

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 023 335**

21 Número de solicitud: 202330993

51 Int. Cl.:

C01G 9/02 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

30.11.2023

43 Fecha de publicación de la solicitud:

30.05.2025

71 Solicitantes:

UNIVERSIDAD DE ALICANTE (100.00%)

Carretera San Vicente del Raspeig s/n

03690 San Vicente del Raspeig (Alicante) ES

72 Inventor/es:

MELLINAS CILLER, Ana Cristina;

RAMOS SANTONJA, Marina;

SAN SEBASTIÁN CATALUÑA, Laura;

JIMÉNEZ MIGALLÓN, Alfonso y

GARRIGÓS SELVA, María del Carmen

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS DE ÓXIDO DE ZINC CON ZINC INTERSTICIAL Y UNA FRACCIÓN SÓLIDA LIGNOCELULÓSICA, Y ÓXIDO DE ZINC CON ZINC INTERSTICIAL Y FRACCIÓN SÓLIDA LIGNOCELULÓSICA OBTENIDOS**

57 Resumen:

La invención se refiere a un procedimiento que, partiendo de cascarilla de cacao, permite obtener nanopartículas metálicas de óxido de zinc con zinc intersticial — con una capacidad antioxidante mínima de 2,5 y 5,7 mg eq. Trolox/g ZnO/ZnNPs, respectivamente - y una fracción sólida lignocelulósica, estable a temperaturas superiores a 250 °C. El procedimiento requiere la molturación de cascarilla de cacao, la adición de disolvente alcalino y una extracción con microondas, obteniéndose un sobrenadante multifuncional, al que se adiciona un precursor metálico y se irradia con microondas, obteniéndose una disolución intermedia que se somete a una separación sólido-líquido, calcinándose el sólido separado para la obtención de nanopartículas de óxido de zinc con zinc intersticial (ZnO/ZnNPs). Opcionalmente, parte del sobrenadante multifuncional es empleado para precipitar una fracción insoluble rica en pectinas y un sobrenadante rico en antioxidantes. Ventajosamente, la fracción sólida lignocelulósica es un adsorbente de metales pesados o una fuente de fibra.

ES 3 023 335 A1

DESCRIPCIÓN

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS DE ÓXIDO DE ZINC CON ZINC INTERSTICIAL Y UNA FRACCIÓN SÓLIDA LIGNOCELULÓSICA, Y ÓXIDO DE ZINC CON ZINC INTERSTICIAL Y FRACCIÓN SÓLIDA LIGNOCELULÓSICA OBTENIDOS

OBJETO DE LA INVENCION

10 La presente invención se refiere a un procedimiento a escala semi-piloto o industrial para la obtención de nanopartículas de óxido de zinc con zinc intersticial y una fracción sólida lignocelulósica, basado en la extracción secuencial asistida por microondas, a partir de cascarilla de cacao generada como residuo en la industria del chocolate de alto interés económico. Ventajosamente, el procedimiento que se preconiza permite - además de las
15 nanopartículas metálicas de óxido de zinc con zinc intersticial - obtener secuencialmente compuestos adicionales de alto valor añadido, tales como proteínas hidrosolubles, antioxidantes, y material lignocelulósico.

El objeto de la invención es ofrecer un procedimiento a escala semi-piloto o industrial que
20 permite disminuir los costes de producción de las nanopartículas obtenidas y genera un valor añadido de los residuos de cascarilla de cacao utilizados como materia prima en este procedimiento, obteniendo un proceso de residuo cero donde toda la materia prima entrante se transforma en producto.

25 También es objeto de la presente invención las nanopartículas de óxido de zinc con zinc intersticial obtenidas por el procedimiento desarrollado y la fracción sólida lignocelulósica que constituye un adsorbente para metales pesados o una fuente de fibra.

Los compuestos obtenidos mediante este procedimiento podrán ser destinados para su
30 uso en la industria química, cosmética, farmacológica y alimentaria.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La producción mundial de grandes cantidades de residuos alimentarios plantea un reto importante debido a su rápida acumulación y efectos negativos para el medio ambiente.

5 Las implicaciones económicas, sociales y medioambientales de estos residuos son considerables y las estrictas normativas que regulan el tratamiento de los residuos generan gastos considerables. Convertir los residuos en productos de alto valor representa una oportunidad para que las empresas puedan reducir los costes de tratamiento, aumenten sus beneficios y mejoren su competitividad. Además, la recuperación y valorización de los
10 subproductos se ajusta a las actuales normas de sostenibilidad y protección del medio ambiente (He et al. 2023).

La cascarilla de cacao es el principal residuo producido durante la fabricación del chocolate tras el tostado de los granos de cacao, constituyendo un 12 % del peso total. La
15 producción de chocolate y derivados representa un gran impacto económico y social en España, siendo necesario proponer soluciones medioambientalmente sostenibles para gestionar este tipo de residuos de elevada producción. La cascarilla de cacao está compuesta por un 70% de carbohidratos, principalmente celulosa y pectina, con un bajo contenido en grasas, cenizas y humedad (2, 4 y 6%, respectivamente). La cascarilla de
20 cacao también es rica en compuestos antioxidantes (teobromina, ácido cafeico, epicatequina, ácido ferúlico, ácido protocatéquico, ácido clorogénico) y pigmentos, con potencial aplicación en sectores tales como alimentación, cosmética, medicina o materiales avanzados (Mellinas et al., 2020; Sánchez et al., 2023).

25 Mellinas y col. (Mellinas et al., 2020) han puesto de manifiesto el elevado potencial de la síntesis por microondas para obtener compuestos de alto valor añadido a partir de cascarilla de cacao, optimizando los procesos a escala de laboratorio, controlando la temperatura del proceso de extracción. Sin embargo, las condiciones de laboratorio descritas en este desarrollo no consideran una posible escalabilidad del proceso basado en
30 microondas y cascarilla de cacao.

No existe aún un uso integrado de este residuo industrial, considerando el volumen de cascarilla producido por las empresas de cacao, aparte de los esfuerzos realizados por recuperar varios compuestos mediante procesos no secuenciales utilizando
35 mayoritariamente métodos de extracción convencionales, tales como Soxhlet, maceración o reflujo. Estas combinaciones de mezcla, agitación, temperatura y/o maceración ofrecen

un método simple y eficaz para extraer dichos compuestos. Sin embargo, estos procesos requieren largos tiempos de extracción, un elevado consumo de disolventes y pueden degradar los compuestos objetivo debido a efectos de sobrecalentamiento local, obteniendo resultados inexactos.

La patente US20060269633A1 desarrolla una extracción secuencial de cascarilla de cacao con el objetivo de obtener polifenoles y teobromina presentes en la misma. Para ello, se propone un proceso de extracción convencional que se repite entre 2-5 veces para obtener el máximo rendimiento de estas fracciones, utilizando como disolvente una mezcla agua:acetona y temperaturas entre 40 y 80 °C durante 4 y 6 horas. Para separar las distintas fracciones se utiliza metanol, no recuperado durante el proceso, aumentando el uso de disolventes orgánicos durante la extracción. Se contempla el uso de agua como agente extractante, obteniendo bajos rendimientos en el proceso. Finalmente, la cascarilla es sometida a un proceso de desengrasado previo al proceso de extracción, aumentando así el número de etapas en el proceso global.

La patente WO2020245293A1 aplica un proceso en cascada para obtener extractos a partir de granos de cacao mediante extracción hidrotermal usando mezclas de diferentes disolventes orgánicos. Para ello, utiliza tiempos de extracción entre 24-96 horas a temperaturas inferiores a 70 °C.

En la patente CN110882289A se realiza una extracción secuencial para extraer los polifenoles presentes en los granos de cacao, con el objetivo de disminuir los costes en la inactivación de la enzima polifenol oxidasa (PPO). Este proceso es necesario para aumentar la vida útil de los granos de cacao. Para ello, se realiza una primera extracción con hexano:acetona para desengrasar los granos de cacao y, posteriormente, éstos son sometidos a una extracción con ácidos inorgánicos a valores de pH entre 2 y 6 y un intervalo de temperaturas entre 30 y 85 °C durante 2 horas a escala piloto, obteniendo fracciones con un 54% de polifenoles y un 41% de teobromina.

La patente WO2007138118A1 utiliza granos de cacao sin fermentar como materia prima en una extracción secuencial a escala piloto para obtener fracciones lipídicas y polifenoles. Para ello, se realiza una extracción hidroalcohólica (30-70 %) en un intervalo de temperaturas entre 40-80 °C, durante 1-2 horas. Se obtienen rendimientos de extracción de

polifenoles máximos del 50%, consiguiendo extractos enriquecidos hasta en un 90% mediante evaporación.

El avance en las técnicas de extracción ha dejado de lado los procesos hidrotermales y ha promovido el uso de tecnologías más sostenibles y rápidas capaces de extraer compuestos de alto valor. La extracción secuencial de compuestos se ha aplicado durante los últimos años (Aimone et al., 2023; Moreira et al., 2023; Pérez-Bassart et al., 2023) con el objetivo de aumentar la eficiencia y sostenibilidad de los procesos de extracción de diferentes residuos agroalimentarios, minimizando su impacto medioambiental.

Existen diferentes investigaciones publicadas en los últimos años sobre la extracción de compuestos activos presentes en la cascarilla de cacao (Barbosa-Pereira et al., 2018; Bruna et al., 2009; Handojo et al., 2019; Mellinas et al., 2020; Nsor-Atindana et al., 2012; Okiyama et al., 2019; Patricia Isabel et al., 2017; Rojo-Poveda et al., 2020, 2019) donde se utilizan técnicas de extracción no convencionales tales como fluidos supercríticos o microondas, pero sus desarrollos están centrados en una escala de laboratorio.

La patente WO2020038905A1 describe un procedimiento de extracción de los componentes de la cáscara de la vaina de cacao y la utilización del extracto soluble obtenido y sus aplicaciones. Esta metodología propone el uso de técnicas no convencionales tales como microondas y ultrasonidos, pero compuestas por 10-12 etapas previas a la obtención del extracto. En este caso, se apuesta además por el uso de enzimas que permiten maximizar los rendimientos de extracción, aunque aumentando el coste final del proceso.

La patente ES2695874B2 propone la extracción secuencial de distintos compuestos de alto valor añadido (proteínas solubles, lípidos, pigmentos y carbohidratos) a partir de biomasa húmeda mediante extracciones sucesivas con agua subcrítica presurizada, etanol expandido con CO₂ sub- o supercrítico y, finalmente, CO₂ supercrítico.

Grillo y col. proponen el uso de ultrasonidos a escala semi-piloto para la obtención de aceite esencial y polifenoles derivados de la cascarilla de cacao, utilizando mezclas ternarias de etanol/hexano y agua (25 L) y una energía de 6.82 kW.

Las tecnologías convencionales para la síntesis de nanopartículas metálicas emplean un enfoque "top-down", generando nanopartículas a partir de material a granel de partida y fragmentándolas mediante diversos procesos. Esta técnica presenta desafíos en términos de homogeneidad en la forma y tamaño de las nanopartículas, además de requerir equipos voluminosos con un alto consumo de energía. Como alternativa, se ha desarrollado un enfoque "bottom-up" para la biosíntesis de nanopartículas. Este método se considera más viable, ya que permite la síntesis química de nanopartículas mediante la reducción de especies iónicas a partir de un precursor de sal metálica y un agente reductor y/o estabilizante (Jamkhande et al., 2019). Las patentes ES2827623 y ES2340122 desarrollan un procedimiento para la obtención de nanopartículas de hierro con elevada capacidad reductora, utilizando como disolución oxidante agua residual procedente de la extracción de sólidos del proceso de producción del aceite y una disolución de un surfactante no iónico en un disolvente apolar, respectivamente. Ambos procesos están diseñados a escala de laboratorio.

En los últimos años se han explorado estrategias alternativas para la síntesis de nanopartículas con un enfoque más sostenible, empleando agentes naturales tales como extractos de plantas y enzimas microbianas como agentes reductores y/o estabilizantes (Aswathi et al., 2023). La patente WO2022168070 describe la formulación de un producto antimicrobiano que contiene nanopartículas metálicas o de óxidos metálicos sintetizados a partir de extractos vegetales. Para ello, realizan una extracción con disolventes orgánicos de diferentes productos vegetales utilizando un intervalo de temperaturas entre 20-130 °C y valores de pH entre 2 y 10. Posteriormente, estos extractos se mezclan con otra disolución polimérica y el precursor metálico y son calentados durante 2 horas entre 25 y 100 °C dando lugar a una formulación antimicrobiana. No se contemplan procesos de escalado del procedimiento utilizado.

Las patentes ES2763230 y ES2580009 explican un procedimiento para preparar nanopartículas de oro a partir de polisacáridos presentes en cítricos y extracto de hojas de dragón, respectivamente. En ambos casos, se utiliza un calentamiento convencional, tanto para la extracción como en el proceso de síntesis entre 50 y 80 °C, proponiendo una metodología a escala de laboratorio.

La patente WO2018205539A1 describe un proceso hidrotermal basado en un compuesto

precursor de lignina y óxido de zinc, seguido de un segundo paso de calcinación a alta temperatura. El material compuesto obtenido tiene una estructura porosa tridimensional, pero no contiene zinc intersticial.

- 5 La síntesis de nanopartículas utilizando microondas presenta grandes ventajas frente a los métodos convencionales, tales como: mejora de la microestructura, aumento del rendimiento de síntesis, ahorro de energía, reducción de costes de fabricación y obtención de nuevos materiales con propiedades diferentes. Se han reportado varios artículos para la producción de distintos tipos de nanopartículas a escala de laboratorio utilizando esta
10 tecnología (Ahammed et al., 2020; Borowska et al., 2023; Kaur et al., 2023; Mellinas et al., 2019; Pauzi et al., 2019; Xiao et al., 2020).

La patente MX/a/2014/002235 desarrolla un procedimiento a escala de laboratorio para la obtención de nanopartículas de plata, oro y óxido de zinc utilizando mucilago acuoso de
15 *opuntia amychlaea*. El extracto se obtiene mediante maceración en agua del producto vegetal durante 2 h a temperaturas entre 25 y 95 °C. Posteriormente, se mezcla con el residuo vegetal y se calienta la disolución a temperaturas entre 20-80 °C durante un mínimo de 30 minutos, ajustando el pH hasta 13 con hidróxido de sodio, obteniéndose nanopartículas con un tamaño de 20-100 nm. No se contempla la purificación de éstas,
20 obteniendo mezclas de nanopartículas con el material original residual tras la síntesis.

Actualmente, la síntesis de nanopartículas de óxido de zinc con zinc intersticial ha generado un interés creciente debido a la adaptabilidad de la banda de gap, diversidad en composición, tamaños y formas controlables y su baja toxicidad. Además, estas
25 nanopartículas tienen notables propiedades ópticas, que permiten al ZnO emitir luz en toda la región visible.

La síntesis de nanopartículas de óxido de zinc con zinc intersticial ha sido reportada previamente a escala de laboratorio utilizando un calentamiento convencional y almidones
30 modificados, demostrando el gran potencial de este tipo de nanopartículas (Lin et al., 2014). Un proceso de síntesis de estas nanopartículas utilizando microondas a escala de laboratorio, aunque con un mayor número de etapas, ha sido publicado recientemente en una tesis doctoral utilizando cascarilla de cacao como precursor del agente reductor (Mellinas-Ciller, 2021). Sin embargo, las condiciones descritas en este trabajo no son

aplicables a escala semi-piloto debido a limitaciones del equipo y las potencias aplicadas.

La adaptabilidad de los procesos desarrollados a escala de laboratorio hasta escala semi-piloto o industrial presenta importantes limitaciones en cuanto a condiciones de trabajo, no pudiéndose transferir directamente las condiciones de forma lineal, ya que en el proceso influyen muchos factores, tales como la potencia y frecuencia de la radiación microondas, la temperatura inicial, las propiedades dieléctricas del material y el diseño del equipo de microondas; por lo que estos factores deben ser optimizados. Los procesos desarrollados presentan una serie de ventajas: adaptabilidad, flexibilidad, reducción de las emisiones de CO₂, rapidez, uso en procesos continuos, y alta eficiencia energética.

En lo que respecta a procesos escalables por microondas para la valorización de residuos, las patentes ES2615752T3 y WO2013067896A proponen la extracción de polisacáridos de hongos y algas, respectivamente, a escala piloto con un intervalo de presión de 20-760 mmHg, utilizando ácidos orgánicos e inorgánicos. La patente WO2013150262A1 propone una biorrefinería de residuos de cítricos asistida por microondas para la obtención de diferentes productos de valor añadido, tales como aceite esencial, flavonoides, celulosa y pectina. Para ello, se utilizan disolventes orgánicos miscibles en agua a una temperatura de extracción entre 80-150 °C y una potencia entre 100 W-10 MW.

No se ha reportado hasta la fecha un procedimiento de residuo cero para la síntesis de nanopartículas metálicas de óxido de zinc con zinc intersticial que utilice energía microondas a escala semi-piloto y a partir de un extracto natural proveniente de los residuos del proceso de producción del chocolate (cascarilla de cacao) como agente reductor.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención preconiza un procedimiento de bajo coste y residuo cero para la obtención a escala semi-piloto o industrial de nanopartículas metálicas de óxido de zinc con zinc intersticial (ZnO/ZnNPs) con una única estructura alotrópica a partir de cascarilla de cacao (subproducto de la transformación del cacao) mediante una extracción secuencial asistida por microondas.

El procedimiento descrito resulta en mayores rendimientos de extracción, menor número de etapas y menores requerimientos energéticos que los reportados previamente.

5 Además, los procesos asistidos por microondas propuestos utilizan un medio acuoso, evitando el uso de disolventes orgánicos, mejorando la sostenibilidad de los procesos respecto a las metodologías reportadas.

10 Ventajosamente, al tratarse de una extracción no selectiva en medio acuoso, el procedimiento propuesto permite obtener, adicionalmente, otros compuestos de alto valor añadido, tales como proteínas hidrosolubles, antioxidantes, y material lignocelulósico; resultando en una valorización íntegra de la cascarilla de cacao, donde toda la materia prima que entra al proceso termina convirtiéndose en producto.

15 Este enfoque está completamente alineado con los principios de "química verde" y "economía circular", reduciendo a cero los residuos generados en la industria agroalimentaria. Los productos obtenidos con propiedades multifuncionales presentan un gran potencial para ser utilizados en múltiples sectores, tales como alimentación, envasado de alimentos, cosmética o biomedicina.

20 Tanto el proceso de extracción no selectiva como la síntesis asistida por microondas implican el uso de un extracto natural rico en antioxidantes obtenido a partir de los residuos de la industria del chocolate.

25 El procedimiento de síntesis de nanopartículas de óxido de zinc con zinc intersticial implica el uso de una sal como precursor, preferiblemente en forma de disolución acuosa, junto con un extracto natural rico en antioxidantes naturales obtenido tras la extracción en medio básico de la cascarilla de cacao (extracto líquido P1), utilizado como agente reductor.

30 De este modo, de esta invención se deriva, como primer producto, la obtención de un agente reductor no tóxico, económicamente viable y fácilmente accesible para la producción de nanopartículas de óxido de zinc con zinc intersticial con gran potencial para su uso en diferentes campos, tales como electrónica, agricultura, envasado de alimentos o medicina.

Este enfoque no solo reduce significativamente los costes del proceso de producción, sino que representa un método de síntesis "verde", que incorpora los principios de la "economía circular" al reutilizar materiales que anteriormente se consideraban desechos.

- 5 Es importante destacar que el proceso de biorrefinería propuesto en esta invención no necesita un pretratamiento, presentando un enfoque novedoso y más sostenible para el procesado de la cascarilla de cacao.

10 Así, la presente invención permite la obtención de nanopartículas de óxido de zinc con zinc intersticial y, opcionalmente, de otros compuestos de alto valor añadido, a partir de cascarilla de cacao conforme a las siguientes etapas:

- Molturación de la cascarilla de cacao, donde preferentemente se muele hasta un tamaño entre 0,5 y 2 mm.
- 15 – Adición de un disolvente alcalino a la cascarilla de cacao molturada hasta pH entre 8 y 12 y obtención de una disolución con una relación 10-70 g cascarilla/L disolvente alcalino. El disolvente alcalino que se adiciona a la cascarilla de cacao molturada es preferentemente hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.
- 20 – Extracción asistida por microondas de la disolución obtenida en la etapa anterior, que se realiza a una densidad energética de entre 0,3-0,7 kW·s/mL generando una fracción sólida lignocelulósica (P2) y un sobrenadante multifuncional (P1). Opcionalmente, la extracción asistida por microondas se realiza preferentemente durante un intervalo de tiempo de entre 35-100 minutos, trabajando bajo agitación y presión atmosférica. Ventajosamente, en la extracción asistida por microondas no
- 25 es necesario realizar ningún pretratamiento a la cascarilla de cacao molturada para obtener un primer extracto rico en proteínas hidrosolubles y otros compuestos de valor añadido, así como la fracción sólida lignocelulósica. De hecho, la fracción sólida lignocelulósica puede ser utilizada como adsorbente de metales o como fibra alimentaria sin necesidad de tratamiento previo, al ser rica en material
- 30 lignocelulósico.
- Separación sólido-liquido obteniendo una fracción sólida lignocelulósica (P2) y un sobrenadante multifuncional (P1), donde el sobrenadante multifuncional (P1) está compuesto por, al menos, una concentración mínima de 235 mg de Ácido Galacturónico/g extracto seco y por compuestos antioxidantes con una capacidad

antioxidante mínima de 18 mg eq. Ácido Gálico/g extracto y 49 mg eq. Ácido Gálico/g extracto, medida por FRAP (siglas del método de medición de poder antioxidante reductor del hierro) y ABTS (siglas del método de medición de reducción del radical catiónico ABTS+), respectivamente.

- Síntesis de nanopartículas de óxido de zinc con zinc intersticial (ZnO/ZnNPs) por irradiación con microondas a una densidad energética entre 0,36 - 0,61 kW·s/mL de una disolución formada por el sobrenadante multifuncional (P1) y un precursor metálico en forma de sal metálica con una concentración de entre 7 y 10 g/L, obteniendo una disolución intermedia. Así, P1 es utilizado como fuente de carbono, agente reductor y estabilizante para la síntesis de nanopartículas de óxido de zinc con zinc intersticial; mientras que el precursor metálico en forma de sal metálica del ZnO/ZnNPs es preferentemente cloruro de zinc. Igualmente, cabe señalar que preferentemente, la síntesis de nanopartículas metálicas de óxido de zinc con zinc intersticial (ZnO/ZnNPs) por irradiación con microondas se realiza durante un período de entre 30 y 60 minutos.
- Separación sólido-líquido de la disolución intermedia, donde el sólido separado es sometido a calcinación aplicando temperaturas entre 500 y 600 °C, obteniendo nanopartículas de óxido de zinc con zinc intersticial (ZnO/ZnNPs) que presentan una estructura hexagonal, determinada con difracción de rayos X (DRX) con un pico característico a 46° relacionado con la presencia de zinc intersticial y con un tamaño entre 30 y 50 nm, presentando una banda de GAP de entre 2,9 y 3,2 eV, una estabilidad entre -27 y -50 mV y una capacidad antioxidante mínima, medida por ABTS y FRAP, de entre 2,5 y 5,7 mg eq. Trolox/g ZnO/ZnNPs, respectivamente.

Cabe señalar que la fracción sólida lignocelulósica (P2) es estable frente a temperaturas mayores de 250 °C.

Es importante señalar que, partiendo de lo conocido, la invención propuesta en la presente invención no es resultado de un escalado en MAE lineal, es decir, es necesario una optimización de los parámetros de extracción para maximizar los rendimientos sin afectar a la calidad de los productos obtenidos. En este sentido, cabe resaltar que preferentemente el rendimiento de extracción con microondas es de entre un 40 y 50% respecto a la materia prima inicial.

Hasta el momento, no se ha desarrollado una biorrefinería tan completa y que reduzca a cero los residuos, de forma que todo lo que entre en el proceso se transforme en producto.

Opcionalmente, una porción del sobrenadante multifuncional (P1) obtenido de la separación sólido-líquido se pone en contacto con un ácido hasta alcanzar el punto isoelectrico de las proteínas que forman (P1), generando la precipitación de una fracción insoluble (P3), y un sobrenadante (P4) rico en antioxidantes; donde la fracción insoluble (P3) precipitada es recuperada mediante una separación sólido-líquido a temperatura ambiente, cuyo rendimiento de extracción es mayor del 70% respecto del sobrenadante multifuncional (P1).

Así, la fracción insoluble (P3) es sometida preferentemente a un proceso de secado, por atomización, nebulización, liofilización o estufa; mientras que el sobrenadante (P4) es sometido a un proceso de secado, por atomización, nebulización, liofilización o estufa.

Las ZnO/ZnNPs obtenidas tienen diversas aplicaciones en diferentes campos. Se utilizan en productos de protección solar para dispersar la radiación ultravioleta, actúan como catalizadores en reacciones químicas debido a su alta área superficial, son empleadas en la fabricación de sensores para detectar gases y sustancias, y encuentran aplicación en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos gracias a sus propiedades semiconductoras.

Además, se utilizan en medicina para sistemas de liberación de fármacos, agentes de contraste y terapias fotodinámicas. Asimismo, se emplean en recubrimientos para conferir propiedades antibacterianas a diversas superficies, tales como textiles y envases de alimentos.

Las nanopartículas de esta invención se pueden usar para la obtención de materiales de envasado alimentario con propiedades antibacterianas y bloqueantes de la radiación UV, incrementando la vida útil de los alimentos envasados. La adición de 0,25-1 % ZnO/ZnNPs al material polimérico permite reducir el deterioro organoléptico de los alimentos envasados. Todas estas aplicaciones destacan la versatilidad y utilidad de las nanopartículas obtenidas.

El presente procedimiento a escala semi piloto o industrial de extracción de cascarilla de

cacao presenta condiciones de extracción novedosas que son diferentes y no proporcionales a las utilizadas a escala de laboratorio.

El uso de agua como disolvente principal para obtener fracciones ricas en polifenoles con rendimientos elevados mejora la sostenibilidad de los procesos propuestos hasta la fecha. Además, se proporciona un proceso de biorrefinería para aislar diferentes fracciones a partir de cascarilla de cacao que incluyen una extracción asistida por microondas en tiempos cortos y la síntesis por microondas de ZnO/ZnNPs en un proceso en cascada y secuencial.

Los productos obtenidos en esta invención incluyen proteínas, polifenoles, fracción lignocelulósica y ZnO/ZnNPs.

Concretamente, la presente invención permite obtener nanopartículas metálicas de óxido de zinc con zinc intersticial (ZnO/ZnNPs) que presentan una estructura hexagonal, determinada con difracción de rayos X (DRX) con un pico característico a 46° relacionado con la presencia de zinc intersticial y con un tamaño entre 30 y 50 nm, presentando una banda de GAP de entre 2,9 y 3,2 eV, una estabilidad entre -27 y -50 mV y una capacidad antioxidante mínima, medida por ABTS y FRAP, de entre 2,5 y 5,7 mg eq. Trolox/g ZnO/ZnNPs, respectivamente.

Igualmente, el procedimiento de la presente invención permite obtener una fracción sólida lignocelulósica, con aplicación como adsorbente de metales, preferentemente metales pesados tales como plomo o cadmio, presentes en aguas residuales debido a su estructura porosa, con una eficiencia mínima entre 26-50%, bajo las condiciones estudiadas, sin necesidad de realizar ningún tratamiento posterior tras el proceso de separación sólido-líquido.

Igualmente, dicha fracción sólida lignocelulósica, obtenida por el procedimiento de la invención, puede usarse como fuente de fibra soluble e insoluble con una concentración superior al 40%.

El uso de las microondas en el presente procedimiento a escala semi piloto/industrial genera mayores rendimientos para los principales productos obtenidos (proteínas y

antioxidantes) respecto a los métodos convencionales reportados hasta la fecha, dado que la extracción ocurre como consecuencia de cambios en la estructura celular del residuo agroalimentario al interaccionar con las ondas microondas, bajo las condiciones anteriormente expuestas.

Los extractos multifuncionales obtenidos (P1) son estables a temperaturas superiores a 200 °C, presentando una elevada estabilidad térmica para su procesado en diferentes aplicaciones industriales.

La producción de ZnO/ZnNPs utilizando el extracto líquido (P1) como medio de síntesis, obtenido en la extracción alcalina, que reacciona con el precursor, permite obtener un intermedio de reacción basado en un complejo Zn-extracto por irradiación con microondas, dando lugar a las nanopartículas tras el proceso de calcinación, con propiedades activas mejoradas por la presencia de zinc intersticial en su estructura (disminuyendo el valor de la banda de GAP).

Las ZnO/ZnNPs obtenidas en la presente invención poseen ventajosamente una excelente estabilidad de acuerdo con los resultados de dispersión dinámica de luz (valores entre -27 y -50 mV), siendo de interés para su aplicación en diferentes campos tales como, electrónica, agricultura, medicina, cosmética y envasado de alimentos.

La tabla 1 resume las propiedades del extracto líquido multifuncional (P1) obtenido tras la primera extracción asistida por microondas, las cuales no pretenden limitar su alcance, sino ser ilustrativas.

Tabla 1. Caracterización del extracto obtenido tras la primera extracción utilizando 0,45 kW·s/mL, 60 min, 40 g/L, pH básico, 8000 mL.

Análisis	Extracto líquido (P1)
Rendimiento de extracción (%)	46,6 ± 1,1
Contenido total de polifenoles (TPC) ($mg_{A.gálico}/g_{extracto}$)	61,2 ± 11,6
Contenido en proteínas ($mg_{BSA}/g_{extracto}$)	403,4 ± 9,6

Ácido urónico ($mg_{GU}/g_{extracto}$)	$344,7 \pm 8,9$
Capacidad antioxidante, FRAP ($mg_{Trolox}/g_{extracto}$)	$17,8 \pm 6,5$
Capacidad antioxidante, ABTS ($mg_{Trolox}/g_{extracto}$)	$49,6 \pm 9,2$

5

El proceso de esta invención reduce el número de etapas durante la síntesis a escala semi-piloto/industrial comparado con los procesos desarrollados a escala de laboratorio. Asimismo, los valores de densidad energética aplicados en función del volumen y la materia utilizada hacen que el proceso sea innovador frente a los procesos reportados a

10 escala de laboratorio, dado que a escala semi-piloto/industrial existen mayores profundidades de penetración de las ondas y eficiencias significativamente mayores en comparación con sistemas más pequeños. El método propuesto en esta invención trabaja a escala semi-piloto/industrial en medio acuoso ajustando la densidad energética necesaria en función de la cantidad de materia prima que entra al sistema.

15

Ventajosamente, las etapas en cascada y la circularidad del proceso permiten obtener un procedimiento de residuo cero eliminando etapas de pretratamiento de muestra propuestas por otros autores, tales como concentrado o secado, entre los procesos de extracción y síntesis, que implican el uso de disolventes orgánicos, además de un elevado consumo de

20 tiempo y energía. En esta invención se disminuye la huella de carbono junto con una reducción significativa de los costes totales del proceso.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

25 Para complementar la descripción que seguidamente se va a realizar y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características del invento, de acuerdo con ejemplos preferentes de realización práctica del mismo, se acompaña como parte integrante de dicha descripción, un juego de figuras en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

30

La figura 1.- Muestra un diagrama de flujo del método de obtención de los diferentes compuestos mencionados anteriormente objeto de la de la invención, donde se han representado las extracciones secuenciales por microondas y los productos obtenidos en las distintas etapas.

La figura 2.- Imágenes de TEM (microscopía electrónica de transmisión) mostrando el tamaño de las ZnO/ZnNPs sintetizadas de acuerdo con el procedimiento de la invención.

REALIZACION PREFERENTE

5

Las realizaciones preferentes que se detallan en el presente apartado constituyen ejemplos no limitativos de la invención.

Así, se detalla en primer lugar el procedimiento experimental a escala semi-piloto/industrial en el que se pueden obtener hasta cinco tipos de productos (conforme queda detallado en la Figura 1), el cual está formado por las siguientes etapas:

10

1. Obtención de un extracto multifuncional (P1), fracción lignocelulósica (P2), proteínas hidrosolubles (P3), compuestos antioxidantes (P4) y nanopartículas de óxido de zinc con zinc intersticial (P5):

15

- 1.1. El residuo previamente molturado con un tamaño de partícula inferior a 2000 micras, preferentemente 1000 micras, es introducido en agua y se ajusta el pH de la disolución hasta un valor entre 8-12 (medio básico) utilizando preferentemente una base, tal como hidróxido de sodio o de potasio. Esta disolución alcalina es sometida a un proceso de extracción con microondas (MAE alcalina), bajo diferentes condiciones de extracción: densidad energética entre 0,3 – 0,7 kW·s/mL durante 35-100 minutos y relación 10 - 70 g cascarilla /L disolvente.

20

Una ventaja particular de esta etapa de extracción a partir de cascarilla de cacao en la presente invención es que no es necesario añadir disolventes orgánicos para favorecer la extracción de proteínas y antioxidantes, en tiempos relativamente cortos.

25

- 1.2. Tras una separación sólido-líquido, se obtiene una fracción sólida lignocelulósica (P2) y un extracto líquido multifuncional (P1) con un rendimiento de extracción con microondas para esta etapa entre un 40 – 50%. El extracto multifuncional (P1) está compuesto, principalmente, por proteínas (400 - 600 mg eq BSA/ g extracto, método Bradford) y compuestos antioxidantes con una capacidad

30

antioxidante mínima de 49 y 18 mg eq. Ác. Gálico/ g extracto determinada mediante los métodos espectrofotométricos ABTS y FRAP, respectivamente.

El producto (P2) es una fracción sólida lignocelulósica que presenta una estructura altamente porosa con una estabilidad térmica superior a 250 °C. Este tipo de materiales se puede utilizar para adsorber metales pesados (cadmio, plomo o arsénico) para la purificación de aguas residuales, además de otras posibles aplicaciones en sectores tales como cosmético, alimentación o desarrollo de nuevos materiales avanzados. Los adsorbentes de esta invención se pueden usar para la reducción de metales (tales como plomo o cadmio) presentes en aguas residuales o de riego con una eficiencia mínima entre 26-50, bajo las condiciones estudiadas.

Una ventaja particular de esta etapa de extracción a partir de cascarilla de cacao en la presente invención es la obtención de dos fracciones aprovechables, reduciendo a cero el residuo generado en este proceso de valorización de un residuo agroalimentario, disminuyendo considerablemente la huella de carbono de este procedimiento.

1.3. De manera opcional, el extracto multifuncional (P1) obtenido en la etapa anterior, se acidifica utilizando un ácido orgánico o inorgánico, hasta alcanzar el punto isoeléctrico de las proteínas, donde éstas precipitan siendo recuperadas mediante separación sólido-líquido a temperatura ambiente (P3), cuyo rendimiento de extracción está por encima del 70%. La invención proporciona además el sobrenadante que corresponde a la fracción rica en antioxidantes (P4) que puede ser de aplicación en diferentes sectores para inhibir los procesos de degradación oxidativa. Ambas fracciones se pueden secar empleando atomización mediante secado por nebulización, liofilización o estufa en función del porcentaje de humedad requerido y su almacenamiento posterior.

1.4. Nanopartículas de óxido de zinc con zinc intersticial (ZnO/ZnNPs): El extracto líquido multifuncional (P1) obtenido en la extracción anterior, sin necesidad de pretratamiento, se utiliza como agente reductor y estabilizante para la síntesis de ZnO/ZnNPs mediante radiación por microondas.

Para ello, se mezcla con una concentración de precursor metálico en forma de sal metálica entre 7 y 10 g/L, donde preferentemente se utiliza cloruro de zinc, y se somete a un tratamiento por microondas con una densidad energética entre 0,36 – 0,61 kW·s/mL durante 30-60 minutos.

A continuación, se realiza una separación sólido-líquido donde el sólido obtenido se somete a un proceso de calcinación en mufla entre 500-600 °C, durante el tiempo necesario para la formación de ZnO/ZnNPs. Estas nanopartículas presentan una estructura hexagonal, determinada por difracción de rayos X (DRX), con un pico característico a 46° relacionado con la presencia de zinc intersticial dentro de su estructura. El tamaño de partícula se encuentra entre 30-50 nm (TEM, Figura 3), con una banda de GAP entre 2,9 y 3,2 eV.

La capacidad antioxidante mínima de estas nanopartículas, medida por ABTS y FRAP, es de $2,5 \pm 0,2$ y $5,7 \pm 0,2$ mg eq. Trolox/g nanopartículas, respectivamente, con una estabilidad entre -27 y -50 mV (medida por dispersión dinámica de luz (DLS) tras su dispersión en agua).

Seguidamente, se detallan dos ejemplos de realizaciones preferentes para la obtención de nanopartículas metálicas de óxido de zinc con zinc intersticial (ZnO/ZnNPs) conforme al procedimiento propuesto en la presente invención.

Ejemplo 1

Se depositan 450 g de cascarilla de cacao, previamente molida hasta un tamaño entre 0.5-1 mm, se adiciona la cantidad suficiente de agua para lograr una relación 40 g/L y se ajusta el pH a un valor de 8,5 con hidróxido de sodio.

La mezcla se somete a un tratamiento por microondas a presión atmosférica bajo las siguientes condiciones: 0,3 kW·s/mL durante 90 minutos.

A continuación, se separa la fracción sólida lignocelulósica (P2) mediante centrifugación a 5300 rpm el tiempo necesario para separar ambas fases. Al sobrenadante obtenido, extracto líquido multifuncional (P1), rico en proteínas y antioxidantes se le adiciona la

cantidad necesaria de ácido cítrico para alcanzar el punto isoeléctrico de las proteínas y así poder obtener una fracción proteica (P3) y otra rica en antioxidantes (P4) que se separan mediante centrifugación a temperatura ambiente y 10000 rpm el tiempo necesario para separar ambas fases.

La fracción sólida lignocelulósica (P2) se seca en estufa a 50 °C hasta alcanzar el porcentaje de humedad deseado y se almacena a vacío para ser utilizada como adsorbente de metales.

Siguiendo la circularidad del proceso, el extracto líquido multifuncional P1 es utilizado sin necesidad de pretratamiento en la síntesis de ZnO/ZnNPs. Se adicionan 8,1 g de cloruro de zinc por litro de disolución y se utiliza una densidad energética de 0,31 kW·s/mL durante 50 minutos en un sistema de microondas trabajando a presión atmosférica. Posteriormente, se separa el sólido obtenido mediante centrifugación a temperatura ambiente y 10000 rpm el tiempo necesario para separar ambas fases.

Este sólido es introducido en una mufla a 500 °C durante 6 horas. Las ZnO/ZnNPs obtenidas (P5), con un tamaño promedio de 40 nm, se almacenan a vacío para prolongar el tiempo de almacenamiento.

Ejemplo 2

Se depositan 300 g de cascarilla de cacao, previamente molida hasta un tamaño entre 0.5-1 mm, se adiciona la cantidad suficiente de agua para lograr una relación 40 g/L y se ajusta el pH a un valor de 12 con hidróxido de sodio.

La mezcla se somete a un tratamiento por microondas a presión atmosférica bajo las siguientes condiciones: 0.5 kW·s/mL durante 40 minutos.

A continuación, se separa la fracción sólida lignocelulósica (P2) mediante centrifugación a 5300 rpm el tiempo necesario para separar ambas fases. Al sobrenadante obtenido (P1) rico en proteínas y antioxidantes se le adiciona la cantidad necesaria de ácido cítrico para alcanzar el punto isoeléctrico de las proteínas y así poder obtener una fracción proteica (P3) y otra rica en antioxidantes (P4) que se separan mediante centrifugación a

temperatura ambiente y 10000 rpm el tiempo necesario para separar ambas fases.

La fracción sólida lignocelulósica (P2) se seca en estufa a 50 °C hasta alcanzar el porcentaje de humedad deseado y se almacena a vacío para ser utilizada como
5 adsorbente de metales.

Siguiendo la circularidad del proceso, el extracto P1 es utilizado sin necesidad de pretratamiento en la síntesis de ZnO/ZnNPs. Se adicionan 6,7 g de cloruro de zinc por litro de disolución y se utiliza una densidad energética de 0,51 kW·s/mL durante 40 minutos en
10 un sistema de microondas trabajando a presión atmosférica.

Posteriormente, se separa el sólido obtenido mediante centrifugación a temperatura ambiente y 10000 rpm el tiempo necesario para separar ambas fases. Este sólido es introducido en una mufla a 500 °C durante 6 horas. Las ZnO/ZnNPs obtenidas (P5), con un
15 tamaño promedio de 37 nm, se almacenan a vacío para prolongar el tiempo de almacenamiento.

Referencias bibliográficas:

Ahammed, K.R., Ashaduzzaman, M., Paul, S.C., Nath, M.R., Bhowmik, Snahasish, Saha, O., Rahaman, M.M., Bhowmik, Shukanta, Aka, T. Das, 2020. Microwave assisted synthesis of zinc oxide (ZnO) nanoparticles in a noble approach: utilization for antibacterial and photocatalytic activity. SN Appl. Sci. 2, 1–14. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2762-8>.
20

Aimone, C., Grillo, G., Boffa, L., Giovando, S., Cravotto, G., 2023. Tannin Extraction from Chestnut Wood Waste: From Lab Scale to Semi-Industrial Plant. Appl. Sci. 13, 2494. <https://doi.org/10.3390/app13042494>.
25

Aswathi, V.P., Meera, S., Maria, C.G.A., Nidhin, M., 2023. Green synthesis of nanoparticles from biodegradable waste extracts and their applications: a critical review. Nanotechnol. Environ. Eng. 8, 377-397. <https://doi.org/10.1007/s41204-022-00276-8>.
30

Barbosa-Pereira, L., Guglielmetti, A., Zeppa, G., 2018. Pulsed Electric Field Assisted

Extraction of Bioactive Compounds from Cocoa Bean Shell and Coffee Silverskin. Food Bioprocess Technol. 11, 818–835. <https://doi.org/10.1007/s11947-017-2045-6>.

Borowska, M., Jiménez-Lamana, J., Bierla, K., Jankowski, K., Szpunar, J., 2023. A green and fast microwave-assisted synthesis of selenium nanoparticles and their characterization under gastrointestinal conditions using mass spectrometry. Food Chem. 417, 135864. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2023.135864>.

Bruna, C., Eichholz, I., Rohn, S., Kroh, L.W., Huyskens-Keil, S., 2009. Bioactive compounds and antioxidant activity of cocoa hulls (*Theobroma cacao* L.) from different origins. J. Appl. Bot. Food Qual. 83, 9-13.

Handojo, L., Triharyogi, H., Indarto, A., 2019. Cocoa bean shell waste as potential raw material for dietary fiber powder. Int. J. Recycl. Org. Waste Agric. 8, 485-491. <https://doi.org/10.1007/s40093-019-0271-9>.

He, J.T., Xia, S.X., Li, W., Deng, J., Lin, Q.L., Zhang, L. 2023. Resource recovery and valorization of food wastewater for sustainable development: An overview of current approaches. Journal of Env. Manag., 347, 119118. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119118>

Jamkhande, P.G., Ghule, N.W., Bamer, A.H., Kalaskar, M.G., 2019. Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. J. Drug Deliv. Sci. Technol. 53, 101174. <https://doi.org/10.1016/J.JDDST.2019.101174>.

Kaur, N., Singh, A., Ahmad, W., 2023. Microwave Assisted Green Synthesis of Silver Nanoparticles and Its Application: A Review. J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 33, 663-672. <https://doi.org/10.1007/s10904-022-02470-2>.

Lin, S.-T., Thirumavalavan, M., Jiang, T.-Y., Lee, J.-F., 2014. Synthesis of ZnO/Zn nano photocatalyst using modified polysaccharides for photodegradation of dyes. Carbohydr. Polym. 105, 1–9. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2014.01.017>.

Mellinas-Ciller, A.-C., 2021. Revalorización de residuos agroindustriales de cacao para su aplicación en el desarrollo de sistemas sostenibles y avanzados de envasado activo. Tesis Doctoral, Universidad de Alicante.

5 Mellinas, A.C., Jiménez, A., Garrigós, M.C., 2020. Optimization of microwave-assisted extraction of cocoa bean shell waste and evaluation of its antioxidant, physicochemical and functional properties. LWT 127, 109361. <https://doi.org/10.1016/J.LWT.2020.109361>.

10 Mellinas, C., Jiménez, A., Del Carmen Garrigós, M., Mellinas, Jiménez, Garrigós, 2019. Microwave-Assisted Green Synthesis and Antioxidant Activity of Selenium Nanoparticles Using Theobroma Cacao L. Bean Shell Extract. Molecules 24, 4048. <https://doi.org/10.3390/molecules24224048>.

15 Moreira, J.B., Santos, T.D., Duarte, J.H., Bezerra, P.Q.M., de Moraes, M.G., Costa, J.A.V., 2023. Role of microalgae in circular bioeconomy: from waste treatment to biofuel production. Clean Technol. Environ. Policy 25, 427–437. <https://doi.org/10.1007/s10098-021-02149-1>.

20 Nsor-Atindana, J., Zhong, F., Mothibe, K.J., 2012. In vitro hypoglycemic and cholesterol lowering effects of dietary fiber prepared from cocoa (Theobroma cacao L.) shells. Food Funct. 3, 1044–1050. <https://doi.org/10.1039/C2FO30091E>.

25 Okiyama, D.C.G., Soares, I.D., Toda, T.A., Oliveira, A.L., Rodrigues, C.E.C., 2019. Effect of the temperature on the kinetics of cocoa bean shell fat extraction using pressurized ethanol and evaluation of the lipid fraction and defatted meal. Ind. Crops Prod. 130, 96–103. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2018.12.063>.

30 Patricia Isabel, M.S., Quijano, M., Barragn, A., Viteri, R., Chóez-Guaranda, I., Hernández, J., Valle, O., Manzano, P., Hernández, J., Quijano-Avilés, M., Barragán, A., Chóez-Guaranda, I., Viteri, R., Valle, O., Patricia Isabel, M.S., Quijano, M., Barragn, A., Viteri, R., Chóez-Guaranda, I., Hernández, J., Valle, O., 2017. Polyphenols extracted from Theobroma cacao waste and its utility as antioxidant for food-grade vegetal oil. Emirates J. Food Agric. 29, 45–50. <https://doi.org/10.9755/ejfa.2016-04-388>.

- 5 Pauzi, N., Zain, N.M., Yusof, N.A.A., 2019. Microwave-assisted Synthesis of ZnO Nanoparticles Stabilized with Gum Arabic: Effect of microwave irradiation time on ZnO nanoparticles size and morphology. *Bull. Chem. React. Eng. & Catal.* 14, 182–188. <https://doi.org/10.9767/bcrec.14.1.3320.182-188>.
- 10 Pérez-Bassart, Z., Fabra, M.J., Martínez-Abad, A., López-Rubio, A., 2023. Compositional differences of β -glucan-rich extracts from three relevant mushrooms obtained through a sequential extraction protocol. *Food Chem.* 402, 134207. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.134207>.
- 15 Rojo-Poveda, O., Barbosa-Pereira, L., Mateus-Reguengo, L., Bertolino, M., Stévigny, C., Zeppa, G., 2019. Effects of particle size and extraction methods on cocoa bean shell functional beverage. *Nutrients* 11, 1–19. <https://doi.org/10.3390/nu11040867>.
- 20 Rojo-Poveda, O., Barbosa-Pereira, L., Orden, D., Stévigny, C., Zeppa, G., Bertolino, M., 2020. Physical Properties and Consumer Evaluation of Cocoa Bean Shell-Functionalized Biscuits Adapted for Diabetic Consumers by the Replacement of Sucrose with Tagatose. *Foods* 9, 814. <https://doi.org/10.3390/foods9060814>.
- 25 Sánchez, M., Laca, Amanda, Laca, Adriana, Díaz, M., 2023. Cocoa Bean Shell: A By-Product with High Potential for Nutritional and Biotechnological Applications. *Antioxidants* 12, 1028. <https://doi.org/10.3390/antiox12051028>.
- Xiao, C., Li, H., Zhao, Y., Zhang, X., Wang, X., 2020. Green synthesis of iron nanoparticle by tea extract (polyphenols) and its selective removal of cationic dyes. *J. Environ. Manage.* 275, 111262. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111262>.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de nanopartículas metálicas de óxido de zinc con zinc intersticial y una fracción sólida lignocelulósica a partir de cascarilla de cacao que
5 comprende las siguientes etapas:

- Molturación de la cascarilla de cacao.
- Adición de un disolvente alcalino a la cascarilla de cacao molturada hasta pH entre 8 y 12 y obtención de una disolución con una relación 10-70 g cascarilla/L disolvente alcalino.

- Extracción asistida por microondas de la disolución obtenida en la etapa anterior, que se realiza a una densidad energética de entre 0,3-0,7 kW·s/mL generando una fracción sólida lignocelulósica (SLC) y un sobrenadante multifuncional (P1).

- Separación sólido-líquido obteniendo una fracción sólida lignocelulósica (P2) y un sobrenadante multifuncional (P1), donde el sobrenadante multifuncional (P1) está
15 compuesto por, al menos, una concentración mínima de 235 mg de Ácido Galacturónico/g extracto seco y por compuestos antioxidantes con una capacidad antioxidante mínima de 18 mg eq. Ácido Gálico/g extracto y 49 mg eq. Ácido Gálico/g extracto, medida por FRAP y ABTS, respectivamente.

- Síntesis de nanopartículas de óxido de zinc con zinc intersticial (ZnO/ZnNPs) por irradiación con microondas a una densidad energética entre 0,36 - 0,61 kW·s/mL de
20 una disolución formada por el sobrenadante multifuncional (P1) y un precursor metálico en forma de sal metálica con una concentración de entre 7 y 10 g/L, obteniendo una disolución intermedia.

- Separación sólido-líquido de la disolución intermedia, donde el sólido separado es sometido a calcinación aplicando temperaturas entre 500 y 600 °C, obteniendo
25 nanopartículas de óxido de zinc con zinc intersticial (ZnO/ZnNPs) que presentan una estructura hexagonal, determinada con difracción de rayos X (DRX) con un pico característico a 46° relacionado con la presencia de zinc intersticial y con un tamaño entre 30 y 50 nm, presentando una banda de GAP de entre 2,9 y 3,2 eV, una
30 estabilidad entre -27 y -50 mV y una capacidad antioxidante mínima, medida por ABTS y FRAP, de entre 2,5 y 5,7 mg eq. Trolox/g ZnO/ZnNPs, respectivamente,

donde la fracción sólida lignocelulósica (P2) es estable frente a temperaturas mayores de 250 °C.

2. Procedimiento para la obtención de nanopartículas metálicas de óxido de zinc con zinc intersticial y una fracción sólida lignocelulósica a partir de cascarilla de cacao, según reivindicación 1ª, caracterizado por que en la etapa de molturación se muele la cascarilla de cacao hasta un tamaño entre 0,5 y 2 mm.
5
3. Procedimiento para la obtención de nanopartículas metálicas de óxido de zinc con zinc intersticial y una fracción sólida lignocelulósica a partir de cascarilla de cacao, según reivindicación 1ª, caracterizado por que el disolvente alcalino es hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.
10
4. Procedimiento para la obtención de nanopartículas metálicas de óxido de zinc con zinc intersticial y una fracción sólida lignocelulósica a partir de cascarilla de cacao, según reivindicación 1ª, caracterizado por que la extracción asistida por microondas se realiza durante entre 35 y 100 minutos trabajando bajo agitación y presión atmosférica.
15
5. Procedimiento para la obtención de nanopartículas metálicas de óxido de zinc con zinc intersticial y una fracción sólida lignocelulósica a partir de cascarilla de cacao, según reivindicación 1ª, caracterizado por que el rendimiento de extracción con microondas es de entre un 40 y 50% respecto a la materia prima inicial.
20
6. Procedimiento para la obtención de nanopartículas metálicas de óxido de zinc con zinc intersticial y una fracción sólida lignocelulósica a partir de cascarilla de cacao, según reivindicación 1ª, caracterizado por que una porción del sobrenadante multifuncional (P1) obtenido de la separación sólido-líquido se pone en contacto con un ácido hasta alcanzar el punto isoeléctrico de las proteínas que forman (P1), generando la precipitación de una fracción insoluble (P3), y un sobrenadante (P4) rico en antioxidantes; donde la fracción insoluble (P3) precipitada es recuperada mediante una separación sólido-líquido a temperatura ambiente, cuyo rendimiento de extracción es mayor del 70% respecto del sobrenadante multifuncional (P1).
25
30
7. Procedimiento para la obtención de nanopartículas metálicas de óxido de zinc con zinc intersticial y una fracción sólida lignocelulósica a partir de cascarilla de cacao, según reivindicación 6ª, caracterizado por que la fracción insoluble (P3) es sometida a un proceso de secado, por atomización, nebulización, liofilización o estufa.
35

8. Procedimiento para la obtención de nanopartículas metálicas de óxido de zinc con zinc intersticial y una fracción sólida lignocelulósica a partir de cascarilla de cacao, según reivindicación 6ª, caracterizado por que el sobrenadante (P4) es sometido a un proceso de secado, por atomización, nebulización, liofilización o estufa.
5
9. Procedimiento para la obtención de nanopartículas metálicas de óxido de zinc con zinc intersticial y una fracción sólida lignocelulósica a partir de cascarilla de cacao, según reivindicación 1ª, caracterizado por que el precursor metálico en forma de sal metálica del ZnO/ZnNPs es cloruro de zinc.
10
10. Procedimiento para la obtención de nanopartículas metálicas de óxido de zinc con zinc intersticial y una fracción sólida lignocelulósica a partir de cascarilla de cacao, según reivindicación 1ª, caracterizado por que la síntesis de nanopartículas metálicas de óxido de zinc con zinc intersticial (ZnO/ZnNPs) por irradiación con microondas se realiza durante un período de entre 30 y 60 minutos.
15
11. Nanopartículas metálicas de óxido de zinc con zinc intersticial (ZnO/ZnNPs) obtenidas conforme a cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizadas por que presentan una estructura hexagonal, determinada con difracción de rayos X (DRX) con un pico característico a 46° relacionado con la presencia de zinc intersticial y con un tamaño entre 30 y 50 nm, presentando una banda de GAP de entre 2,9 y 3,2 eV, una estabilidad entre -27 y -50 mV y una capacidad antioxidante mínima, medida por ABTS y FRAP, de entre 2,5 y 5,7 mg eq. Trolox/g ZnO/ZnNPs, respectivamente.
20
25
12. Fracción sólida lignocelulósica obtenida en la separación sólido-líquido del procedimiento conforme a la reivindicación 1ª, para su uso como adsorbente de metales pesados al ponerla en contacto con compuestos que contienen metales pesados, como, por ejemplo, las aguas residuales.
30
13. Fracción sólida lignocelulósica obtenida en la separación sólido-líquido del procedimiento conforme a la reivindicación 1ª, para su uso como fuente de fibra soluble e insoluble con una concentración superior al 40%.

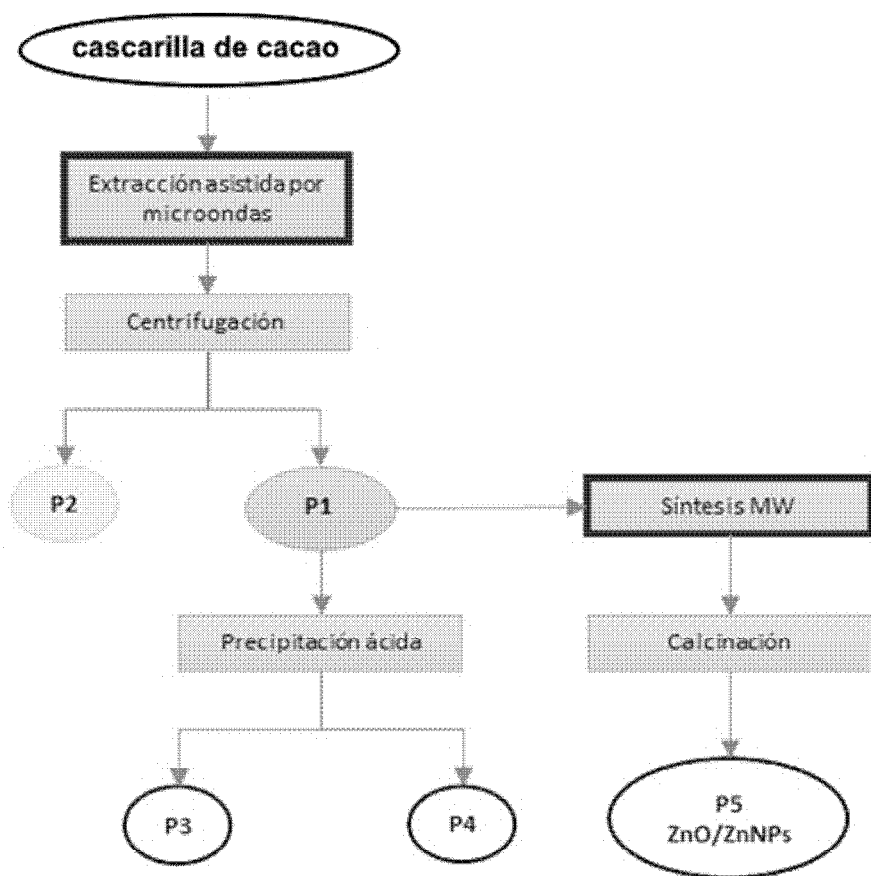


FIG. 1

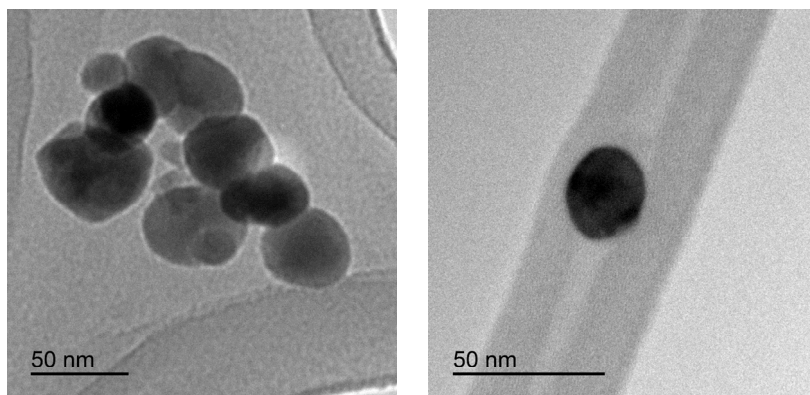


FIG. 2



- ②① N.º solicitud: 202330993
②② Fecha de presentación de la solicitud: 30.11.2023
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. cl.: **C01G9/02** (2006.01)
B82Y40/00 (2011.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	MELLINAS-CILLER, A.-C., Revalorización de residuos agroindustriales de cacao para su aplicación en el desarrollo de sistemas sostenibles y avanzados de envasado activo, Tesis Doctoral, Universidad de Alicante, 2021; Sección 2.2, apartados: 2, 3.3 y 3.4.	11-13
X	LIN., S.-T., et al., Synthesis of ZnO/Zn nano photocatalyst using modified polysaccharides for photodegradation of dyes, Carbohydrate Polymers, 15/01/2014, Vol. 105, páginas 1 - 9, ISSN 0144-8617, <DOI: doi:10.1016/j.carbpol.2014.01.017>; resumen y apartados: "Materials and methods" y "Results and discussion".	11
A	MELLINAS, A.C., et al., Pectin-Based Films with Cocoa Bean Shell Waste Extract and ZnO/Zn-NPs with Enhanced Oxygen Barrier, Ultraviolet Screen and Photocatalytic Properties, Foods, 29/10/2020, Vol. 9, N° 11, ISSN 2304-8158 (Print), <DOI: doi:10.3390/foods9111572 pubmed:33138245>; resumen y apartado: "Materials and Methods".	1-13
A	MALLIKARJUNASWAMY, C., et al., Facile microwave-assisted green synthesis of ZnO nanoparticles: application to photodegradation, antibacterial and antioxidant, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 01/01/2020, Vol. 31, N° 2, páginas 1004 - 1021, ISSN 0957-4522 (print) ISSN 1573-482X (electronic), <DOI: doi:10.1007/s10854-019-02612-2>; resumen.	1-13
A	SARAVANAN, P., et al., Biofriendly and competent domestic microwave assisted method for the synthesis of ZnO nanoparticles from the extract of Azadirachta indica leaves, Materials Today: Proceedings - International Conference on Nanotechnology: Ideas, Innovation and Industries, 30/11/2019, Vol. 33, páginas 3160 - 3163, ISSN 2214-7853 (electronic), <DOI: doi:10.1016/j.matpr.2020.03.799>; resumen.	1-13

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe
16.10.2024

Examinador
M. d. García Poza

Página
1/2

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C01G, B82Y

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, XPESP, MEDLINE, COMPENDEX