



**Biochar proveniente de residuos agrícolas ecuatorianos para el mejoramiento de la calidad de agua del río Cutuchi**

Morales Cunuhay, Katherine Yajaira y Tovar Villavicencio, Estefania Araceli

Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica

Carrera de Petroquímica

Trabajo de Unidad de Integración Curricular, previo a la obtención del título de Petroquímico

Dr. Navas Cárdenas, Carlos Andrés

1 de marzo del 2024

Latacunga-Ecuador

## Reporte de verificación de contenidos



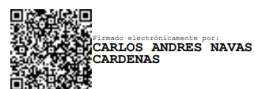
TESIS\_MORALES-TOVAR.docx

## Scan details

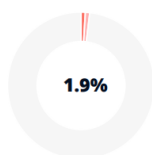
Scan time:  
March 5th, 2024 at 16:6 UTC

Total Pages:  
114

Total Words:  
28309



## Plagiarism Detection



Types of plagiarism		Words
Identical	0.8%	231
Minor Changes	0.8%	234
Paraphrased	0%	0
Omitted Words	14.8%	4177

## AI Content Detection



Text coverage

- AI text
- Human text

Dr. Navas Cárdenas, Carlos Andrés

C.C: 0502389000



## Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica

### Carrera de Petroquímica

#### Certificación

Certifico que el trabajo de Unidad de Integración Curricular: "**Biochar proveniente de residuos agrícolas ecuatorianos para el mejoramiento de la calidad de agua del río Cutuchi**" fue realizado por las señoritas **Morales Cunuhay, Katherine Yajaira y Tovar Villavicencio, Estefania Araceli**, el mismo que cumple con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, además fue revisado y analizada en su totalidad por la herramienta de prevención y/o verificación de similitud de contenidos; razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que se lo sustente públicamente.

Latacunga, 1 de marzo del 2024

.....  
**Dr. Navas Cárdenas, Carlos Andrés**

C.C: 0502389000



Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica

Carrera de Petroquímica

Responsabilidad de autoría

Nosotras, **Morales Cunuhay, Katherine Yajaira** y **Tovar Villavicencio, Estefania Arceli**, con cédulas de ciudadanía N° 0504318825, 1750731166 declaramos que el contenido, ideas y criterios del trabajo de Unidad de Integración Curricular: **“Biochar proveniente de residuos agrícolas ecuatorianos para el mejoramiento de la calidad de agua del río Cutuchi”** es nuestra autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos, y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas.

Latacunga, 1 de marzo del 2024

**Morales Cunuhay, Katherine Yajaira**

C.C: 0504318825

**Tovar Villavicencio, Estefania Arceli**

C.C: 1750731166



Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica

Carrera de Petroquímica

Autorización de publicación

Nosotras **Morales Cunuhay, Katherine Yajaira** y **Tovar Villavicencio, Estefania Arceli**, con cédulas de ciudadanía N° 0504318825, 1750731166 autorizamos a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo Unidad de Integración Curricular: “**Biochar proveniente de residuos agrícolas ecuatorianos para el mejoramiento de la calidad de agua del río Cutuchi**” en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de nuestra responsabilidad.

Latacunga, 1 de marzo del 2024

**Morales Cunuhay, Katherine Yajaira**

C.C: 0504318825

**Tovar Villavicencio, Estefania Arceli**

C.C: 1750731166

## **Dedicatoria**

Este trabajo está dedicado a mi madre Delia María Cunuhay, quien con su amor y constancia hizo posible mi llegada hasta esta etapa de mi vida. Ella es la persona que me ha inspirado a salir adelante a pesar de los obstáculos que se presentaron en mi camino y ha estado para mí cuando más lo he necesitado. Gracias, madre mía por todo el apoyo, amor y comprensión dedicados hacia mí.

A mi hija Valentina, que se convirtió en el motor principal para impulsarme a cumplir mis metas.

A mis hermanos Johanna y Stalin que me han brindado su cariño, apoyo incondicional y han estado presentes en cada etapa de mi vida.

A Deyvid, que a pesar de las dificultades me ha apoyado en los buenos y malos momentos que hemos vivido.

A mis suegros, que me apoyaron en todo momento y fueron parte importante para la culminación de esta fase.

**Katherine Yajaira Morales Cunuhay**

### **Dedicatoria**

Dedico este trabajo a la persona que más amo en esta vida, mi abuelita Balbina Villavicencio, por todo el esfuerzo, por cuidar de mí siempre, por ser mi inspiración, mi fortaleza, y sobre todo por su infinito amor, me siento afortunada de tenerla conmigo.

A Marinita, Albertito, por ser parte de mi vida, por apoyarme en cada momento, por cada consejo, por cada sonrisa, por cada aventura vivida juntos, han sido parte de este sueño hecho realidad.

A mi papá Neris Tovar, por su apoyo, por confiar en mí y buscar siempre lo mejor.

A mis tíos, hermanos, primos, por impulsarme a seguir adelante, por creer en mí y decir que puedo lograrlo, gracias por brindarme su cariño y amor.

**Estefania Araceli Tovar Villavicencio**

## **Agradecimiento**

Agradezco infinitamente, a mi madre, por su constancia, dedicación y amor que me brinda día a día y no dejarme decaer en cada momento difícil de mi vida. A mi padre, que a pesar de la distancia me ha apoyado e inculcado valores importantes que me han ayudado a forjar la persona que hoy en día soy.

A mi hija linda, que es la persona favorita en este mundo y por la cual día a día lucho para brindarle un mejor futuro.

A mi hermana hermosa, que me ha dado el amor, cariño y apoyo como el de una madre y ha estado pendiente de mi bienestar y salud. A mi hermano, que ha sido parte importante de mi vida y me ha apoyado en los momentos difíciles.

A mis cuñados, que a pesar de las dificultades han estado presentes en la buenas y en las malas y me han brindado su apoyo incondicional.

A mi tutor de tesis Dr. Carlos Navas que ha permitido que todo este proceso se haga realidad y le estoy muy agradecida por la comprensión y paciencia que ha tenido hacia mi persona.

A la Ing. Jess López, que no ha sido solo una profesora, sino que, fue una amiga que brindaba consejos y me enseñó que la vida tiene altos y bajos, pero nunca se debía rendir. Al Ing. Milton Robalino que nos ha apoyado en el transcurso de este proceso.

A mis amigos: Estefania, Romina, Pame, Erick y Lucho que han estado presentes en este proceso y me han apoyado en todo momento. Y a pesar de mi carácter y defectos no me han abandonado.

Gracias a todos por permitirme cumplir este sueño.

**Katherine Yajaira Morales Cunuhay**



## **Agradecimiento**

A Dios, por la vida, por guiarme, por cuidar de mí y acompañarme en cada una de las decisiones que he tomado en mi vida personal y estudiantil.

A mi abuelita, gracias por su amor y apoyo durante todo este camino, siempre deseaba que mis sueños académicos se vuelvan realidad y lo logramos, todo esto es por usted.

Quiero expresar mi gratitud y cariño a Marinita, Albertito, Cindita, Jossu, han sido mi apoyo en este largo viaje, gracias por tantas alegrías, por hacerme sentir parte de ustedes, valoro tanto su compañía en mi vida todo este tiempo.

A mi padre, gracias por enseñarme a luchar, por su confianza, por creer en mí en todo momento, por su apoyo emocional para poder cumplir mis metas y sueños, gracias papito.

A mi tutor de tesis Dr. Carlos Navas, quien tomó esta gran responsabilidad, gracias por compartir sus conocimientos y dejar una marca positiva en mi vida, gracias por inspirarme a seguir persiguiendo mis sueños.

A mis docentes por cada una de sus enseñanzas, en especial Ing. Jessenia López, gracias por ser una excelente persona y profesional, gracias por sus consejos, palabras de ánimo, y por enseñarnos a ser mejores personas, Ing. Milton Robalino, gracias por la paciencia y apoyo en este tiempo.

A mis amigos: Thalía, Katty, Fusty, Nacho y Ronald, ustedes son testigos del esfuerzo y dedicación en todo este tiempo, gracias por ser mi alegría durante estos años, gracias por las risas, abrazos, por todo el cariño, por estar en los buenos y malos momentos, gracias por demostrarme que la amistad verdadera existe, los quiero mucho.

A las personas que no menciono y han sido parte de mi vida y proceso, gracias, gracias...

**Estefania Araceli Tovar Villavicencio**

**ÍNDICE DE CONTENIDO**

<b>Carátula .....</b>	<b>1</b>
<b>Reporte de verificación de contenidos .....</b>	<b>2</b>
<b>Certificación .....</b>	<b>3</b>
<b>Responsabilidad de autoría.....</b>	<b>4</b>
<b>Autorización de publicación.....</b>	<b>5</b>
<b>Dedicatoria.....</b>	<b>6</b>
<b>Dedicatoria.....</b>	<b>7</b>
<b>Agradecimiento.....</b>	<b>8</b>
<b>Agradecimiento.....</b>	<b>9</b>
<b>Índice de contenido .....</b>	<b>10</b>
<b>Índice de figuras .....</b>	<b>16</b>
<b>Índice de tablas .....</b>	<b>17</b>
<b>Índice de ecuaciones.....</b>	<b>18</b>
<b>Índice de abreviaturas.....</b>	<b>19</b>
<b>Resumen .....</b>	<b>20</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>21</b>
<b>Capítulo I: Generalidades .....</b>	<b>22</b>
<b>    Introducción .....</b>	<b>22</b>
<b>    Planteamiento del problema .....</b>	<b>23</b>
<b>    Justificación e importancia.....</b>	<b>24</b>

Alcance .....	25
Objetivos .....	25
<i>Objetivo General</i> .....	25
<i>Objetivos Específicos</i> .....	25
Hipótesis.....	26
Variables de investigación .....	26
<i>Variables independientes</i> .....	26
<i>Variables dependientes</i> .....	26
Capítulo II: Marco teórico.....	27
Contaminación del río Cutuchi .....	27
Contaminación por colorantes orgánicos, nitratos, fosfatos y metales pesados. ....	28
<i>Azul de metileno</i> .....	28
<i>Nitratos y fosfatos</i> .....	29
<i>Metales pesados</i> .....	30
Características físicas del agua residual .....	31
<i>Temperatura</i> .....	31
<i>Turbidez</i> .....	31
<i>Conductividad</i> .....	32
<i>Oxígeno disuelto (OD)</i> .....	32
<i>Sólidos totales (ST)</i> .....	32
<i>Sólidos suspendidos totales (SST)</i> .....	33

<b>Características químicas del agua residual .....</b>	<b>33</b>
<i>Potencial Hidrógeno.....</i>	<b>33</b>
<i>Demanda Química de Oxígeno (DQO) .....</i>	<b>33</b>
<i>Alcalinidad.....</i>	<b>33</b>
<b>Comparación con la legislación vigente (TULSMA).....</b>	<b>34</b>
<b>Métodos de tratamiento de agua .....</b>	<b>36</b>
<i>Adsorción con biocarbón para tratamiento de colorantes y metales pesados.....</i>	<b>36</b>
<i>Procesos de oxidación avanzada (POAs) .....</i>	<b>38</b>
<i>Separación por membranas.....</i>	<b>38</b>
<b>Biocarbón .....</b>	<b>39</b>
<b>Técnicas de preparación de biocarbón .....</b>	<b>41</b>
<i>Pirólisis.....</i>	<b>42</b>
<i>Carbonización hidrotermal.....</i>	<b>45</b>
<i>Gasificación .....</i>	<b>47</b>
<i>Torrefacción.....</i>	<b>47</b>
<b>Propiedades fisicoquímicas del biocarbón.....</b>	<b>49</b>
<b>Composición elemental .....</b>	<b>50</b>
<b>Capacidad de intercambio catiónico .....</b>	<b>50</b>
<b>Aplicación de biocarbón.....</b>	<b>50</b>
<b>Materias primas más utilizadas para la obtención de biocarbón.....</b>	<b>52</b>
<b>Producción de materias primas utilizadas para obtener biocarbón en Ecuador .....</b>	<b>55</b>

Capítulo III: Metodología.....	57
Materiales y métodos.....	57
Equipos, materiales y reactivos. ....	58
<i>Equipos</i> .....	58
<i>Materia prima</i> .....	58
<i>Materiales</i> .....	58
<i>Reactivos</i> .....	59
Recolección de la biomasa .....	59
Tratamiento de las muestras .....	60
<i>Secado y trituración</i> .....	60
Pretratamiento del reactor para el proceso de pirólisis .....	60
<i>Empaquetamiento del reactor</i> .....	63
Producción de biocarbón .....	63
<i>Pirólisis</i> .....	63
<i>Carbonización hidrotermal</i> .....	63
Caracterización del material carbonáceo .....	64
<i>Rendimiento</i> .....	64
<i>Espectroscopía Raman</i> .....	65
<i>Espectroscopía Infrarroja (FTIR-ATR)</i> .....	65
<i>Microscopía electrónica de barrido</i> .....	66
Muestreo del agua del río Cutuchi .....	66

<i>Puntos de muestreo</i> .....	66
<i>Toma de muestras</i> .....	67
<i>Conservación y transporte</i> .....	68
Pruebas fisicoquímicas del agua .....	69
<i>Demanda Química de Oxígeno</i> .....	69
<i>Potencial hidrógeno (pH)</i> .....	69
<i>Conductividad eléctrica</i> .....	69
<i>Cantidad de sólidos totales</i> .....	70
<i>Cantidad de sólidos disueltos</i> .....	70
Pruebas de adsorción.....	71
<i>Pruebas con muestras del río Cutuchi</i> .....	71
Pruebas Adicionales .....	72
<i>Pruebas con solución de azul de metileno</i> .....	72
<i>Capacidad de adsorción y porcentaje de remoción</i> .....	73
<i>Pruebas con solución de cobre</i> .....	73
Capítulo IV: Resultados y Discusión.....	75
Obtención de biocarbón a partir de residuos agrícolas y su rendimiento de producción .....	75
Caracterización fisicoquímica de las muestras de biocarbón.....	79
<i>Análisis de los espectros obtenidos por espectroscopía Raman</i> .....	79
<i>Análisis por espectroscopía infrarroja para muestras de biocarbón obtenido por pirólisis y HTC</i> .....	83

<i>Resultados obtenidos por microscopía electrónica de barrido (SEM)</i> .....	89
Pruebas de adsorción empleando como adsorbente el biocarbón obtenido.....	93
<i>Análisis de las propiedades fisicoquímicas de las muestras del río Cutuchi</i> .....	93
<i>Análisis de parámetros fisicoquímicos de los tres puntos de muestreo</i> .....	93
<i>Análisis de parámetros fisicoquímicos adicionales del punto 2</i> .....	95
<i>Remoción de Demanda Química de Oxígeno (DQO) en muestras del río Cutuchi</i> ...	97
Análisis de resultados de pruebas adicionales de adsorción .....	101
<i>Pruebas de adsorción con soluciones de azul de metileno</i> .....	101
<i>Prueba de adsorción con solución de cobre</i> .....	108
Capítulo V: Conclusiones y Recomendaciones.....	111
<i>Conclusiones</i> .....	111
<i>Recomendaciones</i> .....	114
Bibliografía .....	115
Anexos .....	132

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> <i>Estructura del azul de metileno</i> .....	29
<b>Figura 2</b> <i>Proceso de obtención de biocarbón</i> .....	39
<b>Figura 3</b> <i>Mecanismo de la pirólisis</i> .....	43
<b>Figura 4</b> <i>Esquema del proceso HTC</i> .....	46
<b>Figura 5</b> <i>Propiedades fisicoquímicas del biocarbón</i> .....	50
<b>Figura 6</b> <i>Aplicaciones del biocarbón para diversos usos</i> .....	52
<b>Figura 7</b> <i>Plan de investigación</i> .....	57
<b>Figura 8</b> <i>Planta piloto de oxidación parcial Xytel</i> .....	61
<b>Figura 9</b> <i>Reactor tubular con horno asociado</i> .....	61
<b>Figura 10</b> <i>Diagrama del módulo de reacción</i> .....	62
<b>Figura 11</b> <i>Reactor autoclave de síntesis hidrotermal</i> .....	64
<b>Figura 12</b> <i>Ubicación de los puntos de muestreo</i> .....	68
<b>Figura 13</b> <i>Muestras de biomasa de diferentes residuos</i> .....	75
<b>Figura 14</b> <i>Biocarbón obtenidos por HTC y pirólisis</i> .....	76
<b>Figura 15</b> <i>Efectos del método de síntesis en el rendimiento del biocarbón</i> .....	78
<b>Figura 16</b> <i>Espectros Raman normalizados para cada biocarbón</i> .....	80
<b>Figura 17</b> <i>Espectros de biocarbón obtenido por carbonización hidrotermal</i> .....	84
<b>Figura 18</b> <i>Espectros de biocarbón obtenido por pirólisis</i> .....	86
<b>Figura 19</b> <i>Morfología de biocarbón obtenidos utilizando SEM</i> .....	90
<b>Figura 20</b> <i>Porcentaje de remoción de DQO en muestras del río Cutuchi</i> .....	98
<b>Figura 21</b> <i>Curva de calibración para el azul de metileno</i> .....	102
<b>Figura 22</b> <i>Porcentaje de remoción con solución de 5 ppm de azul de metileno</i> .....	104
<b>Figura 23</b> <i>Porcentaje de remoción con solución de 10 ppm de azul de metileno</i> .....	106
<b>Figura 24</b> <i>Porcentaje de remoción de cobre después del tratamiento</i> .....	108



**ÍNDICE DE TABLAS**

<b>Tabla 1</b> <i>Criterios de calidad de agua admisibles para la preservación de la flora y fauna</i> .....	34
<b>Tabla 2</b> <i>Calidad de agua en el río Cutuchi mediante análisis fisicoquímicas reportados</i> .....	35
<b>Tabla 3</b> <i>Procesos de conversión termoquímica para la obtención de biocarbón</i> .....	48
<b>Tabla 4</b> <i>Tabla de propiedades de diferentes residuos utilizados para obtener biocarbón</i> .....	53
<b>Tabla 5</b> <i>Determinación de los puntos de muestreo</i> .....	67
<b>Tabla 6</b> <i>Rendimiento de los tipos de biocarbón obtenidos</i> .....	77
<b>Tabla 7</b> <i>Posición del pico y coeficiente de intensidad</i> .....	81
<b>Tabla 8</b> <i>Análisis elemental de las muestras de biocarbón</i> .....	91
<b>Tabla 9</b> <i>Propiedades de los tres puntos de muestreo</i> .....	93
<b>Tabla 10</b> <i>Propiedades adicionales del punto 2 (Latacunga centro)</i> .....	96

**ÍNDICE DE ECUACIONES**

<b>Ecuación 1</b> <i>Rendimiento de biocarbón en porcentaje</i> .....	65
<b>Ecuación 2</b> <i>Sólidos totales para muestras de agua</i> .....	70
<b>Ecuación 3</b> <i>Sólidos disueltos para muestras de agua</i> .....	71
<b>Ecuación 4</b> <i>Porcentaje de remoción de DQO</i> .....	72
<b>Ecuación 5</b> <i>Capacidad de remoción de contaminantes</i> .....	73
<b>Ecuación 6</b> <i>Porcentaje de remoción de contaminantes</i> .....	73

## ÍNDICE DE ABREVIATURAS

**AM:** Azul de Metileno.

**HTC.** Carbonización Hidrotermal.

**DQO:** Demanda Química de Oxígeno.

**DBO:** Demanda Bioquímica de Oxígeno.

**FTIR-ATR.** Espectroscopía infrarroja acoplada a reflectancia total atenuada.

**SEM:** Microscopía Electrónica de Barrido.

**SDT:** Sólidos Disueltos Totales.

**OD:** Oxígeno Disuelto.

**ST:** Sólidos Totales.

**SST:** Sólidos Suspendidos Totales.

**TULSMA:** Texto Unificado de Legislación Secundaria del Ministerio de Ambiente.

**POAs:** Procesos de Oxidación Avanzada.

**NF:** Nanofiltros.

**PTFE:** Politetrafluoroetileno.

**EDS:** Espectroscopía de Energía Dispersada.

## Resumen

En la ciudad de Latacunga, existe preocupación por la contaminación de agua del río Cutuchi debido a las diversas actividades que en esta zona se ejecutan, principalmente la antropogénica, la agricultura y ganadería. La producción de biocarbón a partir de residuos agrícolas es una alternativa innovadora y de bajo costo para remediar la contaminación de los ríos y mejorar la calidad de vida de las personas que habitan a sus alrededores. En este estudio se sintetizaron biocarbones provenientes de residuos agrícolas como aguacate, brócoli, tallos de flores, guadua y raquis de banano a través de tratamientos térmicos como la carbonización hidrotermal (HTC) y pirólisis. Las muestras del producto obtenido se caracterizaron para relacionarlas con sus propiedades adsorbentes que fueron sustentadas mediante pruebas de adsorción con muestras de agua tomadas del río Cutuchi, soluciones de Cu y azul de metileno. Los biocarbones obtenidos por pirólisis brindaron un mejor rendimiento en la adsorción de los contaminantes presentes en las muestras de agua reales con porcentajes alrededor del 100%. Mientras que, los biocarbones obtenidos por HTC, proporcionaron una mejor adsorción en análisis con muestras de azul de metileno con porcentajes de remoción de 90% para una concentración de 5 mg/L y 50% a 10 mg/L, aproximadamente. Se obtuvo porcentajes de remoción bajos para el estudio de adsorción con Cu del 4.17% para muestras obtenidas por HTC y del 25% para biocarbones producidos por pirólisis. Las propiedades fisicoquímicas de las muestras de agua del río se evaluaron a través de parámetros importantes como conductividad, STD, DQO, entre otras. Mientras que para las muestras de biocarbón se analizaron utilizando técnicas espectrométricas como espectroscopía infrarroja, RAMAN y microscopía electrónica de barrido.

*Palabras clave:* Biocarbón, residuos agrícolas, pirólisis, carbonización hidrotermal, adsorción.

### Abstract

In the city of Latacunga, there is concern about water contamination of the Cutuchi River due to the various activities carried out in this area, mainly anthropogenic, agriculture and livestock. The production of biochar from agricultural residues is an innovative and low-cost alternative to remediate river pollution and improve the quality of life of people living in the surrounding areas. In this study, biochar from agricultural residues such as avocado, broccoli, flower stalks, guadua and banana rachis was synthesized through thermal treatments such as hydrothermal carbonization (HTC) and pyrolysis. The product samples obtained were characterized in order to relate them to their adsorbent properties, which were supported by adsorption tests with water samples taken from the Cutuchi River, Cu and methylene blue solutions. The biochars obtained by pyrolysis gave a better performance in the adsorption of the pollutants present in the real water samples with percentages around 100%. Meanwhile, the biochars obtained by HTC, provided better adsorption in analyses with methylene blue samples with removal percentages of 90% for a concentration of 5 mg/L and 50% at 10 mg/L, approximately. Low removal percentages were obtained for the Cu adsorption study of 4.17% for samples obtained by HTC and 25% for biochar produced by pyrolysis. The physicochemical properties of the river water samples were evaluated through important parameters such as conductivity, STD, COD, among others. The biochar samples were analyzed using spectrometric techniques such as infrared spectroscopy, RAMAN and scanning electron microscopy.

*Keywords:* Biochar, agricultural residuals, pyrolysis, hydrothermal carbonization, adsorption.

## Capítulo I

### Generalidades

#### Introducción

En la actualidad, el descuido y la falta de supervisión de las industrias localizadas en zonas cercanas al río Cutuchi ha desencadenado una situación alarmante con respecto a la contaminación de la fuente hídrica en la provincia de Cotopaxi. Varios estudios han demostrado que las propiedades fisicoquímicas de las aguas exceden el límite permisible establecido por la normativa medioambiental vigente (Tercero, 2015).

Existen diversos procesos para el tratamiento de aguas; sin embargo, la adsorción es un método que cumple con los estándares de calidad, debido a su bajo costo, fácil operación y alta eficiencia (García et al., 2012). Entre los adsorbentes utilizados para este propósito, se destacan los de origen agrícola, ya sea animal o vegetal. Estos últimos, al ser obtenidos a partir de materia orgánica residual y mediante un proceso viable, contribuyen a que la adsorción sea uno de los tratamientos más utilizados (Martínez et al., 2017).

Los desechos agrícolas tienen una mínima incidencia en la contaminación del aire, pero es muy alta en los recursos hídricos y el suelo (Nagendran, 2011). Este tipo de residuos pueden ser utilizados para la generación de energía, alimentos de animales o como compost a través de determinados tratamientos según la aplicación. Entre los usos de residuos agrícolas para la remediación ambiental, sea de agua o de suelos, se encuentra el biocarbón. Este material carbonáceo puede generarse a partir de residuos, pero no todos pueden ser materias primas apropiadas para producirlo. La fabricación depende del uso que se le atribuya al producto y de la materia prima disponible para el propósito.

Al aplicar tecnologías de conversión térmica, los residuos experimentan cambios en su estructura debido a tratamientos termoquímicos, endotérmicos o exotérmicos, que dan como

resultado materiales altamente porosos y con un alto contenido en carbono (Tang et al., 2013). Los métodos para la producción de biocarbón han evolucionado conforme transcurre el tiempo, la ciencia y la tecnología innovan sistemas de procesos que optimizan la producción y mejoran la calidad del producto. La perspectiva sostenible y respetuosa con el ambiente permiten que la pirólisis y la carbonización hidrotermal sean tratamientos alternativos prometedores para la producción de bioaceite y materiales basados en biocarbón, generando así un alto valor agregado, energético y ambiental a residuos agrícolas cuya utilidad es prácticamente nula (Gosgot et al., 2021).

### **Planteamiento del problema**

El Ecuador es un país netamente agrícola y los diferentes tipos de residuos generados mediante estas actividades no son aprovechados. Los tallos de flores, de brócoli, de raquis de banano, cáscara de cacao, desechos de madera, son desechados en la superficie terrestre sin tratamiento alguno, o, en su mayoría, utilizados como abono del suelo del cual son cultivados. Los residuos, aunque se componen de materia orgánica, contribuyen al deterioro del ambiente, ya que son liberados en fuentes hídricas en donde su eutrofización o estancamiento se constituyen como factores que impulsan la pérdida de biodiversidad, contaminación por contaminantes orgánicos persistentes y disfunción de los ecosistemas (FAO, 2005).

Por otra parte, los desechos generados por el ser humano son la principal fuente de contaminación de los ríos, se dirigen a estos con el objetivo de deshacerse y evitar acumulación de basura. En el país, se han registrado 1870 muertes por enfermedades transmitidas por el agua en los últimos diez años, evidenciando una clara influencia de la contaminación para el ser humano y su entorno (Ortiz et al., 2022). Poca es la atención prestada al deterioro del ecosistema, pues los ríos son la principal fuente de agua dulce del planeta y no se está creando alternativas que minimicen el impacto ambiental que se está provocando. El cauce del río Cutuchi va perdiendo su naturaleza a medida que este se acerca

a zonas pobladas. Se han evidenciado estudios relacionados a esta fuente hídrica acerca del nivel de contaminación que este posee, pero pocos proporcionan opciones para su remediación (Yáñez & Vásquez, 2015).

El escaso aprovechamiento y exploración de los restos agrícolas no permite el desarrollo de productos con un valor comercial en el mercado y un consecuente beneficio económico, por lo que surge la iniciativa de crear un material con capacidades absorbentes que permita remover la mayor cantidad de contaminantes presentes en el agua. Además, de remediar la contaminación de fuentes hídricas, contribuya a la mejora de las propiedades del suelo.

### **Justificación e importancia**

Se ha seleccionado este tema con el objetivo de explorar el potencial de varios tipos de biocarbón obtenidos a partir de residuos agrícolas como una alternativa medioambiental enfocada en el desarrollo de materiales adsorbentes de contaminantes, a su vez proporcionando a la materia prima un uso más adecuado y lucrativo. Además, la sociedad requiere de un producto de calidad, con capacidades excelentes de adsorción, accesibilidad económica y con el cual no se vea comprometida la conservación del ambiente. Por lo tanto, esta investigación se está enfocada en indagar dichas propiedades, mejorarlas y caracterizarlas con el propósito de verificar su eficiencia en procesos de tratamiento de aguas.

La conversión termoquímica de residuos agrícolas es el principal objetivo para iniciar con el proceso de síntesis de biocarbón, que es ampliamente utilizado para mejorar la fertilidad de los suelos, producción de energía renovable, reducción de emisiones de gases de efecto invernadero y el tratamiento de aguas residuales. Varias son las aplicaciones que se pueden atribuir a esta innovadora invención con soluciones de remediación medioambientales tales que permitan generar un cambio al cual está enfocado el presente estudio.



Es importante caracterizar las muestras de agua recolectadas a través de la determinación de parámetros fisicoquímicos, como la demanda química de oxígeno (DQO), antes y después del tratamiento con el material carbonáceo con el objetivo de estimar la capacidad de adsorción y remoción de contaminantes que el material posee.

### **Alcance**

El presente estudio tiene como objetivo la obtención de biocarbón a partir de residuos agrícolas utilizando procesos termoquímicos, como la pirólisis y carbonización hidrotermal, para generar un producto con capacidades eficientes de remoción de contaminantes de aguas residuales del río Cutuchi.

Otro de los propósitos de esta investigación es la caracterización del biomaterial obtenido para establecer sus propiedades fisicoquímicas y a la vez de la calidad del agua por medio de la cual se lograría evidenciar los cambios generados antes y después de la aplicación del biocarbón.

### **Objetivos**

#### ***Objetivo General***

- Estudiar el efecto del método de síntesis sobre la capacidad de remoción de contaminantes del río Cutuchi obtenida con distintos tipos de biocarbón provenientes de residuos agrícolas ecuatorianos.

#### ***Objetivos Específicos***

- Sintetizar biocarbón a partir de residuos agrícolas, mediante pirólisis y la carbonización hidrotermal.
- Analizar las propiedades fisicoquímicas de los tipos de biocarbón mediante técnicas espectrométricas.

- Evaluar la calidad fisicoquímica del agua del río Cutuchi en distintos puntos de la provincia de Cotopaxi empleando técnicas de análisis químico.
- Estudiar la capacidad de remoción de contaminantes del río Cutuchi de los materiales carbonáceos obtenidos por pirólisis y carbonización hidrotermal provenientes de residuos agrícolas.

### **Hipótesis**

El tipo de biomasa residual y el método de síntesis podrían tener efectos considerables en la adsorción de contaminantes presentes en el agua. La efectividad para la remoción de dichos contaminantes puede estar relacionada directamente con las propiedades fisicoquímicas del material carbonáceo, las mismas que, a su vez, pueden depender del tipo de materia prima utilizada y del método de conversión termoquímica. A través de una metodología de tratamiento simple y de bajo costo se puede promover la obtención de muestras de biocarbón con diferentes capacidades de adsorción que puede asociarse al tamaño de los poros, alto contenido de carbono y grupos funcionales.

### **Variables de investigación**

#### ***Variables independientes***

- Tipo de biomasa.
- Tipo de método de síntesis.

#### ***Variables dependientes***

- Rendimiento de obtención de biocarbón.
- Capacidad de adsorción.
- Porcentaje de remoción.

## Capítulo II

### Marco teórico

#### Contaminación del río Cutuchi

La contaminación del agua es uno de los problemas más controvertibles a nivel mundial, la mayor parte de contaminación está atribuida al comportamiento del hombre con la naturaleza, pues hace mucho tiempo las personas hemos descuidado el planeta. Por otro lado, los pesticidas, metales pesados, fosfatos juegan un papel importante en términos de contaminantes, debido a su toxicidad y aplicaciones a gran escala en actividades agrícolas e industriales (Bocşa et al., 2023).

En Latacunga, uno de los ríos más contaminados es el río Cutuchi. Este está contaminado por elementos naturales, por la contaminación industrial y artificial que se da por parte de colectores del alcantarillado que van directamente al río (Yáñez & Vásquez, 2015). El río se forma en los deshielos del volcán Cotopaxi y atraviesa la ciudad de Latacunga, Salcedo, Ambato y Baños. Abarca un área de 14.996 ha, dentro de las provincias de Cotopaxi y Tungurahua, con una pendiente de 8.8%.

El río Cutuchi está ubicado en la zona sierra centro del país y sus aguas son utilizadas, principalmente, para actividades como regadío, producción agrícola y ganadería (Herrera & Sumba, 2019). Debido a que la población supera los 300.000 habitantes, la cuenca recibe un importante flujo de vertidos domésticos e industriales sin tratar. Las aguas residuales estimadas rondan los 30.000 m<sup>3</sup>/día, van directamente al río lo que representa un 3.6% de su caudal promedio. El río también recibe aguas residuales de al menos 88 empresas que se relacionan con la agricultura (57%), industrias (16%), petroleras (23%) y otras (4%). Además de las aguas residuales, se destaca que el afluente recibe al menos 1.8 ton de basura al día (Zapata et al., 2021).

## **Contaminación por colorantes orgánicos, nitratos, fosfatos y metales pesados.**

### ***Azul de metileno***

En los últimos años ha aumentado el interés por el estudio de los compuestos químicos en el medio acuático. Las aguas residuales que contienen colorantes al ser descargados en los recursos hídricos inhiben la penetración de la luz solar y reducen en la acción fotosintética (Lavado et al., 2020).

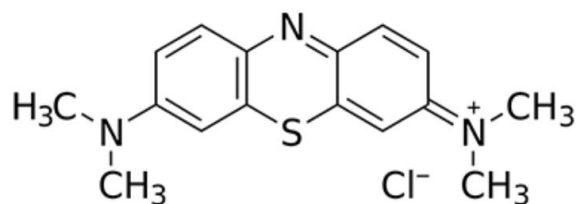
En la actualidad, se sabe poco sobre los colorantes orgánicos como contaminantes en los cuerpos de agua. Mismos que están presentes en muchas áreas de aplicación, desde la industria textil, alimenticia, curtiduría, cosmética, hasta la medicina humana. Su producción a gran escala ha provocado que los tintes orgánicos sintéticos penetren en diferentes compartimentos del agua y suelo, debido a las propiedades toxicológicas y la actividad farmacológica de algunos colorantes orgánicos, se debe controlar su aparición en los cuerpos de agua (Tkaczyk et al., 2020).

En cuanto a su estructura química los colorantes están constituidos por un grupo funcional cromóforo y un auxocromo, los cuales alteran los valores de las longitudes de onda en las que se presentan las absorciones de la luz. Generalmente, los auxocromos son grupos mucho más sencillos en comparación a los cromóforos (Corrales & Caycedo, 2020). Los colorantes se pueden clasificar como aniónicos y catiónicos. Uno de los colorantes orgánicos más conocidos y empleados es el azul de metileno.

El azul de metileno es un compuesto químico que tiene una estructura molecular compleja, clasificado en la categoría de colorante catiónico, su fórmula química es  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ , es soluble en agua lo que permite su aplicación en diferentes campos industriales.

## Figura 1

### Estructura del azul de metileno



*Nota.* El gráfico representa la estructura química del colorante azul de metileno.

El tratamiento de aguas residuales que contienen azul de metileno (AM), antes de su vertido al medio ambiente es de gran importancia por sus impactos nocivos en la calidad y percepción del agua. Existen varios métodos para eliminar AM y otros tintes de las aguas residuales industriales. Estos incluyen adsorción/biosorción, fitorremediación, coagulación, extracción líquido-líquido, nanofiltración, ultrafiltración, entre otros (Khan et al., 2022).

### **Nitratos y fosfatos**

En el agua, el nitrógeno y fósforo existen en forma de nitratos y fosfatos, compuestos orgánicos o inorgánicos que contienen nitrógeno o fósforo. El nitrato en el agua se lo utiliza por las algas y peces para sintetizar proteínas, pero el exceso de nitrato en el agua puedes causar enfermedades graves. Por otra parte, el fosfato es un nutriente vitar para convertir la luz solar en energía utilizable que permite el crecimiento y reproducción celular. Las fuentes comunes de exceso de nitratos y fosfatos que llegan a lagos o arroyos incluyen fertilizantes agrícolas, alimentos, estiércol para animales, aguas residuales domésticas, industriales, vertederos sanitarios y de basura (Bolaños et al., 2017).

Los métodos para eliminar nitratos y fosfatos del agua con principalmente métodos de adsorción, tratamiento biológico, reducción activa de metales, precipitación química, entre otros. A pesar de que estos enfoques son útiles, cada uno tiene sus inconvenientes, como por

ejemplo la precipitación química puede causar con facilidad contaminación secundaria, el tratamiento biológico requiere de un largo periodo de reacción con condiciones estrictas (J. Li et al., 2022).

En la actualidad el río Cutuchi se encuentra en una situación crítica de contaminación, y esto se debe a la descarga de aguas residuales por parte de la población por donde el río recorre, así como de las diferentes industrias de papel (Familia Sancela) y lácteos (Parmalat e Indulac), que descargan sus efluentes al río. Esta contaminación genera problemas a la población ya que el río tiene una alta contaminación de nitratos debido a la agricultura y ganadería, además una alta contaminación de fosfatos que se da por el uso de detergentes, jabones, etc. Estudios realizados mencionan que el río Cutuchi durante varios años sufrió un incremento considerable del ion fosfato, lo que provocó la muerte de peces y más especies marinas debido a la gran cantidad de polifosfatos procedentes de los detergentes en las aguas residuales (Bermeo & Tigse, 2019).

### ***Metales pesados***

Los metales pesados se encuentran entre los contaminantes más comunes cuando se considera la contaminación del agua debido a la intervención humana en los entornos naturales. Gran parte de las actividades humanas liberan metales pesados en fuentes y ambientes acuosos (Bocşa et al., 2023).

La calidad del agua del río Cutuchi se ha deteriorado conforme avanza el tiempo. La presencia de industrias, plantaciones y diversas actividades antropogénicas, han contribuido al incremento de la demanda de metales pesados como cromo, cadmio y boro en la fuente hídrica, constituyendo un problema ambiental con respecto al crecimiento de la contaminación de reservas hídricas (Hidalgo & Osorio, 2013). Más del 90% de los metales transportados por un río se encuentran en las partículas suspendidas del agua y en sedimentos. Las partículas en suspensión en las aguas son minerales de arcilla, óxidos de hierro, manganeso, carbonatos,

sustancias orgánicas. La estabilidad de los metales pesados está asociada a estos compuestos los cuales son factores de movilidad y biodisponibilidad de metales (Barrera & Cepeda, 2020). En la actividad minera se utiliza grandes cantidades de agua que son devueltas a los cauces sin ningún tipo de tratamiento, por lo que se pueden contener sustancias químicas y metales pesados. Además, la industria textil y del cuero en la ciudad de Ambato causa la contaminación del río debido a que se descargan aguas saturadas con altos contenidos de cromo (43.94 mg/L, el máximo aceptado es de 0.1 mg/L) (Morales, 2022).

El boro se presenta a lo largo del río Cutuchi, y aumenta más después de la unión con el río Pumacunchi. La contaminación por actividades antropogénicas se evidencia al detectar concentraciones de grasas y aceites a lo largo de todo el río, especialmente en el tramo que atraviesa la zona urbana de Latacunga (Hidalgo & Osorio, 2013).

## **Características físicas del agua residual**

### ***Temperatura***

Dada su influencia es un parámetro importante, que afecta tanto al desarrollo de la vida acuática como a las reacciones químicas y velocidad de reacción. Por ejemplo, el aumento de la temperatura del agua puede provocar cambios en las especies piscícolas. Además, el oxígeno presenta menor solubilidad en agua caliente que en el agua fría. La temperatura óptima para el desarrollo de la actividad bacteriana se encuentra entre los 25 y 35 °C. Los procesos de digestión aerobia y nitrificación se detienen cuando el agua alcanza los 50 °C (Yáñez & Vásquez, 2015). Las altas temperaturas traen consigo un cremento de putrefacción, beneficiando el aumento de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y disminuyendo el oxígeno disuelto (Ampuero & Navarro, 2020).

### ***Turbidez***

Como indicador de la capacidad de un agua para transmitir luz, es un parámetro utilizado para evaluar la calidad de las aguas vertidas o las aguas naturales en relación con la

presencia de partículas coloidales y residuos en suspensión. La evaluación de la turbidez se realiza al contrastar la intensidad de la luz dispersada en la muestra con la intensidad observada en una suspensión de referencia bajo condiciones similares (Yáñez & Vásquez, 2015).

### ***Conductividad***

La conductividad es una medida numérica de la habilidad de una solución para conducir una corriente eléctrica. Esta propiedad está influenciada por la presencia de iones y su concentración total, así como por su movilidad, valencia y concentraciones relativas, además de la temperatura en la que se realiza la medición. En otras palabras, cuanto mayor sea la concentración de iones, mayor será la conductividad (Serna et al., 2022).

### ***Oxígeno disuelto (OD)***

Es un parámetro que permite medir la cantidad de oxígeno gaseoso disuelto en el agua. El oxígeno disuelto ingresa al medio acuoso a través del aire, que se mezcla con el agua mediante un proceso llamado aeración. De acuerdo con investigaciones, el oxígeno disuelto se consideró como un indicador para evaluar el grado de carga orgánica en depósitos de aguas residuales (Akratos et al., 2020).

### ***Sólidos totales (ST)***

Son los residuos que resultan del proceso de evaporación y secado en una estufa a una temperatura específica. Están compuestos por materia orgánica y sales inorgánicas como cloruros, carbonatos, calcio, nitratos de sodio y sulfatos. Además, estos residuos representan la suma de dos componentes: los sólidos suspendidos totales, que son los residuos retenidos en un filtro, y los sólidos disueltos, que son aquellos que pasan a través del medio filtrante (Abbassi et al., 2012).



### ***Sólidos suspendidos totales (SST)***

Son los residuos que al realizar un análisis de una muestra quedan retenidos en un filtro. Son partículas gruesas flotables o también se las puede encontrar en materiales no homogéneos aglomerados sumergibles. Dentro de los tipos de sólidos se tienen: compuestos inorgánicos en suspensión, coloides orgánicos e inorgánicos, y diferentes microorganismos hallados en aguas oleosas (Guangyin & Youcai, 2017).

### **Características químicas del agua residual**

#### ***Potencial Hidrógeno***

El pH es una forma de cuantificar la acidez o alcalinidad de una sustancia. Es una medida de la acidez o basicidad de una solución y varía de 0 a 14, el agua pura tiene un pH de 7, cuando el  $\text{pH} < 7$ , la solución es ácida y cuando el  $\text{pH} > 7$ , la solución es básica o alcalina (Blackstock, 1989). Debido a la función logarítmica, un cambio de unidad de pH representa una diferencia diez veces mayor en la concentración de iones de hidrógeno (Keçebaş et al., 2019).

#### ***Demanda Química de Oxígeno (DQO)***

Determina la cantidad de oxígeno requerido para oxidar la materia orgánica que está contenida en una muestra de agua, bajo condiciones específicas de temperatura, tiempo de reacción y agente oxidante (Rodríguez & Silva, 2019). En este ensayo, se emplea un agente químico altamente oxidante en un entorno ácido para determinar la cantidad de oxígeno equivalente que puede oxidar la materia orgánica. Además, el ensayo de la DQO se aplica para medir la materia orgánica en aguas residuales industriales y municipales que contienen compuestos tóxicos para la vida biológica (Ampuero & Navarro, 2020).

#### ***Alcalinidad***

La alcalinidad en el agua residual se debe a la presencia de hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos de elementos como el calcio, magnesio, sodio, potasio o el amoníaco. Entre todos ellos, los más frecuentes son el bicarbonato de calcio y el bicarbonato de magnesio. La

alcalinidad desempeña un papel importante en regular los cambios de pH causados por la adición de ácidos (Stamper & Semmen, 2012).

### Comparación con la legislación vigente (TULSMA)

La calidad de agua de los ríos se ve afectada principalmente por el vertido de aguas residuales provenientes de áreas urbanas, zonas industriales y actividades agrícolas. Para analizar el índice de calidad de agua se realiza a través de análisis fisicoquímicos y microbiológicos existentes en el río Cutuchi, y se lo compara con la legislación vigente TULSMA, algunos de los parámetros de calidad de agua se presentan en la Tabla 1.

**Tabla 1**

*Criterios de calidad de agua admisibles para la preservación de la flora y fauna*

<b>Parámetro</b>	<b>Unidad</b>	<b>Límite máximo permisible</b>
Color real	Unidades (Pt-Co)	--
Turbiedad	NTU	100
DBO <sub>5</sub>	mg/L	20
Sólidos totales	mg/L	1600
Sólidos sedimentables	mg/L	2
Sólidos disueltos	mg/L	--
Sólidos suspendidos	mg/L	220
pH	--	6.5-8.5
Nitratos	mg/L	10
Fosfatos	mg/L	--
Oxígeno disuelto	mg/L	--

<b>Parámetro</b>	<b>Unidad</b>	<b>Límite máximo permisible</b>
<b>Requisitos microbiológicos</b>		
Coliformes fecales	NMP/100 mL	1000

*Nota.* La presente tabla indica los límites permisibles de la calidad de agua para preservar la flora y fauna acuática. Tomado de (TULSMA, 2005).

(Sinchiguano et al., 2023), llevaron a cabo una comparación de los análisis de laboratorio de los parámetros fisicoquímicos y microbiológicos en cinco puntos de muestreo en el río Cutuchi, en concordancia con la Legislación ambiental sobre gestión integrada de recursos hídricos. El objetivo fue prevenir posibles impactos ambientales derivados de la contaminación de cuerpos de agua. Estas comparativas se realizaron con los límites permitidos según las normativas, con el fin de salvaguardar la fauna y flora acuática, así como garantizar la aptitud del agua para el uso doméstico y consumo humano.

## **Tabla 2**

*Calidad de agua en el río Cutuchi mediante análisis fisicoquímicas reportados*

<b>Parámetro</b>	<b>Unidades</b>	<b>Punto 1</b>	<b>Punto 2</b>	<b>Punto 3</b>	<b>Punto 4</b>	<b>Punto 5</b>
Turbidez	NTU	40.6	96.3	137.5	146.7	180.2
SDT	mg/L	291.6	423.0	590.2	709.6	908.1
Ph	--	7.4	7.5	7.5	7.4	7.4
Nitratos	mg/L	1.7	2.6	3.0	3.3	4.5
DBO <sub>5</sub>	mg/L	10.3	22.1	31.7	44.4	55.7
Coliformes	Nmp/mL	44.8	620.3	1424.6	2327.0	3115.5

Los límites máximos permisibles para los parámetros fisicoquímicos estudiados se presentan en la Tabla 1. Para el análisis de calidad de agua, se detallan los valores de cada parámetro correspondientes a cada punto de muestreo a lo largo del período del estudio reportado (Tabla 2).

Se evidencia que las concentraciones de SDT, pH, y nitratos analizados en todos los puntos de muestreo a lo largo del río Cutuchi en el periodo de estudio que fue analizado se encuentra dentro del rango permisible. Sin embargo, los parámetros de turbiedad, DBO<sub>5</sub> y coliformes fecales están fuera del rango permisible, especialmente a partir del punto de muestreo 3 hasta el 5, es decir, en las zonas medias a bajar del río.

## **Métodos de tratamiento de agua**

### ***Adsorción con biocarbón para tratamiento de colorantes y metales pesados***

El biocarbón tiene propiedades únicas que permiten la adsorción de contaminantes orgánicos en el agua. Su estructura porosa le confiere una gran cantidad específica lo que favorece la capacidad de adsorción. Es importante considerar el tamaño de partícula del biocarbón, ya que las partículas más pequeñas pueden tener una mayor área superficial disponible para la adsorción (Hinostroza et al., 2022). El proceso de adsorción es eficaz para eliminar contaminantes en aguas residuales, debido a la abundancia de grupos funcionales tiene un mayor potencial de remoción de fenoles, incluso una mayor eficiencia de adsorción que el carbón activado, además tiene la capacidad de eliminar una variedad de contaminantes incluido tintes de todo tipo, contaminantes orgánicos e inorgánicos como los clorados y no clorados, pesticidas, iones, y detergentes (Jagadeesh & Sundaram, 2023).

Un factor importante que afecta la forma en que se comporta el biocarbón como adsorbente es el pH. En estudios realizados sobre la adsorción de azul de metileno en aguas residuales, se observó que el pH tenía una gran influencia en el proceso de degradación del tinte. Se observó que la eficiencia de eliminación del colorante aumentó de un pH de 2 a 7 y

luego disminuyó de un pH de 7 a 11, esto debido a los sitios activos en la superficie del biocarbón (Srivatsav et al., 2020).

(Lang et al., 2021) realizaron una evaluación de biocarbón a partir de residuos agrícolas (raquis de plátano, cáscara de cacao) para su uso como adsorbente, los materiales preparados fueron caracterizados para comprender mejor cómo sus propiedades morfológicas, fisicoquímicas, estructurales, se correlacionan con sus capacidades de adsorción de azul de metileno, en donde su capacidad máxima de adsorción es de 243.4 mg/g y la capacidad de adsorción más alta para Pb (II) de 179.7 mg/g.

Por otra parte, el biocarbón modificado con níquel fue capaz de absorber azul de metileno con una capacidad de adsorción de 479.49 mg/g a 20 °C a partir de aguas residuales, en este estudio relacionado con la adsorción de tinte de metilo utilizando biocarbón realizado para un pH > 6, se encontró que adsorción de colorante se favorecía, y esto se debe a que, a pH muy bajo, la concentración de iones H<sup>+</sup> es significativa, por lo que compiten con el colorante catiónico para los sitios de adsorción activados en el biocarbón, disminuyendo así el porcentaje de eliminación del colorante (Srivatsav et al., 2020).

La eliminación de metales pesados se ha convertido en uno de los principales temas de investigación en la aplicación del biocarbón para el tratamiento de aguas. Los metales pesados en cuestión incluyen aluminio, cadmio, arsénico, cromo, cobre, plomo, mercurio, níquel, uranio, zinc. Según (Wilk et al., 2022) los abundantes grupos funcionales que contienen oxígeno en su superficie indican el potencial de buenas propiedades de adsorción de metales pesados.

Según (Navas et al., 2023) en la Amazonía Ecuatoriana, la concentración de metales como cadmio, plomo, arsénico, alcanzaron los límites máximos permisibles para la preservación de la vida acuática, y este hecho hace que su eliminación de las aguas residuales antes de su descarga al medio ambiente sea de mucha importancia. Se realizaron varios

experimentos de adsorción de cadmio a partir de desechos de guadua por pirólisis y HTC, en donde, la adsorción máxima de Cd fue de 0.14 y 0.22 mg Cd/g. La eliminación de Cd obtenida por pirólisis y HTC dependió de gran medida el pH inicial de la solución acuosa de cadmio que osciló entre 2 y 6.

## **Otros métodos**

### ***Procesos de oxidación avanzada (POAs)***

Son unos de los métodos no convencionales utilizadas para tratar aguas residuales, que se basan en la generación de radical hidroxilo y su utilización para la oxidación de materia contaminante presente en el agua. El agente oxidante más reactivo para tratar aguas residuales es el radical hidroxilo, el cual reacciona rápidamente con varias especies. La eficiencia de los POAs depende de la generación de radicales libres reactivos, que se los utiliza principalmente para eliminar contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en aguas residuales (Sievers, 2011).

### ***Separación por membranas***

En el tratamiento de aguas, la tecnología de membranas ha sido reconocida como una de las más comunes para poder separar contaminantes del agua contaminada. La membrana es una barrera que separa dos fases mediante permeación selectiva. La fuerza impulsora en esta separación puede ser el gradiente de presión o el potencial eléctrico. Dependiendo del tamaño de sus poros y moléculas, incluyen microfiltración, nanofiltración, ósmosis inversa, ultrafiltración. Estas son las técnicas de separación por membrana más empleadas.

La utilización de nanofiltros (NF) en el proceso de tratamiento de aguas residuales representa una perspectiva moderna. Los NF se presentan como una alternativa prometedora, pudiendo ser tanto a base de agua o acuosa. Su menor consumo energético en comparación con la ósmosis inversa (RO) y su alto índice de rechazo en comparación con la ultrafiltración

(UF) indican que el uso de NF es una técnica alentadora no solo para el tratamiento de aguas residuales, sino también para su reutilización.

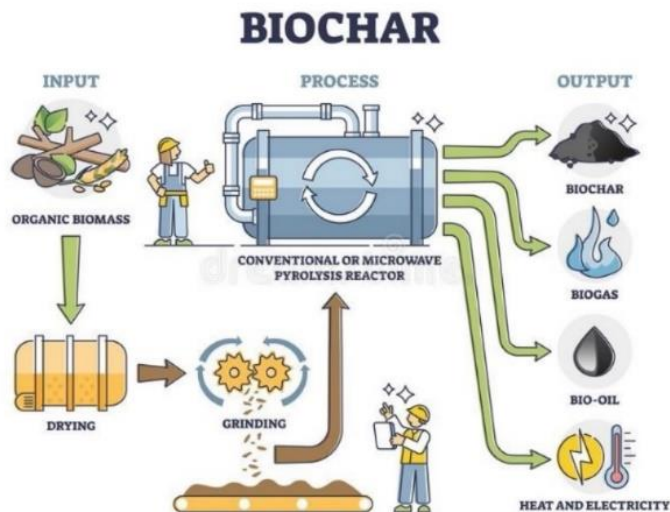
Los nanomateriales exhiben una alta relación superficie-volumen, una reactividad elevada, una capacidad de adsorción aguda y un mecanismo simple y funcional. La función fundamental de los NF radica en la eliminación selectiva de iones y elementos orgánicos del agua (Abdel, 2018).

## Biocarbón

El biocarbón es un material sólido que se lo obtiene a partir de la conversión termoquímica de biomasa, en un medio limitado de oxígeno. Es un adsorbente amigable con el medio ambiente y es eficaz para eliminar contaminantes del agua, ya que posee interesantes propiedades fisicoquímicas, como una estructura porosa con abundantes grupos funcionales, como grupos carboxilo, carbonilo y fenólico (Muzyka et al., 2023). En la Figura 2 se observa el proceso de pirólisis para obtener biocarbón a partir de biomasa orgánica.

### Figura 2

*Proceso de obtención de biocarbón*



Las características y propiedades del biocarbón dependen del tipo de materia o biomasa que se utilice como materia prima, del método de producción y de las condiciones de síntesis, como la temperatura. El biocarbón se prepara mediante la conversión termoquímica de biomasa, y puede ser utilizada para la remediación y mejoramiento del suelo, descontaminación del agua, como activador y catalizador, modificadores de electrodos y también en la realización de compostas a partir de residuos sólidos orgánicos (Amalina et al., 2022). El biocarbón producido por residuos agrícolas se utiliza para mejorar el suelo, como combustible sin humo, lo que puede reducir la cantidad de residuos que se envían al vertedero. Además, se lo puede usar para mejorar la retención de nutrientes del suelo y la capacidad de retención del agua. Dado que el biocarbón tiene una alta área superficial (hasta  $188.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y una estructura porosa considerable (hasta  $0.039 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) se ha utilizado como adsorbente para contaminantes del agua (Li & Skelly, 2023)

La materia prima de biomasa puede incluir cualquier material de desecho orgánicos, puede ser industrial, de cultivos, algas, forestales, sólidos domésticos, lodos de depuradora y estiércol. El tipo de materia prima, además de las condiciones del proceso pueden afectar las propiedades del biocarbón que se obtiene, el área de superficie y la distribución de porosidad que determinan sus aplicaciones. En los últimos años, las últimas revisiones señalan que la biomasa y la temperatura de conversión termoquímica son los factores principales que influyen en las propiedades fisicoquímicas del biocarbón (Muzyka et al., 2023).

Las diferentes biomásas pueden ser lignocelulósicos como no lignocelulósicos. La biomasa lignocelulósica es un importante recurso biológico de componentes tanto animales como vegetales, incluidos desechos maderero y agrícolas. Por otro lado, la biomasa no lignocelulósica está compuesta por diferentes tipos de materia orgánica renovable como los lodos de depuradora, algas, desechos animales, las pieles y esqueletos, entre otros. Los



metales tóxicos de la biomasa no lignocelulósica pueden disolverse fácilmente en agua, lo que provoca la contaminación y acumulación en las cadenas alimentarias (Qin et al., 2022).

El biocarbón se puede generar a partir de la combustión incompleta de materia orgánica con condiciones de oxígeno limitado a temperaturas de 200-700 °C, dependiendo de su método de síntesis. La producción de biocarbón depende de tres actores: su proceso de fabricación, los tipos de biomasa y la tecnología de fabricación, como la pirólisis, gasificación, carbonización hidrotermal (Kan et al., 2016).

### **Técnicas de preparación de biocarbón**

La biomasa se puede convertir en combustibles renovables esto mediante técnicas de conversión termoquímica y bioquímica, entre los procesos importantes de bioconversión incluyen la digestión anaeróbica y aeróbica, la fermentación y la hidrólisis enzimática o ácida. Las enzimas o bacterias degradan las moléculas de biomasa en otras mucho más pequeñas durante la conversión bioquímica. Este proceso se lo considera más lento que la conversión termoquímica, pero requiere menos energía externa (Manikandan et al., 2023).

El proceso de pirólisis y la carbonización hidrotermal (HTC) hoy en día se considera técnicas térmicas representativas en la conversión seca y húmeda de los biorresiduos. Dependiendo de la fuente de materia prima, el carbón se puede obtener a partir de combustibles fósiles o de la pirólisis de residuos con polímeros, o alternativamente de la pirólisis de biomasa pura que no contiene aditivos (Xie et al., 2022). La pirólisis provoca la descomposición de componentes orgánicos en condiciones limitadas de oxígeno.

Mediante estas vías de transformación de los biorresiduos durante la pirólisis y el HTC se discuten las propiedades fisicoquímicas típicas y sus aplicaciones potenciales en el tratamiento de aguas contaminadas.

### ***Pirólisis***

La pirólisis es un proceso de descomposición térmica, que se emplea para obtener elementos con alto contenido de carbono, como es el biocarbón. La temperatura oscila entre 400 y 600 °C, y su velocidad de calentamiento es de 5 y 25 °C/min. El aumento de estos parámetros disminuye el rendimiento final. La pirólisis da como resultado la formación de productos que son: residuo sólido (biocarbón con un 35%), líquido condensable (bioaceite con un 30%) y finalmente un gaseoso no condensable conocido como gas de síntesis con un 35%, consiste en monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno y metano (Amalina et al., 2022).

El proceso de pirólisis generalmente se divide en dos etapas, en la primera el calor se transfiere a la superficie de los iones mediante radiación, desde la superficie hacia el interior. Durante la pirólisis y la solución de precalentamiento, el gas de síntesis fluye a través de las partículas en el vacío debido a que existe una pérdida de agua de biomasa por el aumento de temperatura. El proceso de transferencia de calor se da en función del tiempo. La segunda etapa comienza con la expansión de los huecos sólidos y la conversión de biomasa en gas, esta expansión proporciona un sitio para los gases volátiles que son producidos durante el proceso de pirólisis. Hay tres mecanismos principales para la transferencia de calor: conducción dentro de la partícula de biomasa, convección dentro de los poros y radiación desde la superficie del producto final (Q. Zhao et al., 2021).

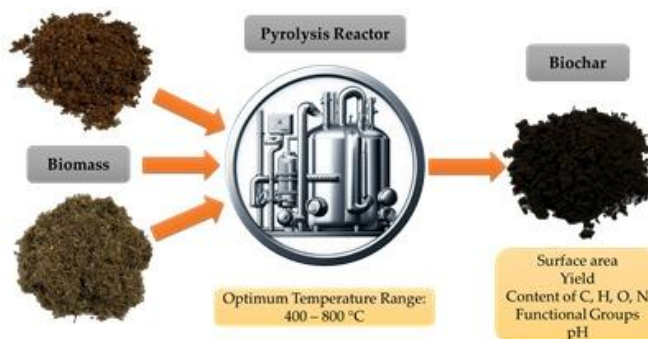
Dependiendo de los parámetros de la pirólisis (temperatura y tiempo), y de la biomasa el contenido de carbono del biocarbón variaría entre el 30% y el 60%. La química del biocarbón depende en gran medida de la materia prima de la biomasa y de condiciones como temperatura, tiempo y velocidad de calentamiento, lo que da como resultado diferentes propiedades ácidas, alcalinas, hidrófilas e hidrófobas. La biomasa rica en carbono es utilizada

para producir biocarbón debido a su alto contenido de carbono para procesos de carbonización o pirólisis (Kan et al., 2016).

El proceso de pirólisis se puede realizar mediante condiciones de presión diferentes: vacío y atmosférica. Con el desarrollo de la tecnología, el método de pirólisis al vacío ganó renombre debido a las diferentes ventajas como una temperatura baja de proceso, un menor control sobre la composición del producto líquido, mejor rendimiento y la calidad del negro de humo como resultado de reacciones secundarias de los componentes volátiles. La pirólisis por microondas al vacío, es una técnica que se emplea para reducir el contenido de humedad antes del procesamiento de la biomasa. El proceso implica una velocidad mayor de calentamiento, y cuenta con un mayor rendimiento de los productos en comparación con otros métodos convencionales al crear calor interno dentro de materiales (Kan et al., 2016). La pirólisis es un método favorable para producir carbón vegetal y bioaceite a partir de diferentes biomásas, las temperaturas de pirólisis reducidas y los tiempos de residencia prolongados darán como resultado un mayor rendimiento de biocarbón, debido a que promueve la polimerización, lo que lleva a cabo una mayor producción.

### Figura 3

#### *Mecanismo de la pirólisis*



*Nota.* La figura presenta el mecanismo para obtener biocarbón a partir de pirólisis, se observa además las condiciones de temperatura, y características del biocarbón obtenido.

Debido a que la pirólisis genera una proporción variada de subproductos, es importante elegir el proceso para obtener un mejor resultado. Se puede utilizar tres vías para caracterizar la conversión directa de biomasa durante el proceso de pirólisis: producción de carbón, despolimerización y fragmentación. En la Figura 3, se puede observar el proceso para la obtención de biocarbón a partir de la pirólisis.

### **Pirólisis seca**

Se le conoce como pirólisis seca, a la descomposición térmica del sustrato seco, libre de químicos en condiciones anaeróbicas que ocurren a altas temperaturas. Existen diversas variables involucradas en este proceso; la alta temperatura, velocidad de calentamiento, interacción entre vapor y sólido, la presión, velocidad de transferencia de calor, etc. En cuanto a las características de la materia prima, como el tamaño de materia, estructura, contenido de cenizas, carácter físico, combinación de lignina, celulosa y hemicelulosa, afectarán en la producción general (Singh Yadav et al., 2023).

### **Pirólisis lenta**

La producción de biocarbón a partir de este método es un proceso prometedor con emisiones negativas de carbono, debido a que reduce la composición del CO<sub>2</sub> en la atmósfera. La pirólisis lenta se lleva a cabo a temperaturas que oscilan entre 350-400 °C y 600-700 °C, con una velocidad de calentamiento de 5 °C por minuto. Los restos de diferentes actividades agrícolas se utilizan para este proceso. La presencia de humedad puede disminuir la eficiencia de calentamiento durante la pirólisis, esto se puede eliminar colocándolo en hornos convencionales a 105 °C hasta que el peso de la muestra permanezca constante. Hay que tener en cuenta que una pirólisis lenta proporciona un rendimiento de carbón, mientras que la hidrotermal proporciona un alto rendimiento de hidrocarbón (Singh Yadav et al., 2023).

Durante la pirólisis lenta, se puede producir una gran cantidad de biocarbón, generando bajas concentraciones de gases y líquidos con un alto contenido de compuestos orgánicos de compuestos volátiles que son altamente contaminantes (Díaz et al., 2024).

### **Pirólisis rápida**

Se utiliza principalmente para producir una alta concentración de líquidos con una mejor calidad fisicoquímica a comparación de la pirólisis lenta, logrando un menor contenido de compuestos orgánicos volátiles. Este proceso se realiza en un rango de temperatura de 800 - 1300 °C, con una velocidad de calentamiento de 200 °C/min durante 10 s, para así mejorar la producción de bioaceite hasta un 75% (Bridgwater et al., 1999). Los reactores que se emplean para este proceso son lechos fluidizados, circulares, reactores de cono giratorio. Se emplea pirólisis rápida para así maximizar el producto líquido. La degradación de la biomasa se produce en condiciones anaeróbicas de 10 °C a 100 °C en 0.5 a 2 s. El producto final que se obtiene es 60-75% de productos líquidos, 10-20% gaseosos, y 10-20% de sólidos. Para obtener un mayor rendimiento en la producción del biocarbón, el intervalo de temperatura para el proceso de pirólisis debe estar entre 400-800 °C (Singh Yadav et al., 2023).

El rendimiento del biocarbón está influenciado por el método de síntesis que se utilice. Por ejemplo, la pirólisis lenta sin oxígeno produce 30% más carbón que la pirólisis rápida con un 12%, o la gasificación con un 10% (Amalina et al., 2022).

### ***Carbonización hidrotermal***

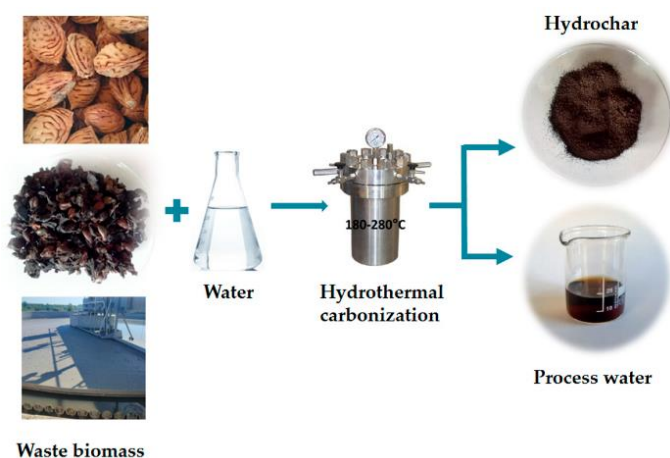
Es un proceso que se basa en la descomposición térmica de un sustrato orgánico en uno acuoso subcrítico para obtener un producto con un alto contenido de carbono. Las condiciones específicas para el biocarbón son de 180 y 300 °C, incluidas 2 a 10 MPa de presión y agua. El sustrato acuoso que está involucrado en este proceso es el componente principal en la carbonización y descomposición de lignina, celulosa y hemicelulosa a temperaturas bajas, en comparación con la pirólisis seca. La HTC, se realiza en agua a una

presión inferior a 10 bar, de lo cual se puede obtener biocarbón, productos líquidos y gaseosos, en este proceso el rendimiento final es de 40-70% de la biomasa (Singh Yadav et al., 2023). Este método ofrece ventajas incluida la carbonización de biomasa húmeda sin necesidad de secado y la ausencia de emisiones de gases debido a la disolución de óxidos en el agua. Durante el proceso de HTC, la materia sufre varias reacciones que incluyen hidrólisis, deshidratación, descarboxilación, aromatización y condensación. La temperatura y el tiempo de residencia son los principales parámetros que controlan el proceso de HTC (Petrović et al., 2024).

El hidrocarbón rico en carbono se lo puede emplear como combustible, materia prima para gasificación, aditivo del suelo para el enriquecimiento de nutrientes, además como precursor de carbón activado (Díaz et al., 2024). En la Figura 4, se observa un esquema que explica el proceso de HTC.

#### Figura 4

*Esquema del proceso HTC*



El HTC, es una tecnología bastante novedosa, ha recibido mucha atención debido a su enfoque rentable, sencillo y ecológico. Durante el HTC, la materia prima se trata a elevadas presiones y temperaturas para producir diversos materiales a base de biocarbón con un alto

poder calorífico, baja humedad y un rendimiento alto de combustión, conocido como hidrocarbón (Díaz et al., 2024).

A su vez el hidrocarbón se puede emplear para la generación de energía en pilas de combustible, para almacenamiento de gas, como catalizador, aumento de fertilidad en el suelo, y como adsorbente para retener contaminantes en el agua, como colorantes y metales pesados (Singh Yadav et al., 2023).

## **Otros métodos**

### ***Gasificación***

La gasificación es un proceso termoquímico en el cual una fuente de carbono experimenta una transformación hacia un gas combustible a través de una serie de reacciones que ocurren en presencia de un agente gasificante como aire, oxígeno, vapor de agua o hidrógeno. El rendimiento final es de 10% de la biomasa, que es menor el de la pirólisis (Carotenuto et al., 2023). Los agentes involucrados para este proceso son la relación reactivo/biomasa, temperatura de reacción, tamaño de partícula, duración de la resistencia, presión. Entre los mencionados, la temperatura es el agente que afecta al rendimiento general (Singh Yadav et al., 2023).

### ***Torrefacción***

La torrefacción es la conversión térmica de alimentos en componentes sólidos a 200-300 °C a una presión atmosférica en condiciones anaeróbicas. Una vez que se alcanza la temperatura requerida, se retira el agente reactivo del horno y se deja enfriar a temperatura ambiente. En este proceso se realiza un pretratamiento ya sea seco o húmedo, para poder eliminar diversas sustancias volátiles mediante descomposición para aumentar la calidad del producto que se obtiene. La torrefacción es un proceso en el que se aplica un tratamiento previo al material para obtener productos ricos en carbono (Singh Yadav et al., 2023).

La torrefacción es un proceso basado en la deshidratación, carbonización de la biomasa. El biocarbón es el único producto generado durante este proceso. Las propiedades fisicoquímicas que se producen del material carbonoso son inferiores a las de la pirólisis (Díaz et al., 2024). En la Tabla 3, se describen diversos procesos de conversión termoquímica, para obtener biocarbón y sus usos en diversas aplicaciones.

**Tabla 3**

*Procesos de conversión termoquímica para la obtención de biocarbón*

<b>Proceso</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Materia prima</b>	<b>Producto final</b>	<b>Usos</b>	<b>Referencia</b>
<b>Pirólisis lenta</b>	300-500 600-700	Residuos verdes (abono), recortes de césped.	Biocarbón activado	Adsorción de contaminantes, mejora de la retención de agua.	(Díaz et al., 2024).
<b>Pirólisis rápida</b>	400-800	Residuos agrícolas y cultivos, biomasa en general.	Biocarbón	Crecimiento de las plantas, mejora del suelo.	(Mishra & Mohanty, 2023).
<b>Carbonización hidrotermal</b>	150-300	Residuos orgánicos, estiércol, desperdicios de alimentos.	Hidrocarburo	Adsorbente para contaminantes, enmienda del suelo.	(Czerwińska et al., 2022)



Proceso	Temperatura (°C)	Materia prima	Producto final	Usos	Referencia
<b>Torrefacción</b>	200-300	Residuos forestales y agrícolas.	Biocarbón	Acondicionador del suelo, sustituto de carbón vegetal en procesos industriales.	(Jagadeesh & Sundaram, 2023)
<b>Gasificación</b>	700-1000	Residuos agrícolas, residuos de alimentos, lodos de depuradora.	Combustible	Producción de gas combustibles, síntesis de combustibles químicos.	(Díaz et al., 2024).

### Propiedades fisicoquímicas del biocarbón

La composición de biocarbón posee componentes estables e inestables debido a que es heterogénea. El área de superficie, carbono y materia mineral son los componentes principales que constituyen el biocarbón para la caracterización (Singh Yadav et al., 2023).

La conversión de biomasa favorece la producción del biocarbón, con interesantes propiedades fisicoquímicas, que permite su uso como adsorbente de compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en el agua. En la Figura 5, se detallan algunas de las propiedades fisicoquímicas del biocarbón.

**Figura 5***Propiedades fisicoquímicas del biocarbón***Composición elemental**

En comparación a la biomasa inicial, el biocarbón tiene una composición química diferente y contiene un mayor contenido de carbono debido a la separación de grupos funcionales que comprende hidrógeno y oxígeno. El contenido de carbono es superior al 95% mientras que el contenido de oxígeno e hidrógeno es del 5% y del 5 al 7% respectivamente, pero el contenido de hidrógeno se reduce a menos del 2% durante el proceso de pirólisis (Singh Yadav et al., 2023).

**Capacidad de intercambio catiónico**

Se refiere al número de cationes intercambiables ( $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  y  $K^+$ ) en el suelo, así como el intercambio iónico en las raíces de las plantas causadas por cargas negativas en la arcilla del suelo. Los biocarbones producidos a temperaturas bajas, tienen una alta capacidad de intercambio catiónico a medida que aumentan las superficies y los grupos funcionales durante bajas temperaturas permanecen en la estructura para proporcionar cargas negativas.

**Aplicación de biocarbón**

El biocarbón contiene un gran porcentaje de grupos de carbono que contienen oxígeno, además componentes de carbono inertes y una superficie elevada. Contiene una estructura de

poros que conduce a obtener una mayor cantidad de carbono, reducción de gases de efecto invernadero, mejoramiento en la producción de cultivos, aumento de la fertilidad del suelo. Además, se lo puede utilizar para la producción de biocombustibles (Singh Yadav et al., 2023).

La gran superficie específica, grupos funcionales presentes, estructura porosa prometen una alta eficiencia de eliminación de contaminantes que incluyen metales pesados, contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en el agua (Tan et al., 2015).

El uso de biocarbón para uso de aguas residuales tiene una ventaja debido a la disponibilidad de abundancia de grupos funcionales superficiales en la superficie del biocarbón. En comparación con los diversos procesos estándar de activación con carbón, la mayoría de las técnicas de ingeniería de biocarbón son más prácticas o accesibles. Debido a su bajo costo y la disponibilidad de diversa materia prima, el biocarbón está emergido como un agente de remediación alternativo práctico para diversos contaminantes ambientales, se incluye iones metálicos pesados, contaminantes orgánicos e incluso nutrientes.

Los metales pesados no son biodegradables por lo que permanecen en suelos y aguas contaminadas durante largos periodos. Además, el biocarbón se lo puede utilizar como agente limpiador de aguas contaminadas, ya sea para el ámbito agrícola o industrial.

El número de compuestos contaminantes introducidos en los ecosistemas acuáticos están en aumento debido a los variados usos del agua para las diversas actividades humanas (Layek et al., 2022). En la Figura 6, se describen algunas de las aplicaciones del biocarbón.

**Figura 6**

*Aplicaciones del biocarbón para diversos usos*



### **Materias primas más utilizadas para la obtención de biocarbón**

Para obtener biocarbón se emplean diferentes desechos, estos materiales están hechos de biomasa lignocelulósica tanto como de no lignocelulósica, y estas se pueden convertir en combustibles renovables mediante técnicas de conversión bioquímica y termoquímica.

En el mundo existe una gran cantidad de residuos orgánicos e inorgánicos, por lo que se genera diariamente una cantidad considerable de residuos agrícolas. El Ecuador al ser un país altamente agrícola, diariamente genera una cantidad considerable de residuos de las diversas actividades agrícolas, los tallos de flores, de brócoli, raquis de banano, semilla de aguacate y guadua que no son aprovechados para ninguna aplicación. En la Tabla 4, se puede observar las propiedades de varios residuos que se utilizan para obtener biocarbón.

**Tabla 4**

*Tabla de propiedades de diferentes residuos utilizados para obtener biocarbón*

<b>Materia prima</b>	<b>Proceso de producción de biocarbón</b>	<b>Utilidad</b>	<b>Referencias</b>
<i>Semilla de aguacate</i>	Pirólisis rápida	Mejora del suelo, retención de nutrientes.	(Granados et al., 2022)
<i>Brócoli</i>	Torrefacción	Combustible sólido, mejora de la calidad del suelo.	(Montoya et al., 2022)
<i>Bagazo de caña de azúcar</i>	Pirólisis lenta	Reduce el consumo de energía, mejora el proceso de compostaje.	(Song et al., 2023)
<i>Cáscara de arroz</i>	Pirólisis rápida	Eliminar cromo de aguas residuales.	(Mishra & Mohanty, 2023).
<i>Cáscara de nueces</i>	Gasificación	Mejora del suelo, adsorción de contaminantes, secuestro de carbono.	(El Mashad et al., 2022)

<b>Materia prima</b>	<b>Proceso de producción de biocarbón</b>	<b>Utilidad</b>	<b>Referencias</b>
<i>Estiércol animal</i>	Pirólisis lenta	Mejora la fertilidad del suelo, nutrientes para las plantas, mejora rendimiento de cultivos.	(Rathnayake et al., 2023)
<i>Fibras textiles (algodón, poliéster)</i>	Torrefacción	Combustibles sustituto en sistemas de combustión de carbón/residuos.	(Hanoğlu et al., 2019)
<i>Flores</i>	Carbonización hidrotermal	Suelos contaminados, adsorción de contaminantes.	(Singh et al., 2018)
<i>Guadua</i>	Gasificación	Construcción sostenible, mejora del suelo.	(Ardila et al., 2020)
<i>Paja de trigo</i>	Pirólisis rápida	Eliminar contaminantes emergentes de una solución multicomponente.	(Jagadeesh & Sundaram, 2023)

<b>Materia prima</b>	<b>Proceso de producción de biocarbón</b>	<b>Utilidad</b>	<b>Referencias</b>
<i>Raquis de plátano</i>	Pirólisis rápida	Mejora la fertilidad del suelo, retención de nutrientes.	(Lang et al., 2021)

### **Producción de materias primas utilizadas para obtener biocarbón en Ecuador**

El Ecuador es un país óptimo para la producción y exportación de frutas no tradicionales, esta ventaja se atribuye a la posición geográfica en la que se encuentra ubicado, y la existencia de microclimas que permiten la producción de dichas frutas, como el caso del aguacate, su popularidad mundial lo convierte en el árbol frutal con un gran potencial del cultivo en los valles interandinos del Ecuador. En el 2022 Agrocalidad certificó la exportación de 1.300 TON de aguacate a diferentes países europeos y otros destinos (Álvarez et al., 2021). Por otro lado, la Sierra produce el 99% de brócoli, en las provincias del centro del país lo que representa el 95% de la producción y mejores rendimientos que oscilan las 23.5 TON/ha, en 2022, las exportaciones de brócoli al mercado japonés aumentaron un 23%.

Ecuador exporta aproximadamente 1.5 billones de rosas al año, pero se estima que cada año se produce alrededor de 5000 TON de residuos relaciones con la producción de rosas, como tallos, hojas y flores que no son aptas para la exportación (Zuñiga, 2020), las flores se exportan principalmente a EE.UU (44), Europa (22%) y Rusia (15%).

La caña de guadua se destaca por ser un recurso renovable de fácil crecimiento y disponibilidad, en el 2015 presenta una producción estimada de 32 mil cañas de exportación, 32 mil cañas semicomerciales y 12 mil cujes (Bolívar et al., 2017).

Finalmente, según (Guamingo & Loor, 2022) , en 2021 se exportaron 211.950 TON de plátano, se estima que en Ecuador hay entre 10.500 y 12.000 productores de plátano, por lo que se ubica como el tercer exportador de plátano a nivel mundial. No obstante, en el proceso de cosecha del plátano, se generan aproximadamente 1.16 TON/ha de residuos, pseudotallo, raquis, cáscara, y al carecer de un tratamiento, se convierte en contaminantes para el medio ambiente. En este sentido, es importante el aprovechamiento de estos residuos para impulsar los objetivos de la economía circular en nuestro país.



## Capítulo III

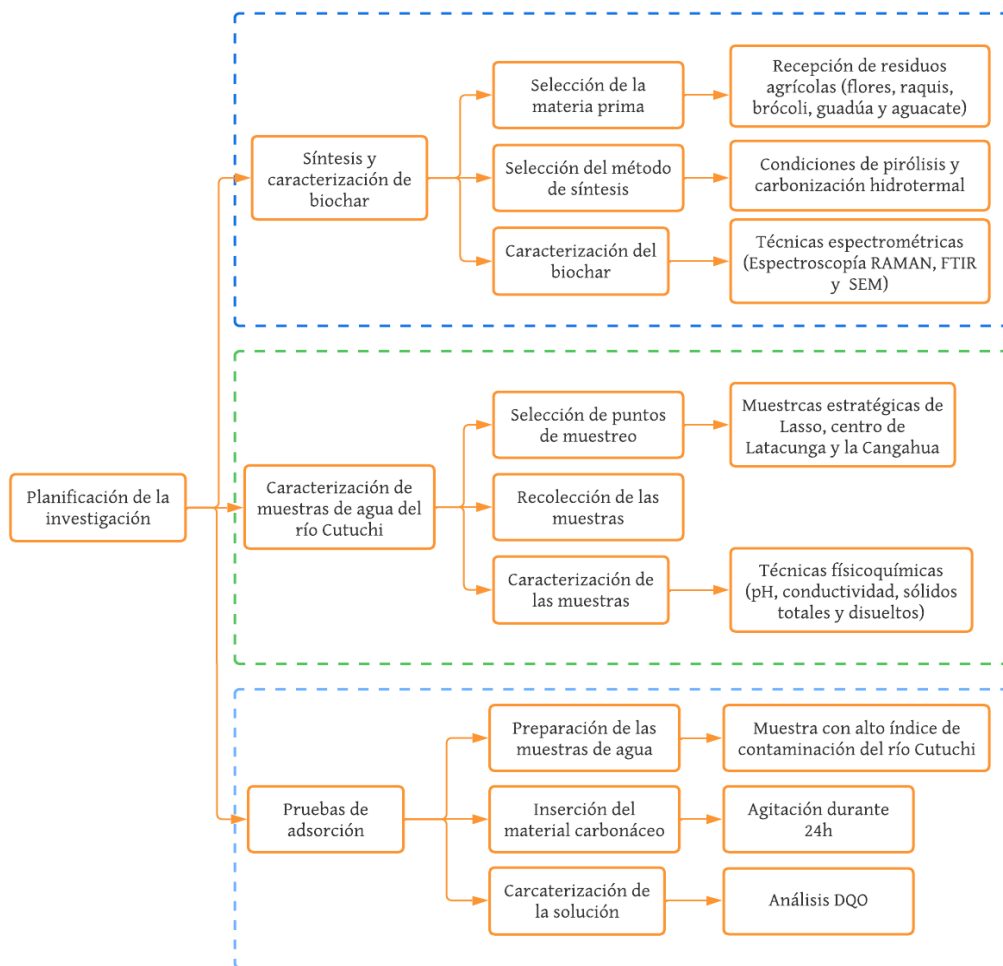
### Metodología

#### Materiales y métodos

Esta investigación utilizó equipos, materiales y reactivos de los laboratorios de la carrera de Petroquímica de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE y de la Universidad de Investigación de Tecnología Experimental Yachay. En la Figura 7, se presenta el plan de investigación para la obtención de biocarbón a partir de residuos agrícolas, su caracterización y posterior aplicación.

#### Figura 7

##### Plan de investigación



## **Equipos, materiales y reactivos.**

### ***Equipos***

- Reactor de acero inoxidable revestido con teflón.
- Balanza analítica digita BOECO Germany BPS 40 plus.
- Espectrofotómetro infrarrojo FT-IR PerkinElmer®, con accesorio de muestreo universal ATR, modelo Frontier.
- Espectrofotómetro HACH.
- Espectrómetro Raman LabRAM HR Evolution HORIBA.
- Microscopio electrónico de barrido TESCAN MIRA 3 FG.
- Espectrómetro de absorción atómica, Perkin Elmer.
- Planta piloto marca XYTEL.
- Estufa Boeco Isotherm OFA.
- Mufla.
- pH-metro BOECO Germany BT-675
- Multi-functional Orbital Shaker.
- Molino industrial para granos.
- Refrigerador industrial para alimentos y bebidas.

### ***Materia prima***

- Residuos agroindustriales (flores, raquis de banano, brócoli, guadua y aguacate).

### ***Materiales***

- Pipetas graduadas de 1 mL, 2 mL y 10 mL.
- Probetas de 50 mL y 100 mL.
- Vasos de precipitación de 100 mL, 250 mL y 500 mL.
- Balones de aforo de 50 mL, 250 mL, 500 mL y 1000 mL.

- Frascos ámbar de 500 mL y 2000 mL.
- Frascos plásticos para muestras líquidas de 100 mL.
- Vidrio reloj.
- Fundas plásticas Zipper tipo cierre.
- Tamiz.
- Frasco plástico de 500 mL.
- Papel filtro.
- Quitasato.
- Cooler.
- Papel aluminio.

### **Reactivos**

- Azul de metileno.
- Solución estándar de cobre AA.
- Agua destilada.
- Viales para determinación de DQO de bajo rango, Hach.
- Agua Milli-Q®.

### **Recolección de la biomasa**

El área de estudio comprende zonas de Latacunga, La Maná y Tena, de donde proviene la biomasa recolectada, siendo la actividad agrícola su principal comercio y fuente de economía.

El tallo se constituye la parte leñosa de las flores por lo que fue separado de las hojas y del brote; y tomado como residuo de plantaciones de rosas, específicamente de la empresa de exportación de este producto “Rosely Flowers”. Los desperdicios de brócoli fueron extraídos de una empresa de corte que exporta este vegetal en la ciudad de Latacunga. Las semillas de

aguacate y el raquis de banano recolectados de zonas rurales del cantón La Maná, son utilizados únicamente como abono, motivo por el que han sido considerados en este estudio. Finalmente, los restos de guadua fueron recogidos provienen centros de recolección de bambú de la ciudad del Tena.

## **Tratamiento de las muestras**

### ***Secado y trituración***

La primera etapa en el tratamiento de la materia prima fue retirar la mayor cantidad de agua como sea posible, exponiendo la biomasa a una atmósfera abierta, bajo techo durante 7 días y posteriormente sometida a calentamiento en una estufa a 40 °C por 72 h. Los residuos se cortaron en trozos pequeños de 1-5 mm, aproximadamente.

El tipo y la consistencia de la biomasa difieren en cada caso, lo que condujo a variar el método de trituración. Los residuos de flores, raquis de banano, brócoli y guadua se trataron en un molino industrial para granos, por lo que fue necesaria una separación por tamaño de partícula empleando un tamiz. La semilla de aguacate se cortó en tamaños de 2 cm aproximadamente, luego se sometió a un proceso de molienda manual debido al contenido de agua que posee la semilla y finalmente se secó a 80 °C por 24 h.

### **Pretratamiento del reactor para el proceso de pirólisis**

Todas las reacciones de pirólisis se llevaron a cabo empleando un sistema de reacción automatizado a escala piloto de la marca XYTEL, constituido de un reactor de lecho fijo de 1350 cm<sup>3</sup> de volumen. La Figura 8, muestra la estructura del equipo utilizado.

**Figura 8**

*Planta piloto de oxidación parcial Xytel*



El reactor tubular es de acero inoxidable con un diámetro interior y exterior de 37.5 mm, y 48.1 mm, respectivamente. El reactor se colocó dentro de la cámara del horno, como se muestra en la Figura 9.

**Figura 9**

*Reactor tubular con horno asociado*

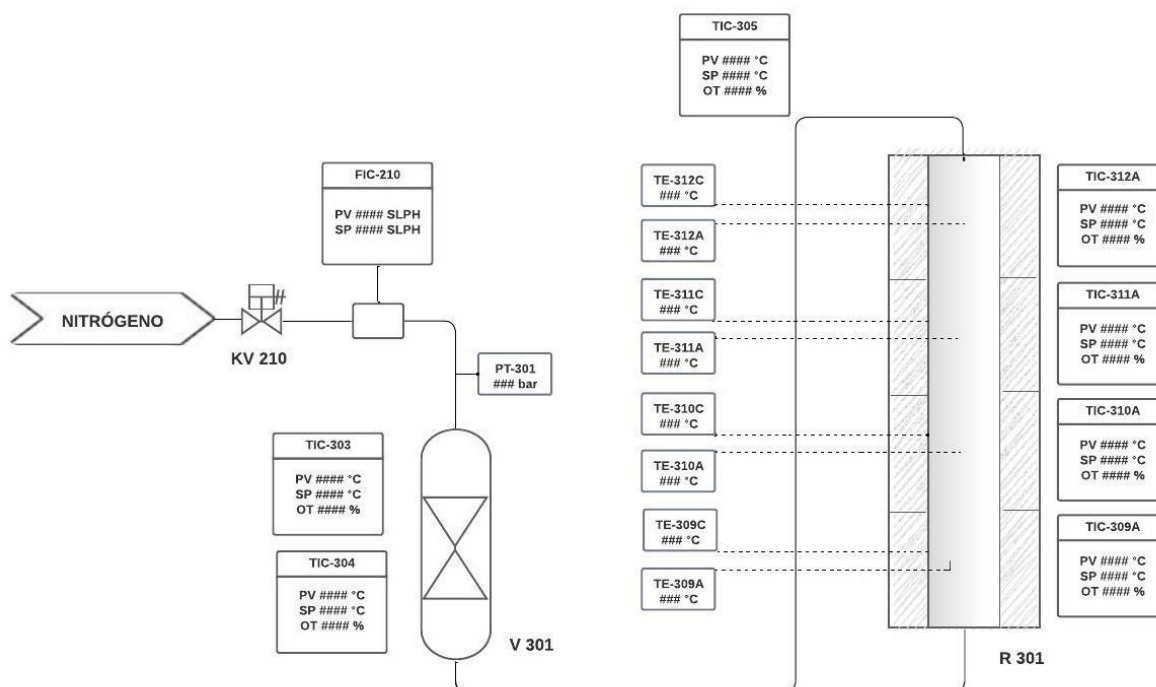


*Nota.* Estructura del reactor tubular ubicado dentro de la camisa calefactora del horno.

Un diagrama esquemático del sistema se puede ver en la Figura 10. Muestra las corrientes de flujo, controladores de presión y temperatura, y los equipos que intervienen en el proceso.

**Figura 10**

*Diagrama del módulo de reacción*



*Nota.* Sistema de control asociado al módulo de reacción con alimentación de nitrógeno.

Existe un controlador de flujo másico (Brooks Serie SLA5800), que regulan el caudal de entrada de nitrógeno que se canalizan al reactor desde cilindros externos. El controlador de flujo másico expresa el caudal en litros estándar por hora (SLPH) y se expresa en condiciones ambientales. El nitrógeno pasa por un mezclador antes de ingresar al tubo del reactor, y luego empieza a calentarse. El reactor está alojado en un horno de acero inoxidable que puede alcanzar una temperatura máxima de 950 °C. El caudal y las temperaturas del reactor se controlan automáticamente mediante el software iFIX (Start).

### ***Empaquetamiento del reactor***

El reactor fue extraído al aperturar la camisa calefactora. La zona inferior del reactor se empaquetó con lana de vidrio, que permite el paso del gas inerte, sin embargo, impide el derrame de las partículas de biomasa. Se procede a introducir las diferentes muestras, se introdujo el termopar que alcanza el nivel del lecho empacado.

### **Producción de biocarbón**

#### ***Pirólisis***

Para el desarrollo de esta técnica se pesaron 5 g de los diferentes tipos de biomasa pretratada. Se introduce en el interior del reactor y se asegura que este quede perfectamente cerrado. Se enciende el equipo y se adapta una atmósfera inerte, nitrógeno a una velocidad de 5 L/h. Se fija el valor de la temperatura, inicialmente se establece la del ambiente en las cuatro secciones de calentamiento, hasta alcanzar los 450 °C, con un gradiente de 50 °C. El tiempo de residencia de la muestra dentro del reactor es de 2 h. Al cabo de este tiempo, se fijan valores de temperatura menores, de la misma forma en la que se calentó el reactor.

Luego del enfriamiento del equipo, se procede a retirar el contenido de material carbonáceo en un vaso de precipitación de vidrio debido a la alta temperatura a la que este se encuentra.

#### ***Carbonización hidrotermal***

Para la aplicación de este método se utilizó un reactor de carbonización hidrotermal a escala laboratorio. Se pesa 5 g de cada muestra pretratada en el reactor de teflón, y se añade 80 ml de agua destilada. La mezcla acuosa se expone a agitación mecánica constante con 295 revoluciones por minuto (rpm) durante 3 h, a temperatura ambiente. La mezcla es depositada en el envase de teflón que se incorpora en el interior del reactor hidrotermal autoclave, se cierra y finalmente es sometido a una temperatura de 200 °C en la estufa durante 5 h. Posterior al enfriamiento, el producto obtenido es lavado con agua destilada y filtrado en un sistema al

vacío, este proceso se realiza repetitivamente hasta obtener un pH neutro. Finalmente, se secó a 60 °C durante 24 h.

El reactor utilizado para la síntesis HTC, es el reactor autoclave hidrotermal que se evidencia en la Figura 11, es un tipo de instrumento cerrado que se usa para disolver material refractario, se lo utiliza para llevar a cabo la reacción hidrotermal a altas temperaturas y presión. En el autoclave revestido de politetrafluoroetileno (PTFE) o teflón se lleva a cabo a una temperatura máximo de 240 °C, pero la temperatura segura es de 180 °C (Husin et al., 2023).

### **Figura 11**

*Reactor autoclave de síntesis hidrotermal*



*Nota.* El gráfico representa un autoclave de acero inoxidable con cápsula de teflón. Tomado de *Estudio de partículas de carbono obtenidas mediante el método hidrotérmico* (p.44), por M. F. Andrade, 2022, Escuela Politécnica Nacional.

### **Caracterización del material carbonáceo**

#### ***Rendimiento***

El rendimiento varía según el sistema térmico utilizado. La ecuación utilizada para determinar el rendimiento relaciona el peso del biocarbón de cada muestra con el peso de biomasa seca por 100, resultado obtenido en porcentaje.



$$\%R = \frac{P}{P_s} * 100$$

### **Ecuación 1 Rendimiento de biocarbón en porcentaje**

#### ***Espectroscopía Raman***

La espectroscopía Raman es una técnica empleada para detectar y determinar cuantitativamente sustancias químicas orgánicas e inorgánicas en una muestra sólida. Este análisis se basa en el efecto Raman que consiste en un intercambio de energía entre el fotón incidente y la molécula que se encuentra en un estado vibracional excitado (Medina et al., 2003).

Las muestras de biocarbón se trituraron individualmente hasta obtener partículas pequeñas en forma de polvo. Los análisis se llevaron a cabo en un espectrómetro Raman LabRAM HR Evolution con una fuente láser con una longitud de onda de 532 nm, una potencia de 0,2 mW y un tamaño de punto de 5µm en los laboratorios de la Universidad de Investigación de Tecnología Experimental Yachay.

#### ***Espectroscopía Infrarroja (FTIR-ATR)***

La técnica de espectroscopía FTIR permite obtener la huella dactilar de una muestra a través de la absorción de ondas infrarrojas relacionadas directamente con la energía de enlace vibratoria interatómico para generar datos espectrales de la estructura específica de cada molécula (Mata et al., 2017).

Esta metodología emplea muestras sólidas en forma de polvo fino para obtener resultados óptimos, motivo por el que el material carbonáceo se transforma en partículas pequeñas. Después de poner en marcha el equipo de espectroscopía infrarroja acoplada a reflectancia total atenuada (ATR-FTIR), se deja reposar durante 15 min antes de su uso. Se coloca suficiente muestra en contacto con el cristal y se superpone la sonda de inmersión. Los

espectros se capturaron a temperatura ambiente (19 °C), utilizando un total de 64 escaneos, resolución espectral de 4 cm<sup>-1</sup> y un desplazamiento de los espejos a una velocidad de 0.2 cm/s. El procesamiento de los espectros se llevó a cabo en un rango de 4000 a 550 cm<sup>-1</sup>.

### ***Microscopía electrónica de barrido***

El análisis SEM permite dilucidar la estructura superficial de la muestra haciendo incidir un haz que impacta el material, excitando los electrones y expulsándolos para su detección en la salida (detector). Estos electrones detectados proporcionan información de la estructura, tamaño de partícula, composición y ciertas características propias del material carbonáceo (Pineda, 2022).

El proceso se desarrolló en condiciones vacío en un microscopio electrónico de barrido TESCAN MIRA 3 FG de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE con una presión baja entre 0,1 y 10 Pa. Todas las muestras de análisis se exponen a una aceleración de voltaje de 5,0 kV y los electrones son identificados con un detector de electrones retrodispersados (BSD) a diferentes magnificaciones.

### **Muestreo del agua del río Cutuchi**

#### ***Puntos de muestreo***

Se determinaron los puntos de muestreo de acuerdo con las zonas de descarga de aguas residuales. Se realizó un breve recorrido desde el sector de Lasso en donde inicia la liberación de aguas servidas hasta el sector de la Cangahua estableciendo tres puntos específicos mostrados en la Figura 12. En el sector del centro de Lasso, centro de Latacunga y el sector de la Cangahua.

En la Tabla 5, se detalla la ubicación de los distintos puntos de muestreo situados aguas arriba y abajo del principal efluente, que es el centro de la ciudad de Latacunga.

**Tabla 5***Determinación de los puntos de muestreo*

	<b>Coordenada</b>	<b>Coordenada</b>	<b>Sector</b>
	<b>X (Oste)</b>	<b>Y (sur)</b>	
<b>Punto 1</b>	78°36'27.1"W	0°45'13"S	Lasso
<b>Punto 2</b>	78°37'03"W	0°56'16"S	Latacunga centro
<b>Punto 3</b>	78°35'43"W	1°00'54"S	La Cangahua

*Nota.* La tabla muestra las coordenadas suroeste de los puntos de muestreo establecidos para las respectivas pruebas y análisis.

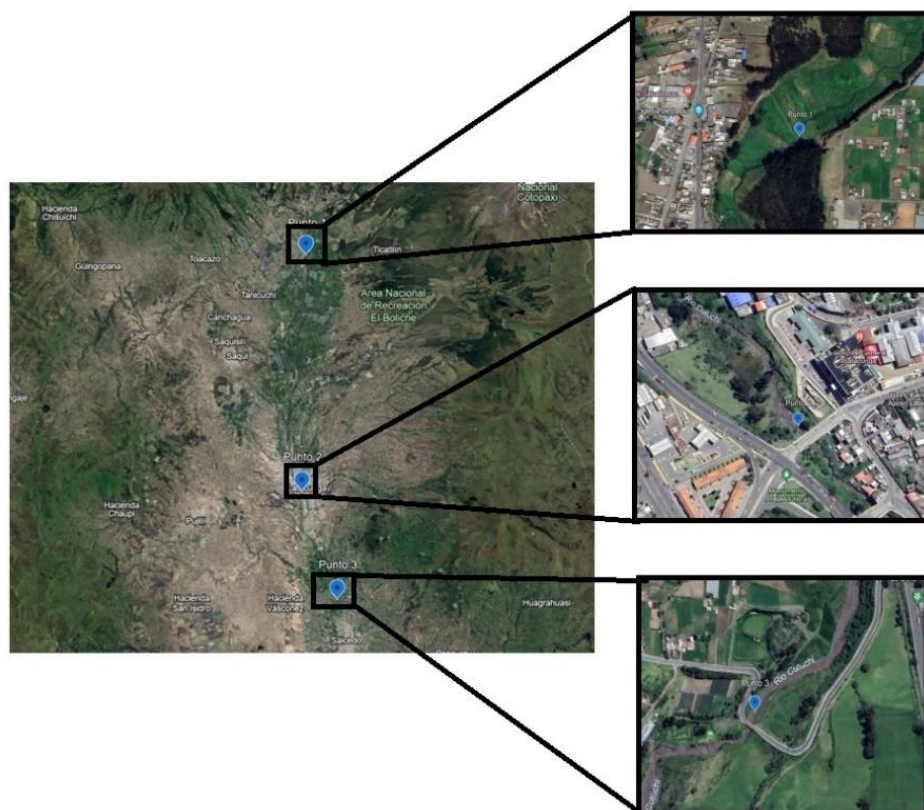
**Toma de muestras**

El muestreo se basó en la normativa técnica ecuatoriana NTE INEN 2176:98, que establece el material del recipiente usado para la recolección de la muestra y sus respectivas características dependiendo el tipo de análisis que se lleva a cabo. En este caso, para el análisis fisicoquímico se emplearon envases de vidrio para cada muestra.

Se recolectaron muestras puntuales de los tres sitios de muestreo en recipientes con una capacidad de 2000 mL, previamente lavados y homogeneizados dos veces con el agua a muestrear. Debido al incremento del caudal que presenta el río en épocas de invierno, se dificultó la toma manual de las muestras, por lo que se utilizó un equipo adaptado a un recipiente que permite la recolección desde la parte central del cauce del río para luego depositarlo en el respectivo recipiente rotulado para dicho punto. Es importante destacar que los especímenes fueron extraídos el mismo día, con una diferencia de al menos 2 h.

**Figura 12**

*Ubicación de los puntos de muestreo*



*Nota.* Puntos de muestreo fijados en la aplicación de navegación satelital Google Earth.

### ***Conservación y transporte***

Las muestras tomadas se colocaron inmediatamente dentro de un cooler en un baño de hielo para mantener un enfriamiento adecuado hasta el momento de su transporte hasta el laboratorio. De acuerdo con la normativa ecuatoriana vigente NTE INEN 2169, indica que los especímenes deben ser protegidos y sellados de tal forma que no se pierda parte de esta durante su traslado. Además, detalla que las muestras deben conservarse en refrigeración si su análisis no es inmediato, por lo que se conservaron en a 4 °C hasta el día de su respectivo análisis.

## **Pruebas fisicoquímicas del agua**

### ***Demanda Química de Oxígeno***

El análisis DQO se manejó de acuerdo con la metodología proporcionada en (Navas, 2014), que desarrolla mediciones de acuerdo con los métodos estándar para exámenes de aguas residuales a través del espectrofotómetro HACH. El procedimiento detalla que la muestra es homogeneizada para luego ser depositada en un vaso de precipitación. Después de encender el equipo, la muestra es pipeteada en un vial previamente preparado para ser depositado en el reactor DQO. Si existe una variación de color, se realiza una dilución y se prepara el equipo con la longitud de onda y análisis de blanco correspondiente. Al realizar el análisis se comprobó que el valor resultante se encuentre dentro del rango establecido de (0 – 1000 mg O<sub>2</sub>/DQO). Si el resultado no es razonable se realiza una dilución.

### ***Potencial hidrógeno (pH)***

Las muestras de agua se depositaron en vasos de precipitación, esto a temperatura ambiente (13 °C). Se encendió el pHmetro e inmediatamente se verificó que esté calibrado. Se enjuagó cuidadosamente el electrodo con agua destilada y se secó suavemente. Después, se fijó el electrodo en el interior de los envases que contienen las muestras, lavándolo con agua destilada al pasar de una a otra. La medición se ejecutó por triplicado para verificar la veracidad de los datos.

### ***Conductividad eléctrica***

Se colocó cada muestra de agua en vasos de precipitación a temperatura ambiente (13 °C). Se encendió el conductímetro previamente calibrado, se enjuagó con agua destilada y se procedió a sumergir el electrodo medidor de conductividad en la muestra de agua y esperar hasta que la lectura se estabilice. Antes de la medición de las muestras posteriores, se lavó el equipo y se continuó el proceso.

### **Cantidad de sólidos totales**

Para este análisis se lavó y esterilizó cápsulas de porcelana para cada muestra dentro de la estufa Boeco Isotherm OFA. Se pesó 25 g de cada espécimen de agua y se agregó a la cápsula, tomando el pesaje del recipiente antes y después de añadir la muestra. Finalmente, se colocó en el interior de la estufa a 100 °C de temperatura durante 24 h.

Para determinar la cantidad de sólidos totales existente en cada muestra se aplica la siguiente expresión matemática:

$$S_T = \frac{(P_f - P_0)1000}{V}$$

### **Ecuación 2 Sólidos totales para muestras de agua**

$S_T$ : cantidad de solidos totales, en mg/L.

$P_f$ : peso final del recipiente con la muestra al cabo de 24 h, en gramos.

$P_0$ : peso inicial del recipiente esterilizado sin la muestra.

$V$ : volumen de muestra, en litros.

### **Cantidad de sólidos disueltos**

Las muestras de agua utilizadas en este análisis fueron filtradas utilizando filtros de jeringa de membrana PTFE y diámetro de poro de 0.22  $\mu\text{m}$ , para retirar los sólidos suspendidos. Se realizó el lavado y esterilización de las cápsulas de porcelana y se depositaron las muestras en cada una. Se sometieron a calentamiento en la estufa Boeco Isotherm OFA a 100 °C durante 24 h para evaporar el solvente presente. Finalmente, se retiraron y pesaron los recipientes.

La cantidad de sólidos disueltos fue determinada como resultado de la relación entre la diferencia del peso final del recipiente después de la evaporación ( $P_f$ ), y el peso inicial del

recipiente esterilizado sin la muestra ( $P_0$ ), cantidades descritas en g por 1000 con el volumen de muestra desecada, en L.

$$S_D = \frac{(P_f - P_0)1000}{V}$$

### **Ecuación 3** *Sólidos disueltos para muestras de agua*

#### **Pruebas de adsorción**

##### ***Pruebas con muestras del río Cutuchi***

El biocarbón se constituye un material adsorbente que permite a cierta cantidad de adsorbato ser retenido en su estructura porosa o sitios específicos denominados sitios activos, sin embargo, la capacidad de adsorción del biocarbón depende del contenido carbonoso de sus precursores y el método de síntesis empleado para su obtención (Obregón, 2012).

Para evidenciar la capacidad de adsorción del material carbonáceo obtenido, se realizaron pruebas con muestras de agua del río Cutuchi, previamente analizadas y cuantificado su nivel de contaminación. De acuerdo con los resultados de las tres muestras se consideró la que presenta un índice de polución más alto.

En todos los casos se utilizó 25 mg de biocarbón, los cuales se colocaron en contenedores plásticos para muestras con 50 mL de agua del río. Posteriormente, se dejaron en agitación constante en un agitador Multi-functional Orbital Shaker, durante 24 h. Para el respectivo análisis, se filtraron las muestras con filtros de jeringas de membrana de PTFE y tamaño de poro de 0.22  $\mu\text{m}$ .

Las muestras de agua tratadas con biocarbón fueron enviadas a la Universidad de Investigación de Tecnología Experimental Yachay para el correspondiente análisis del grado de contaminación, mediante la determinación de la DQO en un reactor marca HACH.

$$\text{Remoción de DQO(\%)} = \left( \frac{\text{DQO}_{\text{entrada}} - \text{DQO}_{\text{salida}}}{\text{DQO}_{\text{entrada}}} \right) * 100\%$$

#### **Ecuación 4** *Porcentaje de remoción de DQO*

#### **Pruebas Adicionales**

La importancia de este estudio ha generado el interés de desarrollar procedimientos de remoción de contaminantes adicionales con muestras de azul de metileno y cobre para verificar la capacidad de adsorción de cada material carbonáceo y complementar la investigación realizada.

#### ***Pruebas con solución de azul de metileno***

El agua es un componente importante para la supervivencia, por lo que protegerlo es una necesidad. De muchos contaminantes del líquido vital, los colorantes son los que más contribuyen al deterioro de sus propiedades. El azul de metileno es un tinte orgánico ampliamente utilizado en la industria como indicadores químicos, pesticidas, recubrimientos de papel, cosméticos, textiles y productos farmacéuticos. Este compuesto es una molécula aromática importante, pero debido a su anillo aromático, es venenoso, cancerígeno, y difícil de degradar, por lo que debe eliminarse de las aguas residuales antes de su vertido (Carrillo & Herrera, 2019).

Para este análisis se realizó un proceso distribuido en dos etapas; la obtención de una curva de calibración, absorbancia vs concentración de azul de metileno y la valoración de las muestras tratadas con biocarbón.

Para el desarrollo de la primera etapa se preparó 500 mL de una solución patrón de azul de metileno a una concentración de 100 ppm. A partir de la solución estándar se prepararon soluciones de 1, 2.5, 5, 7.5, 10 y 12 ppm. La absorbancia de cada una se determinó en una longitud de onda de 425 nm con el espectrofotómetro BOECO S-220 UV-Visible, generando como resultado una curva de calibración.



La segunda etapa consistió en seleccionar disoluciones para dos ensayos. Se prepararon 50 mL de solución de azul de metileno a concentraciones de 5 y 10 ppm y se agregaron 25 mg de cada tipo de biocarbón obtenidos por pirólisis y carbonización hidrotermal. Las muestras se dejaron en agitación durante 24 h y posteriormente, se midió la absorbancia en alícuotas de 1.5 mL de la solución resultante y se comparó con la absorbancia de la solución inicial.

### ***Capacidad de adsorción y porcentaje de remoción***

La adsorción utilizando material rico en carbón se ha convertido en uno de los métodos más eficientes, rentable y de fácil uso. A menudo el tamaño de poro determina la capacidad de adsorción del material (Ramírez et al., 2013). Las variables de respuesta, capacidad de adsorción ( $q$ ) se define en términos de la concentración inicial ( $C_i$ ), concentración final ( $C_f$ ), volumen de muestra ( $V$ ) y masa del adsorbente ( $m$ ), mientras que el porcentaje de remoción (%R) del azul de metileno, está fijado por la relación entre la diferencia de las concentraciones inicial y final con la concentración inicial de la muestra de interés. Los valores se determinaron a partir de las ecuaciones que se muestran a continuación:

$$q = \frac{(C_i - C_f) * V}{m}$$

#### ***Ecuación 5 Capacidad de remoción de contaminantes***

$$\% R = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} * 100$$

#### ***Ecuación 6 Porcentaje de remoción de contaminantes***

### ***Pruebas con solución de cobre***

La remoción de metales pesados como el cobre es una importante aplicación que se atribuyen al biocarbón dentro del sistema de gestión ambiental para la contaminación de fuentes hídricas a causa de metales pesados (Mishra et al., 2023).

Para este análisis se preparó 1000 mL de una solución estándar de cobre a una concentración de 1 mg/L. Se tomó 50 mL de la solución patrón para cada muestra de biocarbón, y se dejó en agitación durante 24 h. Las muestras fueron valoradas a través de un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer para determinar la concentración inicial y compararla con datos de las soluciones tratadas con biocarbón.

## Capítulo IV

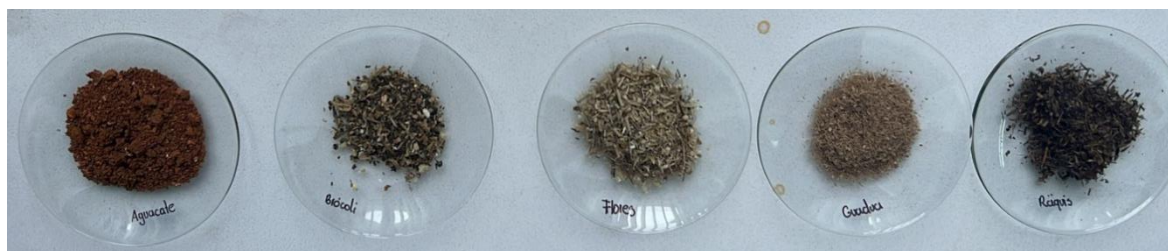
### Resultados y Discusión

#### Obtención de biocarbón a partir de residuos agrícolas y su rendimiento de producción

Las muestras de biocarbón obtenidas en este trabajo se sintetizaron con el método de carbonización hidrotermal y pirólisis, en reactores a escala laboratorio y piloto respectivamente, para obtener resultados con fines investigativos. El reactor para carbonización hidrotermal fue capaz de soportar temperaturas hasta los de 230 °C, mientras que la temperatura máxima para el reactor de pirólisis fue de 900 °C. Para este estudio, se evaluó el efecto de la materia prima, para lo cual se seleccionaron residuos de semillas de aguacate, brócoli, tallos de flores, guadua y raquis de banano. En la Figura 13, se muestran fotografías de las muestras de biomasa utilizadas para la producción de biocarbón mediante los dos métodos de síntesis propuestos.

#### Figura 13

*Muestras de biomasa de diferentes residuos*

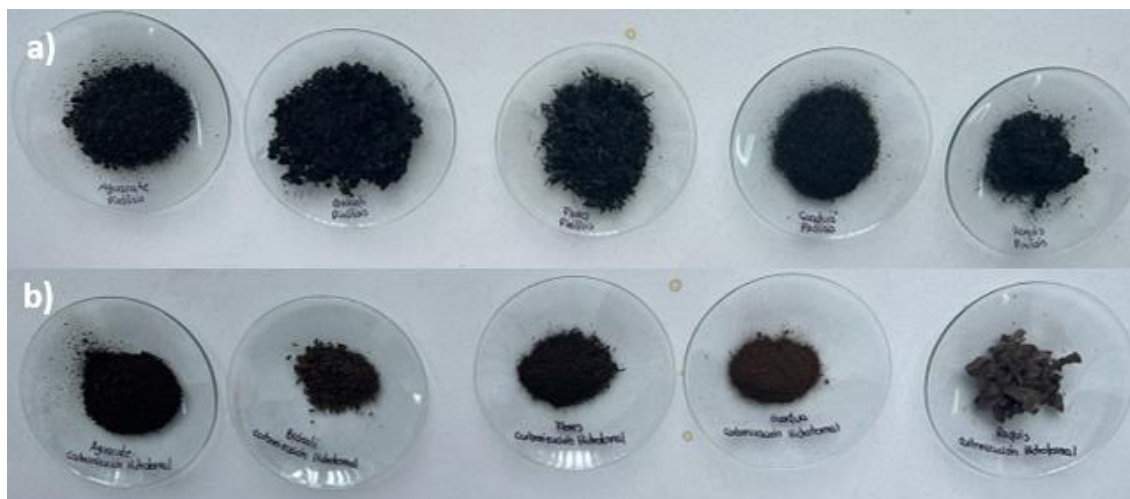


*Nota.* La imagen presenta muestras trituradas y previamente secadas de semillas de aguacate, restos de brócoli extraídos de floreteadoras de este producto, tallos de rosas provenientes de una florícola, restos de guadua de una planta procesadora de bambú y raquis de banano procedentes de una bananera.

A continuación, se presenta los biocarbones obtenidos como resultado de la aplicación de los métodos de tratamiento, carbonización hidrotermal y por pirólisis.

## Figura 14

### *Biocarbón obtenidos por HTC y pirólisis*



Mediante la carbonización por pirólisis (a) se observó que todas las muestras se pulverizaron, es decir se desintegró toda la materia prima. Mientras que, con HTC (b) se observó que ocurrió la descomposición de la materia prima, pero la apariencia no fue un polvo para todas las muestras. De manera particular, este aspecto se puede evidenciar para el raquis de banano que mantuvo rasgos de ramificaciones cortas en el material, y esto se debe a que, probablemente, se mantuvieron varias estructuras de la lignina, celulosa y hemicelulosa dentro del material carbonáceo formado.

A través de un análisis detallado se evaluó el rendimiento de cada proceso para los diferentes tipos de materia prima utilizadas en esta investigación. Es importante conocer este parámetro en la producción de biocarbón para determinar el método de síntesis óptimo, que proporcione una alta conversión y mayor recuperación del biocarbón formado. Para obtener los datos de la Tabla 6, se consideraron los valores que especifican el peso de la materia prima tomada antes del tratamiento y el peso del biocarbón obtenido como resultado de la aplicación de los métodos propuestos.

**Tabla 6***Rendimiento de los tipos de biocarbón obtenidos*

Tipo de biocarbón	Carbonización hidrotermal			Pirólisis		
	Biomasa	Biocarbón	Rendimiento	Biomasa	Biocarbón	Rendimiento
	(g)	(g)	(%)	(g)	(g)	(%)
<b>Aguacate</b>	5	2.00	40.06	100	29.23	29.23
<b>Brócoli</b>	5	1.41	28.20	60	21.52	35.86
<b>Flores</b>	5	2.23	44.60	85.70	26.35	30.74
<b>Guadua</b>	5	3.04	60.80	60	30.65	51.08
<b>Raquis</b>	5	1.47	29.40	60	25.58	42.63

*Nota.* La tabla presenta los rendimientos alcanzados en la producción de biocarbón empleando la carbonización hidrotermal y pirólisis como métodos de síntesis para diferentes tipos de biomasa.

Los procesos de obtención de biocarbón se llevaron a cabo en un reactor hidrotermal y pirolítico. La Figura 15, muestra los rendimientos de biocarbón obtenidos después de la aplicación de los dos métodos de síntesis.

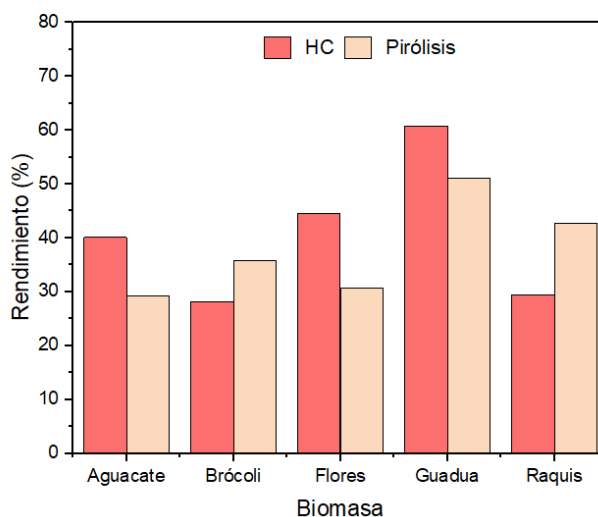
De acuerdo con los datos ilustrados, este parámetro varió de acuerdo con el tipo de biomasa empleada. Para muestras de aguacate, flores y guadua, la síntesis hidrotermal brindó resultados favorables al obtener el 10.83, 13.83 y 9.72% más que al aplicar la carbonización por pirólisis. Lo contrario sucede con el brócoli y raquis que mantienen una diferencia de 7.66 y 13.23%, respectivamente, al emplear la pirólisis.

El informe del rendimiento de biocarbón de aguacate obtenido por pirólisis, en este estudio fue de 29.23%, semejante al obtenido por (Flores, 2024) que reporta un rendimiento de 29.67% a una temperatura alrededor de los 500 °C. La muestra de flores alcanza un

rendimiento de 30.74%, sin embargo, Bogale, (2017), indica que el biocarbón obtenido a partir de residuos de flores utilizando la pirólisis lenta como método de obtención es de 35%. Según (Navas et al., 2023), el contenido de lignina presente en la biomasa inhibe el proceso de pirólisis de la guadua. Por este motivo la síntesis hidrotermal posibilita el proceso de carbonización que de acuerdo con Escalante et al., (2016), es adecuada para sólidos con contenido de lignina y celulosa.

### Figura 15

*Efectos del método de síntesis en el rendimiento del biocarbón*



*Nota.* Rendimientos obtenidos de cada biocarbón según la metodología aplicada para su tratamiento.

Existen varios factores que afectan el rendimiento de la producción de biocarbón. Entre estos se encuentran principalmente la temperatura de proceso, velocidad de calentamiento, humedad y la composición química de la materia prima reportado por Lehmann & Joseph, (2009). Los incrementos de temperatura hacen que la materia orgánica sufra descomposición térmica y la disminución en el rendimiento de biocarbón. En la primera etapa se produce pérdida de humedad y cambio en la estructura de sustancias inestables, seguido por la pérdida

de masa y por último el reordenamiento del anillo bencénico provocando la carbonización, esto menciona Chuquiyauri, (2021). Por lo tanto, la principal razón por la que la síntesis hidrotermal exhibe porcentajes de rendimientos mayor a los de pirólisis, se asocia a la baja temperatura de proceso que favorece este parámetro de los biocarbones.

### **Caracterización fisicoquímica de las muestras de biocarbón**

La caracterización de los tipos de biocarbón obtenido se efectuó mediante técnicas espectroscópicas que permitieron conocer las propiedades fisicoquímicas de los materiales sintetizados en este trabajo. A su vez, la información obtenida con cada técnica fue analizada y comparada de acuerdo con fuentes de información de investigaciones generadas en la actualidad.

### ***Análisis de los espectros obtenidos por espectroscopía Raman***

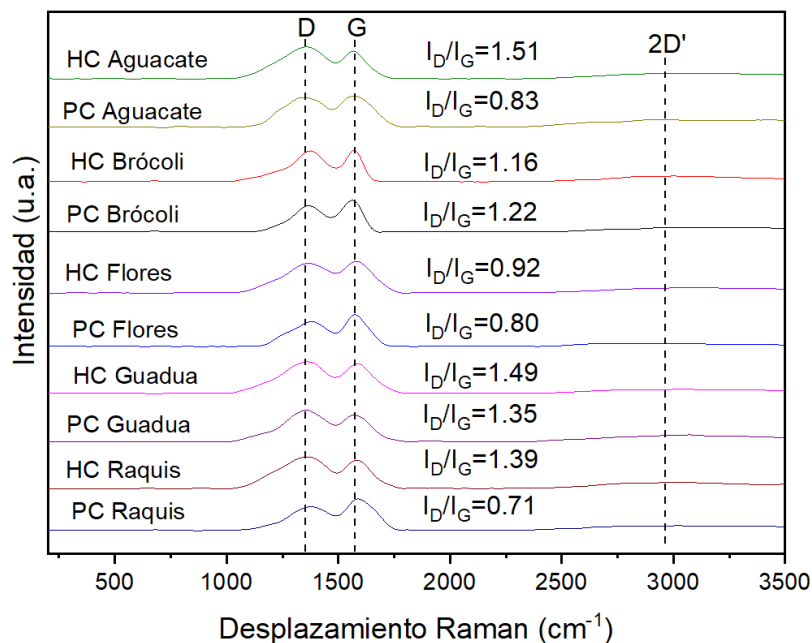
Para el análisis Raman, los espectros de los materiales carbonáceos se muestran en la Figura 16. Estos permiten analizar la orientación estructural de cada banda, así como los pequeños cambios en la morfología estructural de cada muestra. La presencia de las bandas D y G permiten establecer una hibridación  $sp^2$  a todos los biocarbones, característica propia de enlaces pertenecientes al grafito. La banda D corresponde a una orientación estructural baja, defectos en las paredes de la estructura y microcristales de grafito incompletos, es decir, el grado de desorden que menciona Navas et al., (2023). Mientras que Zhang et al., (2021), la banda G representa a la vibración de estiramiento de enlace de los átomos  $sp^2$  que forma la estructura cristalina semejante a la del grafito y su tamaño promedio, es decir, el nivel de orden estructural.

En la Figura 16, se muestran los espectros Raman normalizados para cada muestra de biocarbón. En estos, se evidencia la presencia de las bandas D y G, así como la presencia de una banda de segundo orden con intensidad mucho más débil que las anteriores conocida como 2D, localizada en  $2964\text{ cm}^{-1}$ . Según Yogesh et al., (2020), esta banda surge debido al

modo de dispersión de la banda D de anillos de carbono activado o más conocido como el efecto de doble resonancia.

## Figura 16

*Espectros Raman normalizados para cada biocarbón*



*Nota.* La figura presenta las bandas D, G y 2D' correspondientes para cada biocarbón y sus coeficientes de intensidad.

Para generar los datos de la Tabla 7, se tomaron los valores de los picos de las bandas D y G, así como los valores del coeficiente de cristalinidad, obtenido a partir de la deconvolución de los picos de las bandas mencionadas anteriormente.

El índice de cristalinidad  $I_D/I_G$  se puede utilizar como un parámetro para determinar la calidad de las muestras y la cantidad de grupos funcionales presentes en cada una. Cuando este valor ( $I_D/I_G$ ) incrementa, indica que el grado de desorden en el material aumenta y existe una cantidad elevada de grupos funcionales. Navas et al., (2023) menciona que, lo contrario



sucede al obtener coeficientes de actividad bajos, los niveles de orden estructural y cristalinidad son altos, esto está asociado a la baja cantidad de grupos funcionales.

**Tabla 7**

*Posición del pico y coeficiente de intensidad*

Método de síntesis	Muestra	Posición del pico		
		Banda D ( $\text{cm}^{-1}$ )	Banda G ( $\text{cm}^{-1}$ )	( $I_D/I_G$ )
<i>Pirólisis</i>	Aguacate	1346.09	1575.18	0.83
	Brócoli	1369.50	1565.25	1.22
	Flores	1385.11	1573.05	0.8
	Guadua	1358.60	1573.05	1.35
	Raquis	1377.30	1588.65	0.71
<i>Carbonización Hidrotermal</i>	Aguacate	1361.70	1565.25	1.51
	Brócoli	1372.34	1570.21	1.16
	Flores	1366.67	1582.98	0.92
	Guadua	1361.70	1588.65	1.49
	Raquis	1361.70	1582.98	1.39

*Nota.* La tabla presenta valores en lo que se encuentra los picos de las bandas D y G más altos dentro del espectro y los coeficientes ( $I_D/I_G$ ) obtenidos con los datos de intensidad reportados para cada una.

Los resultados obtenidos para cada material muestran que el índice de cristalinidad  $I_D/I_G$  de las muestras de biocarbón de aguacate, flores y raquis fue menor para las muestras preparadas por pirólisis. González et al., (2021) menciona que, las altas temperatura de proceso favorecen el aumento del orden estructural en el biocarbón. Además, es preciso mencionar que, el biocarbón de tallos de rosas, sin importar su método de síntesis, es la muestra carbonácea que reportó un valor más bajo en lo que respecta al índice de cristalinidad, lo cual es un indicativo que este tipo de muestras pueden poseer una mayor cantidad de grupos funcionales en su superficie. Por otra parte, al comparar los biocarbones obtenidos a partir raquis de banano, se puede identificar que la muestra preparada por pirólisis tiene el nivel de orden estructural y cristalinidad más alto, con una relación de 0.71, razón por la que la cantidad de grupos funcionales en este material podría ser más baja. Así mismo, el aguacate obtenido por síntesis hidrotermal tiene el grado de desorden más elevado con  $(I_D/I_G)$  de 1.51, indicando que tiene la más alta cantidad de grupos funcionales en comparación que la muestra preparada por pirólisis.

Según Morin et al., (2016), a temperaturas altas, los carbonos obtenidos pueden llegar a alcanzar un grado de aromaticidad elevado por el rompimiento de enlaces, que permiten al hidrogeno y oxígeno desprenderse de la muestra y dar paso al reordenamiento de la estructura molecular del biocarbón. Al efectuarse este proceso, se reduce la cantidad de sitios activos y la reactividad del producto. Al comparar los valores obtenidos entre los dos métodos de síntesis se puede apreciar que el 80% de los biocarbones producido por carbonización hidrotermal presentan niveles de desorden considerables, resultados asociados a la baja temperatura que utiliza el proceso.

El biocarbón de semillas de aguacate obtenido por pirólisis posee un índice de cristalinidad de 0.83 mostrado en la Tabla 7. Según Teixeira et al., (2022), las bandas D y G reportadas para este material se localizan en  $1332$  y  $1592\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. El coeficiente

de intensidad hallado para esta muestra fue de 0.8, exhibiendo un alto nivel de organización del biocarbón obtenido en este estudio. Al comparar dicho resultado, con el hallado en el análisis Raman de la Figura 16, los datos son similares. Para muestras obtenidas a partir de tallos de flores, González et al., (2021), ha reportado que a una temperatura de carbonización de 600 °C se puede llegar a alcanzar un índice de cristalinidad  $I_D/I_G$  de 0.7, con picos amplios una intensidad de 1363  $\text{cm}^{-1}$  y 1590  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a las bandas D y G, respectivamente, indicando una estructura similar al grafito con un alto grado de grafitización. Esta investigación sustenta los datos obtenidos en el presente estudio que muestra un valor de coeficiente de intensidad de 0.8 para esta muestra de biocarbón, con vibraciones para las bandas D (1385.11) y G (1573.05), valores que muestran cierto grado de similitud con la información reportada.

La relación de intensidad para el biocarbón de guadua obtenido por pirólisis y carbonización hidrotermal en esta investigación fueron de 1.35 y 1.49, respectivamente. Navas et al., (2023) han reportado que, para este tipo de material el índice  $I_D/I_G$  es de 0.89 para el biocarbón obtenido por pirólisis y 0.94 para el biocarbón obtenido por HTC. Al comparar los valores exhibidos, existe una diferencia significativa atribuida al pretratamiento de la biomasa con una solución de ácido fosfórico que, al actuar como agente activador, mejora las propiedades fisicoquímicas del biocarbón.

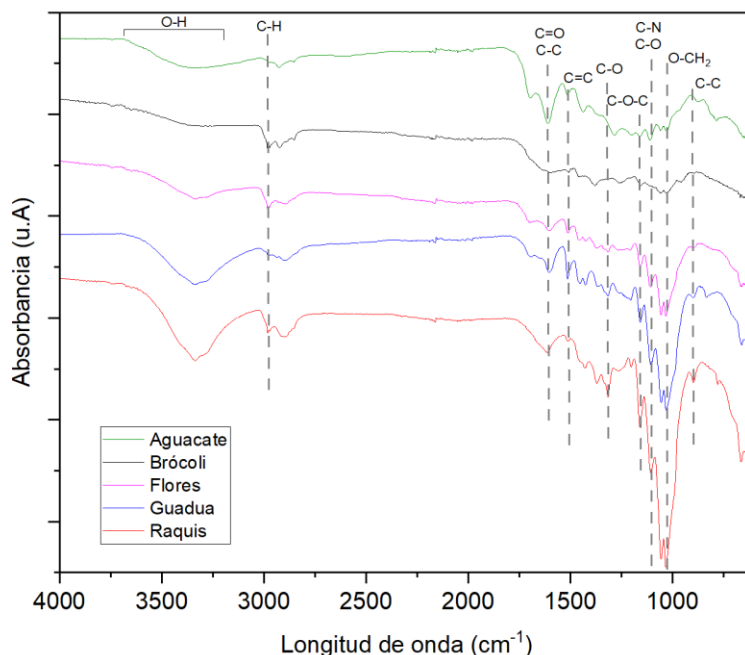
### ***Análisis por espectroscopía infrarroja para muestras de biocarbón obtenido por pirólisis y HTC***

Se utilizó la espectroscopía infrarroja acoplada a reflectancia total atenuada (ATR) con el fin de analizar las muestras de biocarbón producidas a partir de los diferentes residuos y métodos de síntesis e identificar la presencia de los grupos funcionales en la superficie de cada material carbonáceo. Los espectros IR obtenidos con espectroscopía FTIR-ATR para los biocarbones obtenidos ambos métodos mostraron diferencias significativas en la forma en que

se exhiben cada uno de sus picos. En la Figura 17, se muestran los espectros obtenidos por espectroscopía IR obtenidos por HTC con sus respectivos grupos funcionales.

**Figura 17**

*Espectros de biocarbón obtenido por carbonización hidrotermal*



*Nota.* La presente figura muestra los grupos funcionales presentes en cada número de onda para las distintas muestras de biocarbón obtenidas por carbonización hidrotermal.

En la Figura 17, se muestra los espectros IR para diferentes biocarbón obtenidos por HTC. Las muestras de flores, guadua y raquis exhibieron características similares debido a las señales correspondientes a los grupos funcionales encontrados en distintas longitudes de onda. La banda expuesta a  $3335\text{ cm}^{-1}$ , se ha atribuido al estiramiento  $\text{-OH}$  de los grupos alcohólicos o fenólicos formados en el proceso de obtención de biocarbón en medio acuoso, este pico es más pronunciado y muestras de flores, guadua y raquis y en una proporción más baja para aguacate y brócoli. Asimismo, la vibración del rango comprendido entre  $2935\text{ cm}^{-1}$  y  $2860\text{ cm}^{-1}$  pertenecen al estiramiento de los enlaces C-H, dentro del contenido de

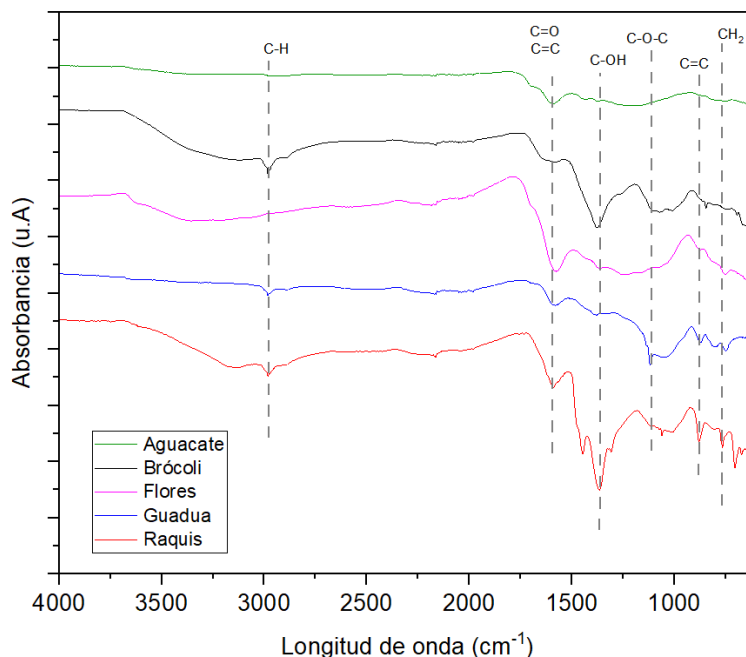
hidrocarburos alifáticos del carbón, específicamente los alcanos. Esta región se presenta en todas las muestras. El pico revelado a una longitud de onda de  $1612\text{ cm}^{-1}$  se asigna al estiramiento C=C de componentes aromáticos con dobles enlaces conjugados y al estiramiento C=O de cetonas y quinonas conjugadas. Todos los biocarbones presentan esta banda, sin embargo, la más pronunciada corresponde al aguacate. Por otra parte, la banda observada en la región de  $1515\text{ cm}^{-1}$  representa la vibración de estiramiento del enlace C=C de la lignina e menciona Zolfi Bavariani et al., (2019), banda presente únicamente en la guadua y una señal muy débil para el biocarbón de tallos de rosas. La banda asociada a  $1316\text{ cm}^{-1}$  representa un estiramiento C-O atribuido a los ácidos carboxílicos, este pico sobresale en el raquis, mientras que el pico a  $1030\text{ cm}^{-1}$  se asigna a un estiramiento de polisacáridos y éteres dialquílicos, la altura del pico del biocarbón producto del residuo del raquis es mayor en comparación a las demás muestras.

Según (Qu et al., 2023), la banda IR a  $1044\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento de los enlaces C-F, C-O, C-N, C=O y Si-O, lo que indica la presencia de alquil aril éteres, aminas, sulfóxidos y  $\text{SiO}_2$ . Estas señales son más pronunciadas en el biocarbón de tallos de rosas, guadua y raquis; sin embargo, es débil en el aguacate y brócoli. Por otra parte, el pico a  $898\text{ cm}^{-1}$  se atribuye al estiramiento C=C de los elementos del carbón activado que menciona Altikat et al., (2024) en su estudio. Las bandas a dicha longitud de onda son más fuertes para el biocarbón de raquis y guadua.

A continuación, se presentan los espectros IR asociados a los carbones obtenidos por pirólisis, con sus respectivos grupos funcionales.

**Figura 18**

*Espectros de biocarbón obtenido por pirólisis*



*Nota.* La Figura 18 muestra los grupos funcionales presentes en cada número de onda para las distintas muestras de biocarbón obtenidas por pirólisis.

Como se muestra en los espectros IR de los biocarbones obtenidos por pirólisis (Figura 18), la guadua y el raquis tienen más grupos funcionales que el aguacate, brócoli y flores. Sin embargo, los espectros de brócoli, flores y raquis exhibieron un pico amplio a 3700-3250  $\text{cm}^{-1}$  que se ha atribuido a la vibración de estiramiento y deformación del OH de grupos hidroxilo impregnados en el material durante el proceso de degradación de la mezcla acuosa. Por otro lado, la vibración de la banda correspondiente a 2981  $\text{cm}^{-1}$ , se atribuye a las vibraciones de estiramiento de hidrocarburos alifático  $\text{CH}_n$ , específicamente de los grupos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$ , que favorecen la adsorción de compuestos orgánicos e inorgánicos al formar enlaces débiles con otros compuestos. No obstante, Becerra et al., (2023) indica que, este último puede convertirse en un inhibidor afectando la capacidad de adsorción del material al formar grupos alquílicos.

Esta banda se muestra únicamente en el brócoli, guadua y raquis como resultado de la degradación de la materia orgánica presente en la biomasa.

Georgakopoulos et al., (2003) menciona que, al comparar los espectros de los tipos de material carbonáceo, se puede identificar que las muestras de biocarbón de brócoli y guadua preparadas por pirólisis, presentan una señal débil a  $1591\text{ cm}^{-1}$ , que ha sido signada al estiramiento del anillo aromático C=O ó C=C. Velázquez et al., (2019) indica que, la presencia de estos últimos puede atribuirse a la aromaticidad que presenta el material, asociada a la relación oxígeno/carbono, que, al tener un porcentaje mayor, el nivel de aromaticidad disminuye. Por otra parte, Nair et al., (2022) señala que, la banda correspondiente a  $1363\text{ cm}^{-1}$ , ha sido asignada a la presencia de fenoles, como productos de transformación de la lignina. Los picos a esta longitud de onda se exhiben únicamente en el biocarbón de brócoli y raquis; sin embargo, es más pronunciado en el raquis. Esta característica puede contribuir a las diferencias relacionadas a la capacidad de adsorción.

Para muestras de brócoli, guadua y raquis se presenta el pico a  $1117\text{ cm}^{-1}$ , atribuido al estiramiento C-O-C en grupos éter de celulosa y hemicelulosa. Mientras que, la banda a  $879\text{ cm}^{-1}$  se ha asignado al estiramiento C=C de los elementos del carbón activado Altıkat et al., (2024), picos presentes únicamente en el biocarbón de raquis y débilmente en la guadua. El pico a  $706\text{ cm}^{-1}$  se asigna a la vibración de flexión del alquilo C-H, lo que muestra trazas de presencia de estructuras volátiles alifáticas en el biocarbón de flores, guadua y raquis Nair et al., (2022).

Al comparar este estudio con investigaciones realizadas, se ha logrado verificar la presencia de grupos funcionales en longitudes de onda similares a los de la Figura 18. Cabrera et al., (2023), han analizado los grupos funcionales presentes en el reciclado de raquis de banano y han determinado que las bandas en  $3500\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$  corresponden al estiramiento O-H del enlace de hidrógeno que está asociado con los principales constituyentes orgánicos de

los pseudotallos (celulosa, hemicelulosa y lignina). Asimismo, los picos entre  $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$  han sido asignados al estiramiento C-H saturado, mientras que, los picos en  $2923.73 \text{ cm}^{-1}$  se han atribuido al estiramiento asimétrico de C-H alifático presente en la celulosa y hemicelulosa.

Los resultados obtenidos en este estudio son similares a los expuestos por Granados et al., (2022), quienes estudiaron muestras de biocarbón obtenidas a partir de semillas de aguacate, cáscara de aguacate, cáscara de pomelo y algas pardas. En su trabajo, los espectros IR de las muestras demostraron un pico amplio a  $3500-3200 \text{ cm}^{-1}$ , atribuido al estiramiento de OH en diversos grados, lo que indica deshidratación de los componentes celulósicos y leñosos. El biocarbón obtenido partir de semilla de aguacate mostró absorción del componente aromático (C-H que se extiende a  $3050 \text{ cm}^{-1}$ ). Sin embargo, en el presente estudio la banda asociada al grupo hidroxilo solo se presenta en el brócoli, flores y débilmente en el raquis, esto se atribuye a que el tratamiento por pirólisis no es acuoso, mientras que la banda correspondiente a grupo aromático solo se puede visualizar en el brócoli, raquis y en menor proporción en la guadua. En los picos entre  $1740-1700 \text{ cm}^{-1}$  se mostraron el estiramiento de los enlaces carbonilo (C=O), lo que indica la presencia de grupos carboxílicos y posiblemente trazas de aldehído, cetonas y ésteres. Además, esta banda se identifica mayoritariamente en el raquis y en la muestra de flores. También se observa un estiramiento aromático C=C en el pico  $1600 \text{ cm}^{-1}$ . La banda a  $1030 \text{ cm}^{-1}$  se asigna a C-O-H ó C-O-R lo que representan grupos funcionales oxigenados. Estos grupos se exhiben en muestras de brócoli y raquis, indicando principalmente que el grupo fenólico corresponde a la banda con el pico más pronunciado.

Al comparar los análisis de los espectros IR por ambos métodos de síntesis, se puede apreciar la existencia de pocos grupos funcionales en muestras obtenidas por pirólisis, debido a las señales específicas que muestra el espectro, dato que es sustentado por espectroscopía Raman. La ausencia de la banda asociada al grupo hidroxilo en muestras de aguacate y guadua se relaciona con la alta temperatura utilizada en el proceso que fue de  $450 \text{ }^{\circ}\text{C}$  y una



atmósfera inerte de nitrógeno, que contribuyo al desprendimiento completo de este grupo funcional en estos materiales. Asimismo, al no utilizar una fase acuosa como tratamiento antes de la carbonización por pirólisis, no ocurre la impregnación de estos grupos en el material, que es el principal proceso promotor en la generación de hidroxilos. Además, es preciso indicar que, las muestras de biocarbón preparadas por pirólisis y HTC muestran características únicas en la región IR menor que  $1400\text{ cm}^{-1}$ , siendo esta la huella dactilar de cada material carbonáceo.

La espectroscopía infrarroja y Raman han mostrado espectros asociados directamente a los grupos funcionales superficiales y a los coeficientes de cristalinidad. El espectro que exhibe las muestras obtenidas por HTC muestra una variedad de señales con picos significativos y otros débiles que evidencian el grado de desorden asociado a estas muestras. Esta característica se verifica con los coeficientes de intensidad mostrados en la Tabla 7, correspondiente al análisis Raman que señala valores de  $(I_D/I_G)$  de 1.51, 1.16, 1.49 y 1.39 para muestras de aguacate, brócoli, guadua y raquis, respectivamente, indicando elevados niveles de desorden y de grupos funcionales. Lo contrario sucede en la síntesis de biocarbón por pirólisis, donde los materiales obtenidos logran poseer índices de cristalinidad  $(I_D/I_G)$  bajos, es decir, altos niveles de organización estructural que se ilustran en los espectros de la Figura 18. Por tal motivo, la síntesis con HTC muestra el mayor contenido de grupos funcionales en la estructura superficial de los biocarbones.

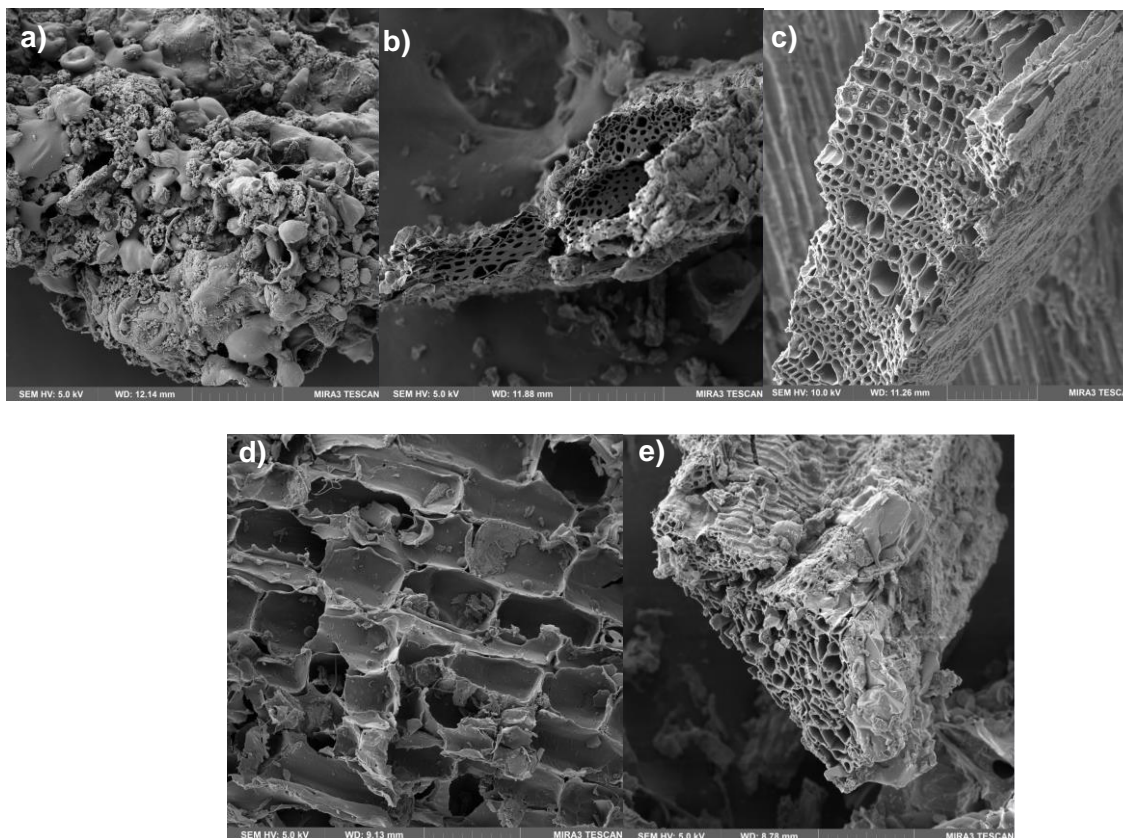
### ***Resultados obtenidos por microscopía electrónica de barrido (SEM)***

En la Figura 19, se muestran las micrografías generadas por microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) con una magnificación de 2000x y 20000x de muestras obtenidos por pirólisis. De acuerdo con las micrografías SEM, se puede observar que cada una exhibe diferentes morfologías y porosidades que dependen, en primer lugar, del tipo de material prima, así como de la temperatura de proceso utilizado. Si la temperatura de síntesis

es alta, se libera la mayor cantidad de compuestos volátiles permitiendo la formación de vesículas, poros abiertos y cerrados Novotný et al., (2023).

## Figura 19

*Morfología de biocarbón obtenidos utilizando SEM*



*Nota.* Las imágenes de alta resolución muestran la superficie de cada muestra de biocarbón expuesto de la siguiente forma, a) aguacate, b) brócoli, c) flores, d) guadua y e) raquis.

En la Figura 19, se puede observar la morfología de la superficie de cada material obtenido por pirólisis. Las muestras de brócoli y raquis tienen una morfología similar a tubos capilares, lo que genera una mayor capacidad de adsorción de estos materiales y facilita la adhesión de contaminantes a su estructura porosa Chena, (2018). Del mismo modo, se puede identificar que la estructura del biocarbón obtenido a partir de residuos de tallos de rosas tiene

características similares a las mencionadas anteriormente, no obstante, el área superficial con esta estructura podría ser baja a comparación con los dos anteriores. Por otro lado, la morfología que presenta el biocarbón obtenido a partir de semillas de aguacate no es uniforme y muestra menos áreas porosas que el resto de los materiales. Asimismo, la guadua ha formado una infinidad de microporos en la superficie a manera de panales que podría permitir la adsorción de material en estos sitios.

Con el fin de determinar la composición de las muestras de biocarbón obtenidas por pirólisis, se realizó un análisis por Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDS) en cada micrografía SEM. La Tabla 8 muestra las composiciones de cada una de las muestras de biocarbón analizadas mediante la técnica SEM-EDS.

**Tabla 8**

*Análisis elemental de las muestras de biocarbón*

<b>Biocarbón</b>	<b>Composición</b>									
	<b>C</b>	<b>O</b>	<b>Na</b>	<b>Si</b>	<b>Mg</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>
<b>Aguacate</b>	66.37	6.86	-	-	0.33	0.51	-	-	5.93	-
<b>Brócoli</b>	56.26	26.84	0.57	-	0.33	0.79	0.35	2.24	11.72	0.89
<b>Flores</b>	72.90	22.18	-	-	0.37	0.39	-	-	3.25	0.88
<b>Guadua</b>	77.72	18.50	-	0.69	-	-	0.57	-	2.53	-
<b>Raquis</b>	59.06	25.82	-	-	-	0.17	-	0.37	13.87	0.70

Debido a los procesos térmicos ciertos materiales se volatilizan mientras que otros se concentran en el biocarbón Chuquiyauri, (2021). En la Tabla 8, se puede evidenciar la ausencia de nitrógeno debido a que es el más sensible al calor por lo que en los resultados no existe trazas mínimas de este compuesto. De igual manera, no existe la presencia de hidrógeno

debido a que es liberado al tratar la biomasa a una temperatura  $\sim 400$  °C y el contenido de S y O disminuyen al aumentar la temperatura y son liberados junto con el H para producir gas de síntesis Yang et al., (2007).

A su vez, las composiciones presentadas en la Tabla 8 dependen de la biomasa de la cual proviene el biocarbón. Este tipo de análisis permite relacionar datos cuantitativos para encontrar ciertas características del biocarbón, tal es el caso de la relación O/C que determina el contenido de grupos funcionales en la superficie del material. Según Velázquez et al., (2019), cuando la relación O/C es mayor a 0.3, los compuestos de carbono tienen un bajo nivel de aromaticidad. De acuerdo con los resultados obtenidos las relaciones son mínimas, en el caso del brócoli la relación es de 0.47, lo que indica niveles bajos de aromaticidad que son verificados con los datos reportados por espectroscopía IR, que muestra un pico relativamente pequeño para este material. Lo contrario sucede para las flores, que, al mostrar una relación baja, exhibe un nivel de aromaticidad significativo que se evidencia con la Figura 18 del análisis IR en el que se muestra un más pronunciado con relación al resto de muestras.

Los compuestos formados por sodio, silicio, magnesio, fósforo, azufre, cloro, potasio y calcio pertenecen al contenido de cenizas generado después del proceso. En el análisis por espectroscopía IR, se mencionaron ciertos enlaces de compuestos como óxidos de silicio, de azufre, entre otros, que su presencia se evidencia con los valores de la Tabla 8.

De acuerdo con los resultados del análisis elemental del biocarbón de semillas de aguacate desarrollado por El-Shafie et al., (2023), se evidenció que dicho material puede llegar a tener porcentajes de carbono y oxígeno de 71.78% y 16.08%, respectivamente, y un contenido de magnesio y potasio de 0.21% y 6.60%, respectivamente. En relación con los resultados obtenidos, existe una diferencia mínima entre los valores que muestra la investigación y los exhibidos en este estudio. Para la muestra de flores, los reportes muestran un contenido de carbono alrededor del 50-90% que, en comparación con los resultados de esta

investigación el valor se encuentra dentro de este rango propuesto Arévalo, (2018). Según Segura, (2018), el análisis reportado para muestras de bambú exhibe como resultados un porcentaje de carbono mayor al 50% e indica que, así este valor es menor, se clasifica como carbón mineral. El resultado que muestra la Tabla 8, expone un valor de 77.72% de contenido de carbono en esta muestra por lo que el resultado es muy favorable.

### **Pruebas de adsorción empleando como adsorbente el biocarbón obtenido**

#### ***Análisis de las propiedades fisicoquímicas de las muestras del río Cutuchi***

A continuación, se presenta el análisis de algunos parámetros fisicoquímicos utilizados para la caracterización de las muestras de agua del río Cutuchi. Además, se presentan resultados adicionales asociados a la muestra recolectada en el punto dos (ver Tabla 10), que sirvió como objeto de estudio para verificar la capacidad de adsorción de las muestras de biocarbón.

#### ***Análisis de parámetros fisicoquímicos de los tres puntos de muestreo***

Seguidamente, se presenta los resultados obtenidos para las tres muestras recolectadas (Tabla 9) en diferentes zonas del río Cutuchi, comparados con los límites permisibles de cada parámetro de acuerdo con el Anexo I del Libro VI del TULSMA asociado a la norma de calidad ambiental y descarga de efluentes al recurso agua.

**Tabla 9**

*Propiedades de los tres puntos de muestreo*

<b>Parámetros</b>	<b>Unidad</b>	<b>Punto 1</b>	<b>Punto 2</b>	<b>Punto 3</b>	<b>Límite permisible</b>	<b>Conformidad</b>
<b>pH</b>	pH	8.51	8.75	7.03	6.5-9.5	Cumple
<b>Temperatura</b>	°C	13.6	15.3	17.2	<40	Cumple

<b>Parámetros</b>	<b>Unidad</b>	<b>Punto 1</b>	<b>Punto 2</b>	<b>Punto 3</b>	<b>Límite permisible</b>	<b>Conformidad</b>
<b>Conductividad</b>	μS/cm	358.3	764	1131	70-300	No cumple
<b>Sólidos totales</b>	mg/L	800	760	1480	1600	Cumple
<b>Sólidos disueltos</b>	mg/L	520	565	1200	500	No cumple

La Tabla 9, presenta información cuantitativa de las propiedades fisicoquímicas de los tres puntos de muestreo. En esta, se exhiben los valores de pH, temperatura, conductividad, sólidos totales (ST) y sólidos disueltos (SDT) que se midieron dentro del laboratorio de Petroquímica de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE. Al comparar los valores con los límites permisibles establecidos en el Texto Unificado de Legislación Secundaria de Medio Ambiente, se evidencia que la conductividad y SDT presentes en las tres muestras poseen valores que exceden los límites establecidos por la norma.

La conductividad es la capacidad del agua para conducir la corriente eléctrica debido a la concentración de sales, cuya disociación permite que los iones transporten esta corriente expresada μS/cm Solís et al., (2018). Dado que la conductividad en los tres puntos de muestreo sobrepasó el límite máximo permisible, se puede indicar que existe una gran cantidad de sales disueltas en estas zonas del río. El punto 3 presentó el valor más alto de conductividad (1131 μS/cm), lo que indica que existe una mayor cantidad de sólidos disueltos en esta zona. Los datos de conductividad aumentan de acuerdo con el incremento de sólidos disueltos exhibidos en cada punto.

Se realizó un análisis comparativo de los resultados de la medición de los parámetros fisicoquímicos de las muestras mostrados en la Tabla 9 con los reportados por Guanotásig, (2022) que, muestra valores similares para datos de conductividad y sólidos disueltos del punto 2 de muestreo con valores de 744 μS/cm y 480 mg/L, respectivamente. Sin embargo, los

resultados difieren en gran magnitud para los puntos 1 y 3, detalle que puede atribuirse a los puntos de muestreo situados en lugares diferentes a los tomados en este estudio. Asimismo Clavijo, (2017) reportó valores de 475.5 y 344  $\mu\text{S}/\text{cm}$  para conductividad y 246 y 799.5 mg/L, para SDT en los puntos de muestreo 1 y 3, respectivamente. Relacionándolos con los valores obtenidos, se puede ver una gran diferencia en estos datos, por lo que se puede asociar a la influencia de los años en lo que fueron realizados los análisis y el punto de muestreo.

Existen datos relevantes que no han sido determinados mediante análisis de laboratorio local, por lo que surgió la necesidad de enviar una muestra específica a ser examinada en un laboratorio acreditado. Los resultados obtenidos a partir de este, permitió determinar el nivel de contaminación que poseía dicha muestra.

En consecuencia, se determinaron dichos parámetros asociados al punto de muestreo 2 que se relacionaba con el nivel más alto de contaminación adecuado para pruebas de adsorción. Los resultados de este análisis se muestran en la Tabla 10.

### ***Análisis de parámetros fisicoquímicos adicionales del punto 2***

El presente análisis fisicoquímico de los parámetros adicionales que caracterizan al punto 2 de muestreo (ver Tabla 10) es el resultado del estudio realizado por un laboratorio con acreditación Bureau Veritas de la ciudad de Guayaquil. Los datos proporcionados han sido medidos de acuerdo con la normativa que exige cada propiedad.

En la Tabla 10, se presentan parámetros adicionales correspondientes al estudio de la calidad fisicoquímica del agua ubicada en punto 2 de muestreo. Los parámetros que se detallan en este apartado permitieron analizar el nivel de contaminación del río en este lugar. Macías et al., (2006), estudiaron los efectos del cloro residual y consideran que los valores  $\geq 0.05$  de este componente en el agua, se establece como criterio de cloración apropiado para aguas de consumo sin contaminantes.

**Tabla 10***Propiedades adicionales del punto 2 (Latacunga centro)*

<b>Parámetros</b>	<b>Unidad</b>	<b>Resultado</b>	<b>Límite permisible</b>	<b>Conformidad</b>
<b>Cloro libre residual</b>	mg/L	0.05	Ausencia	No cumple
<b>Color aparente</b>	Pt/Co	15.3	<45	Cumple
<b>Dureza total</b>	mg CaCO <sub>3</sub> /L	453.7	300	No cumple
<b>Turbidez</b>	NTU	7.21	<1	No cumple
<b>DQO</b>	mg/L	32	<4	No cumple
<b>Aerobios Mesófilos</b>	UFC/mL	90	25-100	Cumple
<b>E. Coli</b>	UFC/100 mL	<1	10	Cumple
<b>Pseudomonas aeruginosa</b>	UFC/100 mL	<1.8	<1.1	No cumple

Al comparar este valor, con el registrado en Tabla 10, se puede observar que es similar, por lo que, se sugiere que se encuentra dentro del límite permisible según la bibliografía, sin embargo, la normativa vigente indica que no debe existir este tipo de compuesto en el agua.

El análisis correspondiente a la dureza total que posee el agua en este punto de muestreo fue de 453.7 mg CaCO<sub>3</sub>/L. Este valor está relacionado con los altos valores de pH y la cantidad de sólidos disueltos, los mismos que están presentados en la Tabla 10. Esta propiedad del agua hace referencia a las sales de calcio y magnesio que exhibe el agua. De acuerdo con Solís et al., (2018), el contenido de dureza, las aguas pueden clasificarse en blandas, ligeramente duras, moderadamente duras y duras. El valor de 453.7 mg CaCO<sub>3</sub>/L



correspondiente a la dureza total del punto 2, indica que el agua de esta zona se considera como dura, cuyo valor se encuentra por encima del rango ( $>180$  mg/L). Dubey, (2022) indica que, el consumo constante de agua dura puede causar problemas renales y efectos negativos en el sistema musculoesquelético debido a la adsorción excesiva de sales.

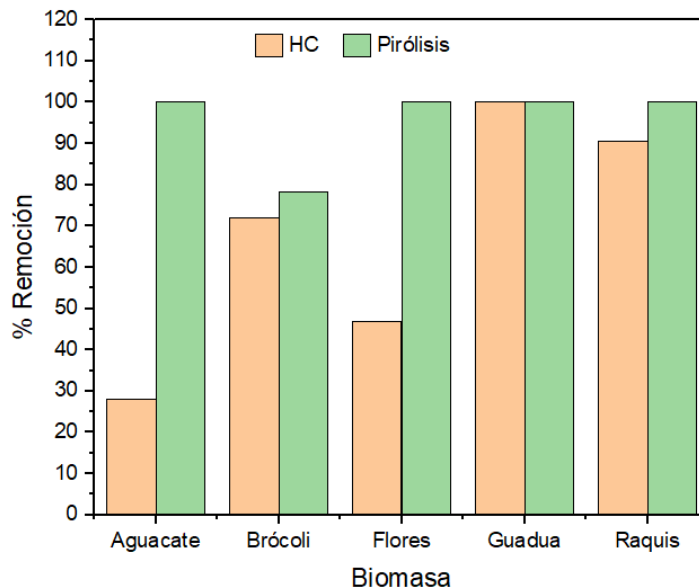
La turbidez del agua es una propiedad medida en unidades nefelométricas de turbiedad (NTU). Según Bolívar et al., (2021), el color del agua permite que la luz incidente de los rayos solares y la dispersada sean absorbidas, generando la reducción de los valores nefelométricos. En este caso, el valor de la turbidez del agua fue de 7.21 NTU, el cual es alto con relación al límite permisible; por lo que, los rayos incidentes no pueden ser absorbidos debido a la cantidad de sólidos que podría tener el cuerpo acuático. Por otra parte, la demanda química de oxígeno (DQO) permite determinar el contenido de materia orgánica presente en una muestra de agua Romero et al., (2009). De acuerdo con los límites permisibles establecidos en el TULSMA-Anexo 1, el valor de DQO para fuentes de agua de consumo debe ser menor que 4 mg O<sub>2</sub>/L; sin embargo, en la Tabla 10, se observa que el resultado de DQO obtenido fue de 32 mg O<sub>2</sub>/L lo que indica que existe un alto nivel de contaminación en esta zona del río.

### ***Remoción de Demanda Química de Oxígeno (DQO) en muestras del río Cutuchi***

Los resultados obtenidos en el análisis de las propiedades fisicoquímicas de los puntos de muestreo facilitaron la elección del parámetro adecuado de agua del río Cutuchi para desarrollar pruebas de remoción utilizando los tipos de biocarbón producidos con distintas materias primas y diferentes métodos de síntesis. Es importante mencionar que, el valor de DQO de la muestra de agua antes de realizar las pruebas de adsorción con biocarbón fue de 32 mg O<sub>2</sub>/L.

**Figura 20**

*Porcentaje de remoción de DQO en muestras del río Cutuchi*



En la Figura 20, se puede observar el porcentaje de remoción obtenido después de las pruebas de adsorción con las muestras de biocarbón. Estos datos se llegaron a determinar al comparar el valor inicial de DQO (que mide cargas orgánicas e inorgánicas de la muestra de agua sin tratar) con los valores obtenidos después de agregar biocarbón como especie adsorbente. El porcentaje de remoción ilustrado muestra valores altos para algunos casos. De manera particular, para el biocarbón obtenido a partir de aguacate, flores, guadua y raquis mediante pirólisis, se pudo alcanzar un porcentaje de remoción alrededor de ~100%. Mientras que, el brócoli exhibe el valor más bajo, con 78.25% de remoción.

Al comparar los porcentajes de remoción de muestras obtenidas a partir de pirólisis se puede observar que el brócoli tiene un valor relativamente bajo de 7.13%, en relación con los biocarbones de aguacate, flores y raquis y guadua. Este último se destaca al contribuir con un porcentaje de remoción total con muestras producidas a partir de pirólisis y HTC. En relación con los biocarbones obtenidos por pirólisis, las muestras de hidrocarbón presentan un

porcentaje de remoción parcialmente bajo con valores de 28.13%, 71.88%, y 46.88% para biocarbón de aguacate, brócoli y flores, respectivamente. El raquis al igual que la guadua, exhibe un valor alto de remoción del 90.63%. Finalmente, al analizar ambos métodos se puede sugerir que, el biocarbón obtenido por pirólisis presenta el porcentaje más alto de remoción en esta prueba de adsorción.

Chuquimboques et al., (2019) menciona que, el biocarbón a partir de residuos agrícolas tratados a condiciones similares a la pirólisis, remueven más del 90% de contaminantes presentes en aguas residuales con un tiempo de contacto de 4 h. Esta investigación sustenta los resultados obtenidos en este estudio para muestras obtenidas por pirólisis.

Qiu et al., (2022), detalla la capacidad de adsorción de muestras obtenidas a partir de varios residuos agrícolas los cuales muestran una capacidad de adsorción de contaminantes presentes en el agua, destacando el bambú con 274.2 mg/g. Estos resultados verifican el porcentaje de remoción de la guadua en este trabajo, sin tomar en consideración el método de síntesis del cual provenga.

Navas et al., (2023) informaron que, la capacidad de remoción del biocarbón para sustancias contaminantes presentes en una muestra se atribuye a la mayor cantidad de sitios de adsorción presentes en el material lo que indica una mayor disponibilidad de grupos funcionales asociados a la cantidad de adsorbente añadido a la muestra. Al relacionar los datos de la Figura 21 con los obtenidos en la Tabla 7, asociada a espectroscopía Raman, se puede corroborar los resultados de remoción obtenidos y correlacionarlos con la cantidad y tipo de grupos funcionales presentes en la superficie de los materiales carbonáceos. Por ejemplo, para el caso de la muestra de guadua producida por ambos métodos de síntesis, se determinó un índice de cristalinidad  $I_D/I_G$  alto, por lo que esta característica está asociada a un nivel de disponibilidad de grupos funcionales elevada. El mismo proceso ocurre para el brócoli que posee coeficientes de intensidad altos, pero, en menor proporción con relación a la de guadua,

generando un porcentaje significativo de adsorción de contaminantes. Los biocarbones de aguacate preparados por pirólisis y HTC presentaron valores de relación de intensidad de 0.83 y 1.51 respectivamente. Sin embargo, se desarrolló un proceso contrario al que sucede normalmente. En este caso, un alto valor del índice de cristalinidad proporcionó un porcentaje de remoción muy bajo. Este efecto se atribuye a la poca disponibilidad de grupos funcionales que presenta este biocarbón tratado con HTC, información que se puede sustentar con la Figura 17 correspondiente a los espectros IR obtenidos por este método. Esta información se evidencia claramente con la micrografía SEM presentada para esta muestra, en donde el grado de deformación de la estructura superficial del biocarbón obtenido por pirólisis exhibe una infinidad de sitios compatibles con las sustancias contaminantes de la muestra de agua, indicando de esta manera, un mayor porcentaje de remoción (100%) y una relación de intensidad baja (0.83).

Con las muestras de biocarbón obtenidas a partir de tallo de flores, se obtuvieron índices de cristalinidad alto 0.8 y 0.92 para el biocarbón a partir de pirólisis y HTC, que sugiere menos disponibilidad de grupos funcionales y sitios activos dentro de la estructura del biocarbón, sin embargo, para la muestra tratada por pirólisis se puede verificar el porcentaje de remoción (100%) con la ilustración de la Figura 19 (c), correspondiente a este biocarbón debido a la cantidad y distribución uniforme de los poros, motivo por el que, la capacidad de adsorción es alta.

Finalmente, la muestra de raquis presenta índices  $I_D/I_G$  de 0.75 y 1.39 para la preparación por pirólisis y HTC, respectivamente. Al asociar estos valores con los porcentajes de remoción de la Figura 20, se observa que tienen relación con base al segundo resultado, debido que se tiene porcentajes altos de 90.63% para el biocarbón obtenido por HTC y 100% para el material producido por pirólisis. Sin embargo, el primer valor presenta un nivel de organización alto que no corresponde al porcentaje de remoción exhibido, efecto que se

atribuye a la disponibilidad de sitios activos afines a estos contaminantes, al alto número de grupos funcionales oxigenados que permiten un porcentaje elevado de remoción y a la estructura porosa que la muestra presenta en la Figura 19 (e) correspondiente al análisis de muestras por microscopía electrónica de barrido.

### **Análisis de resultados de pruebas adicionales de adsorción**

Para profundizar este estudio se analizó la eficiencia de los tipos de biocarbón para la remoción de azul de metileno y con una solución de cobre. Los resultados obtenidos se detallan a continuación:

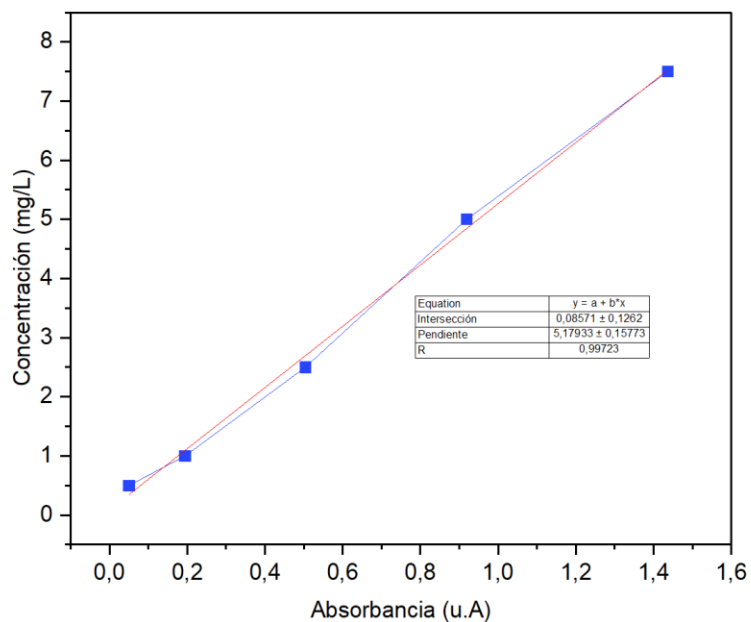
#### ***Pruebas de adsorción con soluciones de azul de metileno***

Los resultados obtenidos para este análisis surgen a partir de las etapas establecidas en la metodología. Primero, se obtuvo una curva de calibración que permitió relacionar la concentración y la absorbancia de cada muestra, que es la medida de la cantidad de luz absorbida por una solución.

En la Figura 21, se ilustra la curva de calibración obtenida con soluciones de azul de metileno comprendidas en concentraciones de 1-7.5 mg/L. Al construir este tipo de curvas se procuró obtener un patrón lineal con los datos de absorbancia correspondiente a cada concentración. La linealidad depende de la precisión con la que se realiza la dilución de la solución patrón, por lo que el proceso se realiza de forma repetitiva si los resultados no son los esperados. Esta técnica se utiliza para conocer la concentración de una muestra desconocida a partir de una conocida.

**Figura 21**

*Curva de calibración para el azul de metileno*



La Figura 21, presenta la curva de calibración asociada a soluciones de azul de metileno, resultado del análisis espectrofotométrico. La linealidad de la curva de calibración se demuestra al obtener un valor de  $R^2$  muy cercano a 1. En este caso, se tiene un valor de 0.997 y una ecuación de la recta con una pendiente de 5.17 y una intersección en 0.085. Los resultados obtenidos permitieron desarrollar cálculos para determinar la remoción que ocurre en muestras de soluciones de azul de metileno al agregar biocarbón.

Se desarrollaron pruebas de adsorción para cada muestra de biocarbón, utilizando dos concentraciones iniciales de azul de metileno (5 y 10 mg/L), los resultados se detallan a continuación.

#### **Pruebas de adsorción con una solución inicial de azul de metileno de 5 mg/L**

La Figura 22 muestra los porcentajes de remoción con cada muestra de biocarbón, para soluciones de azul de metileno con una concentración inicial de 5 mg/L y 25 mg de adsorbente

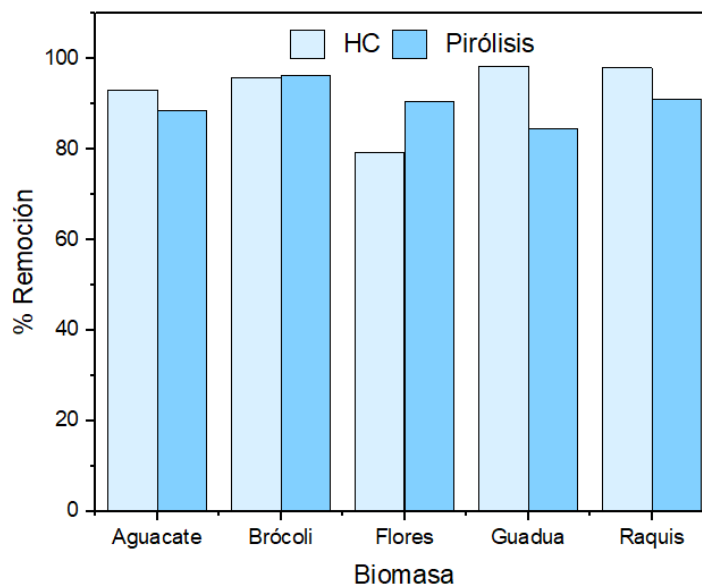
correspondiente a biocarbón de aguacate, brócoli, flores, guadua y raquis. En la Figura mencionada, se puede apreciar altos porcentajes de remoción, 93%, 95.8%, 98% y 97.8% alcanzados en muestras de biocarbón de aguacate, brócoli, guadua y raquis de banano obtenidos por HTC, respectivamente. Por otra parte, es preciso mencionar que se alcanzó el porcentaje de remoción más bajo (79.23%) con el biocarbón proveniente de los residuos de flores.

Al comparar los valores de remoción obtenidos con las muestras preparadas por pirólisis, se identificó que el biocarbón con mayor porcentaje de remoción fue el obtenido a partir de residuos de brócoli, cuyo valor fue de superior al 95%. Sin embargo, para las otras muestras preparadas por este método de síntesis, el porcentaje de remoción se encontró entre el 80% y 90%, los cuales fueron menores en comparación con las remociones obtenidas por los biocarbones preparados por HTC. De forma general y considerando el efecto del tipo de materia prima, la muestra con la mayor capacidad de adsorción fue la proveniente de raquis de banano, en donde el biocarbón obtenido por HTC alcanzó un 97.98% de remoción de azul de metileno.

Montenegro, (2020), reportó resultados de adsorción de azul de metileno a partir de residuos agrícolas, donde el porcentaje de remoción alcanzado fue de 99.76%, el mismo que es similar a los obtenidos con algunas muestras de biocarbón preparadas en esta investigación; sin embargo, este valor es más alto en comparación con los obtenidos por varias muestras de biocarbón, especialmente preparadas por pirólisis (ver Figura 22).

**Figura 22**

*Porcentaje de remoción con solución de 5 ppm de azul de metileno*



Al correlacionar los análisis obtenidos por espectroscopía Raman e infrarroja y los valores de remoción de azul de metileno con las muestras de biocarbón preparadas con distintas materias primas y métodos de síntesis, es posible sugerir que la eficiencia para la remoción de este colorante está relacionada con el tamaño de los poros, cantidad de grupos funcionales superficiales y a la capacidad de adsorción del material en los primeros minutos de contacto, debido a la transferencia de masa sin restricción desde el adsorbato hacia el adsorbente. Montenegro, (2020) sugiere que, el azul de metileno al considerarse como un colorante catiónico busca la mayor cantidad de sitios activos para su correspondiente adhesión. Además, ha indicado que, la liberación de la mayor cantidad de protones generada por el incremento de temperatura utilizada en los métodos de síntesis, permiten a la muestra adquirir una carga aniónica. Esto, a su vez, permite que tienda a adsorber la mayor cantidad de cationes posibles de acuerdo con la disponibilidad de los sitios debido al carácter aniónico de la superficie.



El mayor porcentaje de remoción de los biocarbones preparados por HTC puede deberse directamente por el mecanismo de síntesis. Durante la preparación, al tratar las muestras en medio acuoso, se genera una mayor cantidad de grupos hidroxilo y carbonilo en la superficie, los mismos que pueden generar un efecto promotor en la adsorción de contaminantes, especialmente para colorantes orgánicos catiónicos. Esta información ha sido sustentada con los espectros IR de la Figura 17 correspondiente a HTC, que muestra una gran disponibilidad de grupos funcionales oxigenados y picos asociados a los grupos funcionales mencionados anteriormente.

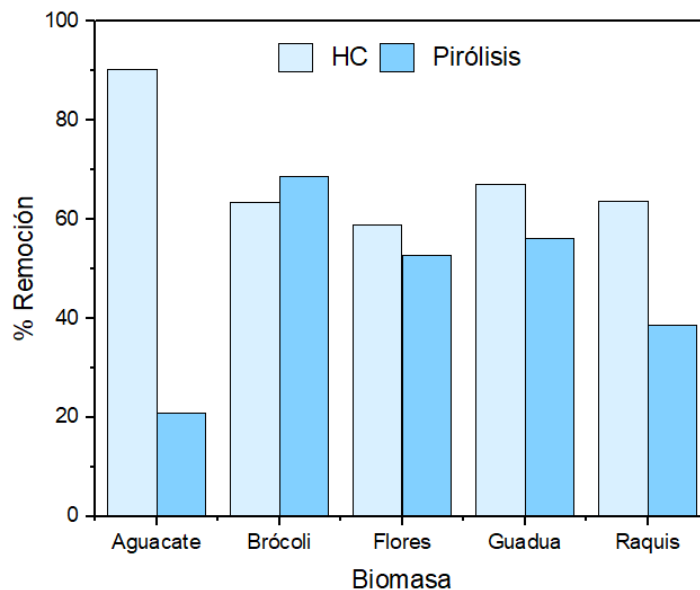
Del mismo modo, el porcentaje de remoción bajo alcanzado por los tipos de biocarbón preparados a partir de tallos de flores ha sido correlacionado con los resultados obtenidos por las técnicas espectroscópicas IR y Raman. En la Figura 17, se mostraron las vibraciones de banda débiles para los grupos funcionales hidroxilo y carbonilos en esta muestra, mientras que el coeficiente de cristalinidad exhibido por espectroscopía Raman exhibió un valor bajo (0.92), asociado a un alto nivel de organización estructural de la muestra. En este sentido, este análisis permite indicar que el bajo valor de remoción está íntimamente relacionado con la disponibilidad de sitios y grupos funcionales, ya que son los encargados de promover la eficiencia del proceso de adsorción.

#### **Pruebas de adsorción con una solución inicial de azul de metileno de 10 mg/L**

Para identificar las diferencias significativas en la remoción del azul de metileno se trabajó con una concentración más alta del colorante, 10 mg/L y 25 mg de cada adsorbente (aguacate, brócoli, flores, guadua y raquis). Esto significaría que la superficie de los adsorbentes se puede saturar en mayor proporción debido a que existe una mayor cantidad de adsorbato en el medio. Considerando este hecho, se analizó el efecto del tipo de materia prima y del método de síntesis sobre el porcentaje de remoción del colorante, cuyos resultados se muestran en la Figura 23.

**Figura 23**

*Porcentaje de remoción con solución de 10 ppm de azul de metileno*



De manera general, los biocarbones obtenidos por HTC fueron los que alcanzaron el porcentaje más alto de remoción, que se encuentran en un rango comprendido entre 60% y 90%. Entre estos, el biocarbón de aguacate preparado por HTC fue el que alcanzó la mayor remoción de azul de metileno. Por otra parte, mediante el biocarbón producido por pirólisis, se puede observar que tiene el porcentaje de remoción más bajo (20%), seguido por la muestra de raquis con una remoción del 38.65%, de 62.63% correspondientes al biocarbón de tallos de flores, 56.2% para una muestra de guadua y el valor más alto con relación a este método es de 68.5% atribuido al biocarbón de brócoli. Asimismo, para muestras preparadas por HTC, el valor más bajo de remoción fue alcanzado por biocarbón obtenido a partir de tallos de flores con 58.84%. Este valor fue similar al alcanzado por la muestra de biocarbón preparado por pirólisis de residuos de guadua, seguido por el biocarbón proveniente de residuos de brócoli y de raquis de banana, cuyas remociones fueron del 63% y un 67%, respectivamente. Al comparar estos resultados se puede concluir que, el mejor método de síntesis que aporta una mayor capacidad

de adsorción fue la HTC, con una media aproximada de remoción de 68.68%, obtenida por el promedio de todos los biocarbones estudiados en este trabajo.

Alania, (2021), reportó un 97% de remoción de azul de metileno utilizando biocarbón como material adsorbente, el mismo que puede ser comparado al obtenido por el biocarbón obtenido por la HTC de los residuos de aguacate. De acuerdo con los resultados obtenidos por Rahmawati et al., (2021), la mejor adsorción del colorante ocurre en el transcurso de los primeros minutos del contacto entre el adsorbato y el adsorbente que es verificado con lo que menciona Montenegro, (2020). Al comparar estos resultados de estas investigaciones con la media más alta registrada por las pruebas de adsorción realizadas en esta investigación (68.68%), se evidencia que existe una diferencia significativa atribuida a la composición del biocarbón, la disponibilidad de sitios y grupos funcionales. Según Présiga et al., (2020), la cantidad de adsorbente es un parámetro importante que influencia el porcentaje de adsorción, debido a que, al colocar mayor cantidad de adsorbente, la cantidad de sitios activos aumenta. Motivo por el que, el porcentaje de adsorción en este estudio disminuye, al tener una mayor concentración del adsorbato y una pequeña dosis de adsorbente.

Las espectroscopías infrarroja y Raman han permitido demostrar el efecto del número de grupos funcionales y la disponibilidad de cada uno dentro de la estructura superficial de cada muestra. El coeficiente de cristalinidad de las muestras de biocarbón obtenido por pirólisis fueron bajos, como se muestra en la Tabla 7, evidenciando un alto nivel de organización estructural. Mientras que, los biocarbones preparados por HTC exhibieron niveles de desorden altos, con una relación promedio de 1.29, exhibiendo una mayor disponibilidad de grupos funcionales. Mediante el análisis de los espectros IR, se pudo observar la presencia de las bandas correspondientes a los grupos hidroxilo y carbonilo de las muestras. Finalmente, el aguacate por HTC muestra la relación de intensidad más alta (1.51), atribuyendo la mayor

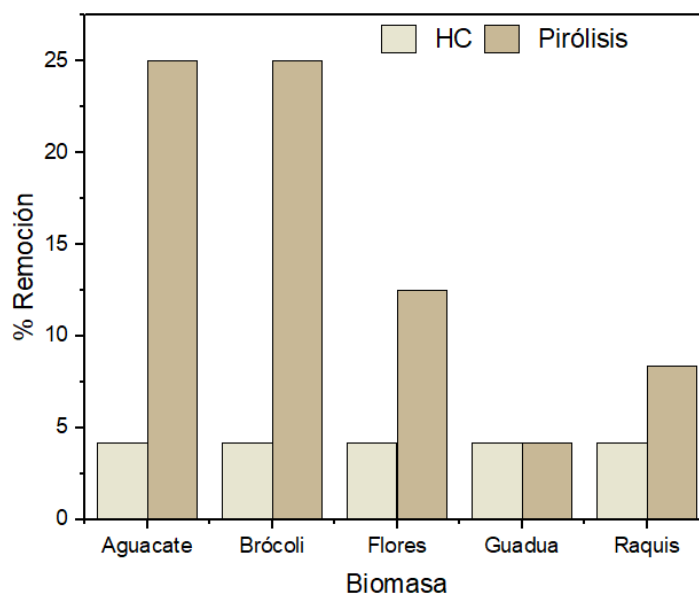
disponibilidad de sitios, dato que contribuye a la explicación del porcentaje de remoción más alto para esta muestra.

### ***Prueba de adsorción con solución de cobre***

Para el análisis de adsorción se utilizó una solución estándar de cobre con una concentración de 1 mg/L y 25 mg/L de cada adsorbente. Los resultados de remoción obtenidos se muestran en la Figura 24.

**Figura 24**

*Porcentaje de remoción de cobre después del tratamiento*



En la Figura 24 se observa que, los materiales carbonáceos obtenidos por pirólisis de aguacate y brócoli exhibieron los mejores porcentajes de remoción de cobre, seguido por las flores y raquis obtenido por el mismo método de síntesis. Por otra parte, con las muestras preparadas por HTC se alcanzaron valores bajos de remoción de cobre, siendo el 4.16% para todos estos materiales carbonáceos sin importar la materia prima utilizada. Con base en estos resultados, se puede sugerir que el biocarbón obtenido por pirólisis es el más adecuado en este

tipo de proceso de tratamiento de aguas. Según ALSamman & Sánchez, (2023) uno de los parámetros importantes en remoción de cobre es efecto del pH, debido a que afecta la carga superficial de adsorbente y la carga de los metales, por lo que la diferencia en la absorción será por la diferencia del pH, principalmente por repulsión electrostática. La adsorción es mayor cuando se tiene un pH de 4. En general, el valor de pH de la solución no solo afecta las propiedades de la superficie del adsorbente, sino que el grado de ionización y la morfología de los iones metálicos en la solución. Según Zhao et al., (2020) la adsorción de Cu por biocarbón se ve afectada además por la intensidad de las cargas superficiales negativas y la alcalinidad de la superficie, pues las cargas negativas en la superficie del biocarbón dan como resultado una atracción electrostática entre los sitios activos y iones metálicos. En su estudio, se demostró que la capacidad de absorción de los adsorbentes de metales pesados, disminuyen al aumentar la fuerza iónica. Además, indica que la alta eficiencia de la adsorción de biocarbón para cobre mediante pirólisis depende significativamente de los grupos funcionales de la superficie.

Tomczyk et al., (2019) detalla en su estudio la capacidad de adsorción de Cu al emplear biocarbón a partir de residuos agrícolas, la eliminación de Cu fue del 56.7% para el raquis y del 98.3% para la paja de maíz. Las diferencias observadas en la eficiencia del biocarbón están asociadas al tipo de biomasa y la temperatura de pirólisis empleada. La capacidad del biocarbón para adsorber metales se relaciona con sus características como área de superficie específica, estructura de los poros, y sus grupos funcionales. Dhaouadi et al., (2021) en su estudio indica la adsorción de biocarbón a partir de semillas de aguacate para la eliminación de metales pesados, en especial Ni, Pb y Cu, se cuantificó experimentalmente un pH de 5 y 298-323 °K, las capacidades máximas de adsorción de metales pesados oscilaron entre 0.12 y 0.35 mmol/g en las condiciones indicadas. Las capacidades de adsorción de los grupos carboxílicos superaron a los grupos fenólicos, esto indicaría que el comportamiento está asociado al

carácter polar y el grado de disociación de las superficies oxigenadas. Munir et al., (2021) en su estudio de adsorción de cobre y otros metales pesados utilizando biocarbón de bambú indica que, obtuvo un porcentaje de remoción de cobre del 21.23%, atribuidos a los grupos oxigenados conocidos en esta investigación como OX. Al relacionar este dato con el obtenido en este estudio (4.17%) se puede observar que existe una diferencia apreciable que se atribuye a la concentración y cantidad de muestra utilizada en cada caso, 2 g para dicha investigación y 25 mg para el presente estudio.

De acuerdo con la revisión bibliográfica ejecutada, no existe información acerca de la adsorción de cobre utilizando biocarbones a partir de biomásas empleadas en este estudio como los residuos de brócoli y tallos de flores. Motivo por el que es recomendable el desarrollo de trabajos basados en la producción de biocarbón con aplicaciones en remoción de metales pesados como el cobre.

En relación con los espectros obtenidos por espectroscopía IR (Figura 18), la adsorción del cobre se atribuye a la vibración de la banda situada entre  $1750-1600\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a grupos olefínicos y estructuras aromáticas presentes en la muestra de aguacate y brócoli. Sin embargo, debido a la concentración alta del metal en la solución y una proporción muy baja de la muestra de biocarbón, se afectó a la eficiencia del proceso, ya que existió una baja disponibilidad de sitios activos y grupos funcionales.

Finalmente, en esta investigación se utilizaron residuos de biomasa como adsorbentes para varios contaminantes, adicionalmente se trató de dar una alternativa sostenible para el tratamiento de aguas reales como es el río Cutuchi. En este sentido, al aprovechar este tipo de biomasa se ha promovido los objetivos de la economía circular en la región, dando alternativas de saneamiento ambiental para la sociedad que habita en los alrededores del río Cutuchi de la provincia de Cotopaxi.

## Capítulo V

### Conclusiones y Recomendaciones

#### **Conclusiones**

- En este estudio, se logró obtener distintos tipos de biocarbón utilizando residuos agrícolas de semillas de aguacate, brócoli, tallos de rosas, residuos de guadua y raquis como materia prima. En primer lugar, se evaluaron los rendimientos de producción de biocarbón para cada muestra preparada con distintos tipos de materia prima y métodos de síntesis. Se identificó que la carbonización hidrotermal es un método de síntesis de biocarbón que permite alcanzar mayores valores de rendimiento (28% - 61%) en comparación a los alcanzados por los materiales carbonáceos preparados por pirólisis (29% - 52%). Este resultado ha sido atribuido a la composición de la biomasa de la cual proviene el material carbonáceo y de las condiciones de ambos métodos, como la temperatura, presencia de agua y tratamiento de la biomasa.
- Las propiedades fisicoquímicas y características de los biocarbón obtenidos por HTC y pirólisis se estimaron mediante varias técnicas. Por espectroscopía Raman se logró conocer el nivel de orden estructural y la cantidad de grupos funcionales presentes en las muestras. Los índices de cristalinidad altos asociados a biocarbones obtenidos por HTC permitieron indicar que estas muestras poseen niveles de desorden y una mayor presencia de grupos funcionales. Mientras que, la mayoría de los biocarbones preparados por pirólisis exhibieron índices de cristalinidad bajos, por lo que presentaron un contenido bajo de grupos funcionales. Mediante espectroscopía ATR-FTIR se determinaron las diferentes clases de grupos funcionales de cada muestra identificados con las longitudes de onda correspondientes. Los principales grupos funcionales descritos por esta técnica para biocarbón preparados por HTC fueron hidroxilos, carboxilos, alquenos, aromáticos y grupos característicos de la celulosa. Mientras que,

para los biocarbones preparados por pirólisis, los principales grupos constan de alcanos, alquenos, fenoles, éteres y aromáticos. Finalmente, los análisis realizados con microscopía electrónica de barrido (SEM) permitieron identificar la morfología y composición de los materiales, ilustrando la forma y tamaño de los poros. Mediante SEM-EDS, se determinó que el contenido de carbono en muestras de biocarbón obtenidas por pirólisis fue elevado (superior al 80%) con excepción del obtenido a partir de residuos de brócoli, cuyo contenido de carbono fue del 56.26%.

- La caracterización de las propiedades fisicoquímicas de las muestras de agua permitió determinar y verificar los niveles de contaminación que posee el río Cutuchi. Se evaluaron parámetros como la conductividad, dureza y contenido de sólidos que están relacionados entre sí. Los datos obtenidos permitieron determinar parámetros que no cumplen con la normativa ambiental vigente como la conductividad, sólidos totales disueltos, dureza total, turbidez y pseudomonas aeruginosa. De acuerdo con los resultados obtenidos las elevadas cifras de conductividad se deben al contenido de sales disueltas en solución, que al poseer magnesio y calcio contribuyen a incrementar la dureza del agua y de tal forma la cantidad de sólidos. Uno de los parámetros más importantes en este estudio, medidos para la muestra del punto 2, fue la demanda química de oxígeno (DQO), que otorgó un valor de 32 mg/L. Este valor no cumple con el límite permisible establecido en la normativa vigente (TULSMA), por lo que se consideró que la muestra de agua del río Cutuchi estaba más contaminada, razón por la cual fue la más adecuada para las pruebas de adsorción desarrolladas.
- Se evaluaron las capacidades de adsorción de los biocarbón obtenidos por pirólisis y HTC en muestras de agua correspondientes al punto 2 del río Cutuchi, logrando obtener resultados de remoción de DQO favorables del 100% con el 80% de los biocarbones obtenidos por pirólisis. Para biocarbones producidos mediante HTC, los resultados de remoción más elevados se atribuyen a muestras de guadua y raquis; y en menor



proporción para biocarbones de aguacate, brócoli y flores correspondientes a valores de 100%, 90.63%, 28.13%, 71.88% y 46.88%, respectivamente. Esta propiedad del material carbonáceo tiene relación directa con la disponibilidad de grupos funcionales presentes en la estructura superficial de la muestra, así como la morfología, tamaño y distribución de los poros.

- Adicionalmente, se estudió esta propiedad con pruebas de adsorción en soluciones de azul de metileno y cobre, que mostraron resultados prometedores en varias muestras. Al utilizar el colorante como sustancia contaminante del agua a una concentración de 5 mg/L, los porcentajes más altos de remoción son 98.23%, 98.97% atribuido para muestras de guadua y raquis obtenidas por HTC, respectivamente. Mientras que para el biocarbón de brócoli obtenido por ambos métodos fue de 95.78% y 96.21%. Al incrementar la concentración del colorante a 10 mg/L, el porcentaje de remoción más alto se atribuyen al biocarbón de aguacate obtenido por HTC. Estos resultados tienen gran relación con los resultados de las propiedades obtenidas en la caracterización de cada material. Además, es evidente la conexión de los grupos funcionales con la remoción de cobre en solución, puesto que, la disociación de los grupos oxigenados permitió la adhesión de compuestos catiónico como el azul de metileno y metales pesados como el cobre en su estructura.

**Recomendaciones**

- Estudiar la influencia de ciertos parámetros en el proceso de pirólisis como temperatura, tiempo de residencia, velocidad de calentamiento en las propiedades y características del biocarbón.
- Mantener la tasa de calentamiento, el tiempo de residencia, el flujo del inerte, para todas las experimentaciones.
- Es necesario caracterizar los materiales obtenidos con una amplia variedad de pruebas que permitan establecer una relación de los resultados que cada una presente.
- Se sugiere estudiar la adición de agentes activadores del biocarbón, como ácidos con el fin de mejorar las capacidades adsorbentes del material.
- Realizar estudios completos de adsorción para evaluar isothermas y la cinética del proceso.

## Bibliografía

- Abbassi, A., Brockmann, D., Trably, E., Dumas, C., Delgenès, J.-P., Steyer, J.-P., & Escudié, R. (2012). Total solids content drives high solid anaerobic digestion via mass transfer limitation. *Bioresource Technology*, 111, 55–61. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.174>
- Abdel-Fatah, M. A. (2018). Nanofiltration systems and applications in wastewater treatment: Review article. *Ain Shams Engineering Journal*, 9(4), 3077–3092. <https://doi.org/10.1016/j.asej.2018.08.001>
- Akratos, C. S., Tatoulis, T. I., & Tekerlekopoulou, A. G. (2020). Biotreatment of Winery Wastewater Using a Hybrid System Combining Biological Trickling Filters and Constructed Wetlands. *Applied Sciences*, 10(2), 619. <https://doi.org/10.3390/app10020619>
- Alania, Y. (2021). *Producción de carbón activado a partir de residuos de cajoneras*. Universidad Agraria de la Selva .
- ALSamman, M. T., & Sánchez, J. (2023). Adsorption of Copper and Arsenic from Water Using a Semi-Interpenetrating Polymer Network Based on Alginate and Chitosan. *Polymers*, 15(9), 2192. <https://doi.org/10.3390/polym15092192>
- Altıkat, A., Alma, M. H., Altıkat, A., Bilgili, M. E., & Altıkat, S. (2024). A Comprehensive Study of Biochar Yield and Quality Concerning Pyrolysis Conditions: A Multifaceted Approach. *Sustainability*, 16(2), 937. <https://doi.org/10.3390/su16020937>
- Álvarez, J., Vite, H., Garzón, V., & Carvajar, H. (2021). *Análisis de la producción de aguacate en el Ecuador y su exportación a mercados internaciones en el periodo 2008 al 2018*. Universidad Técnica de Machala.

- Amalina, F., Razak, A. S. A., Krishnan, S., Sulaiman, H., Zularisam, A. W., & Nasrullah, M. (2022). Biochar production techniques utilizing biomass waste-derived materials and environmental applications – A review. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 7, 100134. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100134>
- Ampuero, N., & Navarro, Y. (2020). *Reutilización de agua contaminada con aceites y grasas de taller de mantenimiento de motores mediante sistema de filtración con papel de roca cálcica* [Tesis]. Universidad César Vallejo.
- Ardila, C. R., Folgueras, M. B., & Fernández, F. J. (2020). Oxidative pyrolysis of *Guadua angustifolia* Kunth. *Energy Reports*, 6, 738–743. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2019.09.057>
- Arévalo, D. (2018). *Obtención de biochar a partir de biomasa de podas forestales de la ciudad de Cuenca*.
- Barrera, A., & Cepeda, J. (2020). *Evaluación espacio-temporal de la calidad de agua del río Cutuchi en el cantón Latacunga, provincia de Cotopaxi, período 2019-2020* [Tesis]. Universidad Técnica de Cotopaxi.
- Becerra, R., Lozada, M., Quintana, 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>
- Bermeo, E., & Tigse, W. (2019). *Islas Flotantes Artificiales con achira (Canna indica), como alternativa para la remoción de Nitratos y Fosfatos de agua procedente del río Cutuchi* [Tesis]. Universidad Técnica de Cotopaxi.
- Blackstock, J. C. (1989). The physical chemistry of aqueous systems. In *Guide to Biochemistry* (pp. 11–19). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-7236-1151-6.50008-X>

- Bocşa, M., Pinteá, S., Lung, I., Opriş, O., Stegarescu, A., Humayun, M., Bououdina, M., Soran, M.-L., & Bellucci, S. (2023). Biochar-Based Adsorbents for Pesticides, Drugs, Phosphorus, and Heavy Metal Removal from Polluted Water. *Separations*, 10(10), 533. <https://doi.org/10.3390/separations10100533>
- Bogale, W. (2017). Preparation of Charcoal Using Flower Waste. *Journal of Power and Energy Engineering*, 05(02), 1–10. <https://doi.org/10.4236/jpee.2017.52001>
- Bolaños, J. D., Cordero, G., & Segura, G. (2017). Determinación de nitritos, nitratos, sulfatos y fosfatos en agua potable como indicadores de contaminación ocasionada por el hombre, en dos cantones de Alajuela (Costa Rica). *Revista Tecnología En Marcha*, 30(4), 15. <https://doi.org/10.18845/tm.v30i4.3408>
- Bolívar, L., Sayonara, S., & Bustamante, H. (2017). *Producción y comercialización de la caña de guadua en la provincia de El Oro*. Universidad Técnica de Machala.
- Bolivar, S. M., Castaño, D. L., & Gutiérrez, O. D. (2021). Modelo Correlacional de Sólidos Suspendidos Totales Presentes en Aguas Residuales Domésticas Mediante Análisis de Turbiedad. *Producción + Limpia*, 16(1), 186–197. <https://doi.org/10.22507/pml.v16n1a10>
- Bridgwater, A. V., Meier, D., & Radlein, D. (1999). An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic Geochemistry*, 30(12), 1479–1493. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(99\)00120-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(99)00120-5)
- Cabrera, D., Baykara, H., Riofrio, A., Cornejo, M., & Cáceres, J. (2023). Preparation, characterization, and life cycle assessment of banana rachis-recycled high-density polyethylene composites. *Scientific Reports*, 13(1), 16534. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-42613-0>

- Carotenuto, A., Di Fraia, S., Massarotti, N., Sobek, S., Uddin, M. R., Vanoli, L., & Werle, S. (2023). Sewage Sludge Gasification Process Optimization for Combined Heat and Power Generation. *Energies*, 16(12), 4742. <https://doi.org/10.3390/en16124742>
- Carrillo, M., & Herrera, J. (2019). *Remoción de azul de metileno de cuerpos de agua utilizando nanoparticulas magnéticas Fe3O4 y carbón activado*. Universidad Católica de Colombia.
- Chena, L. (2018). *Obtención de carbón a partir de residuos de agave Angustifolia para su potencial aplicación en capacitores*. Centro de Investigación Científica de Yucatán.
- Chuquimboques, J., Vergara, J., & Mendoza, J. (2019). Optimización de la remoción simultánea de nitrato, nitrito, amonio y fosfato de aguas residuales municipales. *Scielo*.
- Chuquiyauri, M. (2021). *Efectos del biochar de cascarilla de oriza sativa (arroz) sobre daphnia magna (pulga de agua) y lactuca sativa (lechuga), en fase de laboratorio, Lima – Perú*. Universidad Nacional Agraria de la Selva.
- Clavijo, M. (2017). *Estimación de la calidad del agua del río Cutuchi, Latacunga, Cotopaxi, mediante análisis de bioindicadores*. Universidad Internacional SEK.
- Corrales, L. C., & Caycedo, L. (2020). Principios físicoquímicos de los colorantes utilizados en microbiología Principios físicoquímicos de los colorantes. *Nova*, 18(33). <https://doi.org/10.22490/24629448.3701>
- Czerwińska, K., Śliz, M., & Wilk, M. (2022). Hydrothermal carbonization process: Fundamentals, main parameter characteristics and possible applications including an effective method of SARS-CoV-2 mitigation in sewage sludge. A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 154, 111873. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111873>
- Dhaouadi, F., Sellaoui, L., Hernández-Hernández, L. E., Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D. I., Reynel-Ávila, H. E., González-Ponce, H. A., Taamalli, S., Louis, F., &

- Lamine, A. Ben. (2021). Preparation of an avocado seed hydrochar and its application as heavy metal adsorbent: Properties and advanced statistical physics modeling. *Chemical Engineering Journal*, 419, 129472. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129472>
- Díaz, B., Sommer-Márquez, A., Ordoñez, P. E., Bastardo-González, E., Ricaurte, M., & Navas-Cárdenas, C. (2024). Synthesis Methods, Properties, and Modifications of Biochar-Based Materials for Wastewater Treatment: A Review. *Resources*, 13(1), 8. <https://doi.org/10.3390/resources13010008>
- Dubey, A. (2022). A Study On Effects Of Hard Water On Human Health. *Research Ambition: An International Multidisciplinary e-Journal*, 6(IV), 15–16. <https://doi.org/10.53724/ambition/v6n4.06>
- El Mashad, H. M., Edalati, A., Zhang, R., & Jenkins, B. M. (2022). Production and Characterization of Biochar from Almond Shells. *Clean Technologies*, 4(3), 854–864. <https://doi.org/10.3390/cleantechnol4030053>
- El-Shafie, A. S., Karamshahi, F., & El-Azazy, M. (2023). Turning waste avocado stones and montmorillonite into magnetite-supported nanocomposites for the depollution of methylene blue: adsorbent reusability and performance optimization. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(56), 118764–118781. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-30538-0>
- Escalante, A., Pérez, G., Hidalgo, C., López, J., Campo, J., Valtierra, E., & Etchevers, J. (2016). Biocarbón ( biochar ) I: Naturaleza, historia, fabricación y uso en el suelo. *Terra Latinoamericana*, 34.
- FAO. (2005). Control of water pollution from agriculture. *FAO Irrigation and Drainage Paper*, 55.

- Flores, M. A. (2024). Aprovechamiento de la semilla de palta Hass (*Persea americana*) por pirólisis rápida y su evaluación en el rendimiento de obtención de bio-oil y biochar. *Industrial Data*, 26(2), 7–23. <https://doi.org/10.15381/idata.v26i2.25392>
- García, N., Villanueva, P., Campos, E., & Velásquez, A. (2012). Análisis de la adsorción como método de pulimiento en el tratamiento de aguas residuales. *Redalyc.Org*, 14.
- Georgakopoulos, A., Iordanidis, A., & Kapina, V. (2003). Study of Low Rank Greek Coals Using FTIR Spectroscopy. *Energy Sources*, 25(10), 995–1005. <https://doi.org/10.1080/00908310390232442>
- Gonzalez, N. G., Carrillo, J. G., Escobar, B., Salgado, I., Pacheco, N., Pech, S. C., & Peña, M. I. (2021). Physicochemical and Optical Characterization of Citrus aurantium Derived Biochar for Solar Absorber Applications. *Materials*, 14(16), 4756. <https://doi.org/10.3390/ma14164756>
- Gosgot Angeles, W., Rivera López, R. Y., Rascón, J., Barrena Gurbillón, M. Á., Ordinola Ramirez, C. M., Oliva, M., & Montenegro Santillan, Y. (2021). Valorización energética de residuos orgánicos mediante pirolisis. *Revista de Investigación de Agroproducción Sustentable*, 5(2). <https://doi.org/10.25127/aps.20212.766>
- Granados, P., Mireles, S., Pereira, E., Cheng, C.-L., & Kang, J. J. (2022). Effects of Biochar Production Methods and Biomass Types on Lead Removal from Aqueous Solution. *Applied Sciences*, 12(10), 5040. <https://doi.org/10.3390/app12105040>
- Guamingo, E., & Loor, H. (2022). *Aprovechamiento de los residuos en la producción de café, cacao, plátano y maíz en el cantón Quevedo y sus zonas de influencia* [Tesis]. Universidad Técnica Estatal de Quevedo.



- Guangyin, Z., & Youcai, Z. (2017). Enhanced Sewage Sludge Dewaterability by Chemical Conditioning. In *Pollution Control and Resource Recovery* (pp. 13–99). Elsevier.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811639-5.00002-4>
- Guanotásig, C. (2022). *Evaluación de fuentes puntuales de contaminación de la cuenca del río cutuchi en el sector la estación del cantón Latacunga provincia de Cotopaxi* [Maestría]. Universidad Tecnológica Induamérica.
- Hanoğlu, A., Çay, A., & Yanık, J. (2019). Production of biochars from textile fibres through torrefaction and their characterisation. *Energy*, 166, 664–673.  
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.10.123>
- Herrera, V., & Sumba, D. (2019). *Islas flotantes artificiales con vetiver (vetiveria zizanioides) como alternativa para la remoción de nitratos, fosfatos y plomo en agua procedente del río cutuchi*. Universidad Técnica de Cotopaxi.
- Hidalgo, C., & Osorio, E. (2013). *Evaluación y determinación de la capacidad secuestrante de los metales pesados Cromo (Cr) y Cadmio (Cd) por taxas de mohos aisladas de los alrededores de los ríos Cutuchi y Machángara* [Tesis]. Universidad Politécnica Salesiana sede Quito.
- Hinostroza, E., Montes, L., & León, G. (2022). *Evaluación del proceso de adsorción con biocarbón de cáscara de naranja a escala laboratorio en la remoción de fenoles de una solución sintética* [Tesis]. Universidad Nacional del Callao.
- Husin, H., Mahidin, M., Marwan, M., Nasution, F., Erdiwansyah, E., Ahmadi, A., Muchtar, S., Yani, F. T., & Mamat, R. (2023). Conversion of polypropylene-derived crude pyrolytic oils using hydrothermal autoclave reactor and Ni/aceh natural zeolite as catalysts. *Heliyon*, 9(4), e14880. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e14880>

- Jagadeesh, N., & Sundaram, B. (2023). Adsorption of Pollutants from Wastewater by Biochar: A Review. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 9, 100226.  
<https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100226>
- Kan, T., Strezov, V., & Evans, T. J. (2016). Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 1126–1140. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.185>
- Keçebaş, A., Kayfeci, M., & Bayat, M. (2019). Electrochemical hydrogen generation. In *Solar Hydrogen Production* (pp. 299–317). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814853-2.00009-6>
- Khan, I., Saeed, K., Zekker, I., Zhang, B., Hendi, A. H., Ahmad, A., Ahmad, S., Zada, N., Ahmad, H., Shah, L. A., Shah, T., & Khan, I. (2022). Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. *Water*, 14(2), 242.  
<https://doi.org/10.3390/w14020242>
- Khare, P., Mishra, D., & Singh, R. (2023). *Biochar-Based Nanocomposites for Contaminant Management*.
- Lang, J., Matějová, L., Cuentas-Gallegos, A. K., Lobato-Peralta, D. R., Ainassaari, K., Gómez, M. M., Solís, J. L., Mondal, D., Keiski, R. L., & Cruz, G. J. F. (2021). Evaluation and selection of biochars and hydrochars derived from agricultural wastes for the use as adsorbent and energy storage materials. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 105979. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105979>
- Lavado Meza, C., Sun Kou, R., & Castro Arroyo, T. (2020). Biosorción del colorante azul de metileno usando los cladodios de la tuna (*Opuntia ficus indica*). *Revista de La Sociedad Química Del Perú*, 86(3), 231–245. <https://doi.org/10.37761/rsqp.v86i3.297>

- Layek, J., Narzari, R., Hazarika, S., Das, A., Rangappa, K., Devi, S., Balusamy, A., Saha, S., Mandal, S., Idapuganti, R. G., Babu, S., Choudhury, B. U., & Mishra, V. K. (2022). Prospects of Biochar for Sustainable Agriculture and Carbon Sequestration: An Overview for Eastern Himalayas. *Sustainability*, *14*(11), 6684. <https://doi.org/10.3390/su14116684>
- Lehmann, J., & Joseph, S. (2009). *Biochar for Environmental Management*. International Institute for Environment and Development
- Li, J., Jin, Q., Liang, Y., Geng, J., Xia, J., Chen, H., & Yun, M. (2022). Highly Efficient Removal of Nitrate and Phosphate to Control Eutrophication by the Dielectrophoresis-Assisted Adsorption Method. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, *19*(3), 1890. <https://doi.org/10.3390/ijerph19031890>
- Li, S., & Skelly, S. (2023). Physicochemical properties and applications of biochars derived from municipal solid waste: A review. *Environmental Advances*, *13*, 100395. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2023.100395>
- Macías, A., Monroy, R., Muñoz, J., Medina, H., & Ponce, S. (2006). Cloración y contaminación bacteriana. Aguas turbulentas en los hospitales. *Scielo*.
- Manikandan, S., Vickram, S., Sirohi, R., Subbaiya, R., Krishnan, R. Y., Karmegam, N., Sumathijones, C., Rajagopal, R., Chang, S. W., Ravindran, B., & Awasthi, M. K. (2023). Critical review of biochemical pathways to transformation of waste and biomass into bioenergy. *Bioresource Technology*, *372*, 128679. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.128679>
- Martínez, A., & Bohórquez, L. (2017). *Evaluación de la eficiencia de biochar producido a partir de pirólisis lenta de bagazo de caña como medio filtrante para retención de fenoles en matriz acuosa* [Pregrado]. Universidad de La Salle.

- Mata, M. M., Guerrero, C. I., Rojas, M., Delgado, R. J., González, C. A., Sánchez, V., Pérez, D. G., & Vázquez, G. J. (2017). Principal Components by FTIR Spectroscopy as Innovative Characterization Technique during Differentiation of Pluripotent Stem Cells to Pancreatic Cells. *Revista Mexicana de Ingeniería Biomédica*, 38(1), 225–234.  
<https://doi.org/10.17488/RMIB.38.1.17>
- Medina, J., Sato, R. Y., & Frausto, C. (2003). *La Espectroscopia Raman molecular y su aplicación ambiental*.
- Mishra, R. K., & Mohanty, K. (2023). A review of the next-generation biochar production from waste biomass for material applications. *Science of The Total Environment*, 904, 167171.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167171>
- Montenegro, D. (2020). *Evaluación del uso de carbón activado apartir de rastrojo de piña en la remoción de azul de metileno*. Universidad de Costa Rica.
- Montoya, D., Fernández, J. A., Franco, J. A., & del Carmen Martínez Ballesta, M. (2022). Enriched-biochar application increases broccoli nutritional and phytochemical content without detrimental effect on yield. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 102(15), 7353–7362. <https://doi.org/10.1002/jsfa.12102>
- Morales, V. (2022). *Remoción de cromo hexavalente en aguas residuales a partir de tratamientos electroquímicos en la empresa Tenería Núñez* [Tesis]. Universidad Técnica de Ambato.
- Morin, M., Pécate, S., Hémati, M., & Kara, Y. (2016). Pyrolysis of biomass in a batch fluidized bed reactor: Effect of the pyrolysis conditions and the nature of the biomass on the physicochemical properties and the reactivity of char. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 122, 511–523. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.10.002>

- Munir, M. A. M., Irshad, S., Yousaf, B., Ali, M. U., Dan, C., Abbas, Q., Liu, G., & Yang, X. (2021). Interactive assessment of lignite and bamboo-biochar for geochemical speciation, modulation and uptake of Cu and other heavy metals in the copper mine tailing. *Science of The Total Environment*, 779, 146536. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146536>
- Muzyka, R., Misztal, E., Hrabak, J., Banks, S. W., & Sajdak, M. (2023). Various biomass pyrolysis conditions influence the porosity and pore size distribution of biochar. *Energy*, 263(PE), 126128. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.126128>
- Nagendran, R. (2011). Agricultural Waste and Pollution. In *Waste: A Handbook for Management*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381475-3.10024-5>
- Nair, R. R., Mondal, M. M., & Weichgrebe, D. (2022). Biochar from co-pyrolysis of urban organic wastes—investigation of carbon sink potential using ATR-FTIR and TGA. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 12(10), 4729–4743. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-01000-9>
- Navas, C. (2014). *Diseño de una planta de tratamiento del efluente proveniente del tanque 220 de la empresa aglomerados Cotopaxi s.a., mediante la combinación de procesos de sedimentación, electrocoagulación y ozonificación para mejorar la calidad del agua.*
- Navas, C., Caetano, M., Endara, D., Jiménez, R., Lozada, A. B., Manangón, L. E., Navarrete, A., Reinoso, C., Sommer, A. E., & Villasana, Y. (2023). The Role of Oxygenated Functional Groups on Cadmium Removal using Pyrochar and Hydrochar Derived from *Guadua angustifolia* Residues. *Water*, 15(3), 525. <https://doi.org/10.3390/w15030525>
- Novotný, M., Marković, M., Raček, J., Šipka, M., Chorazy, T., Tošić, I., & Hlavínek, P. (2023). The use of biochar made from biomass and biosolids as a substrate for green infrastructure: A review. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 32, 100999. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2023.100999>

- Obregón, D. (2012). *Estudio comparativo de la capacidad de adsorción de cadmio utilizando carbones activados preparados a partir de semillas de aguaje y de aceituna*. Pontificia Universidad Católica del Perú.
- Ortiz-Prado, E., Simbaña-Rivera, K., Cevallos, G., Gómez-Barreno, L., Cevallos, D., Lister, A., Fernandez-Naranjo, R., Ríos-Touma, B., Vásconez-González, J., & Izquierdo-Condo, J. S. (2022). Waterborne diseases and ethnic-related disparities: A 10 years nationwide mortality and burden of disease analysis from Ecuador. *Frontiers in Public Health*, 10. <https://doi.org/10.3389/fpubh.2022.1029375>
- Petrović, J., Ercegović, M., Simić, M., Koprivica, M., Dimitrijević, J., Jovanović, A., & Janković Pantić, J. (2024). Hydrothermal Carbonization of Waste Biomass: A Review of Hydrochar Preparation and Environmental Application. *Processes*, 12(1), 207. <https://doi.org/10.3390/pr12010207>
- Pineda, M. (2022). *Characterization of carbon fibers synthesized from banana stem and decorated with cerium oxide (CeO<sub>2</sub>) nanoparticles*. Universidad de Investigación de Tecnología Experimental YACHAY.
- Présiga, D., Rubio, A., & Pérez, J. F. (2020). Uso del biocarbón como material alternativo para el tratamiento de aguas residuales contaminadas. *Revista UIS Ingenierías*, 20(1), 121–134. <https://doi.org/10.18273/revuin.v20n1-2021011>
- Qin, F., Zhang, C., Zeng, G., Huang, D., Tan, X., & Duan, A. (2022). Lignocellulosic biomass carbonization for biochar production and characterization of biochar reactivity. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 157, 112056. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.112056>
- Qiu, M., Liu, L., Ling, Q., Cai, Y., Yu, S., Wang, S., Fu, D., Hu, B., & Wang, X. (2022). Biochar for the removal of contaminants from soil and water: a review. *Biochar*, 4(1), 19. <https://doi.org/10.1007/s42773-022-00146-1>

- Qu, J., Wang, D., Deng, Z., Yu, H., Dai, J., & Bi, X. (2023). Biochar Prepared by Microwave-Assisted Co-Pyrolysis of Sewage Sludge and Cotton Stalk: A Potential Soil Conditioner. *Sustainability*, 15(9), 7265. <https://doi.org/10.3390/su15097265>
- Rahmawati, F., Ridassepri, A. F., Chairunnisa, Wijayanta, A. T., Nakabayashi, K., Miyawaki, J., & Miyazaki, T. (2021). Carbon from Bagasse Activated with Water Vapor and Its Adsorption Performance for Methylene Blue. *Applied Sciences*, 11(2), 678. <https://doi.org/10.3390/app11020678>
- Ramírez, J., Martínez, M., & Fernández, L. (2013). Remoción de contaminantes en aguas residuales industriales empleando carbón activado de pino pátula. *Dialnet*, 43–45.
- Rathnayake, D., Schmidt, H., Leifeld, J., Mayer, J., Epper, C. A., Bucheli, T. D., & Hagemann, N. (2023). Biochar from animal manure: A critical assessment on technical feasibility, economic viability, and ecological impact. *GCB Bioenergy*, 15(9), 1078–1104. <https://doi.org/10.1111/gcbb.13082>
- Rodríguez, I., & Silva, G. (2019). *Estudio de la correlación entre la DQO de una muestra de agua residual doméstica y su absorbancia en el rango de 250 – 600 nm* [Tesis]. Universidad Distrital Francisco José de Caldas.
- Romero, M., Colín, A., Sánchez, E., & Ortiz, L. (2009). Tratamiento de aguas residuales por un sistema piloto de humedales artificiales: evaluación de la remoción de la carga orgánica. *Scielo*.
- Segura, D. (2018). *Control de calidad de biocarbón para la producción de Terra Preta*. Tecnológico de Costa Rica.
- Serna-Galvis, E. A., Botero-Coy, A. M., Rosero-Moreano, M., Lee, J., Hernández, F., & Torres-Palma, R. A. (2022). An Initial Approach to the Presence of Pharmaceuticals in

- Wastewater from Hospitals in Colombia and Their Environmental Risk. *Water*, 14(6), 950.  
<https://doi.org/10.3390/w14060950>
- Sievers, M. (2011). Advanced Oxidation Processes. In *Treatise on Water Science* (pp. 377–408). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53199-5.00093-2>
- Sinchiguano, S., Córdova, A., & Chavarría, E. (2023). Calidad de agua en río cutuchi mediante análisis fisicoquímicos y microbiológicos, Latacunga, Ecuador. *SPAMCIENCIA*.
- Singh, P., Singh, R., Borthakur, A., Madhav, S., Singh, V. K., Tiwary, D., Srivastava, V. C., & Mishra, P. K. (2018). Exploring temple floral refuse for biochar production as a closed loop perspective for environmental management. *Waste Management*, 77, 78–86.  
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.04.041>
- Singh Yadav, S. P., Bhandari, S., Bhatta, D., Poudel, A., Bhattarai, S., Yadav, P., Ghimire, N., Paudel, P., Paudel, P., Shrestha, J., & Oli, B. (2023). Biochar application: A sustainable approach to improve soil health. *Journal of Agriculture and Food Research*, 11, 100498.  
<https://doi.org/10.1016/j.jafr.2023.100498>
- Solís, Y., Zúñiga, L., & Mora, D. (2018). La conductividad como parámetro predictivo de la dureza del agua en pozos y nacientes de Costa Rica. *Revista Tecnología En Marcha*, 31(1), 35. <https://doi.org/10.18845/tm.v31i1.3495>
- Song, S., Cong, P., Wang, C., Li, P., Liu, S., He, Z., Zhou, C., Liu, Y., & Yang, Z. (2023). Properties of Biochar Obtained from Tropical Crop Wastes Under Different Pyrolysis Temperatures and Its Application on Acidic Soil. *Agronomy*, 13(3), 921.  
<https://doi.org/10.3390/agronomy13030921>
- Srivatsav, P., Bhargav, B. S., Shanmugasundaram, V., Arun, J., Gopinath, K. P., & Bhatnagar, A. (2020). Biochar as an Eco-Friendly and Economical Adsorbent for the Removal of



Colorants (Dyes) from Aqueous Environment: A Review. *Water*, 12(12), 3561.

<https://doi.org/10.3390/w12123561>

Stamper, M. A., & Semmen, K. J. (2012). Basic Water Quality Evaluation for Zoo Veterinarians.

In *Fowler's Zoo and Wild Animal Medicine* (pp. 177–186). Elsevier.

<https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-1986-4.00023-8>

Tan, X., Liu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X., Gu, Y., & Yang, Z. (2015). Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*, 125, 70–85.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.058>

Tang, J., Zhu, W., Kookana, R., & Katayama, A. (2013). Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil. In *Journal of Bioscience and*

*Bioengineering* (Vol. 116, Issue 6). <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2013.05.035>

Teixeira, R. A., Lima, E. C., Benetti, A. D., Thue, P. S., Lima, D. R., Sher, F., dos Reis, G. S.,

Rabiee, N., Seliem, M. K., & Abatal, M. (2022). Composite of methyl polysiloxane and avocado biochar as adsorbent for removal of ciprofloxacin from waters. *Environmental*

*Science and Pollution Research*, 29(49), 74823–74840. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-21176-z>

Tercero, F. (2015). *Análisis físico, químico y biológico de las aguas residuales en el punto de descarga del río cutuchi de la empresa envasadora congas ubicado en el cantón salcedo, provincia de Cotopaxi, en el periodo 2015*. Universidad Técnica de Coptopaxi.

Tkaczyk, A., Mitrowska, K., & Posyniak, A. (2020). Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. *Science of The*

*Total Environment*, 717, 137222. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137222>

- Tomczyk, A., Boguta, P., & Sokołowska, Z. (2019). Biochar efficiency in copper removal from Haplic soils. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(8), 4899–4912. <https://doi.org/10.1007/s13762-019-02227-4>
- TULSMA. (2005). *Norma de calidad ambiental y de descarga de efluentes: Recurso agua: Vol. Libro VI (Anexo 1)*.
- Velázquez, M. A., Equihua, J. R., Venegas, J., Montañez, J. L., Pimentel, J. L., & Muñoz, M. (2019). Caracterización física y química de biochar de lodos residuales. *REVISTA TERRA LATINOAMERICANA*, 37(3), 243. <https://doi.org/10.28940/terra.v37i3.409>
- Wilk, M., Gajek, M., Śliz, M., Czerwińska, K., & Lombardi, L. (2022). Hydrothermal Carbonization Process of Digestate from Sewage Sludge: Chemical and Physical Properties of Hydrochar in Terms of Energy Application. *Energies*, 15(18), 6499. <https://doi.org/10.3390/en15186499>
- Xie, X., Peng, C., Song, X., Peng, N., & Gai, C. (2022). Pyrolysis kinetics of the hydrothermal carbons derived from microwave-assisted hydrothermal carbonization of food waste digestate. *Energy*, 245, 123269. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.123269>
- Yáñez, E., & Vásquez, R. (2015a). *Caracterización de los parámetros físicos y químicos de los efluentes de agua al río cutuchi en el sector Lasso cantón Latacunga provincia Cotopaxi, periodo 2015*. Universidad Técnica de Cotopaxi.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., & Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12–13), 1781–1788. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>
- Yogesh, G. K., Shuaib, E. P., Roopmani, P., Gumpu, M. B., Krishnan, U. M., & Sastikumar, D. (2020). Synthesis, characterization and bioimaging application of laser-ablated graphene-

oxide nanoparticles (nGOs). *Diamond and Related Materials*, 104, 107733.

<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107733>

Zapata, D., Oleas, N. H., Páez-Vacas, M., & Tobes, I. (2021). Water Quality Assessment of the Cutuchi River Basin (Ecuador): A Review of Technical Documents. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 690(1), 012058. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/690/1/012058>

Zhang, P., Wang, X., Xue, B., Huang, P., Hao, Y., Tang, J., Maletić, S. P., Rončević, S. D., & Sun, H. (2021). Preparation of graphite-like biochars derived from straw and newspaper based on ball-milling and TEMPO-mediated oxidation and their supersorption performances to imidacloprid and sulfadiazine. *Chemical Engineering Journal*, 411, 128502. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128502>

Zhao, Q., Xu, T., Song, X., Nie, S., Choi, S.-E., & Si, C. (2021). Preparation and Application in Water Treatment of Magnetic Biochar. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 9. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2021.769667>

Zhao, S., Ta, N., & Wang, X. (2020). Absorption of Cu(II) and Zn(II) from Aqueous Solutions onto Biochars Derived from Apple Tree Branches. *Energies*, 13(13), 3498. <https://doi.org/10.3390/en13133498>

Zolfi Bavariani, M., Ronaghi, A., & Ghasemi, R. (2019). Influence of Pyrolysis Temperatures on FTIR Analysis, Nutrient Bioavailability, and Agricultural use of Poultry Manure Biochars. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 50(4), 402–411. <https://doi.org/10.1080/00103624.2018.1563101>

Zuñiga, D. (2020). *Factores determinantes en la comercialización y exportación de rosas cortadas en Ambato hasta la ciudad de Moscú, Rusia* [Tesis]. Universidad Politécnica Salesiana.

**Anexos**