DISEÑO DE UN BIOCARBÓN TIPO BOCASHI A PARTIR DE PERICARPIO DE CAFÉ *CASTILLO*

MARIA ALEJANDRA LOZANO VERA



UNIVERSIDAD DE PAMPLONA FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS DEPARTAMENTO DE QUÍMICA PAMPLONA, COLOMBIA 2023

DISEÑO DE UN BIOCARBÓN TIPO BOCASHI A PARTIR DE PERICARPIO DE CAFÉ CASTILLO

MARIA ALEJADNRA LOZANO VERA Trabajo de investigación presentado como requisito para optar al título de Químico (a)

Tutores

JOSÉ HERNANDO QUINTANA MENDOZA

Magister
UNIVERSIDAD DE PAMPLONA

DIANA ALEXANDRA TORRES SANCHEZ

Doctora
UNIVERSIDAD DE PAMPLONA



UNIVERSIDAD DE PAMPLONA FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS DEPARTAMENTO DE QUÍMICA PAMPLONA, COLOMBIA 2023

DEDICATORIA

A Dios por darme una familia maravillosa y permitirme culminar este proyecto.

A mis padres Bernardo y Leidy por apoyarme e impulsarme a seguir mis sueños, gracias a su amor, apoyo y sacrificios hoy cumplo un sueño maravilloso.

A mis hermanos Thomas, Sebastián y Miguel por ser mi apoyo incondicional y sus palabras de aliento a lo largo de este proceso.

A mis abuelos José, Rosa, Audoro y Ana por ser mi luz y darme fuerzas en todo momento.

A mis sobrinos David y Juan José por fortalecer mi corazón con su alegría.

A Martín, mi compañero de vida, por alentarme en los momentos donde ya no podía más, gracias por estar presente y tenerme paciencia cuando más estresada estaba.

A mi tío Yeison, aunque no esté presente físicamente, fue la inspiración de este proyecto, este logro es en su honor.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Universidad de Pamplona por aceptarme y abrirme las puertas de esta bella institución.

Agradezco a mis asesores Magister José Quintana y la Doctora Alexandra Torres, por compartir sus conocimientos y brindarme la oportunidad de aprender, gracias por la paciencia.

Gracias a mis padres por ser los principales promotores de este sueño, gracias por creer y confiar en mí.

Gracias a mis hermanos por creer en mí, por apoyarme y echarme porras.

Gracias mis abuelos enseñarme a ver lo bonito de la vida y aprovechar cada momento valioso, por ser un gran pilar en mi vida.

Gracias a mi compañero de vida y a Bruno por se mis soportes cuando no podía más, por impulsarme, por confiar en mí y sobre todo tenerme paciencia.

A mis compañeros, el six pack, gracias por acompañarme en este largo proceso, por darme animas en cada momento, gracias por los buenos momentos.

A mi octágono mágico por ser mi lugar seguro, por ser mi compañía en los momentos buenos y malos.

A Kathe, Roiner, Sarwing, Julián y lucho gracias por darme ánimos, por su apoyo por su paciencia y su amistad.

TABLA DE CONTENIDO

	DICATORIA	
	RADECIMIENTOS	
	ta de tablasta de figurasta de figuras	
	ta de ecuacionesta	
	ta de abreviaturas	
RE:	SUMEN	11
	STRACT	
	RODUCCION	
1. 2.	MARCO REFERENCIAL	
۷.	OBJETIVOS2.1 Objetivo general	
	2.2 Objetivos específicos	
3.	METODOLOGÍA	
ა.	3.1 Reactivos	
	3.2 Materiales y equipos	
4.		
4.	PROCEDIMIENTO	
	4.2. Caracterización de propiedades fisicoquímicas de la muestra	
	4.2.1. Secado	
	4.2.2. Humedad	
	4.2.3. Cenizas	. 34
	4.2.4. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (ATR-FTIR)	. 34
	4.2.5. Análisis termogravimétrico (TGA)	. 35
	4.3. Biocarbón	. 35
	4.4. Desarrollo del bocashi	. 35
	4.4.1. Pirólisis a baja concentración de oxígeno	
	4.5. Caracterización del bocashi, biocarbón	
	4.5.1. Secado	
	4.5.2. Humedad	
	4.5.4. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (ATR-FTIR)	
	4.5.5. Contenido de nitrógeno	
	4.5.6. Contenido de fósforo	
	4.6. Retención de urea	. 38
	4.7. Aplicación (fertilidad con rábanos rojos)	. 39
5.	RESULTADOS Y ANÁLISIS	40

	5.1. Castillo.	Caracterización de propiedades fisicoquímicas del pericarpio de Caf 40	é
	5.2.	Biocarbón	41
	5.3.	Desarrollo del bocashi	44
	5.4.	Caracterización del biocarbón y bocashi	48
	5.4	4.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (ATR-FTIF	R). 49
	5.4	4.2. Contenido de nitrógeno y fósforo	52
	5.5.	Aplicación (fertilidad con rábanos rojos)	53
		SIONES	
7.	RECOME	ENDACIONES	58
8.	BIBLIOGI	RAFÍA	59

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Aplicaciones del biocarbón	15
Tabla 2. Métodos de conversión termoquímica	19
Tabla 3. Desarrollo de bocashi.	36
Tabla 4. Ecuaciones de retención de urea	39
Tabla 5. Datos de cenizas y humedad pericarpio	40
Tabla 6. Datos de cenizas y humedad cal	41
Tabla 7. Datos de biocarbón	41
Tabla 8. Porcentaje de pérdida de masa por el tratamiento térmico	46
Tabla 9. Humedad y ceniza del bocashi, cal y pericarpio	49
Tabla 10. Contenido de nitrógeno y fósforo del bocashi y el biocarbón	53
Tabla 11. Capacidad de remoción de urea por los bocashi	

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ventajas y desventajas de la pirólisis (Gosgot Angeles y otros, 2021)	. 20
Figura 2. Contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina de la biomasa (Chen y otros,	
2021)	. 23
Figura 3. Partes del fruto de café (Glosario del café, 2018)	. 24
Figura 4. Esquema general de la metodología	. 31
Figura 5. Imagen satelital Finca El Espejo, Retiro – Guaca. Fuente: (Maps y direction	s,
2023)	. 32
Figura 6. Recolección y secado de pericarpio	. 33
Figura 7. Biocarbón de pericarpio de café	. 42
Figura 8. TGA del pericarpio bajo atmósfera de nitrógeno	. 44
Figura 9. Fracción liquida de pirólisis	. 45
Figura 10. Cromatograma de fracción soluble en NaOH	. 47
Figura 11. Espectro IR de pericarpio de café	. 50
Figura 12. Espectro IR de biocarbón de pericarpio de café	. 51
Figura 13. Espectro IR de bocashi	. 52
Figura 14. Porcentaje de germinación de los rábanos	
Figura 15. Parámetros de calidad en las plantas de rábano en su etapa temprana	

LISTA DE ECUACIONES

Ecuación 1. Porcentaje de humedad	34
Ecuación 2. Porcentaje de cenizas	
Ecuación 3. XE	
Ecuación 4. Límite de detección (LD)	39
Ecuación 5. Límite de cuantificación (LC)	39
Ecuación 6. XP	39
Ecuación 7. XR	39
Ecuación 8. mg/g	39

LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviatura	Término		
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy		
ATR	Attenuated total reflectance		
TGA	Thermogravimetric analysis		
GC	Gas chromatography		
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy		
ATR	Attenuated total reflectance		

RESUMEN

En esta investigación se utilizó el pericarpio que es un residuo poscosecha de café.

rico en lignina y hemicelulosa, compuestos que lo hace aprovechable como soporte

estructural de materiales porosos. Lo anterior, permitió el desarrollo de un sistema

pirolítico para obtener biocarbones, que mezclados con óxidos alcalinos, como el óxido

de calcio (CaO) contribuyeron a la generación de un bocashi, que se caracteriza por su

buena retención de materia orgánica y de nutrientes, aumenta la permeabilidad del suelo,

reduce las emisiones de gases de efecto invernadero, mejora la porosidad del suelo, y

aumenta la diversidad microbiana previniendo enfermedades.

El bocashi obtenido se caracterizó por espectroscopía infrarroja por transformada

de Fourier (ATR-FTIR), análisis termogravimétrico (TGA), los volátiles por cromatografía

de gases (GC), propiedades fisicoquímicas y porcentaje total de nitrógeno, logrando

establecer que se obtuvo un material estable, de tipo carbono grafito, con

concentraciones de nitrógeno del 1,5 al 2,0% y buenos contenidos de fósforo. Con estos

resultados, los bocashi se aplicaron sobre plantas de rábano (Raphanus sativus)

realizando seguimiento al tallo, hoja y largo de raíz, logrando establecer que los

materiales sintetizados son apropiados para aumentar el crecimiento de las plantas

estudiadas.

Palabras Claves: Pericarpio de café, bocashi, biocarbón, pirólisis

11

ABSTRACT

In this research, the pericarp, which is a post-harvest residue of coffee, rich in lignin

and hemicellulose, compounds that make it usable as a structural support for porous

materials, was improved. This allowed the development of a pyrolytic system to obtain

biocarbons, which mixed with alkaline oxides, such as calcium oxide (CaO), contributed

to the generation of a bokashi, which is characterized by its good retention of organic

matter and nutrients. increases soil permeability, reduces greenhouse gas emissions,

improves soil porosity, and increases microbial diversity, preventing diseases.

The obtained bokashi was characterized by Fourier transform infrared

spectroscopy (ATR-FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), gas chromatography (GC)

volatiles, physicochemical properties and total percentage of nitrogen, establishing that a

stable material was obtained with a carbon graphite type, with nitrogen concentrations of

15 to 20% and good phosphorus content. With these results, the bokashi were applied to

radish (Raphanus sativus) plants, monitoring the stem, leaf, and root length, establishing

that the synthesized materials are appropriate to increase the growth of the studied plants.

Keywords: Coffee pericarp, bokashi, biochar, pyrolysis

12

INTRODUCCION

La reutilización de residuos agrícolas como el pericarpio del café ayuda a generar mecanismos de bioeconomía, lo anterior se fundamenta en el alto contenido de polímeros naturales como lignina y hemicelulosa, compuestos que permite generar porosidades al tratarlos térmicamente bajo condiciones de deficiencia de oxígeno.

Para la síntesis de los biocarbones combinados con sales, se emplea la pirólisis en su mayoría a baja temperatura, con el objeto de aumentar la retención de compuestos orgánicos y obtener materiales de carácter anfifílico, por ello la presente investigación parte de una matriz de que combina el CaO con pericarpio pulverizado y estudia la degradación a 300°C, 400°C y 500°C, caracterizando los volátiles disueltos y el sólido obtenido.

Los sólidos obtenidos mostraron granulometría esférica, con partículas grandes y color grisáceo, con porcentajes de pérdida de masa en el proceso pirolítico menores al 40%, lo cual, concuerda con lo esperado para este tratamiento a bajas temperaturas.

Por medio de la determinación de propiedades fisicoquímicas se logró establecer que el bocashi sintetizado tiene alto contenido de nitrógeno (1,5 – 2,0 %) y su estructura es de tipo grafito. Se realizó su caracterización mediante las técnicas FTIR-ATR, TGA, y GC). Como ensayo preliminar para comprobar que el bocashi ayuda en el crecimiento y desarrollo de las plantas, este se mezcló con suelo y se sembró semillas de rábanos rojos (*Raphanus sativus*) realizando seguimiento en los días de germinación, crecimiento de raíces, tallos y hojas.

1. MARCO REFERENCIAL

La biomasa lignocelulósica está compuesta principalmente por polímeros de carbohidratos, particularmente celulosa, hemicelulosa y lignina; los cuales tienen un alto potencial para la producción de biocarbón (Weber & Quicker, 2018; Nidheesh et al., 2021). El biocarbón (biochar) es un material sólido, amorfo y rico en carbono obtenido por pirólisis en un ambiente anaeróbico en un rango de temperatura de 300 – 1000 °C (Wang y Wang, 2019; Tomczyk y Sokołowska, 2020). Ahora bien, la biomasa es toda la materia orgánica derivada de árboles, plantas y desechos de animales; los cuales se clasifican en biomasa leñosa y no leñosa (Nidheesh et al., 2021). La biomasa leñosa se refiere a los residuos de árboles, la cual tiene bajo contenido de humedad, poder calorífico y de detritos. Por el contrario, la biomasa no leñosa (estiércol de animales) tiene mayor contenido de humedad y baja densidad (Amalina et al., 2022).

Factores como la velocidad de calentamiento, la temperatura, el tiempo de residencia y la biomasa son variables que afectan las propiedades fisicoquímicas del biocarbón (Gale et al., 2021) como la capacidad de adsorción, el área superficial, la distribución del tamaño de los poros, los grupos funcionales y la capacidad de intercambio catiónico (Wang y Wang, 2019). Además, el biocarbón presenta alta biodegradabilidad, alto contenido de carbono total y orgánico, igualmente, concentraciones óptimas de potasio, sodio, magnesio, calcio, cobre, zinc, hierro, entre otros (Tomczyk y Sokołowska, 2020).

El biocarbón se ha usado para solucionar diversos problemas ambientales por sus numerosos beneficios. En la tabla 1 se resume el empleo del biocarbón en la literatura, el cual se ha enfocado en la eliminación de contaminantes, remoción de metales pesados, biofiltro de aguas residuales y remediación de suelos. Otro rasgo de los biochars es la capacidad de absorción dada por los sitios activos, como, C-C, C=C, OH-, metal-O/OH, CHO-, COOH, -NH2, -CO=NH2, carbonos aromáticos, fases cristalinas minerales y otros grupos funcionales que contienen oxígeno (Amalina y otros, 2022) (Hassan y otros, 2020). De igual modo, a medida que aumenta la temperatura, los volátiles se separan del sólido, estos forman gases permanentes, tales como, dióxido de carbono (CO2), monóxido de carbono (CO), metano (CH4), hidrógeno molecular (H2), entre otros; así mismo, se pueden formar compuestos orgánicos condensables (metanol y ácido acético) (Weber y Quicker, 2018).

Tabla 1. Aplicaciones del biocarbón.

Aplicación	Objetivo	Biomasa	Condiciones de preparación	Referencia
	Eliminación de rojo reactivo 141	Cáscara de nuez pecana	Pirólisis; 800 °C; 60 min.	(Zazycki et al., 2018)
	Eliminación del pesticida tiametoxam	Caña de azúcar	Pirólisis; 380 °C	(Fernandez et al., 2021)
Eliminación de contaminantes en	Adsorción de tintes verde malaquita, violeta cristal, y rojo Congo	Residuos de macroalgas	Pirólisis; 800 °C; 90 min	(Lin et al., 2018)
el suelo y aguas residuales	Remoción de iones de azul de metileno, yodo y cobre	Cáscara de arroz	Pirólisis; 650 °C; 60 min	(Jian et al., 2018)
	Adsorción de fenol, yodo y azul de metileno.	Paja de arroz	Pirólisis; 400, 500 y 600 °C; 60 min	(Yakout, 2017)
	Remoción de naranja de metilo y verde metilo	Raíz de yuca (Manihot esculenta Crantz)	Pirólisis; 300 y 400 °C; 30 min y 40 min respectivamente	(Becerra- Quintana et al., 2023)
Remoción de metales pesados en suelos y	Adsorción competitiva de plomo (Pb ²⁺) y zinc (Zn ²⁺)	Estiércol de pollo, paja de arroz y lodos de depuradora	Pirólisis; 550 y 350 °C; 2 horas	(Zhao et al., 2020)
aguas.	Eliminación de Cromo (Cr (VI))	Cáscara de piña	Pirólisis; 350 °C; 6 horas	(Shakya y Agarwal, 2019)

	Remoción de níquel (Ni (II)) y cadmio (Cd (II)	Paja de trigo	Pirólisis, 400 y 600 °C	(Bogusz et al., 2017)
	Captación de Cd ²⁺ y Pb ²⁺	Cáscara de café	Pirólisis	(Thi Quyen et al. 2021)
	Filtracion lenta de aguas residuales	Miscanthus	Pirólisis; 850 °C; 30 min	(Kaetzl et al., 2020)
Filtro de aguas residuales	Eliminación bacteriana de aguas pluviales por medio de filtro de biochar modificado	Residuos de madera	Pirólisis; 700 °C; 15 horas	(Lau et al., 2017
	Biofiltro anaeróbico para reducir patógenos de las aguas	Cáscara de arroz	Pirólisis	(Kaetzl et al., 2019)
	Enmienda del suelo y secuestro de carbono	Tallo de guandú	Pirólisis; 350 – 500 °C	(Venkatesh et al., 2022)
	Efecto en el crecimiento y germinación de plantas	Coronta de maíz, cáscara de café y exoesqueleto de langostino	Pirólisis; 600 °C; 2 h	(Herrera et al., 2018)
	Mejoramientos de las propiedades bioquímicas del suelo	Hueso de oveja	Pirólisis; 500 y 800 °C; 2 h	(Azeem et al., 2021)
Remediación de suelos	Estimulación de la diversidad bacteriana del suelo, y aumento de bacterias que degradan pesticidas	Desechos de madera	Pirólisis	(You et al., 2021
	Mejoramiento de madurez y fertilidad del compost	Paja de trigo y maíz	Pirólisis, 400 °C	(Zhou et al., 2019)
	Estudio del crecimiento y rendimiento de los cultivos, el crecimiento de malezas en un cultivo de lentejas	Paja de trigo	Pirólisis lenta: 600 °C; 3 horas. Pirólisis rápida; 1100 °C; 30 min.	(Safaei Khorran et al., 2018)
	Fomento de crecimiento de plantas de maíz	Paja de trigo	Pirólisis lenta; 450 °C; 2 – 3 horas	(Liu et al., 2021

Debido a la disponibilidad de la materia prima, la sencillez de los métodos de preparación y sus propiedades fisicoquímicas mejoradas, el biocarbón está ganando interés para eliminar contaminantes orgánicos e inorgánicos del suelo y aguas residuales

(Enaime et al., 2020). Por ejemplo, el biocarbón derivado de cáscara de nuez de pecana se ha usado como un adsorbente alterno y de bajo costo para descartar el rojo reactivo 141 de soluciones acuosas (Zazycki et al., 2018). Asimismo, Fernandez et al., (2021) estudiaron la adsorción del pesticida tiametoxam de aguas residuales empleando el biocarbón obtenido de la cachaza de caña de azúcar. La tasa de remoción de tiametoxam por biocarbón fue alrededor del 70% durante un tiempo de 60 minutos, lo cual, muestra que es un adsorbente eficaz para tintes en aguas residuales. Según estudios realizados por Lin et al., (2018) el biocarbón procedente de macroalgas tiene una distribución altamente porosa, un comportamiento químico superficial especial y una estabilidad térmica capaz de eliminar el verde malaquita, violeta cristal y el rojo congo. El biocarbón derivado de pirólisis a 800 °C es el más eficaz para remover tintes de aguas residuales. El estudio de Becerra-Quintana et al., (2023) investigó el potencial del biocarbón procedente de desechos de raíz de yuca para adsorber naranja de metilo y verde de metilo así: naranja de metilo de 116,4 ± 0,2 mg/g y verde de metilo de 94,2 ± 0,2 mg/g a 35 °C.

Adicionalmente, el biocarbón es un material efectivo para la sorción de metales pesados debido a la abundancia de grupos funcionales en su superficie, como grupos fenólicos, hidroxilos y carboxilos; su estructura porosa y su gran área superficial (Enaime et al., 2020). La temperatura de pirólisis más alta proporcionó una disminución de los grupos funcionales aromáticos en la superficie del biocarbón, pero una mayor capacidad de adsorción para el Pb²+ y Zn²+, los cuales fueron absorbidos en los biocarbón especialmente a través de la complejación química con grupos funcionales aromáticos (Zhao et al., 2020).

Por otro lado, el rendimiento de biocarbón está determinado por el tipo y las condiciones de pirólisis. El impacto de la temperatura de pirólisis se refleja en la eliminación de elementos como carbono (C), oxígeno (O) e hidrógeno (H) a través de gases y volátiles, teniendo como resultado una disminución en las proporciones atómicas O/C y H/C y un aumento de contenido de carbono y aromaticidad, lo cual mejora la estabilidad del biocarbón (Han, 2018; Amalina et al., 2022). Según estudios realizados por Qambrani et al., (2017) las condiciones de pirólisis, afectan los grupos funcionales, hidroxilos (OH), cetonas (C=O), alquenos (C=C), modificando en el biocarbón, lo cual origina interacciones hidrofóbicas del mismo. Además, el biocarbón producido a bajas temperaturas tiene una alta hidrofobicidad, mientras que los producidos a altas temperaturas tienen mayor área superficial y volumen de poros. Esto último causa una mayor fuerza capilar e hidrófila que el primero (Kameyama, 2019; Mao, 2019). La capacidad de intercambio catiónico (CIC) del biocarbón disminuye con el aumento de temperatura de pirólisis debido a la pérdida de grupos funcionales cargados negativamente (Suliman, 2016). Además, las altas temperaturas de pirólisis eliminan los grupos carboxilo, hidroxilo y aumentan la concentración de elementos inorgánicos y óxidos básicos, esto genera un aumento en el pH del biocarbón (Singh, 2020).

En este momento, los procesos de conversión termoquímica más usados son, pirólisis lenta, pirólisis rápida, gasificación, carbonización hidrotermal y torrefacción (Amalina et al., 2022; Liu et al., 2022). En la Tabla 2 se resumen las condiciones de funcionamiento de los métodos de conversión termoquímica descritos anteriormente y el porcentaje de rendimiento de sus principales productos.

Tabla 2. Métodos de conversión termoquímica.

	Pirólisis lenta	Pirólisis rápida	Gasificación	Carbonización hidrotermal	Torrefacción
Temperatura (°C)	300 – 700	500 – 1000	750 – 900	180 – 300	200 - 300
Tiempo de residencia	<2 s	Hora - dias	10 – 20 s	1 – 16 horas	10 – 240 min
Rendimiento de biocarbón (%)	35	12	10	50 – 80	80
Rendimiento de bioaceite (%)	30	75	5	5 - 20	0
Rendimiento de gas (%)	35	13	85	2 - 5	20
Referencias	(Klug, 2012) (Amalina et al., 2022)	(Amalina et al., 2022)	(Liu et al., 2022)	(Chaparro- Garnica et al., 2020)	(Chen et al., 2021)

La pirólisis es el proceso de descomposición térmica que ocurre en un ambiente anaeróbico a temperaturas que oscilan entre 250 a 900 °C (Singh, 2020). La temperatura es la condición clave del proceso que afecta la eficiencia del producto. Cuando la temperatura de pirólisis aumenta, el rendimiento del biocarbón disminuye y aumenta la formación de gas (Amalina et al., 2022; Zhang et al., 2020). A altas temperaturas, los compuestos se descomponen térmicamente, liberando vapor y generando una parte sólida residual (biocarbón) (Escalante Rebolledo et al., 2016). Cuando los vapores de pirólisis se enfrían se produce una condensación en compuestos líquidos polares y de alto peso molecular (bioaceite), por último, los compuestos volátiles de bajo peso molecular permanecen en la fase gaseosa (biogas) (Escalante Rebolledo et al., 2016) (Klug, 2012) (Amalina et al., 2022).La velocidad de calentamiento, temperatura, tiempo de residencia y presión influyen en el tipo de pirolisis, que se clasifica en dos categorías eso es, pirólisis lenta con temperaturas de 300 a 500 °C (Romero Millán et al., 2016) y pirólisis rápida con temperaturas superiores a 500 °C (Ha y Lee, 2020).

La pirólisis rápida es un proceso termoquímico rápido idóneo para licuar biomasa en un bioaceite de alta energía. Sin embargo, la producción de biocarbón y alquitrán es menor en este proceso (Amalina et al., 2022). En este proceso, la biomasa se descompone para generar vapores, aerosoles y una pequeña cantidad de coque (Klug, 2012). Por el contrario, la pirólisis lenta genera mayores proporciones de biocarbón ocasionado por las bajas tasas de calentamiento y tiempos de residencia más prolongados (Tomczyk y Sokołowska, 2020).

A su vez, la pirólisis permite la recuperación y aprovechamiento de los residuos; asimismo, es un proceso que se desarrolla en un ambiente anaeróbico, por lo cual no se generan gases de efecto invernadero (Hassan et al., 2020). Además, los productos obtenidos de pirólisis se pueden aprovechar a modo de inmovilizador de metales pesados, fertilizantes, catalizadores, remediación de suelos y mitigación del efecto invernadero (Gosgot Angeles et al., 2021). En la figura 1 se resumen las ventajas y desventajas de la pirólisis.



Figura 1. Ventajas y desventajas de la pirólisis (Gosgot Angeles et al., 2021).

El pretratamiento de la biomasa antes de la pirólisis influye en las características del biocarbón. Los métodos de pretratamiento pueden ser físicos, químicos o biológicos. En principio, la reducción del tamaño de las partículas de la biomasa proporciona una alta producción de biocarbón. (Yaashikaa et al., 2020). Mientras que los tratamientos como la inmersión o el vapor tienden a afectar la constitución y las características elementales del biocarbón. Por otra parte, el pretratamiento con digestión anaeróbica produce un biocarbón eficaz y activado biológicamente con propiedades mejoradas. Sin embargo, el tratamiento térmico previo a la pirólisis puede tardar minutos u horas (Gosgot Angeles et al., 2021; Amalina et al., 2022)

La biomasa vegetal está conformada por tres tipos de biopolímeros, celulosa, hemicelulosa y lignina. La celulosa es un biopolímero, conformado por subunidades de D-glucosa incorporadas por un enlace glucosídico β 1-4 (figura 2). Las capas de celulosa se agrupan y constituyen las llamadas fibrillas de celulosa, estas fibrillas son en general independientes y débilmente unidas por medio de enlaces de hidrógeno (Ortiz, 2014; Waters et al., 2017).

La lignina es uno de los polímeros más abundantes en el medio ambiente, además, está presente en la pared celular de las plantas. Es considerada un hetero polímero fenólico (figura 2), sustituidas con hidroxi- y metoxi-, que forma parte de la pared celular del tejido vascular de las plantas, provee rigidez estructural, así como resistencia a la presión hídrica, es insoluble en agua y ópticamente inerte (Maceda et al., 2021; López-Beceiro et al., 2021).

La producción del biocarbón inicia de temperatura ambiente hasta 200 °C donde se elimina la humedad y los volátiles ligeros, luego ocurre la descomposición de la hemicelulosa y la celulosa para formar azúcares anhidros (Ma et al., 2019). Además, a temperaturas superiores a 500 °C se degrada la lignina y compuestos orgánicos con enlaces más fuertes (Tomczyk y Sokołowska, 2020). Con el calentamiento, existen dos reacciones que compiten: la policondensación de celulosa para formar biocarbón y la ruptura del anillo de celulosa para producir compuestos oxigenados de bajo peso molecular (Hassan et al., 2020). Asimismo, la descomposición de hemicelulosa ocurre cuando esta se despolimeriza y forma oligosacáridos. Esto puede surgir a través de varios métodos, incluida la descarboxilación, el reordenamiento intramolecular, despolimerización, esto da como resultado la formación de biocarbón (Zheng, 2014). A diferencia de la celulosa y la hemicelulosa, la descomposición de la lignina es un proceso complejo. El primer paso es la descomposición térmica de la lignina para la formación de fenoles y posteriormente formar el biochar. Si se realiza una pirólisis rápida, la reacción principal es la policondensación de lignina para formar biocarbón (Amalina et al., 2022).

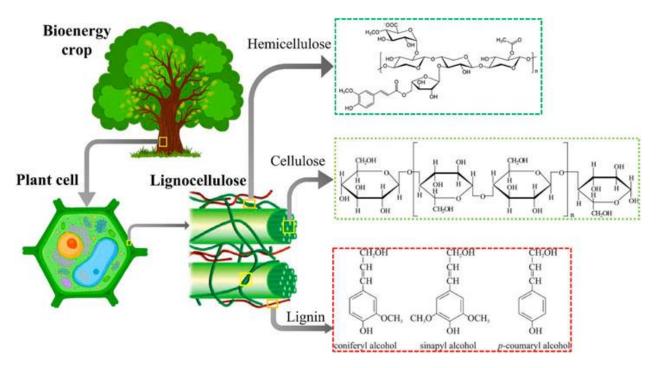


Figura 2. Contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina de la biomasa (Sankaran et al., 2021)

El café, es uno de los productos más importantes de exportación en Colombia. De hecho, se estima que en lo corrido del año se han producido 10,7 millones de sacos de 60 kg, de los cuales, se han exportado 10,5 millones de sacos de 60 kg de café pergamino seco (FNC, 2023). Las variedades de soporte de la caficultura colombiana son: Típica, Borbón, Maragogipe, Tabi, Caturra, Colombia y Castillo, pertenecientes a la especie *C. arabica* (Castro et al., 2022).

El café o cereza está constituido por varias capas que lo recubren entre las cuales esta, el pericarpio o cáscara que es la capa exterior color rojo o amarillo según la variedad, luego el mucílago o mesocarpio, seguidamente el pergamino, después la película plateada que es la última capa que recubre al grano, finalmente se encuentra el embrión, tal como se observa en la figura 3 (Manals-Cutiño et al., 2018). Los granos de

café están compuestos de manosa, celulosa, ramnosa, fructosa, arabinosa, xilosa, galactosa, glucosa, ácido linoleico, ácido esteárico, cafeína, trigonelina, ácido quínico, ácidos clorogénicos, ácido acético, ácido láctico, ácido cítrico, ácido málico, ácido oxálico, ácido tartárico todos estos compuestos son los encargados del aroma y el sabor (Caporaso et al., 2018; Torres-Valenzuela et al., 2019; Febrianto y Zhu, 2023).

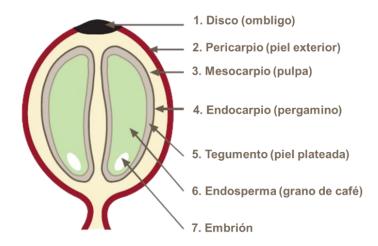


Figura 3. Partes del fruto de café (Glosario del café, 2018).

Al igual que otras industrias, la cafetera en cada cosecha aprovecha solamente el 5% del peso del fruto freso y el otro 95% son desechos generados en las diferentes etapas de los beneficios, húmedo o seco (Peñuela, 2021). Tal es el caso del beneficio húmedo que comprende las siguientes etapas: recolección de café cereza, despulpado, remoción del mucilago, lavado y secado, hasta lograr el café pergamino seco que luego se trilla para producir café almendra tipo exportación (Ariztizábal y Duque, 2005). De este proceso se obtiene tres subproductos, el primero es la pulpa o pericarpio, el segundo el mucílago o aguas mieles y el tercero la piel plateada, los cuales generan contaminación en ríos y suelos (Puerta-Quintero, 2000). Sin embargo, en el beneficio seco se producen menos contaminantes porque se omite el proceso de remoción de mucílago, es decir, se

realiza la recolección del grano, se elimina el pericarpio, dejando el grano recubierto por el mucílago, el cual se adhiere al grano durante el secado al sol (Torres-Valenzuela et al., 2019). Adicionalmente, se estima que por cada tonelada de café cereza que se procesa se obtiene aproximadamente de 80 a 140 kg de mucílago (Puerta y Rios, 2011), además, se genera un 23% de pericarpio por masa de café bruto procesado (Manals-Cutiño et al., 2018).

El pericarpio o cascarilla de café constituye una excelente fuente de celulosa (43,18%), hemicelulosa (10,20%), lignina (17,42%), cenizas (10,5%), fósforo (0,10%, calcio (0,25%), potasio (3,03%) y magnesio (0,05%) (Milian-Luperón et al., 2020; Campos et al., 2021; Ortiz, 2016). Además, se ha identificado alcaloides, compuestos fenólicos y otros compuestos, tales como la cafeína, teobromina, trigonelina, flavan-3-oles, ácidos hidroxinámicos, flavonoles, antocianidinas, fenoles simples, azúcares reductores, sacarosa (Hall et al., 2022). Actualmente, el pericarpio ha despertado gran interés debido a sus propiedades físicas y químicas, dentro de las cuales está el uso como sustituto de grasas en productos horneados (Barrera López y Sánchez Velandia, 2020), producción de harina (Rebolledo Hernández et al., 2022), aditivo de concreto (Moreno Torrado et al., 2022), y extracción de azúcares, entre otros (Sabogal-Otálora et al., 2022).

También, se ha estudiado la capacidad de adsorción del pericarpio tratado con ácido sulfúrico para la eliminación de verde malaquita de soluciones de tinte sintético (Murthy et al., 2019). Asimismo, Berihun, (2017) estudió la remoción de iones de cromo (VI) de aguas residuales por carbón activado proveniente del pericarpio, el cual fue de 98,19%. De modo similar, se encontró que el hidrocarbón de cáscara de café modificado presentó una adsorción de monocapa de azul de metileno de 78 mg/g (Murthy et al.,

2020). Según Alhogbi, (2017) el pericarpio es un excelente adsorbente, sostenible y de bajo costo para la captación de Pb (II) de las aguas residuales. Otra investigación estudió el efecto fundente de adiciones de pericarpio a una mezcla industrial a base de arcilla, encontrando que las cenizas de pericarpio pueden reemplazar los feldespatos que actúan como material fundente (Acchar et al., 2013).

Adicionalmente, Quyen et al., (2021) reportaron que el biocarbón de pericarpio de café modificado con hidróxido de sodio tuvo una sorción de 116,3 y 139,5 mg g⁻¹ para Cd²⁺ y Pb²⁺, respectivamente. Según Kiggundu y Sittamukyoto, (2019) el biocarbón derivado de la cáscara de café contiene 0,96% nitrógeno, 0,39% fósforo y 1,97% potasio, por lo tanto, el biocarbón aumenta la disponibilidad de nutrientes para crecimiento de las plantas. Lo anterior, pudo ser confirmado mediante el estudio de la efectividad de fertilizantes a base de biocarbón enriquecidos con ácido fosfórico y óxido de magnesio, mezclados con superfosfato triple, sobre el crecimiento y las evoluciones de fósforo del suelo. Los biocarbón aumentaron las fracciones de fósforo no lábiles, indicando que los estos podrían suplir los fertilizantes fosfatados parcialmente sin efectos negativos en el rendimiento de los cultivos (da Silva Carneiro et al., 2021).

Por otra parte, la producción y el consumo sostenibles ayudan a mitigar la pobreza y la transición hacia economías verdes y con bajas emisiones de carbono, de hecho, se han empezado a generar alternativas tales como producción de abonos orgánicos con residuos poscosecha, biocarbón derivado de biomasas lignocelulósicas y estiércol animal (Kumar et al., 2020), biogas de estiércol de animales (Helguero Gutiérrez et al., 2018), conversión y almacenamiento de energía de biochar a base de biomasas vegetales y animales (Liu et al., 2019).

Los abonos orgánicos fermentados son producto de la descomposición aeróbica de residuos vegetales y animales por los microrganismos presentes en el medio, los cuales digieren los materiales transformándolos en nutrientes para el suelo (Ramos Agüero & Terry Alfonso, 2014). Uno de los abonos orgánicos más usados es el bocashi, que es un abono que se produce de la fermentación aeróbica, donde los microorganismos participan activamente en la descomposición de la materia orgánica sea sólida, húmeda o seca, que controlado por un tiempo se obtiene abono para los cultivos (Moneva-Roca, 2020). Los ingredientes utilizados para elaborar el bocashi varían dependiendo de la disponibilidad de recursos, sin embargo, los más usados son cal agrícola, carbón vegetal, cascarilla de arroz, estiércol, melaza, levadura y salvado de trigo (Boudet Antomarchi et al., 2017)

La cal agrícola (CaCO₃) es usada para remediar la acidez de los suelos, mejorar la estructura del suelo, promueve la aireación y el drenaje, ayuda a mejorar la disponibilidad de nutrientes esenciales y favorece la adsorción eficiente de minerales por medio de las raíces (Hume et al., 2022). Además, es una fuente de calcio para las plantas ya que tiene un papel clave en la activación de enzimas y procesos metabólicos dentro de las plantas (Flores Córdova et al., 2018).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

Desarrollar el proceso específico para la obtención de un biocarbon a partir del pericarpio de café castillo.

2.2 Objetivos específicos

- Estudiar y caracterizar la obtención del biocarbon a partir del pericarpio del café por pirólisis asistida.
- Determinar la capacidad de retención de nutrientes del biocarbón obtenido para convertirlo en un bocashi.

3. METODOLOGÍA

A continuación, se indican los reactivos, materiales y equipos usados en esta investigación

3.1 Reactivos

- Agua destilada
- Hidróxido de sodio (NaOH)
- Urea (CH₄N₂O)
- Carbonato de calcio (CaCO₃)
- Ácido clorhídrico (HCI)
- Ácido Sulfúrico (H₂SO₄)
- Solución digestora
- Cobre (Cu)
- Solución colorante molibdato de amonio ((NH₄)₆MO₇O₂₄)

3.2 Materiales y equipos

- Horno marca EQUIFAR
- Cromatógrafo de gases Agilent, 6890 acoplado a un espectrómetro de masas 5973a, fase estacionaría apolar HP5MSTM con dimensiones (30m × 0,25mm × 0.25µm), empleando gas de arrastre Helio 0,75mL/min, split 1:20, inyectando 1µL, empleando una temperatura en puerto de inyección de 250°C, llevando el horno de 60 a 280°C a 3°C/min, detección previa de modo de ionización con impacto de electrones a 70 eV.
- Balanza analítica de precisión 0,0001 g, marca ADAM, PW254

- Espectrofotómetro FTIR Shimadzu Prestige-21, provisto de un detector DLATGS
 (Deutered L- Alanine Doped Triglycene Sulphate) y equipado con un accesorio
 ATR modelo MIRacle, marca Pike Technologies, con cristal de diamante, en el rango de 4000 500 cm⁻¹ con 24 escaneos por muestra.
- Analizador térmico Instrumento DTA/DSC Serie Discovery, mediante la prestación de servicio en la Universidad Industrial de Santander.
- Mufla, marca VULCAN Tm 3-550 y VULCAN D-550
- Espectrofotómetro UV-VIS, marca Shimadzu UV-2401PC con lámpara de cátodo hueco, barrido de 190 a 900 nm, celda de muestras y referencia de cuarzo, con paso óptico de 1 cm.
- Para graficar y analizar los diferentes espectros, se usó la licencia académica del software OriginPro

4. PROCEDIMIENTO

Con el fin de dar cumplimiento a los objetivos planteados se desarrolló la siguiente metodología expuesta en la figura 4.

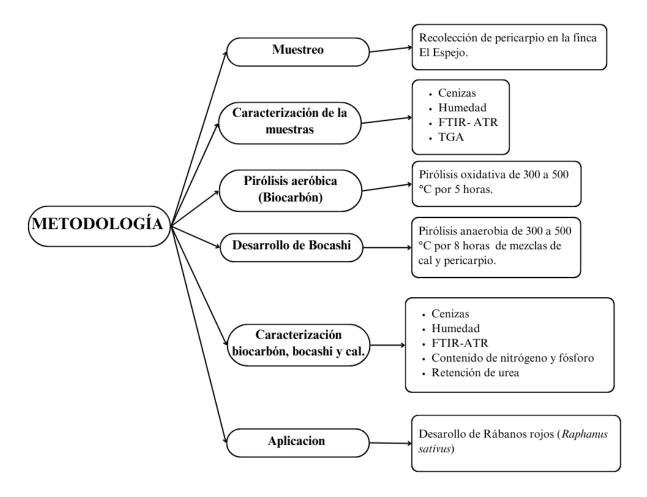


Figura 4. Esquema general de la metodología.

4.1. Recolección de la muestra

La materia prima usada para este trabajo, es la corteza (pericarpio) del grano de café de la variedad Castillo, procedente de la finca el Espejo, ubicada en la vereda el Retiro (6°49'28.6"N 72°55'02.4"W) la cual se observa en la figura 5, donde se resaltada en rojo el área de la finca, ubicada en el municipio de Guaca, Santander, vereda que presenta una temperatura media de 22 °C (The Weather channel, s.f.). El pericarpio se

recolectó el 12 de enero de 2023, de la cosecha de diciembre – febrero del cultivo café (variedad Castillo).



Figura 5. Imagen satelital Finca El Espejo, Retiro – Guaca. Fuente: (Maps y directions, 2023).

Se recogió 1000g del fruto del café maduro, de color rojo tal como se muestra en la figura 6 sección 1. Al despulpar el fruto se obtuvo el pericarpio. Posteriormente, para secar el pericarpio, este se extendió en una marquesina (lugar cerrado para secar café) tal como se observa en la sección 3 de la figura 6. Además de secarlo al sol, el pericarpio se secó en un horno a 50 °C obteniendo un material color café oscuro, abierto y fibroso (sección 4, fig. 6). Este material se pulverizó (sección 5, fig. 6) con ayuda de un molino manual y un mortero, donde se obtuvo el pericarpio para realizar la caracterización fisicoquímica.



Figura 6. Recolección y secado de pericarpio.

Luego se almacenó en bolsas Ziploc ©, rotuló, y se llevó al laboratorio de Biocalorimetría en la Universidad de Pamplona y se denominó como P1, la muestra se dividió en porciones de 7,0000g mediante cuarteos sucesivos.

4.2. Caracterización de propiedades fisicoquímicas de la muestra

Todos los ensayos mencionados a continuación se realizaron por triplicado para la cal y el pericarpio, empleando la mufla Vulcan Tm 3-550 y balanza analítica Adam, PW254 250/0,0001.

4.2.1. Secado

Se pesó 2,0000 g de pericarpio (P1). Luego, se colocó en un crisol y se llevó a la mufla, se elevó la temperatura de ambiente hasta 50 °C usando una rampa de calentamiento de 10 °C/min y se mantuvo la temperatura por 48 horas. Posteriormente,

la muestra se retiró y enfrió en un desecador de sílice porosa por 3 horas y finalmente se llevó a cabo control de peso, la muestra obtenida se denominó P2.

4.2.2. Humedad

Se pesó 1,9000 g de pericarpio (P2). Luego, se colocó en un crisol y se trasladó la muestra P2 a una mufla, se elevó la temperatura de ambiente hasta 110 °C utilizando una rampa de calentamiento de 10 °C/min y se conservó la temperatura por 48 horas. Seguidamente, la muestra se retiró y enfrió en un desecador de sílice poroso por 3 horas y finalmente se efectuó control de peso, la muestra obtenida se denominó P3. Por otra parte, los cálculos de porcentaje de humedad se hicieron con la ecuación 1.

%
$$humedad = \frac{Peso\ inicial\ (g) - Peso\ final\ (g)}{Peso\ inicial\ (g)} * 100$$
 Ecuación 1.

4.2.3. Cenizas

Para la determinación de cenizas, se usó la muestra procedente de la determinación de humedad P2. Se pesó 0,1000 g de P2, se agregó a un crisol y se llevó a la mufla, se elevó la temperatura hasta 550 °C y se mantuvo la temperatura durante 24 horas. Posteriormente, la muestra se retiró y enfrió en un desecador de sílice porosa por 3 horas y finalmente se efectuó un control de peso, la muestra obtenida se denominó P4. Después, se pesó 0,1000 g de P4 y se repitió el procedimiento descrito a una temperatura de 950 °C. Adicionalmente, los cálculos de porcentaje de cenizas se efectuaron empleando la ecuación 2.

% cenizas =
$$\frac{Peso\ inicial\ 50\ ^{\circ}C\ (g)}{Peso\ final\ 550\ ^{\circ}C\ (g)}*100$$
 Ecuación 2.

4.2.4. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (ATR-FTIR)

Se tomaron espectros de infrarrojo para establecer las características de los grupos funcionales del pericarpio con el equipo FTIR Shimadzu Prestige-21, del cual se tomaron 10 espectros en un rango de 400 – 4000 cm⁻¹, 48 scan, resolución 4 cm⁻¹.

4.2.5. Análisis termogravimétrico (TGA)

Se realizó un análisis termogravimétrico (TGA), bajo atmósfera de nitrógeno, usando una rampa de 10 °C/min, en un rango de temperatura ambiente a 900 °C, empleando un analizador térmico Instrumento DTA/DSC Serie Discovery, mediante la prestación de servicio en la Universidad Industrial de Santander.

4.3. Biocarbón

Se llevó a cabo pirólisis oxidativa para la obtención del biocarbón. Se tomaron 3 muestras de pericarpio (P2) de 3,0000 g cada una. Seguidamente, el pericarpio se llevó a un reactor de vidrio de 100 mL, este se trasladó hasta la mufla Vulcan D-550, se le aplicó una rampa de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 300 °C, se mantuvo la temperatura por 5 horas. Al finalizar el tiempo se enfrió el sistema a 10 °C/min hasta llegar a temperatura ambiente. Después las muestras fueron trasferidas al desecador durante 1 hora, finalmente, se determinó el peso en la balanza analítica Adam, PW254 250/0,0001 g. Las temperaturas evaluadas fueron 300, 400 y 500 °C.

4.4. Desarrollo del bocashi

4.4.1. Pirólisis a baja concentración de oxígeno.

Para la pirólisis se construyó un sistema cerrado conformado por una mufla, un balón con tapa donde se colocó una salida regulada de vapores conectada a una trampa de NaOH 0,52M. Se pesó 5,0000 g de cal + pericarpio, se colocó en el balón, se tapó y

se llevó a la mufla. Simultáneamente se adicionó 1 mL de NaOH 0,52M en la trampa. Después, se elevó la temperatura hasta 300 °C, usando una rampa de calentamiento de 10 °C/min, se mantuvo la temperatura por 5 horas. Al finalizar el tiempo se usó una rampa de 10 °C/min, se recolectó el líquido de la trampa de NaOH. Finalmente, se realizó control de peso y se tomó pH al líquido. Este procedimiento se repitió empleando las mezclas de tabla 3 a 400 y 500 °C.

Tabla 3. Desarrollo de bocashi.

# muestra	Cal (g)	Pericarpio (g)
1	3,0000	2,0000
2	3,2500	1,7500
3	3,5000	1,5000

4.5. Caracterización del bocashi, biocarbón.

Todos los ensayos mencionados a continuación se realizaron por triplicado para el bocashi, la cal y el biocarbón, empleando mufla Vulcan Tm 3-550 y balanza analítica Adam, PW254 250/0,0001.

4.5.1. Secado

Se pesó 0,2000 g de solido (S1). Luego, se colocó en un crisol y se llevó a una mufla, se elevó la temperatura de ambiente hasta 50 °C usando una rampa de calentamiento de 10 °C/min y se mantuvo la temperatura por 48 horas. Posteriormente, la muestra se retiró y enfrió en un desecador de sílice porosa por 3 horas y finalmente se llevó a cabo control de peso, la muestra obtenida se denominó S2.

4.5.2. Humedad

Se pesó 0,2000 g de sólido (S2). Luego, se colocó en un crisol y se trasladó la muestra S2 a una mufla, se elevó la temperatura de ambiente hasta 110 °C utilizando

una rampa de calentamiento de 10 °C/min y se conservó la temperatura por 48 horas. Seguidamente, la muestra se retiró y enfrió en un desecador de sílice poroso por 3 horas y finalmente se hizo control de peso, la muestra obtenida se denominó S3. Por otra parte, los cálculos de porcentaje de humedad se realizaron con la ecuación 1.

4.5.3. Cenizas

Para las cenizas, se usó la muestra procedente de la determinación de humedad S2. Se pesó 0,1700g de S2, se agregó a un crisol y se llevó a la mufla, se elevó la temperatura hasta 550 °C y se mantuvo la temperatura por 24 horas. Posteriormente, la muestra se retiró y enfrió en un desecador de sílice porosa por 3 horas y finalmente se efectuó control de peso, la muestra obtenida se denominó S4. Después, se pesó 0,1200 g de S4 y se repitió el procedimiento descrito a una temperatura de 950 °C. Adicionalmente, los cálculos de porcentaje de cenizas se efectuaron empleando la ecuación 2.

4.5.4. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (ATR-FTIR)

Se realizó espectroscopia de infrarrojo para establecer las características de los grupos funcionales del biocarbón con el equipo FTIR Shimadzu Prestige-21. Se tomó 10 espectros en un rango de 400 – 4000 cm⁻¹, 48 scan, resolución 4 cm⁻¹.

4.5.5. Contenido de nitrógeno

2,0000g de la muestra sólidas se sometieron a digestión ácida con 10mL H₂SO₄ concentrado y 0,0230g de viruta de Cu a reflujo por 20 minutos, al término de este tiempo la mezcla se enfría y para alcalinizar con NaOH 3M, hasta al alcanzar un pH de 9, se destiló la mezcla burbujeando los vapores sobre 30mL de HCl 1,0M, al término de la

destilación, se realizó una titulación del ácido consumido, que se relacionó con el hidróxido de amonio desprendido de la muestra.

4.5.6. Contenido de fósforo

2,5000g de la muestra se calcinaron a 500°C, las cenizas obtenidas se sometieron a digestión con HCl concentrado y reflujo por 30min, 1 mL de la solución digestora fue mezclada con 5mL de la una solución de colorante (0,2g de molibdato de amónio, 0,3g de metavanadato de amonio y 20mL de ácido clorhídrico aforado a 1000mL) y aforado a 50mL. Posteriormente, se midió la absorbancia a 620 nm, la curva de calibración se preparó a partir de fosfato de calcio, para las concentraciones de 0, 5, 10, 15, 20 y 25ppm.

4.6. Retención de urea

Se preparó una solución de urea 0,1004 M de 250 mL, de ahí se realizaron 5 disoluciones tomando 1 mL, 2 mL, 3 mL, 4 mL y 5 mL. Se construyó una curva de calibración absorbancia vs. concentración de urea, para esto se empleó un espectrofotómetro Shimadzu UV-2401PC con lámpara de cátodo hueco, barrido de 190 a 900 nm, celda de muestras y referencia de cuarzo, con paso óptico de 1 cm.

Luego, se tomaron 0,1000 g de cada muestra de bocashi, seguidamente se adicionó a un vaso de precipitado donde posteriormente se añadieron 15 mL de urea 0.1004 M. Esta mezcla se agitó durante 30 minutos con un agitador magnético en una plancha de calentamiento. Al finalizar el tiempo se filtró la mezcla, el sólido se llevó a secar a 50 °C en el horno Equifar por 24 horas; el líquido se almacenó y se trasladó al espectrofotómetro UV- VIS. Este procedimiento se repitió usando 15 mL de agua, con sólidos como el biocarbón y la cal. Finalmente, con los datos obtenidos se determinó la retención de urea mediante las ecuaciones descritas en la tabla 4.

Tabla 4. Ecuaciones de retención de urea

Ecuación 3. XE	$X_E = \frac{b}{m}$
Ecuación 4. Límite de detección (LD)	$LD = 3 * X_E$
Ecuación 5. Límite de cuantificación (LC)	$LC = 5 * X_E$
Ecuación 6. XP	$X_P = \frac{y}{m}$
Ecuación 7. XR	$X_R = A - B$
Ecuación 8. mg/g	$\frac{mg}{g} = \frac{X_R}{g}$

4.7. Aplicación (fertilidad con rábanos rojos)

Se usó 100 g de suelo histosoles tomado de la Finca los Naranjos (Pamplona Norte de Santander), de ahí se tomó 20 g de tierra y se mezcló con 0,8 g de muestra (Pericarpio, cal y bocashi obtenido), las fracciones se adicionaron a un vaso plástico de 7 onzas (maceta), adicionalmente, se agregó 3 semillas de rábanos rojos (*Raphanus sativus*). Se realizó 17 muestras por triplicado, lo que resultó en 51 macetas. Se evaluó el desarrollo de la planta (#semillas germinadas, altura del tallo, número de hojas y longitud radicular) durante 15 días a una temperatura promedio de 15°C en condiciones de laboratorio.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

5.1. Caracterización de propiedades fisicoquímicas del pericarpio de Café *Castillo.*

En la tabla 5 se muestran los valores obtenidos del seguimiento gravimétrico realizado para la humedad y cenizas del pericarpio recolectado. Se observa que el porcentaje de humedad es de 5,7278±0,19 % y de cenizas de 9,7231±1,04 %, valores (7,30 ± 0,2% humedad y 7,0± 0,2% cenizas) que comparados con los reportados por (Barrera López & Sánchez Velandia, 2020) son menores, lo cual se explica por el secado previo de la muestra a 50°C y por factores incidentes al lugar de cultivo y propiedades específicas a la variedad del café del cultivo.

Tabla 5. Datos de cenizas y humedad pericarpio.

	%Humedad		% Cenizas 950°C
	5,6982		7,5010
	5,7288	10,8712	6,3797
	5,9769	9,4159	5,9298
	5,7779	8,7478	5,8892
	5,4574	8,7939	5,8162
Media	5,7278	9,7231	6,3032
Desviación	0,1861	1,0439	0,7051
CV	3,2496	10,7357908	11,18615039
Reporte	5,7278±0,19	9,7231±1,04	6,3032±0,70

En la tabla 6 se muestran los valores obtenidos del seguimiento gravimétrico realizado para la humedad y cenizas de la cal. Se observa que el porcentaje de humedad es de 0,9382±0,3, este valor se encuentra del rango (menor 1% humedad), valor que se espera debido que este material se extrae y luego se procesa en hornos alrededor de los

900°C (Kumar y otros, 2019). Por otra parte, el contenido de ceniza a 900°C es superior al 74% producto de la descomposición de CaCO₃. 1/2H₂O en hidróxido de calcio Ca (OH)₂ y agua (H₂O) a 950 °C.

Tabla 6. Datos de cenizas y humedad cal.

	%Humedad		% Cenizas 950°C	
	0,8092	90,5733	74,1908	
	0,7751	91,7653	73,5956	
	0,7657	91,9255	74,6976	
	0,7806	92,0225	74,0926	
	1,5606	91,3373	74,4136	
Media	edia 0,9382 91,5248		74,1980	
Desviación	0,3483	0,5930	0,4093	
CV	37,1212	0,6479	0,5517	
Reporte	0,9382±0,3	91,5248±0,6	74,1980±0,4	

5.2. Biocarbón

Los tratamientos térmicos aplicados al pericarpio en atmósfera oxidativa, muestran una degradación amplia de la materia orgánica, de acuerdo a los resultados indicados en la tabla 7, donde a mayor temperatura mayor es el porcentaje en masa perdido, esto se debe principalmente a la descomposición de grupos funcionales de los biopolímeros de lignina, almidón y hemicelulosa contenidos en él pericarpio (Wystalska, 2023). Un dato importante a nivel experimental es que las medidas tienen buena reproducibilidad reflejado en su bajo coeficiente de varianza.

Tabla 7. Datos de biocarbón.

Temperatur a (°C)	Nomenclatur a	Pericarpio inicial (g)	Pericarpio final (g)	% perdida	Repo	rte
300	P-1	3,0005	1,1872	60,43	Media	60,65%

	P-2	3,0223	1,2176	59,71	Desviaciór	0,88
	P-3	3,0044	1,1471	61,82	CV	1,44
400	P-4	3,0029	0,7561	74,82	Media	75,15%
	P-5	3,0154	0,7695	74,48	Desviación	0,72
	P-6	3,0351	0,7243	76,14	CV	0,95
500	P-7	3,0156	0,6355	78,93	Media	78,56
	P-8	3,0305	0,6593	78,24	Desviación	0,28
	P-9	3,0078	0,6467	78,50	CV	0,36

En la figura 7 se observan los sólidos que se obtuvieron de la pirólisis aeróbica del pericarpio de café, se evidenció que a 300 °C el biocarbón era granulado, color negro, sin embargo, a 400 y 500 °C se formaron gránulos blancos y negros, lo que indica que a temperaturas superiores a 400 °C presenta formación de cenizas promovido por la degradación química oxidativa de los biopolímeros (Qambrani et al., 2017), esto lleva a materiales con color grisáceo que químicamente contienen baja concentración de elementos que inducen polaridad como el oxígeno y nitrógeno dentro de las cadenas biopoliméricos por lo que tienden a ser hidrofóbicos (Park et al., 2021).

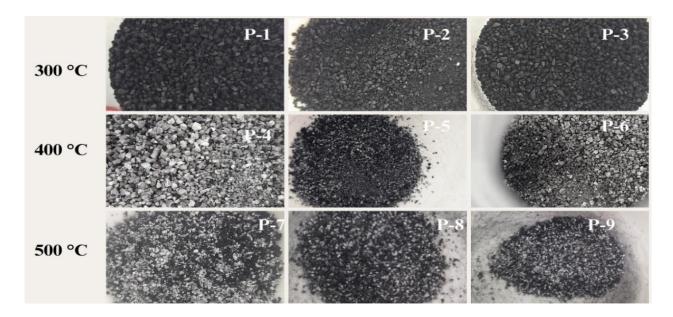


Figura 7. Biocarbón de pericarpio de café.

Los resultados mostrados en la tabla 7 y figura 7, se puede comparar con los obtenidos por el análisis termogravimétrico mostrado en la figura 8, en el cual se puede evidenciar que los porcentajes de pérdida de peso de la muestra bajo atmósfera de nitrógeno alrededor de los 300°C son de del 23,03%, es decir la perdida es menor a la perdida en atm oxidativa, mostrado en la tabla 8, esto indica que el porcentaje de oxígeno presente en la muestra es bajo y una vez se acabe su consumo deja de degradar la materia orgánica (Qambrani et al, 2017).

El caso anterior se repite para las temperaturas cercanas a los 400°C (nitrógeno 43,71%; oxidativa 75,15%) y 500°C (nitrógeno 69,59%; oxidativa 78,56%), lo cual indica que los grupos funcionales como los alcoholes, aldehídos, esteres y fenoles en la estructura química de la lignina, hemicelulosa, celulosa y almidón, promueven la reacción de autodegradación y el porcentaje en atmósfera oxidativa se debe al oxígeno tomado del ambiente en sistema abierto. (Qambrani et al., 2017; Park et al., 2021; Wystalska, 2023).

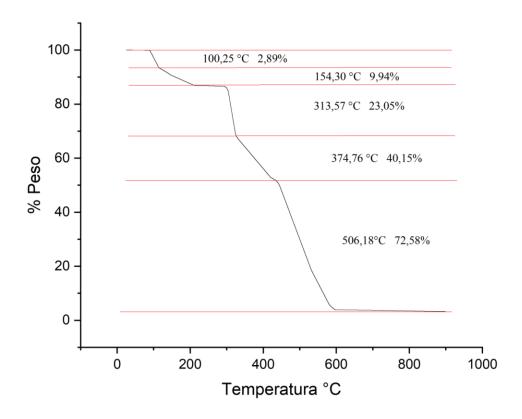


Figura 8. TGA del pericarpio bajo atmósfera de nitrógeno

5.3. Desarrollo del bocashi

Teniendo en cuenta los resultados del TGA, se diseñó un reactor para realizar la pirólisis, en el cual se evitó la entrada de aire durante el tratamiento térmico y se recolectó los gases sobre una solución de NaOH (figura 9). De manera general, se pudo evidenciar que a medida que aumentó la temperatura, el burbujeo en la solución de NaOH cambió de color, de translucido a amarillo, de amarillo a marrón intenso, en el caso de los tratamientos a 300°C, esa coloración es menos intensa, y fue aumentando a medida que la temperatura aumentó. Otro factor que afectó este parámetro cualitativo fue la composición la cual se discute más adelante.

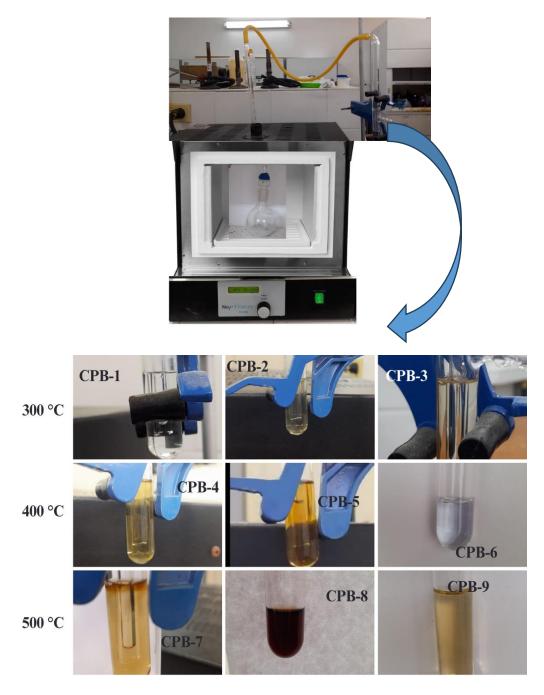


Figura 9. Fracción líquida de pirólisis.

El bocashi se le realizó un seguimiento gravimétrico, que se muestra en la tabla 8, el cual refleja que la pérdida de volátiles es de 9,5% a 16,9%, lo cual indica que el proceso de pirólisis se consiguió, evitando oxidación de la muestra que para esas temperaturas según el TGA sería en un rango de 20 a 78%.

Tabla 8. Porcentaje de pérdida de masa por el tratamiento térmico.

Temperatura (°C)	Nomenclatura	%pericarpio	%cal	% pérdida	% masa retenida
	CP-1	40,05	59,95	9,49	90,51
300	CP-2	35,04	64,95	16,89	83,11
	CP-3	30,07	69,93	11,99	88,01
	CP-4	40,19	59,81	16,84	83,16
400	CP-5	35,01	64,98	13,32	86,68
	CP-6	30,05	69,96	9,75	90,25
500	CP-7	39,96	60,03	13,39	86,61
	CP-8	35,00	64,99	16,58	83,42
	CP-9	29,97	70,05	10,86	89,14

Otro factor notable del seguimiento gravimétrico (Tabla 8) es que hay un efecto de la cal en la descomposición del pericarpio, por ejemplo, a 300°C se observa que la composición de 40% pericarpio y 60% cal, muestra menos descomposición de la materia orgánica, este caso a 400°C se da para la composición 30% pericarpio y 70% cal, y en el caso de 500°C para la composición 30% pericarpio y 70% cal.

Lo anterior, indica que la materia orgánica interactúa con la materia inorgánica, incide es su estabilidad y bajo una relación apropiada la cual depende de la temperatura evita su descomposición, según Cai et al., (2017) lo anterior, se debe a que los poros de la cal contienen grupos OH activos que facilitan la interacción tipo éter con estructuras orgánicas, impidiendo la descomposición acelerada de la materia orgánica.

Con el fin de completar el seguimiento de pirólisis se realizó un análisis por GC-MS de los componentes disueltos en la trampa de NaOH, seleccionando de cada temperatura la mezcla con la mayor intensidad de color, lo anterior con el fin de lograr

identificar el mayor número de componentes de acuerdo con la descomposición (figura 11).

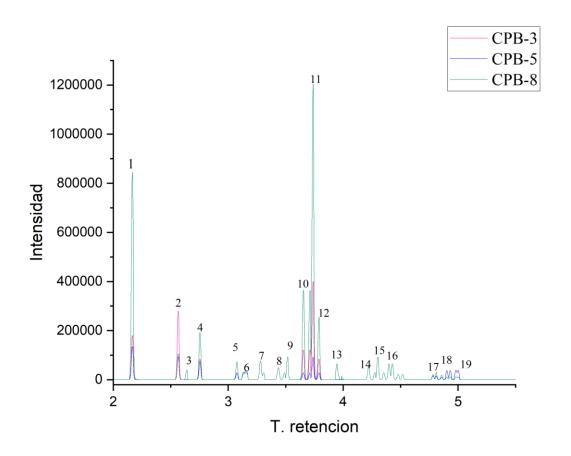


Figura 10. Cromatograma de fracción soluble en NaOH.

El cromatograma mostrado en la figura 10, evidencia que las tres muestras contienen alrededor de 20 compuestos identificados, en concreto, ácido acético (pico 1), acetaldehído (pico 2), aminas aromáticas (Pico 3 y 4), compuestos de metoxifenoles en la posición 2, 4 y 5 (Picos 5, 6 y 7), ácidos carboxílicos de 5, 6 y 7 carbonos (picos 7, 8 y 9), Fenol (pico 10), fenol metílico posición 2 y 4 (pico 11 y 12), nitrocompuestos aromáticos del tipo nitrobenceno posición 1, 1-3 y 1-5 (picos 13, 14, 15 y 16) y por últimos se identificó esteres alifáticos de 5, 6 y 7 carbonos para los picos 17, 18 y 19.

En el cromatograma se muestra una ruta de descomposición típica para procesos pirolíticos con baja demanda de oxígeno en la atmósfera de síntesis para materiales con alto contenido de lignina de acuerdo con los estudios de Waters et al., 2017; Ruiz, 2017; Zhang, 2022, estos resultados concuerdan con la característica del pericarpio que al ser deshidratada muestra una amplia dureza parecida a la de una corteza de un árbol (Viltres-Rodríguez, 2022).

Adicionalmente, la librería de compuestos muestra bajo contenido de hidrocarburos aromáticos policíclicos, lo anterior se debe a la presencia de la cal, de acuerdo con los estudios de Kwon et al., (2018). La estructura micro fibrosa del carbonato de calcio promueve la formación de óxidos de carbono y protege la fracción carbonada y aromática, dando como resultados volátiles como los identificados en este estudio, otros reportes comparables con este postulado son los trabajos de Kwon et al., 2018 y Cai et al., 2017.

A los productos sólidos de los procesos pirolíticos aplicados se les denominó bocashi por su naturaleza con el carbonato de calcio (Cai et al., 2017). Los cuales se caracterizaron a continuación.

5.4. Caracterización del biocarbón y bocashi

La determinación de la humedad y ceniza de las muestras, indica que son sólidos estables no higroscópicos, el porcentaje de ceniza, se debe en su mayoría a la presencia del material orgánico procedente del pericarpio y reacciones de descomposición de las fracciones de CaCO₃ presentes en la muestra (ver tabla 9).

Tabla 9. Humedad y ceniza del bocashi, cal y pericarpio.

Temperatura (°C)	Nomenclatura	%Pericarpio	%Cal	% Humedad	%Ceniza
	CP-1	40,05	59,95	0,88	38,20
300	CP-2	35,04	64,95	0,71	34,91
	CP-3	30,07	69,93	0,61	27,48
	CP-4	40,19	59,81	0,45	32,09
400	CP-5	35,01	64,98	0,50	28,09
	CP-6	30,05	69,96	0,45	26,21
	CP-7	39,96	60,03	0,25	32,97
500	CP-8	35,00	64,99	0,40	34,75
	CP-9	29,97	70,05	0,24	25,47
	C-1	0	100	0,10	11,21
Cal	C-2	0	100	0,19	12,04
	C-3	0	100	0,86	11,62
	P-1	39,57	0	1,43	4,71
Biocarbón	P-4	25,18	0	2,68	4,32
	P-7	21,07	0	3,82	4,24

5.4.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (ATR-FTIR)

En la figura 11 se observa los espectros IR del pericarpio que evidencian el contenido de cafeína en dos picos agudos en 2880 y 2820cm⁻¹, que se correlaciona con el estiramiento asimétrico de CH unido a metilo de la cafeína. La banca en 1650 cm⁻¹ se atribuyó al carbonilo (C=O) de vibración agrupado al éster de los triglicéridos. En la región de 1450 a 1200 cm⁻¹ se encuentran los ácidos clorogénicos formado entre ácido quínico y otros ácidos. La deformación axial de C-O del ácido quínico se da en 1100cm⁻¹ (Cortés, 2018).

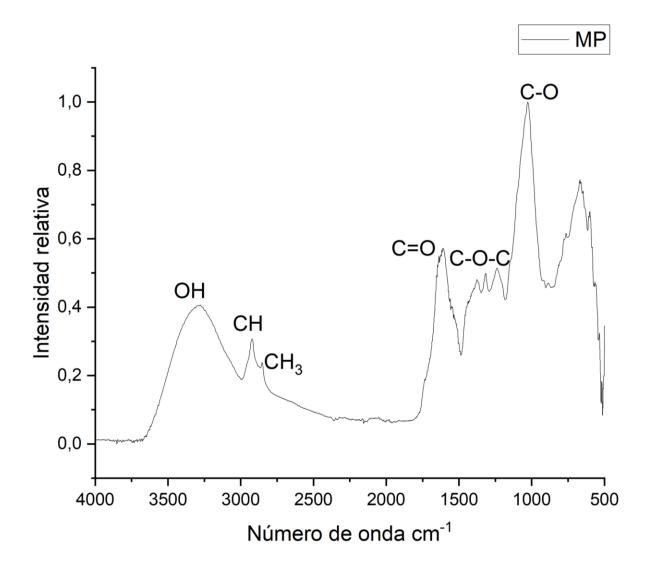


Figura 11. Espectro IR de pericarpio de café.

Los espectros FTIR-ATR se midieron para comparar la influencia de la temperatura en los biocarbón pirolizados a 300, 400 y 500 °C, los resultados se observan en la figura 12. La celulosa y la hemicelulosa inician la degradación entre 300 y 350 °C formando el estiramiento simétrico C-O (1100cm⁻¹), un estiramiento CH (850cm⁻¹), el CH₂ se desdobla (1360 cm⁻¹) y a 3400 cm⁻¹ desdoblamiento de OH (Hassan et al., 2020).

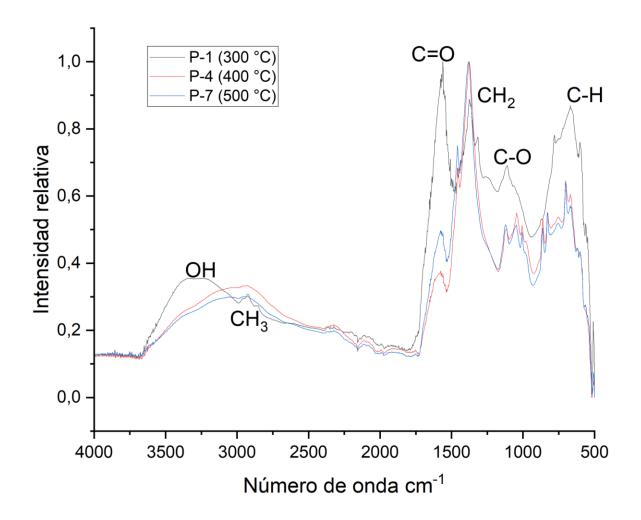


Figura 12. Espectro IR de biocarbón de pericarpio de café.

En los espectros FTIR- ATR de los bocashi (figura 13) se identificó los picos asociados a CaO (3650cm⁻¹), también se evidenció el estiramiento de carbonilo (C=O) a 1650 cm⁻¹, se presentó estiramiento C-O de carbohidrato a 1100cm⁻¹. Los picos de 980 a 500 cm⁻¹ podrían atribuirse a Si-O, Al-O y CH (Shi, 2020).

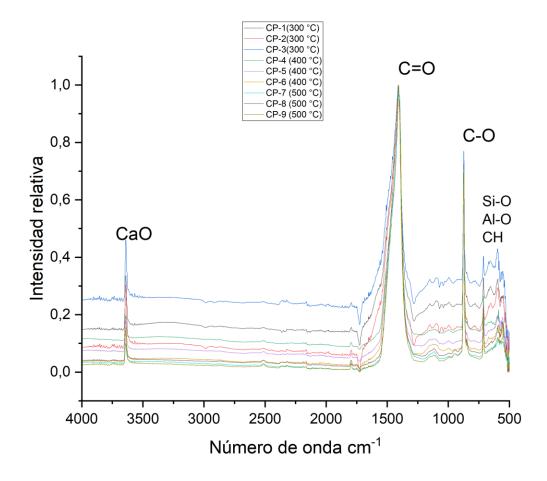


Figura 13. Espectro IR de bocashi

5.4.2. Contenido de nitrógeno y fósforo

A nivel nutricional los sólidos mostraron una concentración de nitrógeno y fósforo alta (tabla 10), concordando con mecanismos de pirólisis para biocarbón que se espera sean de 0,7 a 0,9% de nitrógeno y máximo 0,5ppm de fósforo (Kiggundu y Sittamukyoto, 2019). Lo anterior, permite establecer que el diseño de la pirólisis planteado en la presente investigación promueve la obtención de una mayor retención de estos elementos claves en la nutrición del suelo. Al comparar las composiciones se puede evidenciar que la mejor mezcla es 60% cal y 40% pericarpio, esto para la retención de nutrientes, y en el caso de la temperatura es mejor el tratamiento a 300°C, debido a que

en esta temperatura se pierde mayor proporción de grupos funcionales con oxígeno, esto debido a las reacciones de condensación.

Tabla 10. Contenido de nitrógeno y fósforo del bocashi y el biocarbón.

		Nitrógeno (%)	P (ppm)
Bocashi (60% cal + 40%pericarpio a 300 °C)	CP-1	1,800	2,30
Bocashi (65% cal + 35%pericarpio a 300 °C)	CP-2	1,532	1,30
Bocashi (70% cal + 30%pericarpio a 300 °C)	CP-3	1,235	1,10
Bocashi (60% cal + 40%pericarpio a 400 °C)	CP-4	1,334	0,90
Bocashi (65% cal + 35%pericarpio a 400 °C)	CP-5	1,124	0,80
Bocashi (70% cal + 30%pericarpio a 400 °C)	CP-6	0,882	0,65
Bocashi (60% cal + 40%pericarpio a 500 °C)	CP-7	1,043	0,56
Bocashi (65% cal + 35%pericarpio a 500 °C)	CP-8	0,821	0,34
Bocashi (70% cal + 30%pericarpio a 500 °C)	CP-9	0,663	0,23
Biocarbón (300 °C)	P-1	1,941	1,20
Biocarbón (400 °C)	P-2	1,116	0,72
Biocarbón (500 °C)	P-3	0,505	0,65

5.5. Aplicación (fertilidad con rábanos rojos)

Al aplicar los materiales sintetizados en medio de cultivo para rábano, se logró evidenciar que la presencia del biocarbón y el bocashi no inhibe la germinación de las semillas (figura 14), solo en algunos casos se demoró hasta el cuarto día, al igual que en el blanco que no contiene nada. La germinación más rápida se obtuvo para el pericarpio sin tratamiento, esto es esperado debido a su pH neutro y a su porosidad natural por el secado (Mendivil-Lugo et al., 2020).

Para establecer la contribución del bocashi en el crecimiento de las plantas de rábano se evaluó en etapas (1 etapa son 3 días) el porcentaje de semillas germinadas, ancho de hojas y largo de hojas (figura 14).

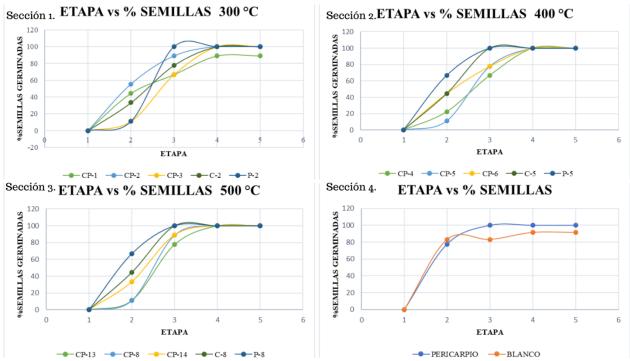


Figura 14. Porcentaje de germinación de los rábanos.

El factor determinante fue la evaluación de las variables de desarrollo de la planta, para ello los datos de ancho y largo de hoja son indicadores del grado de salud de la planta, que para los estados 1 (6 días de germinación), 2 (9 días de germinación), 3 (12 días de germinación) y 4 (15 días de germinación) que se muestran en la figura 15, y que permiten establecer que estas variables fueron mayores en los suelos que contenían bocashi. Adicionalmente, en esta figura también se muestran los resultados obtenidos al mezclar el bocashi obtenido a diferentes temperaturas (300 °C, 400 °C y 500 °C)

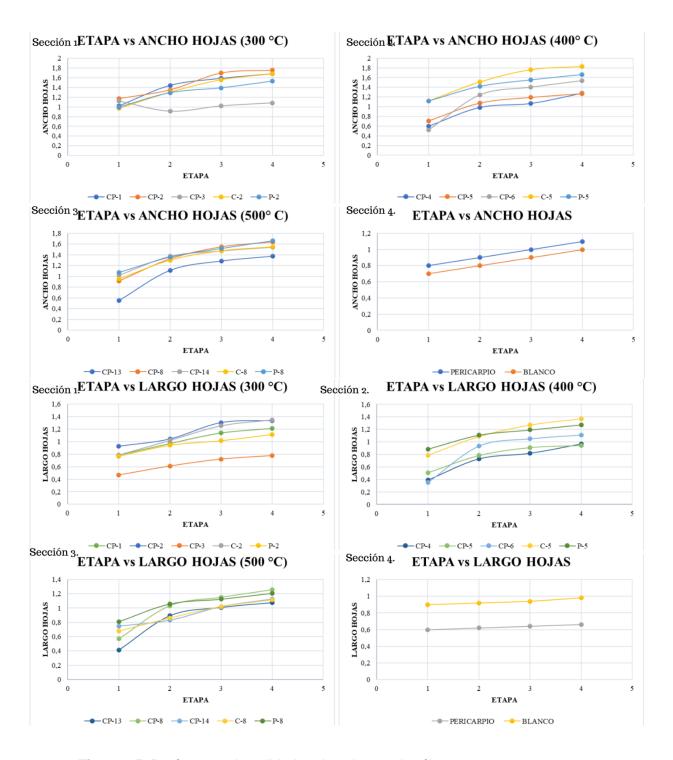


Figura 15. Parámetros de calidad en las plantas de rábano en su etapa temprana.

Teniendo en cuenta los resultados de la figura 15 se pudo establecer que la temperatura de síntesis de bocashi no afectó esta etapa de crecimiento de la planta de manera apreciable, concordando con investigaciones previas en las que esto se atribuye

a que el material en los primeros 15 días solo afecta la hidratación del suelo, es decir, la capacidad de este para retener agua (Mendivil-Lugo et al., 2020).

El último factor evaluado en las muestras de bocashi fue su capacidad de retención de nitrógeno, lo anterior se debe a se requiere que este material sea poroso y por lo general se combina con otras matrices como la urea. Al determinar la retención de urea (Evaluado a 220nm por UV-Vis se obtuvo un límite de detección 0,0014ppm y de cuantificación 0,0024ppm), como se observa en la tabla 11 se logró establecer la capacidad de remoción para cada material, la cual fue superior a 800mg/g.

Tabla 11. Capacidad de remoción de urea por los bocashi.

Muestras	mg/g retenido
CP-1	818,32±0,13
CP-2	810,21±0,24
CP-3	772,79±0,23
CP-4	821,36±0,12
CP-5	834,98±0,10
CP-6	840,27±0,14
CP-7	829,10±0,11
CP-8	841,01±0,10
CP-9	819,54±0,16
C-1	817,87±0,14
C-4	822,24±0,15
C-7	839,71±0,22
P-1	843,40±0,09
P-4	824,42±0,10
P-7	897,30±0,08

Lo anterior, muestra que los materiales tienen alta remoción de urea, la cual indica que los bocashi sintetizados también pueden ser coayudantes para la libración controlada de este nutriente al suelo fortaleciendo su aplicación como fertilizante (Tomohito Kameda, 2017).

6. CONCLUSIONES

La ruta sintética planteada para la obtención del bocashi permitió establecer que se logró una pirólisis que promueve la retención de materia orgánica, la cual depende de la concentración de cal que tenga la mezcla.

Adicionalmente, a nivel nutricional el bocashi presentó un porcentaje de retención de nitrógeno hasta de 1,8% y de fósforo de 2,30ppm, el cual es alto para este tipo de materiales. También, se pudo determinar que la concentración de estos nutrientes depende de la temperatura de síntesis.

La aplicación del bocashi en semillas de rábanos demostró que los materiales obtenidos no inhiben la germinación y que en el caso del bocashi 65% de cal y 35% pericarpio promovió un mejor desarrollo de tallo y ancho de hoja, aunque, todas las mezclas presentaron mejoras con respecto al blanco (en estos dos parámetros).

Los materiales obtenidos presentaron alta capacidad de adsorción de urea desde un sistema acuoso, llegando a concentraciones superiores a 800mg/g, pudiendo utilizarse como buenos materiales para la formulación de fertilizantes granulados.

7. RECOMENDACIONES

Basados en los resultados obtenidos en este diseño de bocashi se recomienda una caracterización de composición total y un estudio de su aplicación en plantas hasta la cosecha para evaluar el impacto del material como posible fertilizante o coadyuvante agrícola. Además, llevar a cabo un análisis del suelo empleado.

Controlar las condiciones de recolección y secado del pericarpio, asimismo, evaluar su tamaño de partícula previamente a la realización del proceso de pirólisis.

Desarrollar un estudio cinético de la remoción de urea por parte de los bocashi y el biocarbón con la finalidad de conocer el tipo de sorción que se lleva a cabo.

8. BIBLIOGRAFÍA

- Acchar, W., Dultra, E. J. V., Segadães, A. M. (2013). Untreated coffee husk ashes used as flux in ceramic tiles. *Applied Clay Science*, *75*–*76*, 141–147. https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.03.009
- Alhogbi, B. G. (2017). Potential of coffee husk biomass waste for the adsorption of Pb (II) ion from aqueous solutions. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 6, 21–25. https://doi.org/10.1016/j.scp.2017.06.004
- Amalina, F., Razak, A. S. A., Krishnan, S., Zularisam, A. W., Nasrullah, M. (2022). A comprehensive assessment of the method for producing biochar, its characterization, stability, and potential applications in regenerative economic sustainability A review. *Cleaner Materials*, *3*(100045). https://doi.org/10.1016/j.clema.2022.100045
- Aristizabal A., C., Duque O., H. (2006). Caracterización del proceso de beneficio de café en cinco departamentos cafeteros de Colombia. *Cenicafe*. http://hdl.handle.net/10778/208
- Azeem, M., Ali, A., Arockiam Jeyasundar, P. G. S., Bashir, S., Hussain, Q., Wahid, F., Ali, E. F., Abdelrahman, H., Li, R., Antoniadis, V., Rinklebe, J., Shaheen, S. M., Li, G., Zhang, Z. (2021). Effects of sheep bone biochar on soil quality, maize growth, and fractionation and phytoavailability of Cd and Zn in a mining-contaminated soil. *Chemosphere*, 282(131016).

- Barrera López, J. A., Sánchez Velandia, P. F. (2020). Evaluación de la cascarilla de café como sustituto a las grasas utilizadas en la elaboración de brownies.

 Universidad de los Andes.
- Becerra-Quintana, R., Lozada, M., Quintana-Mendoza, J., Torres, A., Henao, J. (2023).

 Uso de desechos de yuca (Manihot esculenta Crantz) en la remoción de verde y naranja de metilo. *Revista científica*, *46*(1), 51–60.

 https://doi.org/10.14483/23448350.19930
- Berihun, D. (2017). Removal of chromium from industrial wastewater by adsorption using coffee husk. *Journal of Material Science & Engineering*, *06*(02). https://doi.org/10.4172/2169-0022.1000331
- Bogusz, A., Nowak, K., Stefaniuk, M., Dobrowolski, R., & Oleszczuk, P. (2017).

 Synthesis of biochar from residues after biogas production with respect to cadmium and nickel removal from wastewater. *Journal of Environmental Management*, 201, 268 276. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.06.019
- Boudet Antomarchi, A., Boicet Fabré, T., Durán Ricardo, S., & Meriño Hernández, Y. (2017). Effect on tomato (Solanum lycopersicum L.) of different doses of organic fertilizer bocashi under agroecological conditions. *Centro Agrícola, 44*(4), 37-42. http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0253-57852017000400006&Ing=es&tIng=en
- Cai, H., Ba, Z., Yang, K., Zhang, Q., Zhao, K., & Gu, S. (2017). Pyrolysis characteristics of typical biomass thermoplastic composites. *Results in physics, 7*, 3230-3235. https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.07.071

- Campos, R., Pinto, V., Melo, L., da Rocha, S., & Coimbra, J. (2021). New sustainable perspectives for "Coffee Wastewater" and other by-products: A critical review.

 Future Foods, 4, 100058.

 https://doi.org/10.1016/j.fufo.2021.100058
- Caporaso, N., Whitworth, M., Cui, C., & Fisk, I. (2018). Variability of single bean coffee volatile compounds of Arabica and robusta roasted coffees analysed by SPME-GC-MS. Food Research International, 108, 628-640.
 https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.03.077
- Castro, V. M., Valenzuela, J. J., & Ramos, J. D. (2022). Evaluación del proceso de beneficio semiseco (Honey) en las variedades de Café (Coffee arábica) Castillo,
 Colombia y Caturra y su efecto en la calidad en taza. *Ingeniería y Región*, 27, 6-11. https://doi.org/10.25054/22161325.3148
- Chaparro-Garnica, J., Mostazo-López, M. J., Salinas-Torres, D., Morallon, E., & & Cazorla-Amorós, D. (2020). Residuos de biomasa como plataforma para obtener materiales carbonosos porosos mediante carbonización hidrotermal en presencia de H3PO4. *Boletín del Grupo Español del Carbón, 55*, 22-27. http://hdl.handle.net/10045/108197
- Chen, W. H., Lin, B. J., Lin, Y. Y., Chu, Y. S., Ubando, A. T., Show, P. L., . . . Pétrissans, M. (2021). Progress in biomass torrefaction: Principles, applications and challenges. *Progress in Energy and Combustion Science*, 82, 100887. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2020.100887

- Cortés, C. A. (2018). Evaluación del proceso de clasificación de café (Coffee arabica L.) por el método de la espectroscopia infrarroja FTIR. *Ingeniería y región*, 19, 12-17. https://doi.org/10.25054/22161325.1890
- da Silva Carneiro, J. S., Ribeiro, I. C., Nardis, B. O., Barbosa, C. F., Lustosa Filho, J. F., & Melo, L. C. (2021). Long-term effect of biochar-based fertilizers application in tropical soil: agronomic efficiency and phosphorus availability. *Science of the Total Environment*, 760, 143955.
 https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143955
- Enaime, G., Baçaoui, A., Yaacoubi, A., & Lübken, M. (2020). Biochar for wastewater treatment—conversion technologies and applications. *Applied Sciences, 10*(10), 3492. https://doi.org/10.3390/app10103492
- Escalante Rebolledo, A., Pérez López, G., Hidalgo Moreno, C., López Collado, J.,

 Campo Alves, J., Valtierra Pacheco, E., & Etchevers Barra, J. (2016). Biocarbón
 (biochar) I: Naturaleza, historia, fabricación y uso en el suelo. *Terra Latinoamericana, 34*(3), 367-382.

 http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S018757792016000300367&Ing=es&nrm=iso
- Febrianto, N., & Zhu, F. (2023). Coffee bean processing: Emerging methods and their effects on chemical, biological and sensory properties. *Food Chemistry*, 135489. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.135489
- Fernandez, J., Bernardino, C., Mahler, C., Santelli, R., Brasil, B., Borges, R., . . . Cincotto, F. (2021). Biochar Generated from Agro-Industry Sugarcane Residue

- by Low Temperature Pyrolysis Utilized as an Adsorption Agent for the Removal of Thiamethoxam Pesticide in Wastewater. *Water Air Soil Pollut, 232*, 1-13. https://doi.org/10.1007/s11270-021-05030-5
- Flores Córdova, M., Soto Parra, J., Salas Salazar, N., Sánchez Chávez, E., & Piña Ramírez, F. (20018). Efecto del subproducto industrial CaCO3 en los atributos de calidad, contenido fenólico y capacidad antioxidante de manzana cvs Golden Delicious y Top Red. *Nova scientia, 10*(20), 64-82. https://doi.org/10.21640/ns.v10i20.1190
- Gale, M., Nguyen, T., Moreno, M., & Gilliard-AbdulAziz, K. L. (2021). Physiochemical properties of biochar and activated carbon from biomass residue: influence of process conditions to adsorbent properties. *ACS omega, 6*(15), 10224-10233. https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00530
- Glosario del café. (02 de 07 de 2018). Yara None: https://www.yara.com.ar/nutricion-vegetal/cafe/cafe-glosario/
- Gosgot Angeles, W., Rivera López, R. Y., Rascón, J., Barrena Gurbillón, M. A., Ordinola Ramirez, C. M., Oliva, M., & Montenegro Santillan, Y. (2021). Valorización energética de residuos orgánicos mediante pirólisis. *Revista De Investigación De Agroproducción Sustentable, 5*(2), 26-36. https://doi.org/10.25127/aps.20212.766
- Ha, J. H., & Lee, I. G. (2020). Study of a method to effectively remove char byproduct generated from fast pyrolysis of lignocellulosic biomass in a bubbling fluidized

- bed reactor. *Processes, 8*(11), 1407. https://doi.org/10.3390/pr8111407
- Hall, R., Trevisan, F., & de Vos, R. (2022). Coffee berry and green bean chemistry—
 Opportunities for improving cup quality and crop circularity. Food Research
 International, 151, 110825.
 https://doi.org/10.1016/j.foodres.2021.110825
- Han, L. R. (2018). Oxidation resistance of biochars as a function of feedstock and pyrolysis condition. *Science of the Total Environment*, 616, 335-344. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.014
- Hassan, M., Liu, Y., Naidu, R., Parikh, S., Du, J., Qi, F., & Willett, I. (2020). Influences of feedstock sources and pyrolysis temperature on the properties of biochar and functionality as adsorbents: A meta-analysis. *Science of the Total Environment*, 744, 140714. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140714
- Helguero Gutiérrez, A., Bustillos Peña, L., & Hernani Díaz, J. G. (2018). Obtención de biogás mediante la fermentación anaerobia de estiércol: Anahí Helguero Gutiérrez, Lautaro Bustillos Peña, Javier Gonzalo Hernani Díaz. *Revista Estudiantil AGRO-VET*, 2(2), 185-191.
 https://agrovet.umsa.bo/index.php/AGV/article/view/91
- Herrera, E. L., F. C., Alfaro, R., Solís, J. L., Gómez, M., Keiski, R. L., & Cruz, J. F. (2018). Producción de biocarbón a partir de biomasa residual y su uso en la germinación y crecimiento en vivero de Capparis scabrida (Sapote). Scientia Agropecuaria, 9(4), 569-577.

- http://dx.doi.org/10.17268/sci.agropecu.2018.04.13
- Hume, R., Marschner, P., Schilling, R., Mason, S., & Mosley, L. (2022). Detection of agriculturally relevant lime concentrations in soil using mid-infrared spectroscopy. *Geoderma*, 409(1), 115639. https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2021.115639
- Jian, X., Zhuang, X., Li, B., Xu, X., Wei, Z., Song, Y., & & Jiang, E. (2018). Comparison of characterization and adsorption of biochars produced from hydrothermal carbonization and pyrolysis. *Environmental Technology & Innovation*, 10, 27-35. https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.01.004
- Kaetzl, K., Lübken, M., Nettmann, E., Krimmler, S., & Wichern, M. (2020). Slow sand filtration of raw wastewater using biochar as an alternative filtration media.
 Scientific reports, 10(1), 1229. https://doi.org/10.1038/s41598-020-57981-0
- Kaetzl, K., Lübken, M., Uzun, G., Gehring, T., Nettmann, E., Stenchly, K., & Wichern, M. (2019). On-farm wastewater treatment using biochar from local agroresidues reduces pathogens from irrigation water for safer food production in developing countries. Science of the Total Environment, 682, 601 610. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.
- Kameyama, K. M. (2019). The preliminary study of water-retention related properties of biochar produced from various feedstock at different pyrolysis temperatures.
 Materials, 12(11), 1732. https://doi.org/10.3390/ma12111732

- Kiggundu, N., & Sittamukyoto, J. (20019). Pryloysis of coffee husks for biochar production. *Journal of Environmental Protection*, *10*(12). https://doi.org/10.4236/jep.2019.1012092
- Klug, M. (2012). Pirólisis, un proceso para derretir la biomasa. *Revista De Química,* 26(1-2), 37-40. https://revistas.pucp.edu.pe/index.php/quimica/article/view/5547
- Kumar, A., Bhattacharya, T., Hasnain, S. M., Nayak, A. K., & Hasnain, M. S. (2020).
 Applications of biomass-derived materials for energy production, conversion, and storage. *Materials Science for Energy Technologies*, 3, 905-920.
 https://doi.org/10.1016/j.mset.2020.10.012
- Kumar, P. N., Nagappan, V., & Karthikeyan, C. (2019). Effects of fly ash, calcium carbonate fillers on mechanical, moisture absorption properties in poly vinyl chloride resin. *Materials Today: Proceedings*, 16, 1219-1225. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.05.217
- Kwon, E. E., Lee, T., Ok, Y. S., Tsang, D. C., Park, C., & Lee, J. (2018). Effects of calcium carbonate on pyrolysis of sewage sludge. *Energy*, 153, 726-731. https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.04.100
- Lau, A. Y., Tsang, D. C., Graham, N. J., Ok, Y. S., Yang, X., & Li, X. D. (2017). Surface-modified biochar in a bioretention system for Escherichia coli removal from stormwater. *Chemosphere*, 169, 89 -98.
 https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.048
- Lin, Y. C., Ho, S. H., Zhou, Y., & & Ren, N. Q. (2018). Highly efficient adsorption of dyes by biochar derived from pigments-extracted macroalgae pyrolyzed at different

- temperature. *Bioresource technology, 259*, 104-110. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.02.094
- Liu, C., Sun, B., Zhang, X., Liu, X., Drosos, M., Li, L., & Pan, G. (2021). The Water-Soluble Pool in Biochar Dominates Maize Plant Growth Promotion Under Biochar Amendment. *Journal of Plant Growth Regul, 40*, 1466-1476.

 https://doi.org/10.1007/s00344-020-10203-3
- Liu, W. J., Jiang, H., & Yu, H. Q. (2019). Emerging applications of biochar-based materials for energy storage and conversion. *Energy & environmental science*, 12(6), 1751-1779. https://doi.org/10.1039/C9EE00206E
- Liu, Z., Xu, Z., Xu, L., Buyong, F., Chay, T. C., Li, Z., . . . Wang, X. (2022). Modified biochar: synthesis and mechanism for removal of environmental heavy metals.

 *Carbon Research, 1(1), 8. https://doi.org/10.1007/s44246-022-00007-3
- López-Beceiro, J., Díaz-Díaz, A. M., Álvarez-García, A., Tarrío-Saavedra, J., Naya, S., & Artiaga, R. (2021). The Complexity of Lignin Thermal Degradation in the Isothermal Context. *Processes, 9*(7), 1154. https://doi.org/10.3390/pr9071154
- Ma, Z., Yang, Y., Wu, Y., Xu, J., Peng, H., Liu, X., . . . Wang, S. (2019). In-depth comparison of the physicochemical characteristics of bio-char derived from biomass pseudo components: Hemicellulose, cellulose, and lignin. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 140, 195-204.
 https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.03.015

- Maceda, A., Soto-Hernández, M., Peña-Valdivia, C. B., Trejo, C., & Terrazas, T. (2021).

 Lignina: composición, síntesis y evolución. *Madera y bosques, 27*(2).

 https://doi.org/10.21829/myb.2021.2722137
- Manals-Cutiño, E. M., Salas-Tort, D., & Penedo-Medina, M. (2018). Caracterización de la biomasa vegetal cascarilla de café. *Tecnología Química, 38*(1), 169 181 . http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2224-61852018000100013&Ing=es&tIng=pt
- Mao, J. Z. (2019). Linking hydrophobicity of biochar to the water repellency and water holding capacity of biochar-amended soil. *Environmental Pollution*, 253, 779-789. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.07.051
- Maps y directions. (24 de 07 de 2023). Buscar Coordenadas GPS:

 https://www.mapsdirections.info/coordenadas-de-googlemaps.htm
- Milian-Luperón, L., Hernández-Rodríguez, M., Falcón-Hernández, J., & Otero-Calvis, A. (2020). Obtención de bioproductos por pirólisis lenta de cascarilla de café y cacao como candidatos aptos para ser utilizados como enmienda del suelo y fuente de energía. Revista Colombiana de Química, 49(2), 23-29.
 https://doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v49n2.83231
- Moneva-Roca, J. (2020). Análisis y evaluación actual del abono tipo bocashi como alternativa ecológica ante los agroquímicos. *Universidad Miguel Hernández*. https://hdl.handle.net/11000/5930
- Moreno Torrado, R. d., Sánchez Torrado, H. D., Santana Santana, N. A., & Manzano Angarita, J. Y. (2022). Estudio de la mezcla de concreto con los residuos de la

- cascarilla del café. Formación Estratégica, 3(1), 115-129. https://formacionestrategica.com/index.php/foes/article/view/79
- Murthy, T. K., Gowrishankar, B. S., K. R., Chandraprabha, M. N., & Mathew, B. B.
 (2020). Magnetic modification of coffee husk hydrochar for adsorptive removal of methylene blue: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 2, 205-212.
 https://doi.org/10.1016/j.enceco.2020.10.002
- Murthy, T. K., Gowrishankar, B. S., Prabha, M. C., Kruthi, M., & Krishna, R. H. (2019).
 Studies on batch adsorptive removal of malachite green from synthetic
 wastewater using acid treated coffee husk: equilibrium, kinetics and
 thermodynamic studies. *Microchemical Journal*, *146*, 192-201.
 https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.12.067
- Nidheesh, P., Gopinath, A., Ranjith, N., Akre, A., Sreedharan, V., & & Kumar, M. (2021).

 Potential role of biochar in advanced oxidation processes: a sustainable approach. *Chemical Engineering Journal, 405*, 126582.

 https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126582
- Ortiz, R. A. (2016). Caracterización físico-química de residuos agroindustriales (cascarilla de arroz y cascarilla de café), como materia prima potencial para la obtención de bioetano. *Laboratorios de Química UNAN-Managua I-II semestre,* 122. http://repositorio.unan.edu.ni/id/eprint/3793

- Ortiz, W. (2014). Tratamientos aplicables a materiales lignocelulósicos para la obtención de etanol y productos químicos. *Revista de Tecnología (Archivo), 13*(1), 39-44. https://doi.org/10.18270/rt.v13i1.1297
- Park, J., Yun, J., Kang, S., Kim, S., Cho, J., Wang, J., & Seo, D. (2021). Removal of potentially toxic metal by biochar derived from rendered solid residue with high content of protein and bone tissue. *Ecotoxicology and Environmental Safety, 208*, 111690. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111690
- Peñuela, A. E.-U. (2021). Obtenga café de calidad en el proceso de beneficio. *Cenicafé, Guía más agronomía, más productividad, más calidad, 3*, 198-218.

 https://doi.org/10.38141/10791/0014_11
- Puerta, G., & Rios, S. (2011). Composición química del mucílago de café según el tiempo de fermentación y refrigeración. *Cenicafe*, *62*(2), 23-40. http://hdl.handle.net/10778/478
- Puerta-Quintero, G. (2000). Beneficie correctamente su café y conserve la calidad de bebida. *Cenicafé*, *276*. http://hdl.handle.net/10778/561
- Qambrani, N. A., Rahman, M. M., Won, S., Shim, S., & Ra, C. (2017). Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79, 255-273. https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.057
- Quyen, V. T., Pham, T. H., Kim, J., Thanh, D., Thang, P. Q., Le, Q. V., . . . T., K. (2021).

 Biosorbent derived from coffee husk for efficient removal of toxic heavy metals

- from wastewater. *Chemosphere*, *284*, 131312. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131312
- Ramos Agüero, D., & Terry Alfonso, E. (2014). Generalidades de los abonos orgánicos:

 Importancia del Bocashi como alternativa nutricional para suelos y plantas.

 Cultivos tropicales, 35(4), 52-59.

 http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0258-59362014000400007&lng=es&tlng=es
- Rebolledo Hernández, M., Cocotle-Ronzón, Y., Hernández Martínez, E., Morales

 Zarate, E., & Acosta Domíngez, L. (2022). Physicochemical, functional and flow
 properties of a coffee husk flour. CIENCIA Ergo-Sum, 30(3).

 https://cienciaergosum.uaemex.mx/article/view/17597
- Romero Millán, L. M., Cruz Domínguez, M. A., y Sierra Vargas, F. E. (2016). Efecto de la temperatura en el potencial de aprovechamiento energético de los productos de la pirólisis del cuesco de palma. *Tecnura*, *20*(48), 89-99. https://doi.org/10.14483/udistrital.jour.tecnura.2016.2.a06
- Ruiz, M. (2017). Caracterización de productos destilados de aceites piroliticos de cascarilla de café. *Universidad de los Andes*. http://hdl.handle.net/1992/39869
- Sabogal-Otálora, A. M., Palomo-Hernández, L. F., y Piñeros-Castro, Y. (2022). Sugar production from husk coffee using combined pretreatments. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 176*, 108966. https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.108966

- Safaei Khorram, M., Fatemi, A., Khan, M., Kiefer, R., y Jafarnia, S. (2018). Riesgo potencial de brote de malezas al aumentar las tasas de aplicación de biocarbón en leguminosas de crecimiento lento, lentejas (Lens culinaris Medik.). *Diario de la ciencia de la alimentación y la agricultura, 98*(6), 2080-2088. https://doi.org/10.1002/jsfa.8689
- Sankaran, R. M. (2021). The expansion of lignocellulose biomass conversion into bioenergy via nanobiotechnology. *Frontiers in Nanotechnology*, 3, 96. https://doi.org/10.3389/fnano.2021.793528
- Shakya, A., y Agarwal, T. (2019). Removal of Cr (VI) from water using pineapple peel derived biochars: Adsorption potential and re-usability assessment. *Journal of molecular liquids*, 293, 111497. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111497
- Shi, W. J. (2020). Biochar bound urea boosts plant growth and reduces nitrogen leaching. *Science of the Total Environment, 701*, 134424. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134424
- Singh, C. T. (2020). Biochar: a sustainable tool in soil pollutant bioremediation.

 *Bioremediation of Industrial Waste for Environmental Safety, 2(Biological Agents and Methods for Industrial Waste Management), 475-494.

 https://doi.org/10.1007/978-981-13-3426-9_19
- Suliman, W., Harsh, J. B., Abu-Lail, N. I., Fortuna, A. M., Dallmeyer, I., y Garcia-Perez, M (2016). Influence of feedstock source and pyrolysis temperature on biochar

- bulk and surface properties. *Biomass and Bioenergy, 84*, 37-48. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.11.010
- The Weather channel. (s.f.). Pronóstico del tiempo mensual para Guaca, Santander de weather.com: https://weather.com/es-UY/tiempo/mensual/l/735de527793a9dbf7e8bd4b7431618b63a60ae43362a6b7c 02fcc272aafe624d
- Thi Quyen, V., Pham, T. H., Kim, J., Thanh, D. M., Thang, P. Q., Van Le, Q., . . . Kim, T. (2021). Biosorbent derived from coffee husk for efficient removal of toxic heavy metals from wastewater. *Chemosphere*, 284, 131312. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131312
- Thi Quyen, V., Pham, T. H., Kim, J., Thanh, D. M., Thang, P. Q., Van Le, Q., . . . Kim, T. (2021). Biosorbent derived from coffee husk for efficient removal of toxic heavy metals from wastewater. *Chemosphere*, *284*, 131312. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131312
- Tomczyk, A., & Sokołowska, Z. (2020). Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 19, 191-215. https://doi.org/10.1007/s11157-020-09523-3
- Tomohito Kameda, S. T. (2017). Kinetic and equilibrium studies of urea adsorption onto activated carbon: Adsorption mechanism. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 38(7), 1063-1066. http://dx.doi.org/10.1080/01932691.2016.1219953
- Torres-Valenzuela, L. S., Sanín-Villarrea, A., Arango-Ramírez, A., y Serna-Jiménez, J. A. (2019). Caracterización fisicoquímica y microbiológica de aguas mieles del

- beneficio del café. *Revista Ion, 32*(2), 59-66. https://doi.org/10.18273/revion.v32n2-2019006
- Venkatesh, G., Gopinath, K. A., Reddy, K. S., Reddy, B. S., Prabhakar, M.,
 Srinivasarao, C., y Kumari, V. (2022). Characterization of biochar derived from crop residues for soil amendment, carbon sequestration and energy use.
 Sustainability, 14(4), 2295. https://doi.org/10.3390/su14042295
- Viltres-Rodríguez, R. y Alarcón, Z. (2022). Caracterización química del bio-aceite de pirólisis rápida de biomasa. *Revista Cubana de Química, 34*(1), 131-158. http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2224-54212022000100131&lng=es&nrm=iso
- Wang, J., y Wang, S. (2019). Preparation, modification and environmental application of biochar: A review. *Journal of Cleaner Production*, 227, 1002-1022. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.282
- Waters, C. L., Janupala, R. R., Mallinson, R. G., y Lobban, L. L. (2017). Staged thermal fractionation for segregation of lignin and cellulose pyrolysis products: An experimental study of residence time and temperature effects. *Journal of analytical and applied pyrolysis, 126*, 380-389.

 https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.05.008
- Weber, K., & Quicker, P. (2018). Properties of biochar. *Fuel, 217*, 240-261. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.12.054
- Wystalska, K. K.-K. (2023). Influence of Technical Parameters of the Pyrolysis Process on the Surface Area, Porosity, and Hydrophobicity of Biochar from Sunflower

- Husk Pellet. *Sustainability*, *15*(1), 394. https://doi.org/10.3390/su15010394
- Yaashikaa, P. R., Kumar, P. S., Varjani, S., & Saravanan, A. (2020). A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and applications for circular bioeconomy. *Biotechnology Reports*, 28, e00570. https://doi.org/10.1016/j.btre.2020.e00570
- Yakout, S. M. (2017). Physicochemical characteristics of biochar produced from rice straw at different pyrolysis temperature for soil amendment and removal of organics. *Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section A:*Physical Sciences, 87, 207 214. https://doi.org/10.1007/s40010-017-0343-z
- You, X., Suo, F., Yin, S., Wang, X., Zheng, H., Fang, S., . . . Li, Y. (2021). Biochar decreased enantioselective uptake of chiral pesticide metalaxyl by lettuce and shifted bacterial community in agricultural soil. *Journal of Hazardous Materials*, 417, 1126047. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126047
- Zazycki, M. A., Godinho, M., Perondi, D., Foletto, E. L., & Collazzo, G. C. (2018). New biochar from pecan nutshells as an alternative adsorbent for removing reactive red 141 from aqueous solutions. *Journal of Cleaner Production, 171*, 57-65. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.007
- Zhang, C., Zhang, L., Gao, J., Zhang, S., Liu, Q., Duan, P., & Hu, X. (2020). Evolution of the functional groups/structures of biochar and heteroatoms during the pyrolysis of seaweed. *Algal Research*, 48, 101900. https://doi.org/10.1016/j.algal.2020.101900

- Zhang, Z. F. (2022). A comprehensive review of bio-oil, bio-binder and bio-asphalt materials: Their source, composition, preparation and performance. *Journal of Traffic and Transportation Engineering*, 9(2), 151-166.
 https://doi.org/10.1016/j.jtte.2022.01.003
- Zhao, M., Dai, Y., Zhang, M., Feng, C., Qin, B., Zhang, W., . . . & Qiu, R. (2020).

 Mechanisms of Pb and/or Zn adsorption by different biochars: Biochar characteristics, stability, and binding energies. *Science of the Total Environment,* 717, 136894. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136894
- Zheng, A. Z. (2014). Effect of crystal size of ZSM-5 on the aromatic yield and selectivity from catalytic fast pyrolysis of biomass. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 383*, 23-30.

 https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.11.005
- Zhou, G., Xu, X., Qiu, X., & & Zhang, J. (2019). Biochar influences the succession of microbial communities and the metabolic functions during rice straw composting with pig manure. *Bioresource technology*, 272, 10-18. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.135