical Industries”. En: VAN DE VEN, T.; GODBOUT, L. (Eds.). *Cellulose - Medical, Pharmaceutical and Electronic Applications*. 1^{ra} edición. Irán: InTech, 2013, pp. 47-66. ISBN: 978-953-51-1191-7