

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 023 337**

21 Número de solicitud: 202330992

51 Int. Cl.:

C01B 32/15 (2007.01)

C09K 11/88 (2006.01)

C09K 11/65 (2006.01)

B01J 20/20 (2006.01)

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 PUNTOS CUÁNTICOS DE CARBONO DOPADOS CON SELENIO Y UNA FRACCIÓN SÓLIDA LIGNOCELULÓSICA, Y PUNTOS CUÁNTICOS DE CARBONO DOPADOS CON SELENIO Y FRACCIÓN SÓLIDA LIGNOCELULÓSICA OBTENIDOS**

57 Resumen:

La invención se refiere a un procedimiento que, a partir de la cascarilla de cacao, permite obtener puntos cuánticos de carbono dopados con selenio — con capacidad antioxidante y carácter luminiscente - y una fracción sólida lignocelulósica - estable a temperaturas superiores a 200 °C -. El método desarrollado requiere la molturación de la cascarilla de cacao, la adición de disolvente ácido y una extracción con microondas. El sobrenadante multifuncional obtenido es separado y se adiciona un precursor de selenio, se irradia con microondas, obteniendo una disolución intermedia a la que se aplica un tratamiento hidrotermal para la obtención de puntos cuánticos de carbono dopados con selenio. Opcionalmente, una parte del sobrenadante multifuncional separado es empleado para precipitar una fracción insoluble rica en pectinas. Ventajosamente, la fracción sólida lignocelulósica se utiliza como adsorbente de metales pesados o como fuente de fibra.

ES 3 023 337 A1

DESCRIPCIÓN

**PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE PUNTOS CUÁNTICOS DE CARBONO
DOPADOS CON SELENIO Y UNA FRACCIÓN SÓLIDA LIGNOCELULÓSICA, Y PUNTOS
CUÁNTICOS DE CARBONO DOPADOS CON SELENIO Y FRACCIÓN SÓLIDA
LIGNOCELULÓSICA OBTENIDOS**

OBJETO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento a escala semi-piloto o industrial basado en la radiación de microondas para la obtención de puntos cuánticos de carbono dopados con selenio y una fracción sólida lignocelulósica 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 los puntos cuánticos de carbono dopados con selenio - obtener secuencialmente compuestos adicionales de alto valor añadido, tales como proteínas hidrosolubles, pectina, antioxidantes, pigmentos y material lignocelulósico.

El objeto de la invención es ofrecer un procedimiento que posibilita la disminución de los costes de producción de los productos obtenidos, generando un valor añadido de los residuos de cascarilla de cacao que se emplean como materia prima en este procedimiento.

También es objeto de la presente invención los puntos cuánticos de carbono dopados con selenio, obtenidos por el procedimiento desarrollado, los cuales pueden ser utilizados como biosensores, para la liberación controlada de fármacos, en imagenología para la visualización de células y tejidos, y en general como agente fotosensibilizador, debido a sus ventajosas propiedades en términos de fotoluminiscencia, biocompatibilidad y baja toxicidad. Igualmente, es objeto de la invención la fracción sólida lignocelulósica que constituye un adsorbente para metales pesados o como fuente de fibra.

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

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

5 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 producción de chocolate y derivados representa un gran impacto económico y social en España, por lo que es necesario proponer soluciones medioambientalmente sostenibles para gestionar este tipo de residuos de elevada producción. La cascarilla de cacao está compuesta por un
10 70% de carbohidratos, principalmente celulosa y pectina, con un bajo contenido en grasas, cenizas y humedad (2, 4 y 6%, respectivamente). La cascarilla de 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).

15 Los métodos de extracción convencionales tales como Soxhlet, maceración o reflujo han sido ampliamente utilizados para obtener compuestos bioactivos a partir de fuentes naturales. Estas combinaciones de mezcla, agitación, temperatura y/o maceración ofrecen un método simple y eficaz para extraer dichos compuestos. Sin embargo, estos procesos
20 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.

25 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. 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
30 extracciones sucesivas con agua subcrítica presurizada, etanol expandido con CO₂ sub- o supercrítico y, finalmente, CO₂ supercrítico.

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 40-80 °C durante 4-6 horas. Para separar las distintas

5 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.

10

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.

15

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

20 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 2-6 y un intervalo de temperaturas entre 30-85 °C durante 2 horas a escala piloto, obteniendo fracciones con un 54% de polifenoles y un 41% de teobromina.

25

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

30 enzimas que permiten maximizar los rendimientos de extracción, aunque incrementando el coste del proceso.

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.

5

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.

- 10 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
- 15 microondas, pero su principal desventaja reside en que se desarrollan únicamente a una escala de laboratorio y no siendo directamente escalable para una producción a escala semi—piloto en la producción de mayores cantidades. La extracción asistida por microondas (MAE) preliminarmente desarrollada por Mellinas y col. (Mellinas et al., 2020), pone de manifiesto el elevado potencial de esta técnica para obtener compuestos de alto
- 20 valor añadido a partir de cascarilla de cacao, optimizando los procesos a escala de laboratorio y controlando la temperatura del proceso de extracción. Es importante señalar que el proceso de escalado en MAE no es lineal por lo que es necesario una optimización de los parámetros de extracción para maximizar los rendimientos sin afectar a la calidad de los productos obtenidos.

25

Las patentes ES2615752T3 y WO2013067896A proponen el uso de la radiación microondas a escala piloto para extraer polisacáridos de hongos y algas, respectivamente, mediante un proceso de extracción con un intervalo de presión de 20-760 mmHg, utilizando ácidos orgánicos e inorgánicos.

30

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.

5 En los últimos años se han explorado estrategias alternativas para la síntesis de nanopartículas y nanomateriales 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). Por otro lado, la síntesis de nanopartículas utilizando microondas presenta grandes ventajas frente a los métodos convencionales: mejora de la microestructura, aumento del rendimiento, ahorro de energía, reducción de
10 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 (Ahammed et al., 2020; Borowska et al., 2023; Kaur et al., 2023; Mellinas et al., 2019; Pauzi et al., 2019; Xiao et al., 2020).

15 Se ha publicado el uso de la radiación microondas para obtener nanopartículas de selenio utilizando extractos derivados de la cascarrilla de cacao, obteniéndose una mezcla de nanopartículas amorfas de pequeño tamaño (1-3 nm) y nanopartículas cristalinas de un tamaño aproximado de 50 nm. Para su desarrollo se han optimizado las condiciones de síntesis a escala de laboratorio, obteniendo valores de 788,6 W de potencia y 15,6 minutos
20 de síntesis para un volumen de muestra de 50 mL. La principal desventaja de este método de síntesis está relacionada con la escalabilidad del proceso obtenido, ya que estas condiciones implicarían el uso de magnetrones de elevada potencia y/o largos tiempos de síntesis, pudiendo llegar a degradarse los productos obtenidos (Mellinas et al., 2019).

25 Los puntos cuánticos son un tipo especial de nanomateriales que presentan una mejora significativa en sus propiedades, y pueden definirse como nanomateriales semiconductores que pueden convertir un espectro de luz entrante en una frecuencia de salida de energía diferente. En este sentido, los puntos cuánticos de carbono (CQDs) han sido objeto de numerosos estudios durante los últimos años debido a sus excepcionales propiedades
30 ópticas y químicas, así como sus potenciales aplicaciones.

Los CQDs pueden presentar algunos inconvenientes debido a su escasa solubilidad en agua, bajos rendimientos cuánticos y falta de funcionalización. Para resolver estos problemas se han planteado varias estrategias, destacando el dopaje de los CQDs con
35 distintos heteroátomos para mejorar así sus propiedades (Wang et al., 2019).

Los puntos cuánticos de carbono dopados con selenio (SeCQDs) tienen un elevado potencial debido a su alta biocompatibilidad, lo que ha permitido su uso en el campo de la medicina, debido a su elevada capacidad antioxidante, para tratar y detectar diferentes enfermedades (Bai et al., 2023; H. Huang et al., 2020; F. Li et al., 2017; Luo et al., 2020; Rosenkrans et al., 2020; Shi et al., 2020; Wang et al., 2022; X. Zhou et al., 2021). Además, también han sido utilizados como fertilizantes (J. Li et al., 2023) en plantaciones de tomate y como suplemento de selenio en alimentos para animales (Wang et al., 2022). Finalmente, podemos encontrar aplicaciones en el área electroquímica, siendo utilizados para el desarrollo de baterías (Yang et al., 2021) y sensores (Chauhan & Chaudhary, 2021; G. Huang et al., 2020; D. Zhou et al., 2021).

En lo que se refiere a los métodos de síntesis de SeCQDs, el precursor más utilizado es la L-selenocisteína mediante un procedimiento que consiste en un calentamiento entre 60-120 °C durante al menos 24 horas a pH 9, lo que favorece la solubilidad del precursor. Posteriormente, la disolución se purifica mediante diálisis y se lleva a sequedad hasta su utilización (Bai et al., 2023; H. Huang et al., 2020; F. Li et al., 2017; Luo et al., 2020; Rosenkrans et al., 2020; Shi et al., 2020; Wang et al., 2022; X. Zhou et al., 2021).

Li y colaboradores han reportado recientemente la síntesis de SeCQDs a partir de algas azules, compuestas principalmente por cianobacterias, y selenito de sodio como precursor. Para ello, se mezcla el polvo de algas con selenito de sodio en una relación 2:1, con un volumen de agua destilada de 200 mL. Esta disolución es tratada a 200 °C durante 6 horas en autoclave, y el sobrenadante es dializado y liofilizado hasta su utilización (J. Li et al., 2023). Este proceso supone el uso de elevadas temperaturas y presiones.

Otro posible método para dopar con selenio los CQDs consiste en incorporar el selenio a través de selenito de sodio mediante un calentamiento a 90 °C durante 15 minutos. Este método, a pesar de usar tiempos de síntesis más bajos, supone una obtención previa de los CQDs aumentando el número de etapas y recursos para obtener el producto deseado (Chauhan & Chaudhary, 2021).

Existe un número limitado de patentes relacionadas con la obtención de SeCQDs. La patente CN116554220A describe una aplicación biomédica de puntos cuánticos de

carbono dopados con selenio en orientación ósea, mejorando eficazmente la tasa de utilización del selenio en el cuerpo humano, eliminando eficazmente las especies reactivas del oxígeno. Los SeCQDs pueden utilizarse como medicamento para tratar enfermedades óseas diabéticas, osteoporosis y similares.

5

La patente CN114479846A establece un método de preparación y aplicación de SeCQDs preparados a base de levadura enriquecida con selenio. Para ello, se lleva a cabo un tratamiento hidrotermal seguido de un proceso de purificación.

10 La patente CN104312588 se refiere a un método de preparación de SeCQDs que comprende los siguientes pasos: (1) preparación de polvo de puntos cuánticos de óxido de carbono, (2) dispersión del polvo obtenido anteriormente en un disolvente para obtener una solución de puntos cuánticos de óxido de carbono, (3) adición de un dopante que contenga selenio en la solución de puntos cuánticos de óxido de carbono llevando a cabo un proceso
15 de reacción solvotérmica a una temperatura de 50-500 °C entre 0,5 y 18 horas para obtener los puntos cuánticos de carbono dopados con selenio.

Para solventar los problemas que supone el uso de métodos convencionales de extracción y su escalado, la presente invención propone el uso de un método de extracción asistido
20 por microondas (MAE) a escala semi-piloto o industrial, minimizando el consumo de disolventes orgánicos y el número de etapas durante el proceso, y mejorando la sostenibilidad de los procesos propuestos mediante un proceso global de residuo 0, dando un valor añadido a todos los productos obtenidos.

25 Además, el procedimiento propuesto en la presente invención permite la obtención de SeCQDs mediante radiación de microondas a escala semi-piloto, utilizando como fuente de carbono, agente reductor y estabilizante un extracto derivado de la cascarilla de cacao, lo que permite obtener un producto con elevado potencial fotoluminiscente y baja toxicidad. El uso de la cascarilla de cacao como fuente de carbono, agente reductor y estabilizante no
30 ha sido reportado previamente hasta la fecha, al igual que la combinación de la radiación de microondas con un proceso hidrotermal a bajas presiones para la síntesis de SeCQDs.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención preconiza un procedimiento de obtención de puntos cuánticos de carbono dopados con selenio (SeCQDs) y de una fracción sólida lignocelulósica a escala semi-piloto o industrial a partir de cascarilla de cacao (subproducto de la transformación del cacao) mediante un proceso secuencial basado en microondas.

La obtención de SeCQDs utilizando microondas ofrece mayores rendimientos de extracción, menor número de etapas y menores requerimientos energéticos que los reportados previamente.

Ventajosamente, el procedimiento propuesto permite obtener, adicionalmente, otros compuestos de alto valor añadido, tales como una fracción sólida lignocelulósica, proteínas hidrosolubles, pectinas, antioxidantes y pigmentos; resultando en una valorización íntegra de la cascarilla de cacao, donde toda la materia prima que entra al proceso termina convirtiéndose en producto.

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

Al tratarse de una extracción asistida por microondas no selectiva en medio acuoso y escala semi-piloto o industrial, la presente invención permite obtener productos multifuncionales con gran potencial para ser utilizados en múltiples sectores tales como alimentación, envasado de alimentos, cosmética, electrónica o biomedicina.

El procedimiento de síntesis de SeCQDs 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 ácido de la cascarilla de cacao (extracto P1), utilizado como fuente de carbono, agente reductor y estabilizante. De este modo, de esta invención se deriva la obtención de un agente reductor no tóxico, económicamente viable y fácilmente accesible para la producción de SeCQDs 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

5 que representa un método de síntesis "verde", que incorpora los principios de la "economía circular" al reutilizar materiales que anteriormente se consideraban desechos.

Los SeCQDs obtenidos mediante este procedimiento presentan resultados excepcionales en términos de fotoluminiscencia, polidispersión, estabilidad, capacidad antioxidante y baja
10 toxicidad comparados con los reportados hasta ahora, demostrando así la viabilidad y eficacia de la presente invención.

Así, la presente invención permite la obtención de SeCQDs y, opcionalmente, de otros compuestos de alto valor añadido, a partir de cascarilla de cacao conforme a las siguientes
15 etapas:

- Molturación de la cascarilla de cacao, donde preferentemente se muele hasta un tamaño entre 0,5 y 2 mm.
- Adición de un disolvente ácido a la cascarilla de cacao molturada hasta pH igual o
20 menor a 5,5 y obtención de una disolución con una relación 10-70 g cascarilla/L disolvente ácido.
- Extracción asistida por microondas de la disolución obtenida en la etapa anterior, que se realiza a una densidad energética de entre 0,3 y 0,7 kW·s/mL, generando una fracción sólida lignocelulósica (SLC) y un sobrenadante multifuncional (P1).
25 Opcionalmente, la extracción asistida por microondas se realiza durante, al menos, 20 minutos (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 es necesario realizar ningún pretratamiento a la cascarilla de cacao molturada para obtener un primer extracto rico en pectinas,
30 proteínas hidrosolubles y otros compuestos de valor añadido, así como el SLC. De hecho, el SLC puede ser utilizado como adsorbente de metales o como fibra alimentaria sin necesidad de tratamiento previo, al ser rico en material lignocelulósico.
- Separación sólido-líquido obteniendo una fracción sólida lignocelulósica (SLC) y un
35 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 47 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 puntos cuánticos de carbono dopados con selenio (SeCQDs) por irradiación con microondas a una densidad energética entre 0,072 - 0,720 kW·s/mL de una disolución formada por el sobrenadante multifuncional (P1) y un precursor de selenio con una concentración de entre 1 y 4 g/L, obteniendo una disolución intermedia. Así, P1 es utilizado como fuente de carbono, agente reductor y estabilizante para la síntesis de puntos cuánticos de carbono dopados con selenio; mientras que el precursor de selenio es un compuesto tal como: óxido de selenio, ácido trioxoselénico y/o selenito de sodio. Igualmente, cabe señalar que, preferentemente, la síntesis de puntos cuánticos de carbono dopados con selenio (SeCQDs) por irradiación con microondas se realiza durante un período de entre 5 y 50 minutos.
- Tratamiento hidrotermal de la disolución intermedia a una temperatura menor de 60 °C, y una presión de entre 50 y 120 mbar, obteniendo SeCQDs con un tamaño entre 10 y 50 nm, presentando una banda de GAP de 3,1 eV, una estabilidad entre -3 y -52 mV, una capacidad antioxidante mínima, medida por ABTS y FRAP, de $22,6 \pm 0,2$ y $40,2 \pm 0,2$ mg eq. Trolox/g SeCQDs, respectivamente, y carácter luminiscente.

Cabe señalar que la fracción sólida lignocelulósica (SLC) es estable frente a temperaturas mayores de 200 °C y la disolución intermedia obtenida tras la síntesis de SeCQDs tiene una capacidad antioxidante entre 10-30 mg Trolox/g extracto, siendo el rendimiento de la reacción de síntesis superior al 90%.

El presente procedimiento de extracción sobre cascarilla de cacao presenta mayores rendimientos para los principales productos obtenidos (pectina, 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 interactuar con las ondas microondas, bajo las condiciones anteriormente expuestas. En este sentido, cabe resaltar que el rendimiento de extracción con microondas es de entre un 30 y 40% respecto a la materia prima inicial.

Así, el disolvente ácido que se adiciona a la cascarilla de cacao molturada es un ácido orgánico o inorgánico, tales como HCl, H₂SO₄, ácido cítrico, ácido acético y/o ácido málico. En este sentido, se ha comprobado la eficiencia y eficacia de ácidos orgánicos, tal como el ácido cítrico, mejorando así la sostenibilidad del procedimiento global de la invención.

5

Opcionalmente, una porción del sobrenadante multifuncional (P1) obtenido de la separación sólido-líquido se pone en contacto con alcohol a una temperatura menor de 25 °C, generando la precipitación de una fracción insoluble (P2) – rica en pectinas –, y una fracción (P3); donde la fracción insoluble (P2) precipitada es estable frente a temperaturas mayores de 200 °C y es recuperada mediante una segunda separación sólido-líquido a temperatura ambiente, cuyo rendimiento de extracción es mayor del 45% respecto del sobrenadante multifuncional (P1). Así, esta segunda separación sólido-líquido se realiza preferentemente mediante centrifugación o filtración.

10

15

Los diferentes productos obtenidos durante las extracciones (P1 y P2) son estables a temperaturas superiores a 200 °C, presentando una elevada estabilidad térmica para su procesamiento en diferentes aplicaciones industriales.

20

El fraccionamiento con alcohol (segunda separación sólido-líquido) tras la extracción permite obtener fracciones concentradas de pectina (P2) y antioxidantes (fracción P3), pudiendo recuperar el alcohol utilizado para ser reutilizado en futuros fraccionamientos, aumentando significativamente la sostenibilidad del proceso. Es decir, la fracción (P3) – rica en compuestos antioxidantes y pigmentos – es concentrada mediante evaporación para recuperar el alcohol, preferentemente, posteriormente la fracción (P3) es sometida a un proceso de secado, por atomización, nebulización, liofilización o estufa. Mientras que la fracción insoluble (P2) es sometida a un proceso de secado, por atomización, nebulización, liofilización o estufa.

25

30

Ventajosamente, la presente invención desarrolla un proceso de residuo cero, donde toda la materia prima es transformada en producto utilizando radiación de microondas.

El uso de agua para obtener fracciones ricas en polifenoles con rendimientos elevados mejora la sostenibilidad de los procesos propuestos hasta la fecha.

La presente invención permite obtener puntos cuánticos de carbono dopados con selenio (SeCQDs) que presentan un tamaño entre 10 y 50 nm, una banda de GAP de 3,1 eV, una estabilidad entre -3 y -52 mV, una capacidad antioxidante mínima, medida por ABTS y FRAP, de 22,6 y 40,2 mg eq. Trolox/g SeCQDs, respectivamente, y carácter luminiscente.

5 En este sentido, el carácter luminiscente de los SeCQDs ofrece un comportamiento ventajoso para su aplicación en biosensores, para la liberación controlada de fármacos, en imagenología para la visualización de células y tejidos, y en general como agente fotosensibilizador.

10 Igualmente, el procedimiento de la presente invención permite obtener una fracción sólida lignocelulósica (SLC), 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
15 separación sólido-líquido.

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

20 La tabla 1 resume las propiedades funcionales del sobrenadante o extracto multifuncional (P1) obtenido tras la primera extracción asistida por microondas, la cual no pretende limitar su alcance, sino ser ilustrativa, ya que la composición final de los extractos dependerá de las condiciones utilizadas durante la extracción.

25 Tabla 1. Caracterización de los extractos obtenidos tras la primera extracción (P1): 0,61 kW·s/mL, 30 min, 0,04 g/L, pH 3, 7500 mL.

30 Análisis	Extracto líquido (P1)
Rendimiento de extracción	31,6 ± 0,6
Contenido total de polifenoles (TPC) ($mg_{A.gálico}/g_{extracto}$)	30,0 ± 2,7
Contenido en proteínas ($mg_{BSA}/g_{extracto}$)	103,1 ± 2,8

Ácido urónico ($mg_{GU}/g_{extracto}$)	$235,1 \pm 5,9$
Capacidad antioxidante, FRAP ($mg_{Trolox}/g_{extracto}$)	$18,2 \pm 3,2$
Capacidad antioxidante, ABTS ($mg_{Trolox}/g_{extracto}$)	$46,7 \pm 4,4$

5

En definitiva, la producción “*in situ*” de SeCQDs a partir del extracto líquido (P1) como medio de síntesis, que reacciona con el precursor por irradiación con microondas, permite obtener propiedades activas interesantes en el campo de la electrónica, agricultura y medicina.

10

Además, se reducen los tiempos de síntesis propuestos previamente en otros trabajos, considerando además una escala de producción semi-piloto o industrial.

15

El escalado de las condiciones de síntesis de SeCQDs utilizando microondas supone una mejora para su implantación en procesos industriales. No se han reportado condiciones de síntesis utilizando microondas hasta la fecha para la producción de este tipo de nanomateriales.

20

El tratamiento previo con microondas mejora significativamente la estabilidad de los puntos cuánticos de carbono dopados con selenio.

25

El tratamiento hidrotermal a baja presión tras la síntesis por microondas induce la formación de puntos cuánticos de carbono dopados con selenio. Además, durante este proceso se evaporan hasta dos tercios del volumen de agua (disolvente) dando lugar a un producto más concentrado que el original.

30

La combinación de un proceso con microondas seguido de un tratamiento realizado a bajas presiones no ha sido reportada hasta la fecha para el desarrollo de estos productos, permitiendo una mejora del consumo energético y sostenibilidad del proceso.

35

El método propuesto en esta invención trabaja a una escala semi-piloto en medio acuoso, ajustando la densidad energética necesaria en función de la cantidad de materia prima que entra al sistema.

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

5

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

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
10 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:

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

La figura 2.- Imágenes de TEM mostrando el tamaño de los SeQDs.

20

La figura 3.- Imágenes de SeQDs mostrando fotoluminiscencia o fluorescencia tras ser irradiadas con una lámpara a 365 nm bajo condiciones de síntesis incluidas en las realizaciones preferentes.

25 REALIZACION PREFERENTE

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

30 Así, se detalla en primer lugar el procedimiento experimental 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:

1. Obtención de extracto multifuncional (P1), pectina (P2), compuestos antioxidantes (P3), fracción lignocelulósica (SLC):

5 1.1. El residuo previamente molturado con un tamaño de partícula preferente de 1000 micras es introducido en una disolución acuosa y sometido a un proceso de extracción con microondas bajo un amplio intervalo de condiciones: pH inferior o igual a 5,5 mediante la adición de un ácido orgánico o inorgánico (HCl, H₂SO₄, ácido cítrico, ácido acético, ácido málico,...), una densidad energética preferentemente entre 0,3 y 0,7 kW·s/mL y una relación 10-70 g cascarilla /L disolvente ácido, durante al menos 20 minutos trabajando en un tanque estático bajo agitación y presión atmosférica, preferentemente entre 35-100 minutos.

15 1.2. Tras una separación sólido-líquido, se obtiene una fracción sólida lignocelulósica (SLC) y un sobrenadante multifuncional (P1) con un rendimiento de extracción con microondas de entre un 30 – 40% respecto a la materia prima inicial. El producto multifuncional (P1) está compuesto, principalmente, por pectinas con una concentración mínima de 235 mg de Ác.Galacturónico/g extracto seco (determinado utilizando el método de ácido urónico) y compuestos antioxidantes con una capacidad antioxidante mínima de 18 mg eq. Ac.Gálico/g extracto y 47 mg eq. Ac.Gálico/g extracto, determinada mediante los métodos espectrofotométricos FRAP y ABTS, respectivamente.

25 El producto SLC es una fracción lignocelulósica que presenta una estructura altamente porosa con una estabilidad térmica superior a 250 °C. Este tipo de materiales puede ser utilizado para adsorber metales pesados (cadmio, plomo o arsénico) en la purificación de aguas residuales, además de otras posibles aplicaciones en sectores tales como cosmético, alimentación o desarrollo de nuevos materiales avanzados.

30 1.3. De manera opcional, a partir del sobrenadante obtenido en la etapa anterior (P1) pueden obtenerse productos mediante precipitación con alcohol a temperaturas controladas, preferentemente menores de 25 °C, hasta la completa precipitación de la fracción insoluble (P2), principalmente pectinas, siendo recuperadas mediante un método de separación sólido-líquido a temperatura

35

ambiente, tal como centrifugación o filtración, cuyo rendimiento de extracción está por encima del 45% respecto a P1.

La fracción P3, rica en compuestos antioxidantes y pigmentos, se concentra para recuperar el alcohol que será reutilizado en futuras precipitaciones mediante evaporación. P2 y P3 se pueden secar empleando atomización mediante secado por nebulización, liofilización o estufa, en función del porcentaje de humedad requerido y su almacenamiento posterior.

2. Obtención de puntos cuánticos de carbono dopados con selenio:

2.1. El sobrenadante multifuncional (P1) obtenido en la extracción anterior es utilizado como agente reductor y estabilizante, sin necesidad de pretratamiento, para la síntesis "*in situ*" de SeCQDs, a partir de un precursor de selenio, como, por ejemplo: óxido de selenio, ácido trioxoselénico o selenito de sodio.

Esta disolución es irradiada con microondas bajo una densidad energética entre 0,072 - 0,720 kW·s/mL, entre 5 y 50 minutos. La concentración del precursor de selenio en la disolución está comprendida entre 1 y 4 g/L, preferentemente entre 2,5 y 3,5 g/L. La disolución intermedia obtenida tras la síntesis por microondas (MW) en esta etapa tiene una capacidad antioxidante entre 10-30 mg Trolox/g extracto y el rendimiento de la reacción de síntesis es superior al 90%.

2.2. La disolución intermedia anterior se somete a un tratamiento hidrotermal a una temperatura no superior a 60 °C, y una presión entre 50-120 mbar, el tiempo necesario hasta reducir el volumen de disolvente (agua) hasta dos tercios respecto al volumen inicial. Los SeCQDs obtenidos tienen un tamaño entre 10 y 50 nm (tal como se observa en la Figura 2) y una estructura amorfa, presentando una banda de GAP de 3,1 eV, una estabilidad entre -3 y -52 mV (determinada mediante dispersión dinámica de luz, DLS) y una capacidad antioxidante mínima, medida por ABTS y FRAP, de $22,6 \pm 0,2$ y $40,2 \pm 0,2$ mg eq. Trolox/g SeCQDs, respectivamente.

Seguidamente se detallan dos ejemplos de realizaciones preferentes para la obtención de puntos cuánticos de carbono dopados con selenio (SeCQDs) conforme al procedimiento

propuesto en la presente invención.

Ejemplo A

5

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 2 con ácido clorhídrico.

10

La mezcla se somete a un tratamiento por microondas en abierto bajo las siguientes condiciones: 0,5 kW·s/mL durante 40 minutos. A continuación, se separa la fracción sólida lignocelulósica (SLC) mediante centrifugación el tiempo necesario para separar ambas fases.

15

Al sobrenadante obtenido (P1) rico en pectinas y antioxidantes se le adiciona alcohol en un volumen de etanol equivalente al 80% de la disolución que se va a precipitar con el objetivo de obtener P2 y P3, que se separan mediante centrifugación a temperatura ambiente a 10000 rpm el tiempo necesario para separar ambas fases.

20

P2 es un extracto sólido rico en pectinas y P3 es un extracto líquido rico en polifenoles. P3 es evaporado y concentrado en rotavapor, recuperando el etanol, a 60 °C y al menos 100 mbar de presión.

25

La fracción sólida lignocelulósica (SLC) recuperada se seca en estufa y se almacena a vacío para ser utilizada como adsorbente de metales.

30

Siguiendo la circularidad del proceso, el extracto P1 es utilizado sin necesidad de pretratamiento en la síntesis "*in-situ*" de SeCQDs. Se adicionan 3 g de selenito de sodio por litro de disolución y se utiliza una densidad energética de 0,07 kW·s/mL durante 20 minutos en un sistema de microondas trabajando a presión atmosférica. La fracción líquida es sometida a un proceso hidrotermal a 60 °C y 50 mbar de presión, eliminado parte del disolvente hasta a un tercio del volumen inicial durante 4 horas y ultracentrifugada para obtener un aislado de puntos cuánticos de carbono dopados con selenio (SeCQDs).

35

Ejemplo B

Se depositan 600 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 25 g/L y se ajusta el pH a un valor de 2 con ácido cítrico.

5

La mezcla se somete a un tratamiento por microondas en abierto bajo las siguientes condiciones: 0,3 kW·s/mL durante 50 minutos. A continuación, se separa la fracción sólida lignocelulósica (SLC) mediante centrifugación el tiempo necesario para separar ambas fases.

10

Al sobrenadante obtenido (P1) rico en pectinas y antioxidantes se le adiciona alcohol en un volumen de etanol equivalente al 80% de la disolución que se va a precipitar con el objetivo de obtener P2 y P3, que se separan mediante centrifugación a temperatura ambiente durante el tiempo necesario para separar ambas fases.

15

P2 es un extracto sólido rico en pectinas y P3 es un extracto líquido rico en polifenoles. P3 es evaporado y concentrado en rotavapor, recuperando el etanol, a 60 °C y al menos 100 mbar de presión.

20

La fracción sólida lignocelulósica (SLC) se seca hasta un porcentaje de agua inferior al 10% y se almacena a vacío hasta su utilización.

Siguiendo la circularidad del proceso, el extracto P1 es utilizado sin necesidad de pretratamiento en la síntesis “*in-situ*” de SeCQDs. Se adicionan 40 g de selenito de sodio a 10 L de P1 y se utiliza una densidad energética de 0,095 kW·s/mL durante 10 minutos en un sistema de microondas trabajando a presión atmosférica.

25

La fracción líquida es sometida a un proceso hidrotermal a 50 °C y 80 mbar de presión, eliminado parte del disolvente hasta a un tercio del volumen inicial durante 4 horas y ultracentrifugada para obtener un aislado de SeCQDs.

30

Finalmente cabe señalar que para los SeQDs obtenidos en el ejemplo A y el ejemplo B detallado anteriormente, se ha procedido a su irradiación con una lámpara a 365 nm, mostrando dichos SeQDs su carácter luminiscente, tal como se observa en la Figura 3. Así,

cabe señalar que con el fin de mostrar la fotoluminiscencia o fluorescencia de los SeQDs obtenidos en el ejemplo A y el ejemplo B se incluye la figura 3 en color.

Referencias bibliográficas:

5

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>.

10

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>.

15

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>.

20

Bai, B., Qi, S., Yang, K., Yu, X., Jian, R., Zhang, T., Wang, D., Meng, H., Zhao, Y., Xia, Y., Xu, H., Yu, G., & Chen, Z. (2023). Self-Assembly of Selenium-Doped Carbon Quantum Dots as Antioxidants for Hepatic Ischemia-Reperfusion Injury Management. *Small*, 19(30), 1–10. <https://doi.org/10.1002/sml.202300217>

25

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.

30

Chauhan, P., & Chaudhary, S. (2021). One step production of Se doped carbon dots for rapid sensing of tetracycline in real water sample. *Optical Materials*, 121(September), 111638. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111638>

35

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>.

- Huang, G., Yang, X., Huang, R., Yan, Z., Sun, F., Xu, L., & Liu, Y. (2020). A simple ultrasensitive electrochemical biosensor for simultaneous determination of dopamine, uric acid and ascorbic acid based on β -cyclodextrin/selenium doped carbon quantum dots modified glassy carbon electrode. *International Journal of Electrochemical Science*, 15, 9888–9901. <https://doi.org/10.20964/2020.10.47>
- 5 Huang, H., Shen, Z., Chen, B., Wang, X., Xia, Q., Ge, Z., Wang, Y., & Li, X. (2020). Selenium-doped two-photon fluorescent carbon nanodots for in-situ free radical scavenging in mitochondria. *Journal of Colloid and Interface Science*, 567, 402–409. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.02.011>
- 10 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>.
- 15 Li, F., Li, T., Sun, C., Xia, J., Jiao, Y., & Xu, H. (2017). Selenium-Doped Carbon Quantum Dots for Free-Radical Scavenging. *Angewandte Chemie - International Edition*, 56(33), 9910–9914. <https://doi.org/10.1002/anie.201705989>
- 20 Li, J., Wang, Z., Zhang, Y., Cao, X., Lian, F., & Gu, S. (2023). Novel selenium-doped carbon quantum dots derived from algae effectively enhanced the delivery and accumulation of selenium in tomato plants (*Lycopersicum esculentum*) via foliar application. *Environmental Science: Nano*, 10(3), 866–878. <https://doi.org/10.1039/d2en00918h>
- 25 Luo, W., Wang, Y., Lin, F., Liu, Y., Gu, R., Liu, W., & Xiao, C. (2020). Selenium-doped carbon quantum dots efficiently ameliorate secondary spinal cord injury via scavenging reactive oxygen species. *International Journal of Nanomedicine*, 15, 10113–10125. <https://doi.org/10.2147/IJN.S282985>
- 30 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.

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>.

5 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>.

10 Moreira, J.B., Santos, T.D., Duarte, J.H., Bezerra, P.Q.M., de Morais, 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>.

15 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>.

20 Rosenkrans, Z. T., Sun, T., Jiang, D., Chen, W., Barnhart, T. E., Zhang, Z., Ferreira, C. A., Wang, X., Engle, J. W., Huang, P., & Cai, W. (2020). Selenium-doped carbon quantum dots act as broad-spectrum antioxidants for acute kidney injury management. *Advanced Science*, 7(12), 1–11. <https://doi.org/10.1002/advs.202000420>

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>.

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>.

5

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>.

10

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>.

15

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>.

S

20

Shi, J., Pu, Y., Wang, J. X., Wang, D., & Chen, J. F. (2020). Synthesis of ultrasmall and monodisperse selenium-doped carbon dots from amino acids for free radical scavenging Rina Su. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 59(38), 16876–16883. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c03402>

25

Wang, M., Ren, J., Liu, Z., Li, S., Su, L., Wang, B., Han, D., & Liu, G. (2022). Beneficial Effect of Selenium Doped Carbon Quantum Dots Supplementation on the in vitro Development Competence of Ovine Oocytes. *International Journal of Nanomedicine*, 17, 2907–2924. <https://doi.org/10.2147/IJN.S360000>

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>.

30

Yang, B., Liu, S., Fedoseeva, Y. V., Okotrub, A. V., Makarova, A. A., Jia, X., & Zhou, J. (2021). Engineering selenium-doped nitrogen-rich carbon nanosheets as anode materials for enhanced Na-Ion storage. *Journal of Power Sources*, 493(February), 229700.

<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229700>

Zhou, D., Huang, H., Wang, Y., Yu, J., & Hu, Z. (2021). Functionalized selenium-doped carbon quantum dots for targeting detection of reactive oxygen species in live cells. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 692(3). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/692/3/032066>

5

Zhou, X., Hu, S., Wang, S., Pang, Y., Lin, Y., & Li, M. (2021). Large Amino Acid Mimicking Selenium-Doped Carbon Quantum Dots for Multi-Target Therapy of Alzheimer's Disease. Frontiers in Pharmacology, 12(October), 1–11. <https://doi.org/10.3389/fphar.2021.778613>

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de puntos cuánticos de carbono dopados con selenio y una fracción sólida lignocelulósica a partir de cascarilla de cacao que comprende las siguientes etapas:

- Molturación de la cascarilla de cacao.
- Adición de un disolvente ácido a la cascarilla de cacao molturada hasta pH igual o menor a 5,5 y obtención de una disolución con una relación 10-70 g cascarilla/L disolvente ácido.
- Extracción asistida por microondas de la disolución obtenida en la etapa anterior, que se realiza a una densidad energética de entre 0,3 y 0,7 kW·s/mL generando una fracción sólida lignocelulósica (SLC) y un sobrenadante multifuncional (P1).
- Separación sólido-liquido obteniendo una fracción sólida lignocelulósica (SLC) 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 47 mg eq. Ácido Gálico/g extracto, medida por FRAP y ABTS, respectivamente.
- Síntesis de puntos cuánticos de carbono dopados con selenio (SeCQDs) por irradiación con microondas a una densidad energética entre 0,072 - 0,720 kW·s/mL de una disolución formada por el sobrenadante multifuncional (P1) y un precursor de selenio con una concentración de entre 1 y 4 g/L, obteniendo una disolución intermedia.
- Tratamiento hidrotermal de la disolución intermedia a una temperatura menor de 60 °C, y una presión de entre 50 y 120 mbar, obteniendo SeCQDs con un tamaño entre 10 y 50 nm presentando una banda de GAP de 3,1 eV, una estabilidad entre -3 y -52 mV, una capacidad antioxidante mínima, medida por ABTS y FRAP, de 22,6 y 40,2 mg eq. Trolox/g SeCQDs, respectivamente, y carácter luminiscente.

donde la fracción sólida lignocelulósica (SLC) es estable frente a temperaturas mayores de 200 °C y donde la disolución intermedia obtenida tras la síntesis de SeCQDs tiene una capacidad antioxidante entre 10-30 mg Trolox/g extracto, siendo el rendimiento de la reacción de síntesis superior al 90%.

2. Procedimiento para la obtención de puntos cuánticos de carbono dopados con selenio 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 puntos cuánticos de carbono dopados con selenio y una fracción sólida lignocelulósica a partir de cascarilla de cacao, según reivindicación 1ª, caracterizado por que el disolvente ácido es un ácido orgánico o inorgánico, tales como HCl, H₂SO₄, ácido cítrico, ácido acético y/o ácido málico.

10

4. Procedimiento para la obtención de puntos cuánticos de carbono dopados con selenio 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 al menos 20 minutos trabajando bajo agitación y presión atmosférica.

15

5. Procedimiento para la obtención de puntos cuánticos de carbono dopados con selenio y una fracción sólida lignocelulósica a partir de cascarilla de cacao, según reivindicación 1ª, caracterizado por que la extracción microondas tiene lugar durante un intervalo de tiempo de entre 35-100 minutos.

20

6. Procedimiento para la obtención de puntos cuánticos de carbono dopados con selenio 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 30 y 40% respecto a la materia prima inicial.

25

7. Procedimiento para la obtención de puntos cuánticos de carbono dopados con selenio 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 alcohol a una temperatura menor de 25 °C, generando la precipitación de una fracción insoluble (P2) – rica en pectinas –, y una fracción (P3); donde la fracción insoluble (P2) precipitada es estable frente a temperaturas mayores de 200 °C y es recuperada mediante una segunda separación sólido-líquido a temperatura ambiente, cuyo rendimiento de extracción es mayor del 45% respecto del

30

sobrenadante multifuncional (P1).

5 8. Procedimiento para la obtención de puntos cuánticos de carbono dopados con selenio y una fracción sólida lignocelulósica a partir de cascarilla de cacao, según reivindicación 7^a, caracterizado por que la segunda separación sólido-líquido se realiza mediante centrifugación o filtración.

10 9. Procedimiento para la obtención de puntos cuánticos de carbono dopados con selenio y una fracción sólida lignocelulósica a partir de cascarilla de cacao, según reivindicación 7^a, caracterizado por que la fracción (P3) - rica en compuestos antioxidantes y pigmentos – es concentrada mediante evaporación para recuperar el alcohol.

15 10. Procedimiento para la obtención de puntos cuánticos de carbono dopados con selenio y una fracción sólida lignocelulósica a partir de cascarilla de cacao, según reivindicación 7^a, caracterizado por que la fracción insoluble (P2) es sometida a un proceso de secado, por atomización, nebulización, liofilización o estufa.

20 11. Procedimiento para la obtención de puntos cuánticos de carbono dopados con selenio y una fracción sólida lignocelulósica a partir de cascarilla de cacao, según reivindicación 9^a, caracterizado por que la fracción (P3) es sometida a un proceso de secado, por atomización, nebulización, liofilización o estufa.

25 12. Procedimiento para la obtención de puntos cuánticos de carbono dopados con selenio y una fracción sólida lignocelulósica a partir de cascarilla de cacao, según reivindicación 1^a, caracterizado por que el precursor de selenio es un compuesto tal como óxido de selenio, ácido trioxoselénico y/o selenito de sodio.

30 13. Procedimiento para la obtención de puntos cuánticos de carbono dopados con selenio y una fracción sólida lignocelulósica a partir de cascarilla de cacao, según reivindicación 1^a, caracterizado por que la síntesis de puntos cuánticos de carbono dopados con selenio (SeCQDs) por irradiación con microondas se realiza durante un período de entre 5 y 50 minutos.

35 14. Puntos cuánticos de carbono dopados con selenio obtenidos conforme a cualquiera de

las reivindicaciones anteriores, caracterizados por que presentan un tamaño entre 10 y 50 nm, una banda de GAP de 3,1 eV, una estabilidad entre -3 y -52 mV, una capacidad antioxidante mínima, medida por ABTS y FRAP, de 22,6 y 40,2 mg eq. Trolox/g SeCQDs, respectivamente, y carácter luminiscente.

5

15. Puntos cuánticos de carbono dopados con selenio, según reivindicación 14^a, caracterizados por que presentan carácter luminiscente tras ser irradiados con una longitud de onda de 365 nm.

10 16. Fracción sólida lignocelulósica obtenida en la separación sólido-líquido del procedimiento, según reivindicación 1^a, para su uso como adsorbente de metales pesados al ponerla en contacto con compuestos que contienen metales pesados, como, por ejemplo, las aguas residuales.

15 17. Fracción sólida lignocelulósica obtenida en la separación sólido-líquido del procedimiento, según reivindicación 1^a, para su uso como fuente de fibra soluble e insoluble con una concentración superior al 40%.

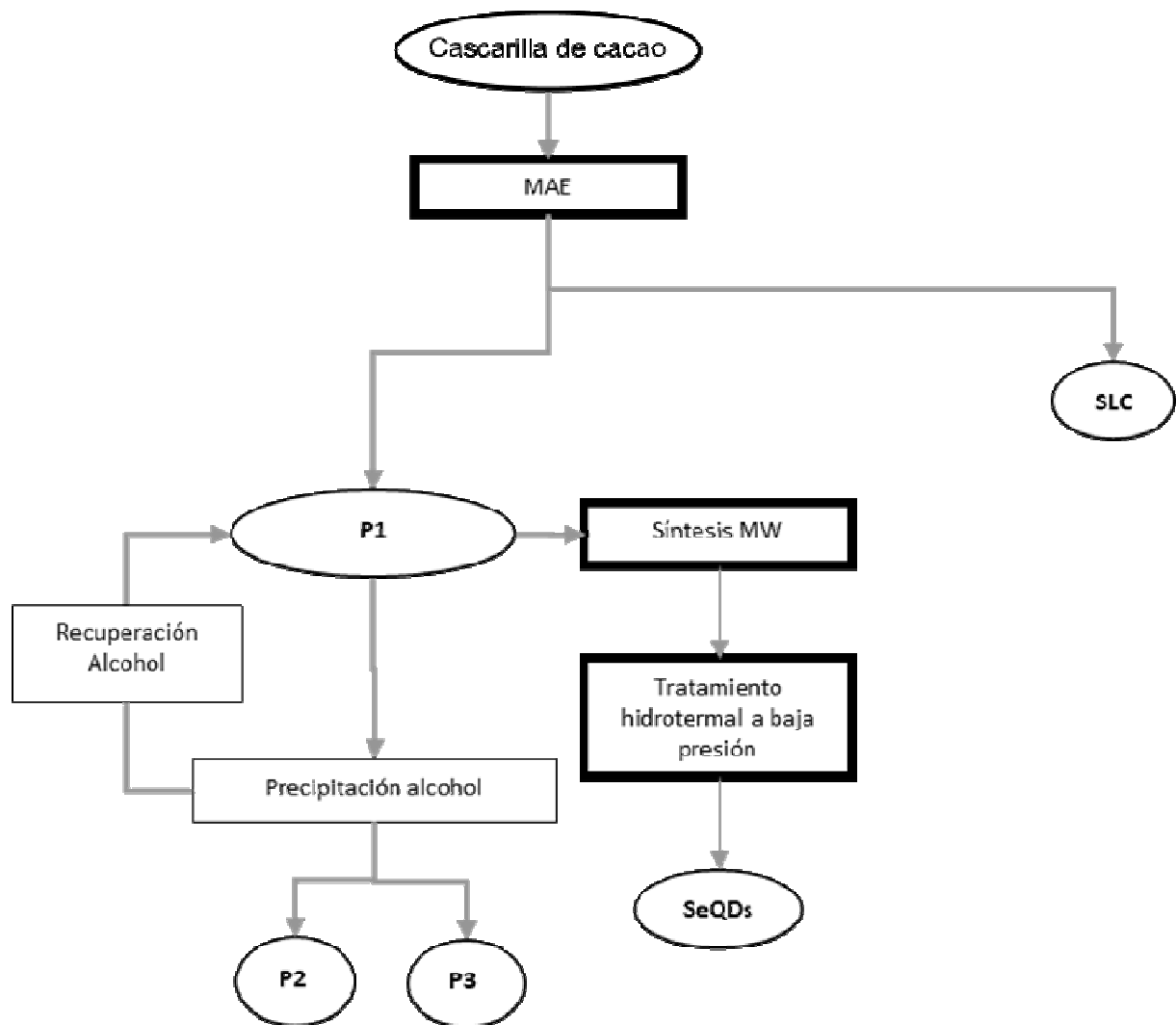


FIG. 1

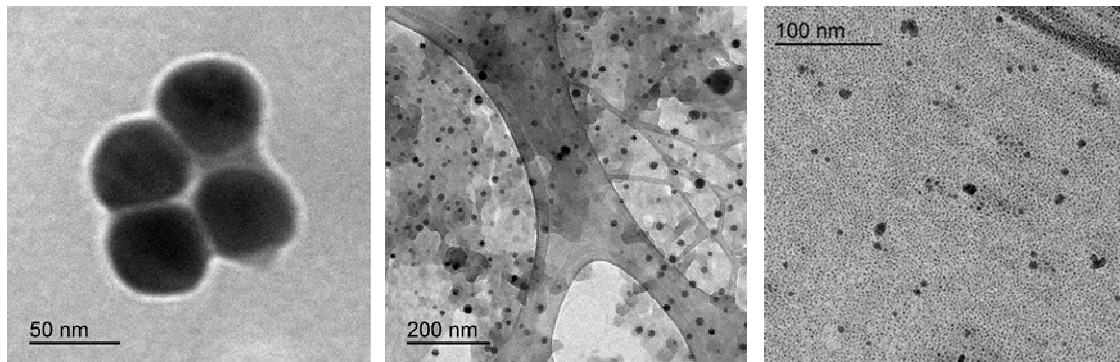


FIG. 2

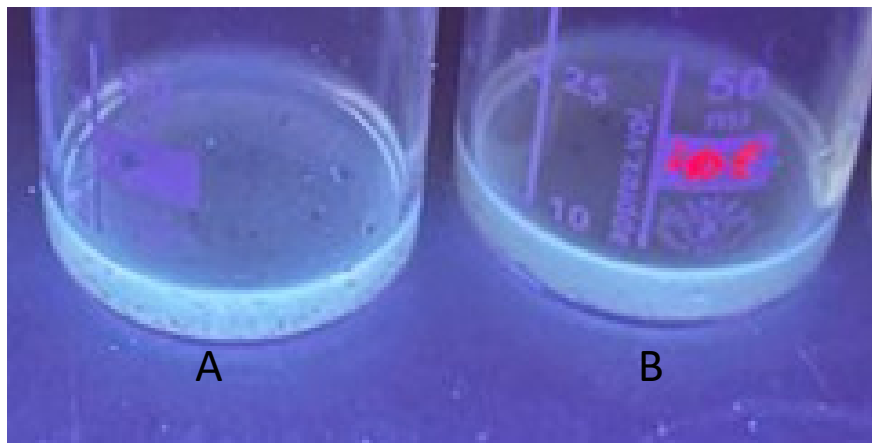


FIG. 3



- ②① N.º solicitud: 202330992
②② Fecha de presentación de la solicitud: 30.11.2023
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	LI, J., et al., Novel selenium-doped carbon quantum dots derived from algae effectively enhanced the delivery and accumulation of selenium in tomato plants (<i>Lycopersicon esculentum</i>) via foliar application, Environmental Science: Nano, 19/01/2023, Vol. 10, páginas 866 - 878, ISSN 2051-8153 (print) ISSN 2051-8161 (electronic), <DOI: doi:10.1039/d2en00918h>; resumen y apartado: "Materials and methods".	14,15
X	MELLINAS, C., et al., Microwave-Assisted Green Synthesis and Antioxidant Activity of Selenium Nanoparticles Using Theobroma Cacao L. Bean Shell Extract, Molecules, 08/11/2019, Vol. 24, ISSN 1420-3049 (Electronic), <DOI: doi:10.3390/molecules24224048 pubmed:31717413>; resumen y apartado: "Materials and Methods"; citado por el solicitante.	16,17
X	MELLINAS, C., et al., Optimization of microwave-assisted extraction of cocoa bean shell waste and evaluation of its antioxidant, physicochemical and functional properties, LWT, 01/06/2020, Vol. 127, ISSN 0023-6438 (print), <DOI: doi:10.1016/j.lwt.2020.109361>; resumen y apartado: "Materials and methods"; citado por el solicitante.	16,17
A	CN 114561213 A (SOUTH CHINA AGRICULTURE UNIV) 31/05/2022, resumen, ejemplos.	1-17
A	CN 115432673 A (UNIV SOUTH CHINA AGRICULT) 06/12/2022, resumen, ejemplos.	1-17
A	NORMAN, A., et al., Cocoa Pod Husks as Precursors for Biosynthesis of Carbon Dots as Potential Bioimaging Tool, Int. J. Nanosci. Nanotechnol, Vol. 18, No. 1, marzo 2022, págs. 79-92, resumen y apartado: "Materials and methods".	1-17

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 nº:

Fecha de realización del informe
10.10.2024

Examinador
M. d. García Poza

Página
1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C01B32/15 (2017.01)

C09K11/88 (2006.01)

C09K11/65 (2006.01)

B01J20/20 (2006.01)

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

C01B, C09K, B01J

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