

# UCUENCA

**Universidad de Cuenca**

Facultad de Ciencias Químicas

Carrera de Ingeniería Química

**Producción y caracterización de biocarbones obtenidos a partir de residuos  
agropecuarios**

Trabajo de titulación previo a la obtención  
del título de Ingeniero Químico

**Autores:**

Erika Michelle Torres Sari

Pedro Fernando Villarroel Ramón

**Directora:**

Tsai García Pérez

ORCID: 0000-0002-1580-1770

**Cuenca, Ecuador**

2023-03-27

## Resumen

El Ecuador presenta un constante crecimiento del sector agropecuario, lo que conlleva a un incremento de sus residuos y complica su gestión. El presente trabajo estudió la producción y caracterización de biocarbón a partir de residuos de tusa de maíz, cascarilla de arroz y cáscara de camarón para determinar sus potenciales aplicaciones en la solución de problemáticas actuales. Fueron obtenidos 4 biocarbones en condiciones de pirólisis diferentes: dos de cáscara de camarón a 600°C y 350°C, uno de tusa de maíz a 600°C y uno de cascarilla de arroz a 350°C con rendimientos de producción de 29.4%, 45.0%, 23.3% y 35.4%, respectivamente. La caracterización de los mismos fue realizada mediante el análisis del pH, humedad, cenizas, área superficial, morfología, grupos funcionales superficiales e hidrofobicidad para cada tipo de biocarbón. Se determinó que el incremento de temperatura de pirólisis en el caso de la cascarilla de camarón produce un aumento en el pH, contenido de cenizas, porcentaje de carbono, área superficial, porosidad, relación C/N y una reducción en las relaciones H/C, O/C; mientras que los biocarbones de biomasa lignocelulósica, mantienen las tendencias anteriormente mencionadas, no obstante, se destaca el incremento del área superficial. De acuerdo a los resultados, se sugiere que los biocarbones obtenidos podrían tener un potencial uso en remediación de suelos para incremento de materia orgánica, aumento de la alcalinidad o secuestro de carbono; adsorción de metales pesados ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y otros) o microcontaminantes orgánicos emergentes (polares o apolares).

*Palabras Clave:* pirólisis lenta, biocarbón, caracterización, residuos

### Abstract

Ecuador has a constantly growing agricultural sector, which leads to an increase of its residues and complicates its management. Therefore, this work studied the production and characterization of biochar from corn stalk, rice husk and shrimp shell wastes to determine its potential applications in the solution of current problems. Four biochars were obtained under different pyrolysis conditions: two from shrimp shell at 600°C and 350°C, one from corn stalk at 600°C and one from rice husk at 350°C with production yields of 29.4%, 45.0%, 23.3% and 35.4%, respectively. Their characterization was carried out by analyzing pH, moisture, ash content, surface area, morphology, surface functional groups and hydrophobicity for each type of biochar. It was determined that the increase in pyrolysis temperature in the case of shrimp shell produced an increase in pH, ash content, percentage of carbon, surface area, porosity, C/N ratio and a reduction in the H/C, O/C ratios; while biochar from lignocellulosic biomass maintained the aforementioned tendencies; notwithstanding, the increase in surface area was highlighted. According to the results, it is suggest that the biochars obtained could have a potential use in soil remediation to increase organic matter, increase alkalinity or carbon sequestration; adsorption of heavy metals ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and others) or emerging organic micropollutants (polar or non polar).

*Keywords:* pyrolysis, biochar, characterization, residues

## Índice de contenidos

Dedicatoria .....	9
Agradecimientos .....	11
1. Introducción .....	12
Objetivos .....	13
Objetivo General .....	13
Objetivos Específicos .....	13
2. Marco teórico .....	14
2.1 Residuos agropecuarios en el Ecuador .....	14
2.1.1 Generación de residuos por región .....	14
2.1.2 Características de los residuos .....	16
2.1.3 Usos actuales de los residuos .....	19
2.2 Proceso de conversión termoquímica de la biomasa .....	22
2.2.1 Concepto de pirólisis .....	22
2.2.2 Etapas de pirólisis .....	22
2.2.3 Tipos de pirólisis .....	23
2.2.4 Parámetros en el proceso de pirólisis .....	24
2.2.5 Proceso de pirólisis de la cáscara de camarón .....	27
2.2.6 Proceso de pirólisis de la biomasa lignocelulósica: cascarilla de arroz y tusa de maíz .....	30
2.3 Principios de funcionamiento de las técnicas de caracterización .....	32
2.3.1 Análisis de pH .....	32
2.3.2 Análisis de humedad .....	33
2.3.3 Análisis de cenizas .....	34
2.3.4 Análisis elemental .....	35
2.3.5 Análisis de área superficial .....	35
2.3.6 Análisis de grupos funcionales por espectroscopía infrarroja .....	37
2.3.7 Análisis de morfología por microscopía electrónica de barrido .....	38
2.3.8 Análisis de ángulo de contacto .....	39
2.3.9 Análisis termogravimétrico .....	40
2.3.10 Análisis de poder calorífico .....	41
2.4 Aplicaciones de biocarbones .....	41
2.4.1 Remediación de suelos .....	41

2.4.2 Retención de contaminantes en agua y suelo.....	44
2.4.3 Fuente de Energía.....	46
3. Materiales y métodos.....	48
3.1 Obtención de materia prima.....	48
3.2 Pretratamiento.....	48
3.3 Proceso de pirólisis .....	49
3.4 Determinación del rendimiento del biocarbón .....	50
3.5 Caracterización .....	51
3.5.1 Análisis de pH.....	51
3.5.2 Análisis de humedad .....	51
3.5.3 Análisis de cenizas .....	52
3.5.4 Análisis elemental .....	53
3.5.5 Análisis de área superficial .....	53
3.5.6 Análisis de grupos funcionales por espectroscopía infrarroja .....	54
3.5.7 Análisis de morfología por microscopía electrónica de barrido.....	54
3.5.8 Análisis de ángulo de contacto .....	55
3.5.9 Análisis termogravimétrico .....	55
3.5.10 Análisis de poder calorífico .....	56
4. Resultados y discusiones .....	57
4.1 Rendimiento .....	57
4.2 Caracterización de los biocarbones .....	58
4.2.1 Análisis de pH.....	58
4.2.2 Análisis de humedad .....	59
4.2.3 Análisis de cenizas .....	60
4.2.4 Análisis elemental .....	62
4.2.5 Análisis de área superficial .....	63
4.2.6 Análisis de grupos funcionales por espectroscopía infrarroja .....	66
4.2.7 Análisis morfológico por microscopía electrónica de barrido .....	67
4.2.8 Análisis de ángulo de contacto .....	70
4.2.9 Análisis termogravimétrico .....	72
4.2.10 Análisis de poder calorífico .....	73
4.3 Aplicaciones de biocarbones .....	74
4.3.1 Remediación de suelos .....	74
4.3.2 Retención de contaminantes en agua y suelo.....	75

4.3.3 Fuente de energía .....	76
5. Conclusiones y recomendaciones.....	77
5.1 Conclusiones.....	77
5.2 Recomendaciones .....	79
Referencias .....	80
Anexos .....	97

**Índice de figuras**

Figura 1: Capas de la tusa de maíz..	17
Figura 2: Productos del proceso de pirólisis..	23
Figura 3: Productos de la pirólisis de la cáscara de camarón..	27
Figura 4: Mecanismo de pirólisis de la celulosa.	31
Figura 5: Estructura base de la lignina	32
Figura 6: Tipos de isothermas de adsorción.	37
Figura 7: Regiones de grupos funcionales.	38
Figura 8: Esquema de ángulo de contacto.	40
Figura 9: Materia prima.	48
Figura 10: Estufa de secado.	49
Figura 11: Horno eléctrico de pirólisis.	50
Figura 12: Esquema del panel de control del horno.	50
Figura 13: Potenciómetro Thermo Scientific Orion Versa Star Pro.	51
Figura 14: Analizador de humedad WBA-110M.	52
Figura 15: Horno Heraeus.	52
Figura 16: Analizador de área superficial y tamaño de poro NOVA 2200e.	53
Figura 17: Espectrómetro FTIR-ATR thermo scientific Nicolet Summit PRO.	54
Figura 18: Recubridor de oro JEOL JFC-1200.	55
Figura 19: Microscopio electrónico de barrido.	55
Figura 20: Isothermas de sorción de los biocarbones.	65
Figura 21: Espectro de infrarrojo de los biocarbones	67
Figura 22: Imágenes del microscopio electrónico de barrido para la muestra BC-CC600.	68
Figura 23: Imágenes del microscopio electrónico de barrido para la muestra BC-CC350.	68
Figura 24: Imágenes del microscopio electrónico de barrido para la muestra BC-TM600.	69
Figura 25: Imágenes del microscopio electrónico de barrido para la muestra BC-CA350.	70
Figura 26: Fotografías de la interacción agua desionizada/BC-CC600	70
Figura 27: Fotografías de la interacción agua desionizada/BC-TM600.	71
Figura 28: Fotografías de la interacción agua desionizada/BC-CA350.	71
Figura 29: Curvas de TGA para las muestras de biocarbones	73

## Índice de tablas

Tabla 1: Generación de residuos por región.....	15
Tabla 2: Características de la cáscara de camarón.....	16
Tabla 3: Características de la tusa de maíz.....	18
Tabla 4: Características de la cascarilla de arroz.....	18
Tabla 5: Efectos en las propiedades del suelo.....	43
Tabla 6: Fuentes de energía.....	46
Tabla 7: Rendimiento de cada muestra a diferentes temperaturas de pirólisis.....	57
Tabla 8: Resultados de pH de cada muestra a diferentes temperaturas.....	58
Tabla 9: Resultados de la humedad de cada muestra a diferentes temperaturas.....	59
Tabla 10: Resultados de las cenizas de cada muestra a diferentes temperaturas.....	61
Tabla 11: Resultados del análisis elemental de cada muestra de biocarbón.....	62
Tabla 12: Resultado del análisis de área superficial según el método de BET.....	63
Tabla 13: Resultados del poder calorífico según la ecuación de Dulong.....	73



## Dedicatoria

A Dios por ser mi luz en los momentos más difíciles, por darme la sabiduría y paciencia durante este proceso.

A las personas más importantes en mi vida, mis padres, por ser mis pilares, por ese apoyo incondicional, por enseñarme a actuar con valores, por su amor invaluable.

A mi familia por demostrarme que la clave de la prosperidad es la perseverancia, especialmente a mis cuatro enanos que han sido mi motor y mi impulso para nunca rendirme.

A mis amigos por su valiosa compañía, por escucharme siempre que lo he necesitado, por estar en mis momentos felices, pero sobretodo en los difíciles.

*Erika*

## Dedicatoria

A Dios.

A mis padres Osmara y Elver quienes han sido mi apoyo y sustento.

A mi hermana Konny Macarena quien ha sido mi compañía en el día a día durante estos años de formación fuera de mi ciudad natal.

A mis abuelitos Rosa, Jorge, Norma (†) y Levi quienes siempre me han mostrado su cariño y han confiado en mis capacidades

*Pedro*

## Agradecimientos

Agradecemos a Dios por ser nuestro guía, por brindarnos sabiduría y fortaleza en cada uno de nuestros días.

A la Ing. Tsai García, nuestra tutora, por su ayuda, confianza, orientación y discusión crítica durante la elaboración de esta tesis.

A la Universidad de Cuenca y los docentes que conforman la carrera de Ingeniería Química por todos los conocimientos compartidos durante nuestra formación académica, a nuestros compañeros y futuros colegas por su compañía durante los buenos y malos momentos.

Al personal de los distintos laboratorios de la Universidad de Cuenca, Universidad del Azuay, Universidad Politécnica Salesiana, Instituto de Investigación Geológico y Energético e Instituto Nacional de Investigación en Salud Pública por brindarnos su apoyo y apertura durante la fase experimental de nuestro trabajo de titulación.

*Erika y Pedro.*

## 1. Introducción

De acuerdo al Instituto Nacional de Estadísticas y Censos (INEC) y el Ministerio de Agricultura y Ganadería (MAG), en el Ecuador hay un constante crecimiento en el sector agroindustrial. Entre los principales cultivos por superficie plantada y, por ende, los principales residuos provienen del maíz duro seco y del arroz en cáscara (SIPA, 2021).

En nuestro país, se produjo en el año 2021 una cantidad de 1 millón 504 mil 214 toneladas (ton) de arroz en cáscara (SIPA, 2021), generando 20% de cascarilla en peso. Con respecto a la tusa de maíz, en el año 2021 se produjo una cantidad de 1 millón 699 mil 370 toneladas de maíz duro seco, 42 mil 813 toneladas de maíz suave seco y 84 mil 818 toneladas de maíz suave. El cultivo de maíz produce una gran cantidad de biomasa, de la cual se utiliza aproximadamente un 50 %m/m (%masa/masa) correspondiente al grano. De los 50 %m/m restantes, 23 %m/m corresponde a su cubierta y el 27 %m/m al corazón de su mazorca llamado raquis o coronta, pero mayormente conocido en nuestra región como “tusa” (Riera et al., 2018).

Otro sector en constante crecimiento es el de la pesca, de acuerdo al Banco Central del Ecuador (BCE), en su informe del 2018, el país produce y exporta grandes cantidades de pescado y camarón, siendo el sector camaronero ecuatoriano el que representa más de la mitad del suministro de camarones cultivados en todo el hemisferio occidental llegando a cifras de 688 mil toneladas anuales de camarón para exportación (Anderson & Valderrama, 2019; Cámara Nacional de Acuicultura, 2021). Cerca del 65% del peso del camarón corresponde a su cáscara y cabeza, los cuales aún no son un residuo completamente aprovechado (Barriga, 2016).

Una incorrecta disposición de estos residuos genera contaminación al medio ambiente, alteran el paisaje y son potenciales fuentes de vectores de enfermedades infecciosas (Cussioli et al., 2006). Por tal razón, surge la necesidad de un desarrollo sostenible mediante una estrategia de gestión de residuos, como la pirólisis, iniciando por la caracterización de los mismos para su posterior aplicación industrial con los productos obtenidos (Çepelioğullar & Pütün, 2014).

El aprovechamiento de los residuos tratados por pirólisis usualmente es estudiado por su capacidad de uso como fuente energética, esto se debe a que los enlaces químicos de los residuos almacenan energía, que se libera en gran cantidad para la producción de biocombustibles (líquidos, gases o sólidos). La pirólisis, que se produce en ausencia total de

oxígeno, forma menores cantidades de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) y óxidos de azufre (SO<sub>2</sub>), en comparación con la incineración y gasificación que se realizan en una atmósfera oxidante. En consecuencia, se puede obtener energía de forma más limpia (Gao et al., 2020). Además de esta aplicación, la producción de biocarbón presenta ventajas específicas como una combustión más respetuosa con el medio ambiente en comparación con el carbón vegetal o carbón mineral, ya que la biomasa es neutra en carbono (Basu, 2018; Yaman, 2004).

El biocarbón, que se caracteriza principalmente por una gran superficie de poros, presenta otras propiedades fisicoquímicas como polaridad, pH, área superficial, contenido de cenizas, grupos funcionales superficiales, entre otras. Debido a esto, es conocido que tienen una amplia aplicación industrial como en la adsorción de contaminantes químicos, el secuestro de carbono en el suelo para su remediación (Brewer, 2012; Yaman, 2004), procesos de eliminación de contaminantes del agua, catálisis, compostaje, almacenamiento de energía electroquímica y como precursor para la producción de carbón activado (Varma & Mondal, 2017). En este trabajo, basado en la caracterización de los biocarbones realizada, se proponen aplicaciones específicas para los materiales obtenidos.

## Objetivos

### Objetivo General

Producir y caracterizar biocarbones obtenidos a escala de laboratorio a partir de tres residuos agropecuarios para determinar potenciales aplicaciones de acuerdo a sus propiedades.

### Objetivos Específicos

- ✓ Producir 4 tipos de biocarbones obtenidos a partir de la pirólisis lenta de cáscara de camarón, cascarilla de arroz y tusa de maíz.
- ✓ Caracterizar los biocarbones obtenidos basado en sus propiedades como polaridad, pH, área superficial, contenido de cenizas, grupos funcionales superficiales.
- ✓ Comparar propiedades de los biocarbones para sugerir posibles usos en remediación de suelos, aguas y como fuente de energía.

## 2. Marco teórico

### 2.1 Residuos agropecuarios en el Ecuador

El sector agropecuario en la industria se define como el sector productivo encargado del uso y transformación de los recursos agrarios, pecuarios y forestales. Dentro del sector agrícola, de acuerdo al sistema público de información agropecuaria del Ecuador (SIPA, 2021), con fuente en información proporcionada por el Instituto Nacional de Estadísticas y Censos (INEC) y el Ministerio de Agricultura y Ganadería (MAG) los principales cultivos en el año 2021 fueron de acuerdo al área de superficie plantada, el cacao (almendra seca), maíz duro seco y arroz en cáscara, respectivamente, produciendo cada uno de estos elevados volúmenes de residuos.

Por otra parte, de acuerdo al informe entregado por el Banco Central del Ecuador (BCE) en 2018, el país produce y exporta grandes cantidades de camarón, llegando estos valores a cifras de 688 mil toneladas anuales (Anderson & Valderrama, 2019; Cámara Nacional de Acuicultura, 2021); lo que genera la cantidad de residuos como se describe a continuación.

#### 2.1.1 Generación de residuos por región

Actualmente, Ecuador no posee un ente regulador que controle los residuos generados por la agroindustria (RA) por lo que no se conocen datos oficiales de estos (Riera et al., 2018). Sin embargo, como se observa en la tabla 1 estos pueden ser estimados de acuerdo a la cantidad de cultivos (CC) según el portal Sistema de Información Pública Agropecuaria (SIPA) y el Ministerio de Producción, Comercio Exterior, Inversiones y Pesca, la porción de producción asignada al procesamiento industrial (PI) y el porcentaje de residuos que genera cada producto (RG). El porcentaje empleado para usos competitivos (UC) es equivalente a 50% cuando es un valor desconocido con base a la metodología y valores de PI usados por Riera et al., (2018) a partir de ecuaciones planteadas por Araújo et al., (2019).

$$RA = CC \times PI \times RG \times (1 - UC) \quad (1)$$

Tabla 1: Generación de residuos por región.

Producto	Residuo	CC (ton)	PI	RG	RA (ton)
Camarón	Cáscara de camarón	Costa: 688000	0.999	0.27	92787.12
Maíz	Tusa de maíz	Costa: 1587930	0.999	0.27	214156.18
		Sierra: 76311			10291.68
		Oriente: 35129			4737.67
Arroz	Cascarilla de arroz	Costa: 1444055	0.463	0.20	66859.75
		Oriente: 60159			2785.36
Fuente		SIPA, 2021.	Riera et al., 2018.	Barriga, 2016; Kumar et al., 2013; Riera et al., 2018.	Autores

Los valores de la estimación de residuos para los productos de interés indican que la generación de cascarilla de arroz asciende a 69 mil 645 toneladas, concentrando el 96% en la región Costa, en especial en las provincias de Guayas y Los Ríos de acuerdo al SIPA (2021). Por su parte, los residuos por tusas de maíz alcanzan 229 mil 185 toneladas, con un 93.44% de su generación principalmente en las provincias del Guayas, Los Ríos y Manabí. Los residuos de las industrias camaroneras se encuentran solamente en la región Costa y la cantidad de cáscaras que se puede obtener llega a 92 mil 787 toneladas, siendo el Guayas y El Oro con 60% y 15% las provincias con mayor cultivo de camarón respectivamente (Crespin et al., 2021). En el Ecuador se identifican dos tipos de variedades de camarones denominadas *Litopenaeus vannamei* y *Litopenaeus stylirostris*, en donde la primera clasificación conforma el 95% de cultivo de camarón en la costa, mientras que la segunda clasificación constituye únicamente un 5% de la producción total (Rivera, 2018).

## 2.1.2 Características de los residuos

### 2.1.2.1 Cáscara de camarón

El peso del exoesqueleto o cáscara del camarón representa alrededor del 27% de su peso total, mientras que su cefalotórax o cabeza representa alrededor del 38% del peso del camarón. La composición química de los residuos del camarón se considera de gran potencial industrial, sobre todo por la quitina que representa el 27 %m/m de la cáscara del camarón. El 73 %m/m restante de la composición de la cáscara se compone de: 40 %m/m de proteínas, 30 %m/m de carbonato de calcio y 3 %m/m de carotenos (Barriga, 2016). Por otro lado, la cáscara de camarón contiene astaxantina, este es un carotenoide que presenta una actividad antioxidante 500 veces mayor que el tocoferol (vitamina E) utilizado en la industria alimentaria para la conservación de aceites vegetales (Z. Liu et al., 2021).

Las cáscaras de camarón, dependiendo de su especie, presentan un contenido aproximado de proteína de 33-40 %m/m, 0.4-0.81 %m/m de grasa cruda y 7.76-10.89 %m/m de fibra cruda (Rødde et al., 2008). Otras de las características se indican en la tabla 2.

Tabla 2: Características de la cáscara de camarón.

Parámetro	Valor
Humedad	76-80 %m/m
pH	8.2
Cenizas	8.18-13.45 %m/m

Fuente: (Dayakar et al., 2021; Rødde et al., 2008).

La quitina se caracteriza por ser un polímero de cadena larga que forman una red cristalina de microfibrillas; la quitina tiene un aspecto blanco o blanco-amarillento, no es elástica, insoluble en ciertos disolventes orgánicos, además de ello se evidencia propiedades como bioactividad, biodegradabilidad, secuestro de metales pesados y contaminantes (Arévalo, 2016).

En los análisis termogravimétricos de la cáscara de camarón se presentan de tres a cuatro etapas marcadas, que corresponden a la evaporación de agua y compuestos volátiles hasta los 200°C, la descomposición de lípidos y demás carbohidratos hasta los 420°C, la descomposición de residuos sólidos hasta los 600°C y finalmente la descomposición del



carbonato de calcio en CaO y CO<sub>2</sub> hasta los 800°C resultando en una disminución de peso cercano al 50% hasta llegar a los 600 °C (Liu et al., 2021; Zhang et al. 2019).

#### 2.1.2.2 Tusa de maíz

En su procesamiento, los residuos principales del maíz son la tusa y las hojas que representan poco más del 11 %m/m de toda la planta. La composición de la tusa, dependiendo el estado de la mazorca, es de 31.1-41.2 %m/m de hemicelulosa, celulosa 30-50 %m/m y lignina 4.5-18.8 %m/m (Riera et al., 2018). De acuerdo a Riera et al. (2018), la tusa de maíz está formado en su mayoría por hemicelulosa con estructura amorfa y poco rígida, celulosa con mayor rigidez y en menor cantidad de lignina que da fuerza y rigidez a la estructura de la tusa. La lignina se desintegra en un rango de temperaturas de 150-900°C, lo cual explica la elevada porosidad por desintegración de estos compuestos presentes en mayor o menor cantidad (B. Liu et al., 2020).

La tusa del maíz tiene 3 capas que se diferencian claramente por su color, forma, textura y densidad según se observa en la figura 1. La capa interna (capa I) presenta una microestructura con forma geométrica alveolar regular. Los alvéolos tienen paredes delgadas y están llenos de aire. Este tipo de microestructura alveolar tiende a disiparse desde el interior hacia el exterior de la mazorca de maíz (de la capa I a la capa II). La capa II tiene una densidad más alta que las otras dos capas y una capacidad de resistencia similar a la de una madera blanda. La capa III es la que se observa de manera superficial (Pinto et al., 2011). Según imágenes de microscopía de la tusa de maíz sin tratar, los autores Boonsombuti et al., (2013) y Singhvi et al., (2021) indican que la estructura de la tusa de maíz virgen es ligeramente rugosa y rígida sin la presencia de poros que conecten todas las capas. Los poros se originan cuando la tusa se somete a temperaturas elevadas o ataque de sustancias químicas como ácidos o álcalis.

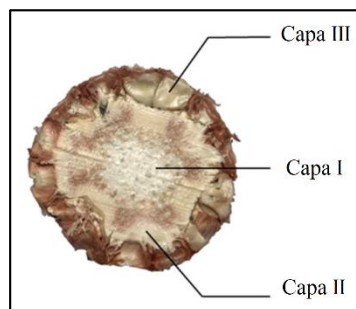


Figura 1: Capas de la tusa de maíz. Fuente: Zou et al., 2021.

Para la tusa de maíz seco, su poder calorífico es de 18.1 MJ/kg (Lu & Chen, 2014), con densidad de  $212.11 \pm 47.57 \text{ kg/m}^3$  (Pinto et al., 2012). Además, dentro de su composición elemental orgánica se tiene 44.9 a 46.7 %m/m de carbono, 5-6 %m/m de hidrógeno, 44.4 a 46.2 %m/m de oxígeno, 0.6-1.2 %m/m de nitrógeno (Arvanitoyannis & Tserkezou, 2008). Dentro de su composición química, 4.28 %m/m de proteína, 26.29 %m/m de fibra cruda y 0.5 %m/m de grasa (Berber et al., 2018). La tabla 3 presenta otras características de composición de la tusa de maíz.

Tabla 3: Características de la tusa de maíz.

Parámetro	Valor
Humedad	20 %m/m
pH	7.58
Cenizas	0.7-1.1 %m/m

Fuente: (Arvanitoyannis & Tserkezou, 2008; Janet et al., 2013).

### 2.1.2.3 Cascarilla de arroz

La producción de arroz genera 20% de cascarilla en peso, la misma que contiene 15-20% de sílice y óxidos como  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en cantidad cercana al 1% dentro de las cenizas (Kumar et al., 2013). Parte de su composición elemental es de 39.35 %m/m de carbono y 0.97 %m/m de nitrógeno. La cascarilla de arroz presenta en su composición 50 %m/m de celulosa, 30 %m/m de lignina y 20 %m/m de hemicelulosa. Entre sus propiedades fisicoquímicas Zambrano et al., (2021) menciona que tiene una densidad de  $1125 \text{ kg/m}^3$ , un poder calorífico de 13.81 MJ/kg de cascarilla de arroz (Fernandes et al., 2016). La tabla 4 presenta otros parámetros de la cascarilla de arroz.

Tabla 4: Características de la cascarilla de arroz.

Parámetro	Valor
Humedad	14-15 %m/m
pH	6.3
Cenizas	18-20 %m/m

Fuente: (Iranzo et al., 2004; D. Liu et al., 2011; Roca et al., 2009)

De acuerdo a otros estudios, la cascarilla de arroz contiene entre 51.98-67.7 %m/m de materia volátil, lo cual representa alta eficiencia en la combustión (Valverde et al., 2007). Los constituyentes de la cascarilla son: 1.9-3 %m/m de proteína, 0.3-0.8 %m/m de grasa, 34.5-45.9 %m/m de fibra, 26.5-29.8 %m/m de carbohidratos, 0.06-0.13 %m/m de calcio, 0.03-0.07 %m/m de fósforo; estos contenidos demuestran aplicaciones dentro de la industria del papel y el cartón, al igual que para combustión (Vargas & Alvarado, 2013).

La cascarilla de arroz sin tratar presenta hidrofiliidad dada por la gran cantidad de grupos hidroxilo en su superficie (Sun et al., 2019). La epidermis de la cascarilla de arroz es rugosa y sus protuberancias pueden alcanzar diámetros de 45 a 70  $\mu\text{m}$ , no presenta poros de forma natural y la estructura interna está bien definida por capas de fibras, haces vasculares, células de parénquima y epidermis interna, en dicha secuencia, desde la parte externa a la interna (Ahiduzzaman & Islam, 2016; Chen et al., 2017).

### 2.1.3 Usos actuales de los residuos

Es de conocimiento general que la mayoría de los residuos de la agroindustria, al ser orgánicos y no peligrosos tienen como finalidad su descomposición en los suelos, pues según información brindada a los municipios del Ecuador, hasta el 2019, el 48.2% de los residuos tiene un relleno sanitario como disposición final (Instituto Nacional de Estadísticas y Censos, 2020). En menor medida, los residuos de agroindustria se usan para la preparación de abonos, en ganadería o se eliminan mediante incineración para evitar la ocupación de grandes volúmenes (Haro et al., 2017).

#### 2.1.3.1 Cáscara de camarón

Actualmente, los residuos del camarón se aprovechan para producir biomoléculas importantes y necesarias para la industria, tales como aceites ricos en astaxantina, proteínas o quitosano (Deng et al., 2020). La cáscara de camarón puede ser usada como reemplazo de polímeros debido a la composición química de esta, como floculantes gracias a la obtención de biopolímeros (quitina y quitosano) a base de este residuo como alternativa para la reducción de la contaminación ambiental; en la industria como protectores contra plagas, como fuente de fibra, aditivos, conservantes y como recubrimientos comestibles (Cabanillas et al., 2020).

A partir de la biofermentación de la cáscara del camarón y su refinación, se han propuesto diversos usos para algunos de sus productos. El carbonato de calcio ha de ser usado como suplemento alimenticio en productos de consumo diario, los glicosaminoglicanos, por su

acción antitrombótica asistida por heparina cofactor II pueden ser utilizados para la elaboración de medicamentos antiinflamatorios y antihemorrágicos. Los hidrolizados de proteínas, al ser ricos en aminoácidos antioxidantes presentan un aporte valioso en la alimentación animal de aves y peces (Mathew et al., 2020). Otro componente de la cáscara de camarón es la astaxantina, la cual se obtiene mediante procesos de biorrefinamiento de la cáscara y la separación del compuesto de interés se realiza a través de cromatografía, extracción o recristalización; una característica principal de la astaxantina es la actividad antioxidante 500 veces más que la vitamina E, por lo que tiene gran capacidad para eliminar radicales libres, actúa como antioxidante, prevención de crecimiento de tumores, enfermedades cardiovasculares, renales y óseas (L. Wang et al., 2021). Su uso en la industria farmacéutica se extiende a la elaboración de geles, cremas y cápsulas (Cabanillas et al., 2020).

Debido a la actividad funcional de los oligómeros provenientes por hidrólisis ácida o degradación enzimática de la quitina y quitosano, la industria farmacéutica ha considerado emplear estos biopolímeros en alimentos funcionales gracias a su potencial actividad antitumoral y anticancerígena (Azuma et al., 2015).

Con respecto al quitosano se tiene aplicaciones para la fabricación de papel al ser utilizado como bioadhesivo para mejorar la resistencia tensil y reducir la absorción de agua (Muryeti et al., 2019). En el tratamiento de aguas y efluentes industriales colaboran en la remoción de iones metálicos, fenoles, radioisótopos y colorantes al ser usados en forma de fibras, películas, hidrogeles, membranas, nanopartículas o micropartículas (Romero & Pereira, 2020); cabe mencionar que las películas de quitosano puro se pueden utilizar para el tratamiento y regeneración de piel con quemaduras debido al reordenamiento de moléculas de quitosano durante el secado en solución de ácido acético (Astudillo et al., 2009; Valbuena, 2009).

En Ecuador sus principales usos son a pequeña escala empleados en proyectos como purificadores de agua o producción de bioplásticos, además de su aprovechamiento en la gastronomía (Lobos, 2017). Sin embargo, se estima que 92 mil 787 toneladas de cascara de camarón son considerados desechados provocando un problema medioambiental serio en las zonas donde se vierten (Crespin et al., 2021).

#### 2.1.3.2 Tusa de maíz

La tusa de maíz es capaz de biosorber colorantes fuertes como el azoico amarillo directo 27 de soluciones acuosas con pH ácidos cercanos a 1.5 debido a la mayor protonación de la superficie de la mazorca del maíz (Berber et al., 2018). De igual manera, al tener los mismos

componentes de fibra que la madera, la tusa se puede usar en materiales de construcción como planchas prefabricadas junto con materiales de cambio de fase microencapsulados para mejorar el rendimiento del aislamiento térmico de los tableros usados actualmente (Choi et al., 2022). Dentro de la industria de construcción se ha implementado como alternativa eco-ambiental, adicionar residuos del maíz en la producción de ladrillos para con ello mejorar la resistencia física y mecánica, además de incrementar la firmeza y durabilidad (Burgos & Alarcón, 2022; Rodríguez, 2021).

La tusa de maíz tiene como uso dentro de la industria farmacéutica y de alimentos gracias a la producción de las enzimas fructooligosacáridos y B-fructofuranosidasa (Saval, 2012); por otro lado, estos residuos agroindustriales se aplican para la obtención de etanol, metano, biodiesel, biohidrógeno y carbono activo, además de aplicarse en tratamiento de aguas como adsorbentes para contaminantes y como compostaje (Roca et al., 2017).

En Ecuador se utiliza principalmente la tusa de maíz como componente en la elaboración de balanceados para animales, o se deposita en el sitio de cultivo como abono (Alcívar, 2022), mientras que a pequeña escala este residuo se está empleando como fuente de energía renovable (Aseffe et al., 2020).

#### 2.1.3.3 Cascarilla de arroz

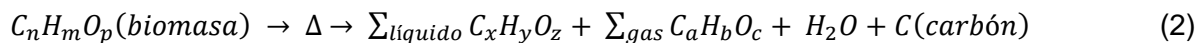
Entre los usos que se destacan para la cascarilla de arroz, se encuentran: biofertilizante, fuente de sílice, biocombustible (E. Sánchez et al., 2018). La cascarilla de arroz por fermentación con *Aspergillus ochraceus* puede producir fructofuranosidasa. Esta enzima es utilizada en la industria alimentaria para la obtención de azúcares invertidos no cristalizables (Saval, 2012). Además, la cascarilla de arroz es aprovechada como sustrato de fermentación láctica o como material de relleno en materiales plásticos biodegradables (Riera et al., 2018). Este subproducto del arroz es utilizado en países como Brasil para proporcionar energía ya que puede sustituir hasta un 67% el uso de la madera. En términos ambientales, la combustión de la cascarilla puede reducir hasta un 63% de las emisiones de gases en comparación a la combustión tradicional de carbón y aceite (Silva et al., 2021). La biomasa generada por este residuo se ha utilizado como método de producción de energía mediante combustión directa, gasificación, pirólisis, digestión anaerobia y bioetanol a través de fermentación; además de su uso en vermicompostaje (Roca et al., 2017). En Ecuador, la cascarilla de arroz se utiliza como combustible sólido, lecho para animales y material para abonos (Zambrano et al., 2021).

La cascarilla de arroz es utilizada para la fabricación de bloques en concreto y ladrillos, gracias al contenido de sílice ya que actúa como puzolana en la sustitución parcial de cemento Portland tipo I. Cabe mencionar que la adición de cascarilla de arroz (hasta un 20%) a mezclas empleadas en la industria de construcción, incrementan la resistencia física. Las mezclas con proporción de hasta un 30% de cascarilla demuestran gran resistencia a agentes químicos (Corredor & Pérez, 2018). La cascarilla de arroz en polvo es empleada para la fabricación de briquetas gracias a un proceso de mezclado con agua y sustancia aglomerante, la cual es sometida a compresión mecánica y posteriormente secada; el uso de este residuo como abono tiene como finalidad la regeneración de suelos (Sierra, 2009).

## 2.2 Proceso de conversión termoquímica de la biomasa

### 2.2.1 Concepto de pirólisis

La pirólisis es la descomposición térmica de cualquier tipo de material (excepto metales) por acción del calor y en ausencia de oxígeno. Implica un mecanismo de reacción complejo y un proceso de velocidad de reacción, es una de las principales rutas para la obtención de energía y productos químicos útiles (Basu, 2018). La ecuación genérica que representa el proceso de pirólisis de biomasa es:



Para una cantidad dada de biomasa con composición fija de carbono, hidrógeno y oxígeno  $C_nH_mO_p$ , la acción del calor ( $\Delta$ ) en una atmósfera inerte durante la pirólisis produce la eliminación de agua ( $H_2O$ ) y la generación de fracciones en estado sólido (C), líquido ( $C_xH_yO_z$ ) y gaseoso ( $C_aH_bO_c$ ) con composiciones variables (x, y, z; a, b, c) de cada elemento dependiendo las condiciones de pirólisis.

### 2.2.2 Etapas de pirólisis

La pirólisis puede ser realizada desde los 200°C hasta superar los 1000°C dependiendo su tipo, aunque generalmente se realiza a temperaturas de 400-700°C para la obtención de gases ( $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$ ), una corriente líquida (aceite) y residuo sólido (biocarbón). Consta de tres etapas principales: (i) evaporación inicial de la humedad libre, (ii) descomposición primaria seguida de (iii) reacciones secundarias (craqueo y repolimerización del aceite) (Kan et al., 2016).

Para la biomasa lignocelulósica como la cascarilla de arroz o tusa de maíz, en su descomposición primaria, la celulosa se transforma a celulosa amorfa y con posterior conversión a carbohidratos para obtener carbono aromático (Aira & Gómez, 2019; Akhtar & Saidina Amin, 2012). La hemicelulosa degrada su estructura primaria a una estructura más porosa previo a la descomposición en furfural y ácido acético (Aysu & Küçük, 2014).

Posterior a la etapa de pérdida de agua, la transformación de la cáscara de camarón consiste en una pérdida de peso debido a la descomposición de las proteínas y la quitina (J. Liu et al., 2021). A mayores temperaturas la producción de carbón disminuye por la descomposición secundaria del residuo de carbono, la ruptura de enlaces químicos y compuestos macromoleculares por lo que en una pirólisis lenta, el contenido de cenizas y el  $\text{CaCO}_3$  fijo que puede llegar a cristalizar como calcita es mayor, mientras que los compuestos orgánicos y nitrógeno en compuestos orgánicos disminuyen (P. Zhang et al., 2019).

La figura 2 muestra un esquema general de los productos que se obtienen en el proceso de pirólisis para biomasa lignocelulósica de acuerdo a las diferentes fases (vapor, líquida y sólida) que se presentan en los productos de la pirólisis.

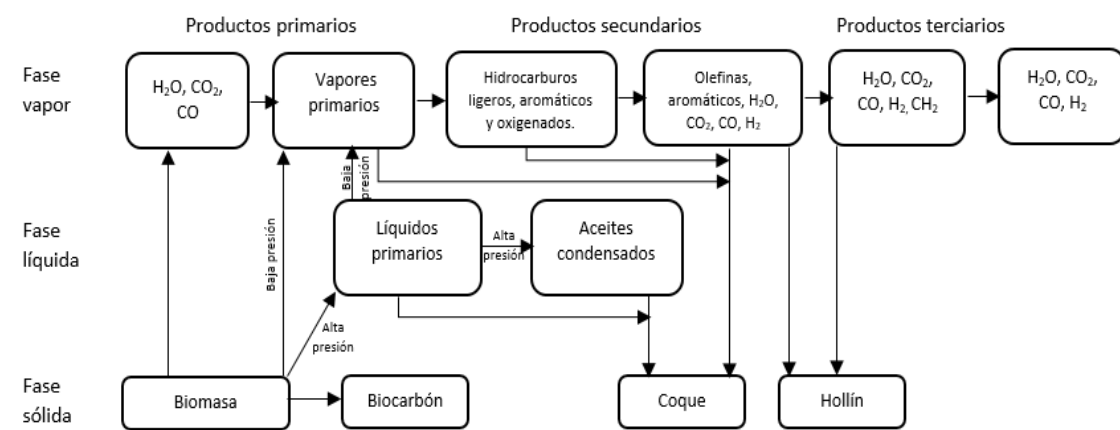


Figura 2: Productos del proceso de pirólisis. Fuente: (Dhyani & Bhaskar, 2019).

### 2.2.3 Tipos de pirólisis

La pirólisis se clasifica en dos tipos principalmente de acuerdo a la velocidad de calentamiento, por lo que se tiene la pirólisis lenta y rápida. Cuando el tiempo de reacción requerido para calentar el combustible a la temperatura de pirólisis es mayor al tiempo de reacción de pirólisis, se denomina pirólisis lenta, y cuando esta temperatura es de manera contraria, pirólisis rápida. Además de estos tipos se tiene la pirólisis convencional, flash y ultrarápida (Basu, 2018; Dhyani & Bhaskar, 2019). La pirólisis convencional se fundamenta en el calentamiento de la biomasa a una velocidad moderada ( $0.1-1^\circ\text{C/s}$ ) y a una temperatura

de aproximadamente de 600°C y con un tiempo de residencia corto; la pirólisis flash consta de un calentamiento rápido (mayor a la pirólisis lenta pero menor a la pirólisis rápida) con una temperatura de 450-600°C y un tiempo de 30-1500 milisegundos; la pirólisis ultrarápida se identifica por una velocidad extremadamente rápida (100-10000°C/s) y a una temperatura más alta que la de la pirólisis rápida (Basu, 2018; Burgess, 2020).

#### 2.2.3.1 Pirólisis lenta

La pirólisis lenta tiene la finalidad de producir carbón vegetal, es un proceso que consiste en calentar la biomasa lentamente en ausencia de oxígeno a una temperatura de aproximadamente 400°C, al tener una temperatura relativamente baja, se requiere de tiempos prolongados para la producción de carbón vegetal o carbón, de manera que el vapor condensable se deposite sobre el carbón, por lo cual se determina que el rendimiento del biocarbón es del 30-60% (Li et al., 2020), superior al rendimiento en los demás tipos de pirólisis. Es importante determinar el tamaño de partícula, ya que la pirólisis lenta es adecuada para un rango de 5-50mm (Basu, 2018; Fakayode et al., 2020; Li et al., 2020; Yaman, 2004).

#### 2.2.3.2 Pirólisis rápida

Autores como Yanik et al., (2007), Lisa et al., (2019), concuerdan que el objetivo principal de la pirólisis rápida es convertir la biomasa en un líquido valioso. La aplicación de temperaturas altas de calentamiento mayores a 200°C/min, temperatura de reacción dentro de 425-600°C, tiempo de residencia menor a 3 segundos de vapor en el reactor y enfriamiento rápido del gas es característica de la pirólisis rápida obteniendo una maximización de la producción de líquido. Este tipo de pirólisis es adecuado para biomásas con bajo contenido de humedad (10% de humedad) y un rango de tamaño menor a 2-3 mm. Debido al bajo poder calorífico y alto contenido de oxígeno del biocarbón se tiene un rendimiento de 10-20% (Fakayode et al., 2020; Li et al., 2020; Akhtar & Saidina Amin, 2012).

### 2.2.4 Parámetros en el proceso de pirólisis

#### 2.2.4.1 Temperatura

Puesto que la pirólisis es un tratamiento térmico, la temperatura es el factor más importante. La función básica de la temperatura es proporcionar el calor necesario de descomposición para fragmentar los enlaces de biomasa (Akhtar & Saidina Amin, 2012), afecta la condensación aromática y la aromaticidad del biocarbón. La pirólisis producida a un nivel relativamente bajo de temperatura, genera biocarbón con una alta acidez, bajo contenido



aromático e hidrofobicidad. Varios estudios han encontrado que el contenido de la estructura de los anillos aromáticos fundidos en el biocarbón aumentan con el incremento de la temperatura de pirólisis, mientras que el contenido de los anillos no aromáticos, disminuye tanto en tamaño como en cantidad (Zheng et al., 2020). Además, con el incremento de temperatura de la pirólisis conduce a la formación de pequeñas láminas "defectuosas" de policondensación aromática (Leng & Huang, 2018)., el contenido de hemicelulosa, celulosa, lignina, proteína, polisacárido y otras macromoléculas en el residuo sólido disminuyen debido a la ruptura de enlaces, al igual que la polaridad del biocarbón; por lo tanto, la hidrofobicidad de la superficie del biocarbón aumenta y comienzan a formarse anillos aromáticos separados. La conversión a granel de la biomasa a sus fragmentos (celulosa, hemicelulosa y lignina), suele ocurrir en el rango de temperatura de 300 a 400 °C, lo que representa del 80 al 90% de la conversión total a biocarbón durante su degradación en la pirólisis; sin embargo, la lignina se descompone en un mayor rango de temperaturas a diferencia de la celulosa y las hemicelulosas. Independientemente del tipo de materia prima utilizada, el aumento de temperatura de pirólisis promueve el desarrollo de una microestructura de biocarbón y el aumento de microporos en su superficie (B. Liu et al., 2020).

En general, la temperatura de pirólisis afecta el área de la superficie, el pH, el contenido de carbono, la carga superficial, estabilidad, fracción volátil y otras propiedades fisicoquímicas. Una alta temperatura mejora el contenido de carbono de los compuestos de bioaceites y reduce la concentración de oxigenados debido a las reacciones de descarboxilación y deshidratación (Biagini et al., 2006; Neves et al., 2011). Aunque la cantidad de C total en el biocarbón generalmente aumenta con la temperatura de pirólisis, la cantidad de C mineralizable (C<sub>min</sub>) disminuye debido a la reducción de moléculas orgánicas en anillos aromáticos y la pérdida de grupos funcionales COOH, ROH y C=N (Phillips et al., 2022).

#### 2.2.4.2 Velocidad de calentamiento

A una velocidad de calentamiento relativamente baja, la degradación de la biomasa se minimiza y aumenta el rendimiento del biocarbón, favoreciendo la formación de estructuras aromáticas en el biocarbón (Leng & Huang, 2018). Por el contrario, la pirólisis de biomasa a una alta velocidad de calentamiento puede producir grandes cantidades de productos líquidos y minimizar la producción de biocarbón.

#### 2.2.4.3 Tiempo de residencia

Un tiempo de residencia prolongado y una temperatura relativamente baja son condiciones ideales para obtener un alto rendimiento de biocarbón. Cuanto mayor sea el tiempo de

residencia de la pirólisis, mayor será el tiempo de residencia de los volátiles y mayor será la biomasa después de la reacción de polimerización (Yaashikaa et al., 2019). Aumentar el tiempo de residencia conduce a una disminución en la producción total de carbono pero a un aumento en el contenido de carbono fijo (Hodgson et al., 2016). Generalmente, se acepta que los tiempos de residencia cortos de segundos a minutos como adecuados si lo que se busca es la producción de líquidos por pirólisis (Scott et al., 1999). Sin embargo, en tiempos de residencia muy cortos, es dudoso concebir una conversión completa de biomasa debido a las dificultades de transferencia de calor en la superficie de las partículas (Neves et al., 2011).

#### 2.2.4.4 Presión

La pirólisis generalmente se realiza en condiciones atmosféricas o de baja presión, y solo unos pocos investigadores han estudiado los efectos de la presión de pirólisis sobre las propiedades del biocarbón. La alta presión prolonga el tiempo de retención del vapor de pirólisis y aumenta la velocidad de descomposición. El aumento de la presión de pirólisis a 5, 10 y 20 bar bajo presión normal conducirá al aumento de las partículas de biocarbón y disminución de su actividad (Maliutina et al., 2018).

#### 2.2.4.5 Tamaño de partículas de alimentación

La biomasa, que es un mal conductor del calor, a menudo plantea una dificultad en la transferencia de calor durante la pirólisis (Aysu & Küçük, 2014). En general, se prefieren los tamaños de partícula pequeños en los sistemas de pirólisis, esto se debe a que las partículas más pequeñas se calientan uniformemente. Además, en el caso de partículas más grandes, la deficiente transferencia de calor hacia el interior de las mismas dará lugar a temperaturas medias bajas y por lo tanto, la cantidad de líquidos puede disminuir si el objetivo es maximizar su rendimiento (Pütün et al., 2007). Sin embargo, la desventaja de reducir el tamaño de la biomasa que ingresa a la pirólisis está asociada con el aumento en el costo de molienda (Akhtar & Saidina Amin, 2012; Neves et al., 2011).

#### 2.2.4.6 Efecto del gas de barrido

El uso de gases inertes es la práctica común para la purga rápida de vapores de pirólisis en caliente, como nitrógeno ( $N_2$ ), argón (Ar) y vapores de agua. La mayoría de estudios emplean el flujo de gas  $N_2$  debido a su costo. Pasar  $N_2$  a través del proceso reduce los tiempos de residencia de los vapores de pirólisis e inhibe la posibilidad de reacciones secundarias, craqueo térmico, recondensación y repolimerización de vapores que ocurren en los vapores calientes (Aysu & Küçük, 2014; Maggi & Delmon, 1994; Uzun et al., 2006).

#### 2.2.4.7 Presencia de materia mineral o iones metálicos

La biomasa contiene trazas de compuestos inorgánicos, metales (K, Na, P, Ca, Mg) y materiales orgánicos extraños (4-10 %m/m) que aparecen en la ceniza de pirólisis. La cantidad y composición de la materia no orgánica es un parámetro importante para las reacciones de pirólisis secundarias e influye en la reactividad del carbón de pirólisis. En general, la mayor presencia de materia mineral o no orgánica disminuye la cantidad de aceites líquidos y tiende a aumentar la formación de carbón y gas. Esto se debe a que los materiales inorgánicos aceleran la deshidratación y las reacciones de carbonización durante la pirólisis primaria y secundaria (Akhtar & Saidina Amin, 2012).

#### 2.2.4.8 Contenido inicial de humedad en la biomasa

La biomasa verde (biomasa sin reducir su humedad) regularmente contiene alrededor de 50 a 60 %m/m de contenido de humedad. Por lo tanto, es necesario secar la biomasa previamente a menos del 30 %m/m de humedad inicial en el sistema de pirólisis. El secado solar con aire ambiental puede reducir el contenido de humedad en un rango de 3 a 12 %m/m. Alternativamente, también son útiles el secado por calor residual proveniente de otros procesos como evaporación o combustión en calderas y los secadores mecánicos (Akhtar & Saidina Amin, 2012). Los contenidos de humedad muy altos en la biomasa ralentizan la velocidad de calentamiento de la biomasa.

#### 2.2.5 Proceso de pirólisis de la cáscara de camarón

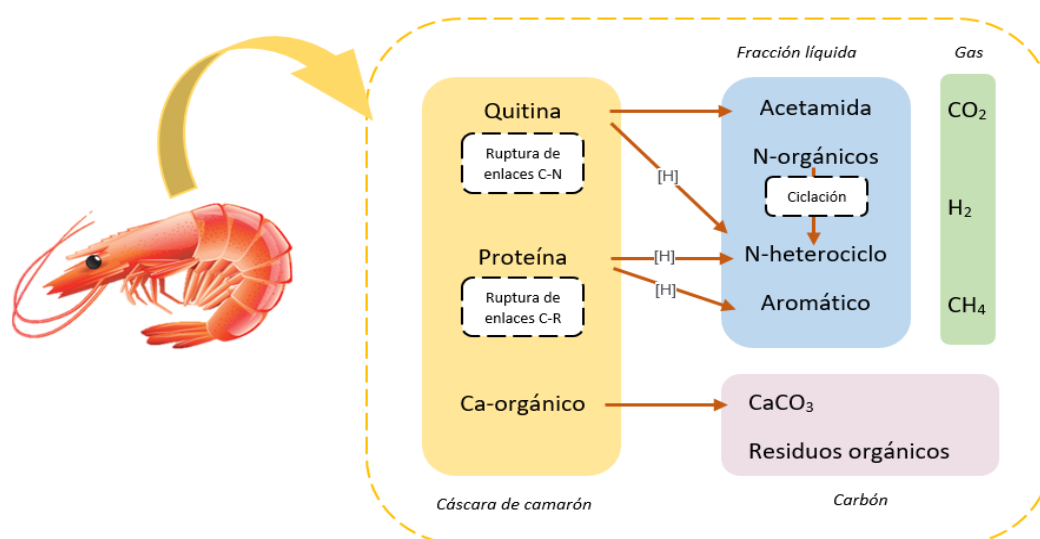


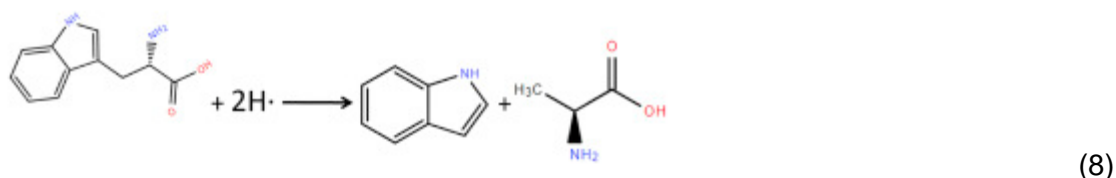
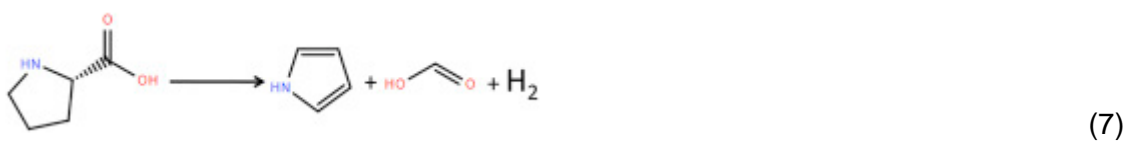
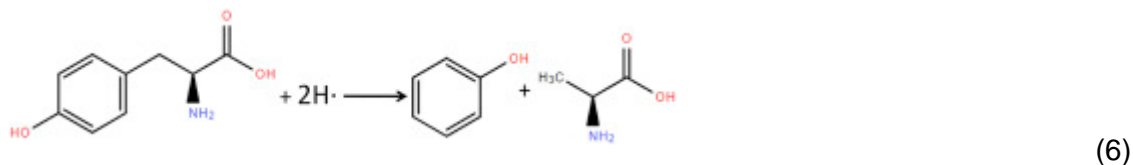
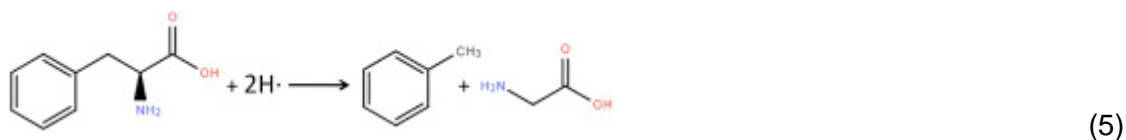
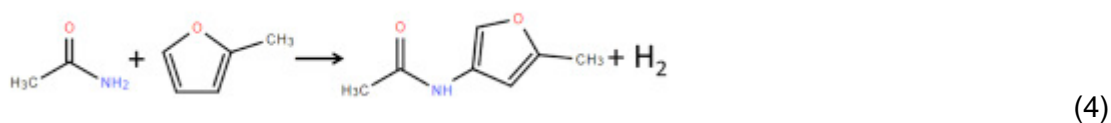
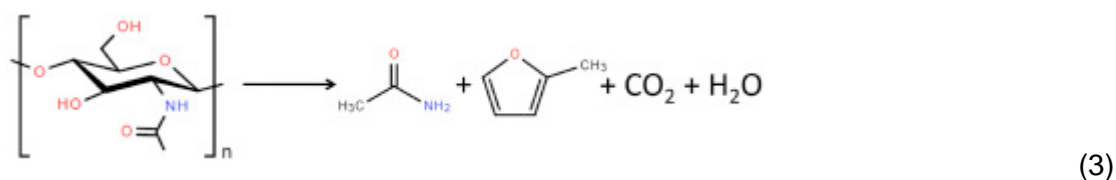
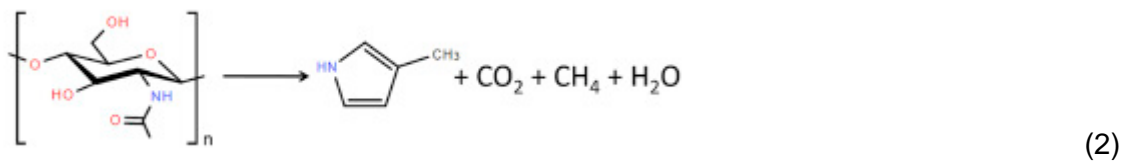
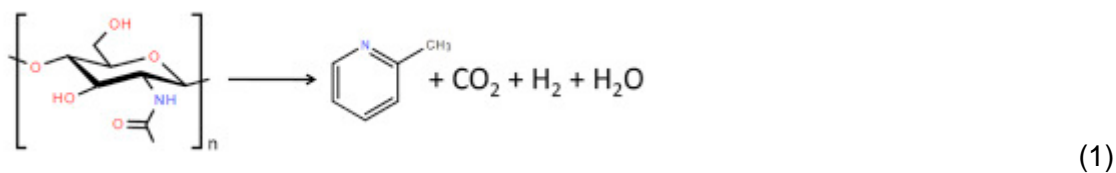
Figura 3: Productos de la pirólisis de la cáscara de camarón. Fuente: (P. Zhang et al., 2019).

La composición de la cáscara del camarón es principalmente quitina, proteínas, lípidos y calcio orgánico, el proceso de pirólisis produce la degradación de cada uno de estos componentes en las tres fases resultantes como se observa en la figura 3 (P. Zhang et al., 2019). La quitina es el biopolímero más abundante después de la celulosa, es un polisacárido acetilado formado por grupos N-acetil-D-glucosamina, que están unidos por un enlace  $\beta(1 \rightarrow 4)$  (Verma & Fortunati, 2019). Tiene la función de proporcionar rigidez al exoesqueleto del camarón (Cabanillas et al., 2020). Por otro lado, las cáscaras de camarón son ricas en lípidos como ácidos grasos omega y otros ácidos grasos saturados, generalmente se encuentran en una cantidad de 1-2%, principalmente se encuentra el ácido docosahexaenoico (DHA) y el ácido eicosapentaenoico (EPA) (Mathew et al., 2020).

Su degradación química por acción de la temperatura se acentúa a los 200°C y (Köll & Metzger, 1979) produce la ruptura de enlaces C-N, dando lugar en la fase líquida a nitrogenados orgánicos como 4-metilpiridina (reacción 1), 3-metilpirrol (reacción 2), acetamida (reacción 3) y 3-acetamida-5-metilfurano (reacción 4) además de la liberación de CO<sub>2</sub> en el gas, estos productos se inhiben parcialmente conforme aumenta la temperatura (P. Zhang et al., 2019).

Los compuestos orgánicos nitrogenados son deshidrogenados y se transforman en N-heterociclos, incrementando así la formación de H<sub>2</sub>. La estructura proteica de la cáscara del camarón sufre una escisión entre el enlace de carbono y radical del aminoácido (C-R) y la formación de N-heterociclos y otros compuestos aromáticos que se suman al residuo líquido de la pirólisis luego de la deshidrogenación de esta (P. Zhang et al., 2019). El CO<sub>2</sub> se deriva principalmente de la escisión adicional de los enlaces C-O-C después de la destrucción de los enlaces glucosídicos en la quitina. A una temperatura superior a 600°C, las reacciones secundarias entre volátiles de la ciclación y deshidrogenación generan más N-heterociclos y H<sub>2</sub>, lo que a su vez disminuye el rendimiento del biocarbón (J. Liu et al., 2021).

Los residuos del camarón también demuestran la presencia de proteínas, por lo que existen reacciones que se efectúan durante la pirólisis, de tal manera en la reacción 5 se obtiene tolueno proveniente de la fenilalanina, fenol de la tirosina (reacción 6) y la eliminación de grupos R de aminoácidos (reacción 7) donde se produce pirrol, por último el indol proveniente del triptófano (reacción 8) (P. Zhang et al., 2019).



El calcio orgánico se estabiliza como carbonato de calcio fuertemente dopado con carbono orgánico proveniente de la quitina y proteínas en el carbón formado (reacción 9). Los análisis de difracción de rayos-X evidencian la formación de calcita, la cual es frágil y susceptible a una descarbonatación a temperaturas elevadas al ser de origen biótico debido a la reacción de Boudouard (L. Zhang et al., 2014; Zhang et al., 2019).



### 2.2.6 Proceso de pirólisis de la biomasa lignocelulósica: cascarilla de arroz y tusa de maíz

La biomasa se caracteriza por tener en su estructura celulosa, hemicelulosa y lignina. La pirólisis de la biomasa lignocelulósica tiene 3 mecanismos primarios: formación de carbón, despolimerización y fragmentación. La formación del carbón empieza con la liberación de agua y gases incondensables junto con la formación de anillos de benceno y la combinación de estos anillos en una estructura policíclica (Sharma et al., 2004). Con el incremento de temperatura se produce la despolimerización en las unidades monoméricas de los polímeros. Después de cada ruptura, se producen reacciones de estabilización de los dos nuevos extremos de la cadena dando como resultado que las moléculas producidas se vuelven volátiles y puedan condensarse en la fracción líquida. A partir de los 600°C se produce la fragmentación de muchos enlaces covalentes del polímero, incluso dentro de las unidades monoméricas dando como resultados compuestos orgánicos de cadena pequeña condensables a temperatura ambiente. Si los compuestos volátiles generados no son estables, son susceptibles a reacciones secundarias como craqueo o recombinación (Collard & Blin, 2014).

La celulosa es un componente estructural esencial de la célula primaria de todas las plantas verdes y de muchas formas de alga. Es el polímero orgánico más abundante en la tierra y se identifica como un polisacárido de cadena lineal, las cadenas de celulosa se agrupan para formar fibras de celulosa, las mismas que se unen entre sí por enlaces de hidrógeno, estos son los encargados de brindar resistencia mecánica y química (Dhyani & Bhaskar, 2019). Por otro lado, la hemicelulosa es un heteropolisacárido de diferentes monómeros como la arabinosa, galactosa, glucosa, manosa y xilosa. Este compuesto es el segundo más abundante, y se identifica por ser amorfo; mientras que la lignina es un polímero tridimensional con varias ramificaciones, se conforma por fenilpropano p-hidroxifenilo (H), guaicilo (G) y siringilo (S) mediante uniones de enlaces éter alquilo-arilo (Dhyani & Bhaskar, 2019).

El mecanismo de la pirólisis de celulosa (Figura 4) se presenta por la escisión del enlace glicosídico en el rango de temperatura de 315-400°C. Las reacciones que se presentan inician por la despolimerización de la celulosa en oligosacáridos. Posterior a ello, se forman anhidromonosacáridos, y dan lugar a la formación de levoglucosano (LGA) que puede demostrar reacciones de deshidratación e isomerización. Como resultado de la deshidratación se generan compuestos intermedios denominados anhidrocelulosa, de

manera específica se obtiene 1,4:3,6-dianhidro- $\alpha$ -D-glucopiranosas (DGP), levoglucosenona (LGO) y 1,6-anhidro  $\beta$ -D-glucofuranosa (AGF). Cabe mencionar que las reacciones de deshidratación tienen una relación estrecha con los rendimientos del carbón (Collard & Blin, 2014). La reacción de DGP, LGO y AGF produce furanos. Finalmente el CO y CO<sub>2</sub> se forman como respuesta a las reacciones de descarbonilación y descarboxilación, y como producto de la polimerización del resultado de la conversión termoquímica, se genera carbón (Dhyani & Bhaskar, 2019).

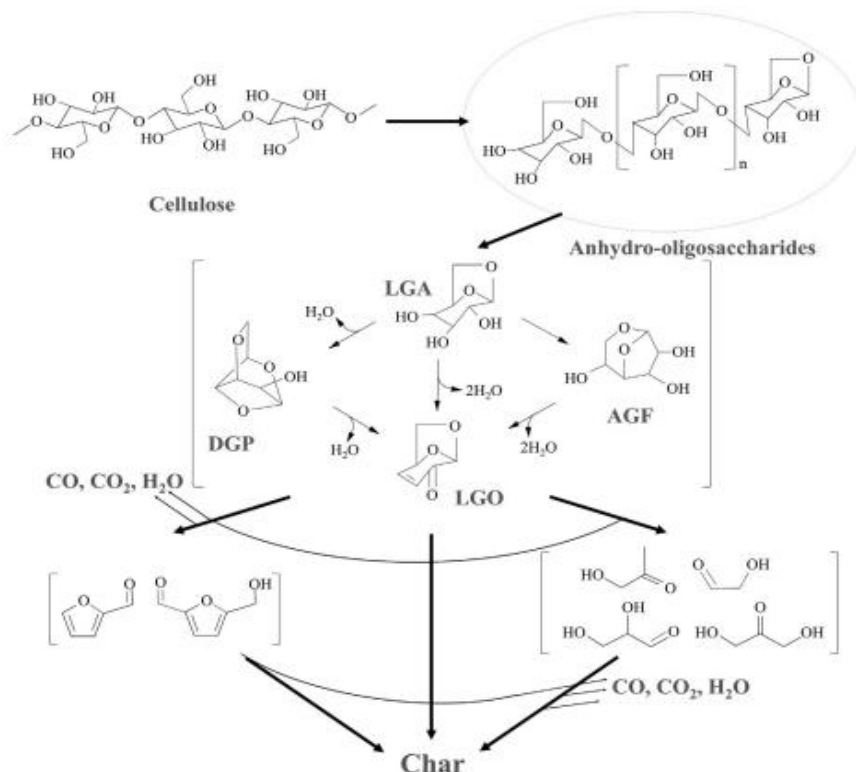


Figura 4: Mecanismo de pirólisis de la celulosa. Fuente: (Lin et al., 2009)

La descomposición de la hemicelulosa ocurre principalmente en el rango de temperatura de 200 a 350°C. La mayoría de los estudios sobre pirólisis de hemicelulosa, se basan en "xilano" como compuesto modelo. La xilosa (componente del xilano) no puede formar ningún anhídrido estable debido a la ausencia de un sexto carbono y oxígeno sustituido en la cuarta posición. En cambio, sufre más reacciones de deshidratación y escisión de enlaces glucosídicos para formar dianhidro-xilopiranosas. Los principales productos de descomposición del xilano son ácido acético, furfural, hidroxiacetona, CO<sub>2</sub>, CO y H<sub>2</sub>O (Dhyani & Bhaskar, 2019; S. Wang et al., 2013).

Las proporciones de las unidades monoméricas son muy variables dependiendo de la especie lignocelulósica (Neutelings, 2011).

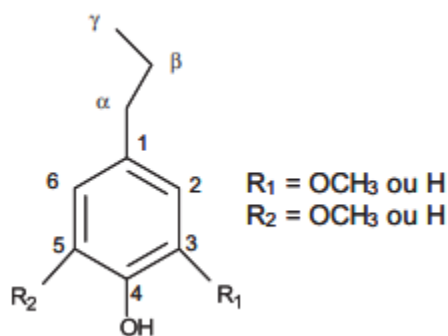


Figura 5: Estructura base de la lignina. Fuente: (Collard & Blin, 2014).

El principal paso de conversión de la lignina (Figura 5) ocurre en un rango de temperatura de 200 a 450 °C, con una tasa de descomposición más alta generalmente comprendida entre 360 y 400°C. Luego de este paso ocurre la carbonización. En atmósfera inerte, los anillos de benceno son muy estables y dado que la mayoría de estos ya están presentes en la lignina, es más sencillo comprender su mecanismo. Entre los 150 a 420°C se dan reacciones de deshidratación, ruptura de estructuras en los carbonos beta y gamma y conversión de las cadenas alquílicas. A partir de los 380°C se produce la conversión de los sustituyentes cortos de los anillos bencénicos –OH, –CH<sub>3</sub> o –H. Desde los 500 °C la estructura policíclica se reordena (Collard & Blin, 2014; Sharma et al., 2004).

## 2.3 Principios de funcionamiento de las técnicas de caracterización

### 2.3.1 Análisis de pH

El valor de pH es una variable adimensional y se refiere al contenido de iones de hidrógeno en un medio. Actualmente, la p significa “cologaritmo decimal de” o “valor negativo del logaritmo en base 10 para los iones H<sup>+</sup> (Vonau, 2019). Su ecuación principal (Ecuación 3) fue sugerida por Sørensen en 1909 aunque después el término “concentración” (c) fue reemplazado por “actividad” (a).

$$pH = -\log(a_{H^+}) \quad (3)$$

Para soluciones acuosas, el pH tiene una relación especial con el contenido de los iones hidróxido, pues según la ley de conservación de masas, la constante de disociación del agua Kw es igual a la sumatoria de [H<sup>+</sup>] y [OH<sup>-</sup>], dando como resultado la ecuación 4:

$$14 = pH + pOH \quad (4)$$



El concepto de pH se usa más comúnmente para medios acuosos diluidos; sin embargo, un formalismo similar se puede extender a otros sistemas. La extensión de la escala de pH, que en medios acuosos se puede describir como 14 unidades, depende de la constante de autoprotólisis del disolvente anfiprótico, de modo que el rango equivalente, por ejemplo, en metanol, es igual a 16.7 unidades, en ácido sulfúrico 2.9 unidades, y en ácido acético 14.5 unidades. En tales disolventes, como en el agua, el pH de neutralidad corresponde a la mitad de este rango (Vonau, 2019).

Los métodos experimentales de determinación del pH se dividen principalmente en 2: métodos no electroquímicos y métodos electroquímicos. El método no electroquímico más antiguo y utilizado de determinación del pH se basa en el cambio del color de algunos colorantes naturales o sintéticos, ya sea en forma de solución o como papeles indicadores. Su desventaja es la poca precisión que esto conlleva. Se puede mejorar la precisión (incertidumbre 0,1 pH) mediante la medición espectrofotométrica de la absorbancia de una solución que contiene tales indicadores, con la desventaja de la influencia en la medición por parte de especies macromoleculares como las proteínas. Los métodos electroquímicos son preferidos en su mayoría debido a su precisión. El procedimiento más común se basa en la medición potenciométrica con electrodos de pH y de referencia. Un ejemplo es el electrodo combinado de pH que consiste en un indicador de hidrógeno y electrodos de referencia con fuente de hidrógeno interna y electrodos de difusión de gas basados en Pd y Pt (Karastogianni et al., 2016).

### 2.3.2 Análisis de humedad

En términos generales se puede atribuir a la humedad como el contenido de agua presente en un cuerpo o un gas. Se utilizan dos grupos de métodos para la determinación del agua. Los métodos primarios se basan en la separación física del agua y permiten determinar el “verdadero contenido de agua” como en la destilación, secado, reacciones químicas cuantitativas y selectivas con agua. El segundo grupo de métodos se basa en propiedades que dependen del contenido de agua, como las técnicas espectroscópicas (Margolis et al., 2019).

Al elegir un método, es deseable cierto conocimiento de la naturaleza y el rango de contenido del agua en una muestra. Para muestras más complejas se utilizan técnicas específicas y preparaciones de muestras (trituration, homogeneización, molienda, precalentamiento, desprendimiento de gases, entre otros) (Wong & Mai, 2015). Los métodos gravimétricos se

han utilizado ampliamente debido a su aparente simplicidad. Su utilidad está limitada por la precisión de la balanza que se utiliza para realizar las mediciones. Más importante aún, estos métodos miden la humedad, de la cual el agua puede ser solo un componente, por lo que si no hay otros compuestos volátiles en el material de interés y el agua no está ligada, este método es satisfactorio. La diferencia obtenida entre métodos se debe especialmente a la existencia de moléculas de agua entre capas que son difíciles de liberar (Margolis et al., 2019; Wong & Mai, 2015).

### 2.3.3 Análisis de cenizas

La ceniza es un residuo sólido, subproducto de la combustión de algún material. El contenido de cenizas se refiere a la cantidad de residuo inorgánico que queda después de la ignición o la oxidación completa de la materia orgánica (Flores et al., 2021). La ceniza de biomasa consiste en varias proporciones de silicio, aluminio, hierro, calcio, magnesio, sodio, potasio, titanio y manganeso, con metales pesados como impurezas (Zajac et al., 2018).

Los dos tipos principales de análisis de cenizas son por incineración seca e incineración húmeda. Estos se pueden lograr por medios convencionales o mediante el uso de sistemas de microondas. El procedimiento de elección depende del uso de la ceniza después de su determinación y las limitaciones basadas en el costo, el tiempo y el número de muestras.

La incineración seca convencional es mayormente usada. Se basa en la incineración de muestras a altas temperaturas (500-600 °C) en un horno de mufla capaz de mantener estas temperaturas constantes. El agua y los volátiles se vaporizan, las sustancias orgánicas se queman en presencia del oxígeno para formar CO<sub>2</sub> y óxidos de N<sub>2</sub>. De esta manera, los materiales orgánicos se eliminan de la muestra. Los materiales restantes se convierten en óxidos, sulfatos, fosfatos, cloruros y silicatos. Elementos como Fe, Pb, Se y Hg pueden volatilizarse parcialmente (Harris & Marshall, 2017).

La incineración húmeda es un procedimiento utilizado para oxidar químicamente y eliminar sustancias orgánicas utilizando ácidos fuertes, agentes oxidantes o combinaciones de los mismos capaces de solubilizar los minerales restantes. Los ácidos clorhídrico, sulfúrico, nítrico y perclórico son comúnmente utilizados. Su ventaja se presenta en la preparación de muestras para análisis elementales específicos dado que la incineración húmeda se lleva a cabo a temperaturas más bajas que la incineración seca, los minerales no se pierden debido a la volatilidad (Harris & Marshall, 2017).

#### 2.3.4 Análisis elemental

Surgió como una técnica líder de caracterización de la pureza. En 1923, Fritz Pregl fue galardonado con el premio Nobel por el "Microanálisis cuantitativo de sustancias orgánicas" a partir de los estudios de Gay-Lussac y Dumas.

El análisis elemental CHNSO, también conocido como análisis elemental orgánico o microanálisis elemental, determina las cantidades de carbono (C), hidrógeno (H), nitrógeno (N), azufre (S) y oxígeno (O) presentes en una muestra. La técnica más común se basa en la combustión de la muestra, generalmente utilizando una de las siguientes variantes:

- La combustión con oxidante sólido;
- La combustión en una atmósfera de oxígeno en presencia de un catalizador (Pt);
- La combustión realizada por medio de oxidante sólido en presencia de oxígeno;
- La combustión en una atmósfera de oxígeno a temperatura 1000 °C (Kudzin & Waśkowski, 2004).

Esto se puede realizar en un instrumento especializado conocido como analizador elemental. En el momento de la combustión, la muestra genera gases compuestos uniformes de los elementos C, H, N y S. Estos productos de combustión (p. ej. CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, etc.) se miden mediante cromatografía de gases y, por consiguiente, se determina la proporción de los elementos en la muestra original. Los valores de C, H, N y S pueden determinarse simultáneamente, mientras que el de O puede analizarse en un segundo paso mediante pirólisis o por diferencia de peso de acuerdo a la ecuación 5 (Mettler-Toledo, s.f).

$$100 = \%C + \%H + \%N + \%O + \%S + \%Cenizas \quad (5)$$

#### 2.3.5 Análisis de área superficial

La ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (BET) se fundamenta en el punto de ebullición normal del N<sub>2</sub> (195,8°C) midiendo el volumen de equilibrio del N<sub>2</sub> puro adsorbido físicamente (Seader et al., 2011). Se basa en la técnica desarrollada por Langmuir, extendida a la formación de varias capas, y asume que el calor de adsorción en la primera capa es diferente al de las otras capas. A partir de la segunda capa, todas las capas posteriores presentan el mismo valor para el calor de adsorción. La adsorción física ocurre cuando un gas no polar (generalmente N<sub>2</sub>) entra en contacto con un sólido desgasificado, lo que resulta en fuerzas de Van der Waals, con energías de atracción intermoleculares entre 1 y 5 KJ/mol (Gibson et al., 2020).

Cuando un gas está en contacto con una superficie sólida, la relación entre las moléculas adsorbidas en equilibrio y la presión a temperatura constante se puede capturar en isotermas

de adsorción (Gregg et al., 1967). A partir de las isothermas, con el volumen adsorbido a una presión dada, permite calcular el área superficial, tamaño de poro y distribución del sólido.

El modelo BET conduce a una isoterma de adsorción de dos parámetros: cantidad de gas adsorbido y presión (P) en equilibrio con la fase gaseosa a una temperatura constante (T) de la forma lineal representada por la ecuación 6.

$$\frac{P}{P(P_0-P)} = \frac{1}{VC} + \frac{C-1}{VC} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (6)$$

donde,

P= Presión parcial

P<sub>0</sub>= Presión de saturación del nitrógeno a 77K

V= Volumen de gas que forma la monocapa

C= Constante relacionada con la entalpía de adsorción de la primera capa y la entalpía de condensación del vapor (Gibson et al., 2020).

A partir de la ecuación de BET se puede conocer el área superficial (Ecuación 7) (Bergadà, 2007). En el modelo BET se presentan diferentes tipos de isothermas representada en la figura 6. Tipo I representa la adsorción de una monocapa que se obtiene cuando  $P/P_0 < 1$  y  $c > 1$  relacionada con la energía de adsorción de la primera monocapa. La isoterma II se genera cuando  $c > 1$ , esta isoterma es muy regular en este modelo. La isoterma tipo III se produce cuando  $c > 1$  evidenciando la obtención de una multicapa, aunque no es aplicable el modelo BET. La isoterma tipo IV se presenta cuando los gases se condensan en los poros capilares del sólido a presiones inferiores a la de saturación del gas, esta isoterma demuestra una monocapa y la formación de multicapas. La isoterma tipo V es similar a la tipo IV, no es aplicable a para el modelo de BET (Raja & Barron, 2016).

$$A_s = \frac{V \cdot A \cdot N}{M} \quad (7)$$

A<sub>s</sub>= Área superficial de la muestra o área BET

V= Volumen de gas que forma la monocapa

A= Número de Avogadro

N= Área que ocupa una molécula de N<sub>2</sub> equivalente a 0.162 nm<sup>2</sup>

M= Volumen molar del nitrógeno

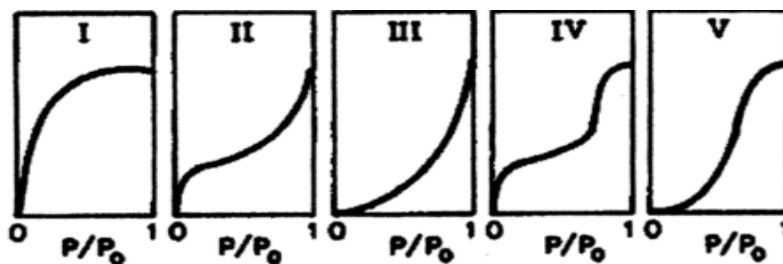


Figura 6: Tipos de isothermas de adsorción. Fuente: (Carballo, 2002)

### 2.3.6 Análisis de grupos funcionales por espectroscopía infrarroja

La espectroscopía de Fourier describe el análisis de cualquier señal variable en sus componentes de frecuencia, estas transformadas pueden aplicarse a diversas espectroscopías como la de infrarrojo (FTIR), resonancia magnética nuclear (NMR) y la de espín (ESR) (Jaggi & Vij, 2006).

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier se fundamenta en la caracterización física y química de la materia, a través del estudio de grupos funcionales, identificación de enlaces entre las estructuras, y comparación de la formación de enlaces en la superficie. Además, se puede utilizar para el análisis en las superficies de sustrato; esta técnica demuestra buena precisión, velocidad y es relativamente sensible (Nandiyanto et al., 2019; Witika et al., 2021).

El procedimiento de FTIR consta de exponer las muestras a un contacto con un único pulso de radiación consistente en frecuencias de un rango determinado o también conocido como radiación infrarroja. Estas radiaciones tienen impactos en las vibraciones atómicas de una molécula de la muestra analizada. Lo que generará absorción, reflexión, emisión o espectro fotoacústico mediante un interferograma óptico, por lo que cumple con la finalidad de identificar vibraciones moleculares específicas presentes en la materia de estudio (Nandiyanto et al., 2019). El espectrómetro por transformada de Fourier puede producir el mismo tipo de espectro en comparación con un espectrómetro convencional, pero en un tiempo más corto (Jaggi & Vij, 2006).

Los grupos funcionales se determinan de acuerdo al espectro generado por el material de estudio como se observa en la figura 7, la región de los grupos funcionales que se encuentra entre  $4000-2500\text{ cm}^{-1}$  se relacionan con enlaces de O-H, C-H y N-H. Los enlaces triples como  $\text{C}\equiv\text{C}$ ,  $\text{C}\equiv\text{O}$  o  $\text{C}\equiv\text{N}$  se muestran en la región de  $2500-2000\text{ cm}^{-1}$  caracterizadas por mostrar bandas de apariencia débil. Por otro lado, los enlaces dobles se observan en la frecuencia de

absorción entre 2000-1500  $\text{cm}^{-1}$  tales como C=C y C=O, aunque también se puede observar el grupo funcional C=N, pero la banda es débil. Por último, la región de la huella digital se muestra entre 1500-600  $\text{cm}^{-1}$  (Mondragón, 2020; Nandiyanto et al., 2019).

La cáscara de camarón virgen se caracteriza por demostrar picos en la región de 3500-3200  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes al grupo N-H, en 2852  $\text{cm}^{-1}$  que representa enlaces C-H de compuestos alifáticos, además, en la región de 1653  $\text{cm}^{-1}$  se evidencia la presencia de amida por los enlaces C=O y finalmente, en 1796 y 874  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a enlaces de vibración de calcita (Gbenebor et al., 2017).

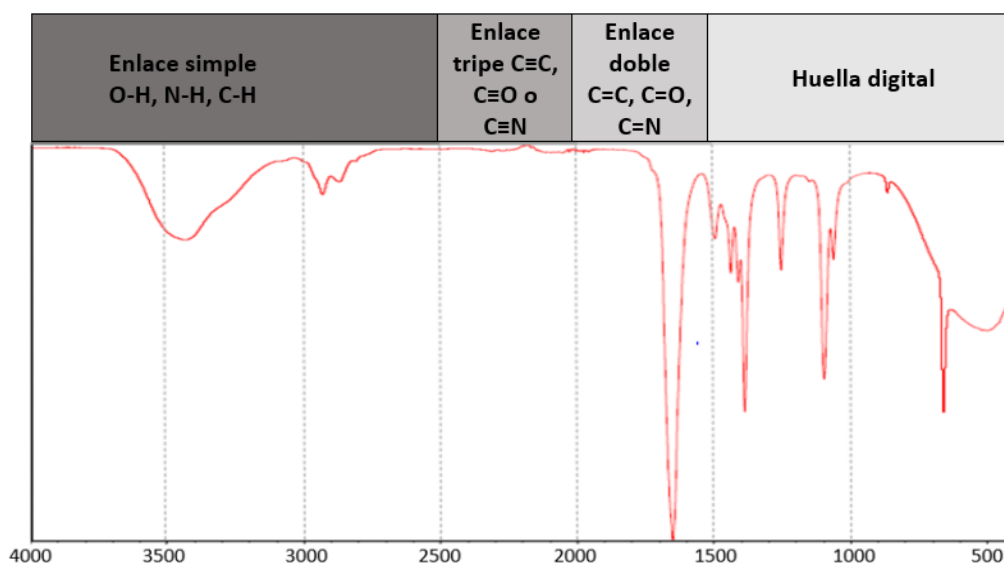


Figura 7: Regiones de grupos funcionales. Fuente: (Nandiyanto et al., 2019)

### 2.3.7 Análisis de morfología por microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM) tiene como principio de análisis, la emisión de electrones, donde proporciona un campo detallado con imágenes en escala de grises para la interpretación de resultados. Es una técnica analítica que tiene como objetivo caracterizar microscópicamente la morfología de la superficie, los diferentes hábitos de cristal y la forma de las muestras estudiadas. Es un método eficaz en el estudio de materiales orgánicos e inorgánicos en una escala de nanómetros a micrómetros (Mohammed & Abdullah, 2018; Witika et al., 2021).

El procedimiento de la microscopía electrónica de barrido consta de un análisis mediante un haz de electrones (rango de 100-30000 electronvoltios). Estos interactúan con la muestra y penetran hasta una profundidad de 1  $\mu\text{m}$  para generar señales y producir una imagen, la misma que se establece en función del movimiento de las bobinas de exploración generadas

por el desplazamiento del haz de electrones. La muestra analizada, emite electrones que son determinados por el detector de electrones. Los resultados obtenidos demuestran mayor información cuando se utilizan tensiones de aceleración inferiores a 5 kV (kilovoltios), mientras que a tensiones entre 15-30 kV muestran detalles sobre el interior de la muestra (Mohammed & Abdullah, 2018). La finalidad de realizar la técnica SEM en los biocarbones es para evaluar la porosidad microestructural y la morfología de la superficie de cada muestra de estudio de acuerdo a las distintas condiciones de obtención de los mismos. Con ello realizar comparaciones entre biocarbones provenientes de diferentes fuentes para determinar sus aplicaciones óptimas (Gondim et al., 2018; Zhao et al., 2018).

La intensidad de electrones esparcida por el espécimen y los electrones secundarios emitidos desde el espécimen, dependen de la composición elemental de la superficie topográfica del objeto y de la energía. En el SEM los electrones se reflejan y emiten fluorescencia, esta es convertida en corriente eléctrica y finalmente amplificada por un circuito electrónico (Amano & Díaz, 2015).

#### 2.3.8 Análisis de ángulo de contacto

El ángulo de contacto tiene relación con la capacidad de mojado, hidrofobicidad de superficie y capacidad de adhesión (Figura 8). Esta técnica de caracterización determina el ángulo de contacto para calcular la energía libre superficial de sólidos, identifica la química de la superficie, topografía y fuerzas capilares a micro y nanoescala. Además de evidenciar utilidad en la investigación de propiedades de las superficies de la muestra analizada. El ángulo de contacto es una técnica macroscópica de la interacción entre un líquido y una superficie sólida (Akbari & Antonini, 2021; Drelich et al., 2020).

Cuando el ángulo de contacto presenta valores específicos del mismo, se puede obtener la energía libre superficial de los biocarbones. Los valores de energía libre son calculados a partir de teoremas como el Fowkes que utiliza los promedios geométricos de las fuerzas de dispersión y polares de las fases sólido y líquido, o el teorema Ácido-Base que requiere al menos tres líquidos para determinar la energía libre superficial del sólido (un líquido puramente dispersivo y dos líquidos con partes ácidas y básicas conocidas). Como punto neutro en la escala de Lewis, se debe utilizar agua (Krüss, s.f.). Este teorema es una extensión a la aproximación de Fowkes donde considera interacciones ácido-base en la interfaz (G. S. N. Sánchez, 2019). La determinación del ángulo de contacto se realiza

actualmente mediante softwares especializados que incluyen estos teoremas dentro del cálculo empleado por el propio equipo de medición (Izquierdo Abad & Suscal Peláez, 2019).

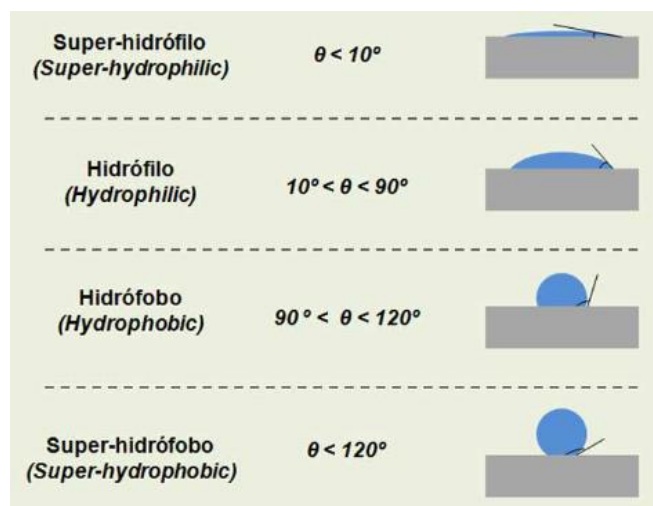


Figura 8: Esquema de ángulo de contacto. Fuente: (Innovation, 2016).

### 2.3.9 Análisis termogravimétrico

El análisis térmico gravimétrico (TGA) es un proceso analítico térmico que tiene como objetivo dar seguimiento a los cambios en el peso de la muestra en función de la temperatura o del tiempo donde se someten a un programa de temperatura controlada en una atmósfera controlada (Witika et al., 2021). Esta técnica analítica presenta información sobre reacciones químicas o transiciones físicas. Además de comparar el comportamiento térmico de diferentes muestras, determinando características térmicas como temperatura de ignición, de combustión, temperatura de combustión y reactividad térmica (Contreras, 2020). El analizador consta de un plato de muestras apoyado en una balanza de precisión. Este plato ingresa al horno de control de temperatura y se registra el peso continuamente durante el estudio TGA (Junmeng et al., 2018).

Las condiciones ideales para el análisis termogravimétrico son: en atmósfera oxidante de 70% N<sub>2</sub> y 30% O<sub>2</sub>, tasa de calentamiento de 5, 10, 20, 40°C/min, temperatura final de 1200°C, y tamaño de partícula alrededor de 63 μm (Contreras, 2020). El TGA tiene como objetivo comprender el comportamiento térmico del biocarbón durante la combustión, ignición, torrefacción, pirólisis o gasificación y sus parámetros cinéticos. Esta técnica cumple con la capacidad de rastrear patrones de degradación térmica tanto de la biomasa fresca como del biocarbón (Bach & Chen, 2017).



Una curva típica de TGA tiene 3 regiones de pérdida de peso marcadas de manera sucesiva que corresponden a la humedad, volátiles y carbono fijo respectivamente. Si la atmósfera es de oxígeno, la masa restante corresponde a las cenizas (TA Instruments, s.f.).

### 2.3.10 Análisis de poder calorífico

El poder calorífico se define como la cantidad de calorías generadas cuando una cantidad unitaria de sustancia se oxida por completo (Yin, 2011). Se determina de dos maneras, una experimental mediante una bomba calorimétrica, y la otra técnica a través del cálculo basado en el análisis próximo, análisis final o composición estructural (Maksimuk et al., 2020).

La dinámica térmica de los calorímetros de bomba se modela utilizando un análisis de transferencia de calor concentrada. El calor se libera en un recipiente a presión/bomba sumergido en un baño de agua agitado que está rodeado por un espacio de aire estático delimitado por una camisa aislada (estática), una constante/camisa de temperatura controlada, o una camisa de temperatura variable (adiabática). El recipiente a presión de acero (bomba) que contiene la muestra a una temperatura uniforme se sumerge en un baño de agua agitada a una temperatura conocida, donde se mide y registra la temperatura del sistema calorímetro en función del tiempo (Lyon, 2015).

Los modelos termoquímicos para el cálculo del poder calorífico se basan en la fracción de masa de oxígeno consumida por la combustión (Maksimuk et al., 2020). Con el análisis último de: carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno se puede determinar el poder calorífico con la fórmula de Dulong (Ecuación 8), para obtener su valor en MJ/kg:

$$\text{Poder calorífico} = 0.314C + 1.322H - 0.12O - 0.12N + 0.0686S - 0.0153Z \quad (8)$$

donde C, H, O, N y S son las fracciones de masa, en base seca, de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre en el combustible, y Z la fracción de cenizas en base seca (Aysu & Küçük, 2014; Martín et al., 2021).

## 2.4 Aplicaciones de biocarbones

### 2.4.1 Remediación de suelos

Las aplicaciones de los biocarbones tienen una relación directa con las condiciones del proceso de pirólisis como el método y la temperatura. Estas condiciones determinarán las

propiedades de los resultados obtenidos como el rendimiento y la distribución de los elementos inorgánicos (Ghodake et al., 2021). Su utilidad también dependerá del tipo de suelo, la química del suelo y el contenido de materia orgánica.

El Nitrógeno es uno de los nutrientes más limitados en el suelo, es por ello que su uso en fertilizantes tiene como objetivo solventar la deficiencia del mismo. Sin embargo, el problema de los fertilizantes nitrogenados tradicionales es la pérdida del 50-70% de nitrógeno en los sistemas de agricultura, debido a su lixiviación y volatilización. Esto provoca problemas ambientales como acidificación del suelo, eutrofización del agua o emisión de gases nitrogenados (Hossain et al., 2020). Es por ello que, la mezcla de fertilizantes con materiales con alto contenido de carbono como los obtenidos por pirólisis pueden promover la retención de nitrógeno en el suelo. También previenen su pérdida al servir como adsorbente de compuestos nitrogenados por mecanismos electrostáticos, reductor de la lixiviación debido al incremento de la capacidad de retención del agua y fuente de nitrógeno. Generalmente los biocarbones presentan un bajo contenido de este elemento conforme son producidos a mayor temperatura (Li et al., 2023).

Los biocarbones obtenidos a partir de residuos de alimentos son fuente de nutrientes como nitrógeno, fósforo y potasio. En el caso del maíz, el biocarbón que se obtiene es una fuente de fósforo para un suelo deficiente en este nutriente. Por lo que es necesario que la relación molar Carbono/Nitrógeno (C/N) en el biocarbón sea menor a 30/1 para considerarlo como fuente de nitrógeno óptima para el suelo. Esta relación indica la calidad del sustrato orgánico del suelo y es favorable cuando se busca la inmovilización del nitrógeno en el suelo, además de la tasa de nitrógeno disponible para plantas. Valores altos de C/N en el biocarbón indican una descomposición lenta de la materia orgánica en el suelo debido a que los microorganismos inmovilizan el nitrógeno y esto a su vez puede ser utilizado por los vegetales. Con valores menores a 15 en la relación C/N, los microorganismos serán más eficientes en la descomposición de la materia orgánica (Gamarra et al., 2018). Por otro lado, los carbones que se obtienen a partir de residuos orgánicos cumplen con la función de acondicionar el suelo incrementando el contenido de carbono, materia orgánica o incrementar la capacidad de retención de agua (Lehmann & Joseph, 2015; Mukome et al., 2013).

La relación molar Oxígeno/Carbono (O/C) en el biocarbón inferior a 0.2 demuestra una vida media de 1000 años, mientras que con relaciones de 0.5-0.6 la vida media es aproximadamente menor a 100 años. Cuando el suelo tiene un requerimiento como

secuestrador de carbono para la enmienda del mismo, es necesario aumentar la relación O/C específicamente en la superficie del biocarbón. Esto indica una presencia abundante de grupos funcionales carbonilo, hidroxilo y carboxilato. En el núcleo esta relación debe ser preferiblemente menor para proporcionar estabilidad del secuestro de carbono a largo plazo ya que provee fertilizantes nutritivos de liberación lenta (Bakshi et al., 2020).

El biocarbón puede aumentar la conductividad eléctrica y reducir la acidez intercambiabile ( $H^+$  y  $Al^{3+}$ ). Por lo tanto, aumenta la disponibilidad real de nutrientes en el suelo (A. Sánchez et al., 2020). Además, un incremento en el contenido de cenizas demuestra un aumento en la hidrofobicidad del biocarbón causada por la condensación de compuestos orgánicos destilados sobre superficies minerales. Esto permite la retención de contaminantes como agroquímicos, facilitando de esta manera la remediación de suelos (Mukome et al., 2013). La tabla 5 expone los efectos del biocarbón en distintas propiedades de suelo tanto físicas como químicas.

Tabla 5: Efectos en las propiedades del suelo.

Propiedades del suelo		Efectos en el suelo
Física	Densidad aparente	Reducción de la densidad aparente gracias a la porosidad del biocarbón.
	Retención de agua	Incremento de la retención de agua gracias a una alta superficie específica.
	Resistencia de penetración	Reducción de la resistencia a la penetración.
	Temperatura	Incremento de la temperatura de la superficie del suelo en las primeras etapas de la germinación para el crecimiento de cultivos.
Químicas	pH	Alcalinización de suelos.
	Conductividad eléctrica	Incremento en la conductividad eléctrica.
	Capacidad de intercambio	Incremento en la capacidad de intercambio

	catiónico	catiónico.
	Carbono orgánico	Incremento de carbono.
	NO <sub>3</sub>	Reducción de NO <sub>3</sub>
	Na, K, Ca, Mg	Incremento en intercambio de Na, K, Ca, Mg.
	K soluble	Incremento en el potasio soluble en el suelo.
	Al	Reducción de aluminio disponible.

Fuente: (A. Sánchez et al., 2020).

#### 2.4.2 Retención de contaminantes en agua y suelo

En un estudio exhaustivo sobre la acción de los biocarbones en el suelo y su mecanismo como adsorción de contaminantes, se formó biocarbón a partir de residuos de maíz. Se halló eficiencia en la adsorción de Cd<sup>2+</sup> y el Pb<sup>2+</sup> adsorbidos en monocapa. El envejecimiento de estos inmoviliza a los contaminantes predominantemente por mecanismos de coprecipitación, intercambio catiónico e interacción catión-π. Mientras que la formación de complejos superficiales y el intercambio catiónico pueden ser el principal mecanismo de eliminación de Cd<sup>2+</sup> y Pb<sup>2+</sup> por biocarbones frescos. Con el paso del tiempo, el biocarbón envejecido en el suelo de estudio posee un área de superficie específica más grande y más grupos funcionales que contienen O, lo que indica que tiene más sitios activos de quimisorción en su superficie. Además, la estructura porosa del biocarbón puede servir como hábitat para microorganismos, incluidas bacterias y hongos que pueden utilizar la fracción lábil de carbono y los elementos nutrientes minerales del biocarbón como fuente de energía. Por lo tanto, la superficie del biocarbón probablemente se adherirá a los microorganismos después de su aplicación al suelo. Dichos microorganismos benéficos inmovilizados en biocarbón pueden promover la adsorción de metales pesados. Estudios anteriores del mismo autor informaron que la aplicación conjunta de biocarbón y bacterias puede mejorar la adsorción de metales pesados (Xie et al., 2022).

El biocarbón lignocelulósico proveniente de madera es eficaz en la sorción de microcontaminantes orgánicos emergentes. Esta capacidad se correlaciona significativamente con el área superficial e inversamente proporcional a la relación molar

Hidrógeno/Carbono (H/C) que indica interacción hidrofóbica con estructuras similares al grafeno. La capacidad de sorción es proporcional con la capacidad de intercambio catiónico (cantidad total de cargas negativas disponibles sobre la superficie del suelo) o contenido de cenizas (indica enlaces de H o mecanismos de sorción de complejación de superficie ternaria) (Favre et al., 2022). El estudio se enfoca en carbones activados, sin embargo, los biocarbones no activados a pesar de presentar una menor área superficial y reactividad que los biocarbones activados, también tienen la capacidad de absorber microcontaminantes orgánicos emergentes como benzotriazol, sulfametoxazol, carbamazepina o diclofenaco contenidos en trazas en aguas residuales con pH 7.7-7.9. Aunque su eficiencia de sorción (<19%) baja en promedio 1/3 con respecto a los biocarbones activados (≈45%). Los mecanismos de interacción reconocidos son interacciones hidrofóbicas, llenado de poros, partición, interacción donante y aceptor de electrones e interacciones electrostáticas (Abbas et al., 2018). Debido a esta variedad de posibles interacciones, no son materiales selectivos con microcontaminantes orgánicos emergentes específicos. Pero según su estructura y composición, uno u otro mecanismo será predominante y el área superficial será el parámetro limitante para la sorción de todas las moléculas combinadas (Ghodake et al., 2021). El grado de aromaticidad (estimado por H/C) es proporcional a las interacciones  $\pi$ - $\pi$ , el área superficial está relacionado con cualquier proceso de sorción sin un mecanismo específico. La capacidad de intercambio catiónico (CIC) está relacionada con la sorción de cationes. La presencia de cenizas se considera positiva o negativa dependiendo el caso. Se observan efectos negativos para las moléculas hidrofóbicas, mientras que la sorción de compuestos iónicos y polares se ve reforzada por el contenido de cenizas.

Un estudio de copirólisis de cáscara de camarón con paja de maíz determinó el efecto de adsorción del cobre  $\text{Cu}^{2+}$  como contaminante y demostró una eficiencia muy alta, bajo la dosis de 1 g/L y pH = 3-6. Las mejores propiedades de adsorción, dadas por la porosidad, área superficial, aromatización y descomposición de  $\text{CaCO}_3$  se observaron a 800°C (la temperatura más alta del estudio). El proceso de adsorción fue bien descrito por Langmuir, modelo de pseudo-segundo orden y Webber-Morris, ilustrando que la quimisorción monocapa de difusión fue el principal mecanismo de adsorción de  $\text{Cu}^{2+}$  (J. Liu et al., 2021). La mejora de propiedades de sorción se deben al incremento de temperatura de pirólisis, donde se llega a la conclusión de que metales pesados como cadmio y níquel se adsorben mejor a temperaturas más altas debido al mayor contenido de elementos inorgánicos (P, S y Si) en el biocarbón (Yang et al., 2022). La adsorción del  $\text{Cd}^{2+}$  mejora con el incremento del área superficial y para biocarbones con elevado contenido de lignina, el mecanismo de sorción

puede ajustarse mediante el modelo de Langmuir. Lo que indica adsorción en monocapa de acuerdo a la isoterma tipo I, demostrando así una quimisorción que ocurre principalmente en sitios específicos de la superficie del biocarbón, de manera homogénea en la superficie del adsorbente y con un nivel de energía uniforme (Wu et al., 2022).

### 2.4.3 Fuente de Energía

Si bien los biocarbones obtenidos de la pirólisis no presentan mayor poder calorífico que los combustibles fósiles tradicionales: gas natural (48 MJ/kg), lignito (25 MJ/kg), carbón bituminoso (7.5-21 MJ/kg), entre otros, pueden ser utilizados también como fuente de energía puesto que aportan mayor cantidad de energía que sus precursores (Saletnik et al., 2019).

Tabla 6: Fuentes de energía.

<b>Combustible</b>	<b>Poder calorífico (MJ/kg)</b>	<b>Carbono (%m/m)</b>	<b>Cenizas (%m/m)</b>	<b>Volátiles (%m/m)</b>
Residuo de colza	15.3	44.7	7.3	78.7
Biocarbón del residuo de colza	23.4	72.7	21.8	13.6
Residuos de girasol	15.7	17.2	8.3	74.5
Biocarbón de residuos de girasol	20.5	63.4	28.9	13.4
Residuo de palma aceitera	15.0	44.7	3.0	73.0
Biocarbón del residuo de palma aceitera	17.1	53.8	3.1	81.9
Madera de cerezo	10.5	35.0	1.0	55.0
Biocarbón de la madera de cerezo	27.7	59.5	9.1	22.2

Fuente: (Bulmau et al., 2022; Sánchez et al., 2009; Sukiran et al., 2011).

Las propiedades de ciertos residuos de biomasa, demuestran como regla general que para sus biocarbones se encuentra: aumento del poder calorífico, incremento del contenido de carbono, aumento del porcentaje de cenizas y reducción de compuestos volátiles con respecto a sus precursores que no sufrieron un proceso de conversión termoquímica (Bulmau et al., 2022; Sánchez et al., 2009; Sukiran et al., 2011).

### 3. Materiales y métodos

#### 3.1 Obtención de materia prima

La biomasa usada en el presente estudio fue: cáscara de camarón, tusa de maíz seco y cascarilla de arroz (Figura 9). La cáscara de camarón se obtuvo mediante la recolección de la distribuidora de mariscos “Dispeq” ubicada por el sector del mercado 12 de abril, se alcanzó recolectar 2 kg durante 3 días. La recolección de las tusas de maíz seco se realizó en distintos locales a los alrededores del mercado “El Arenal” de la ciudad de Cuenca hasta obtener aproximadamente 2 kg de tusas y la obtención de la cascarilla de arroz se efectuó en la distribuidora “Alta Producción” de alimento para aves y abono ubicada en el sector Cruz Verde.



Figura 9: Materia prima: a) Cáscaras de camarón. b) Tusas de maíz. c). Cascarilla de arroz.

#### 3.2 Pretratamiento

La biomasa fue sometida a un pretratamiento de secado en la estufa de la marca MEMMERT modelo SN75 ubicado en el laboratorio de reactores (Figura 10), durante 24 horas en la estufa a 105°C previas al proceso de pirólisis.

Antes de ingresar al horno se pesó y verificó el tamaño de la materia prima. Las cáscaras de camarón presentaron tamaños variables de 4 a 6 cm de longitud incluyendo su cola, las tusas de maíz fueron reducidos en tamaño de 3 a 5 cm de longitud de forma manual para que puedan ingresar a las bandejas de secado y posteriormente a las bandejas del horno de pirólisis y la cascarilla de arroz oscilaba en tamaños de 0.6 a 1 cm. El secado de cada tipo de residuo se realizó en bandejas de aluminio.

Al obtener los residuos secos, se llevaron al horno de pirólisis, considerando que la cáscara de camarón fue triturada en tamaños de 1 a 2 cm para aumentar la capacidad en las bandejas del horno, mientras que la tusa de maíz y la cascarilla de arroz ingresaron directamente al horno de pirólisis.





Figura 10: Estufa de secado.

### 3.3 Proceso de pirólisis

La pirólisis se realizó en el horno eléctrico de la marca INMECADIS (Figura 11 y 12) ubicado en el laboratorio de operaciones unitarias del centro tecnológico a temperaturas de 350°C y 600°C durante una hora. La cáscara de camarón fue el residuo principal para este estudio de comparación por lo que se obtuvo su biocarbón a las dos temperaturas mencionadas. La cascarilla de arroz fue tratada a 350°C debido a que sus propiedades no cambian significativamente hasta temperaturas superiores a 1000°C. La tusa de maíz fue pirolizada a 600°C con la finalidad de incrementar su grado de grafitización y obtener otro material lignocelulósico para su comparación en términos de estructura y condiciones de temperatura.

El procedimiento para el uso del horno fue realizado según lo indica el manual del equipo. Consta de ingresar el material seco en las bandejas metálicas y encender el horno, paralelamente, se abren las válvulas para el ingreso del nitrógeno y se deja correr el gas durante 10 minutos para purgar el aire dentro del horno. Luego se enciende el interruptor controlador y se establece la temperatura requerida (350°C o 600°C). Fijar el flujo de nitrógeno a 4 L/min y seleccionar la opción RUN, presionar SET dos veces para que inicie el proceso de pirólisis y para que se evidencie el valor real de la temperatura del horno. Se espera que este proceso llegue a la temperatura requerida y se deja durante una hora para que se pirolíce, posteriormente se debe bajar el flujo de N<sub>2</sub> a 2 L/min sin cortar el mismo para ahorrar el gas, seleccionar STOP y SET para que el horno se apague. Es necesario esperar que el horno se enfríe para retirar el material y evitar la autoignición del biocarbón si llega a tener contacto con el oxígeno del ambiente a temperaturas elevadas.

Por precaución, estos productos se sacaron del horno cuando la temperatura del mismo era de 160°C.



Figura 11: Horno eléctrico de pirólisis.

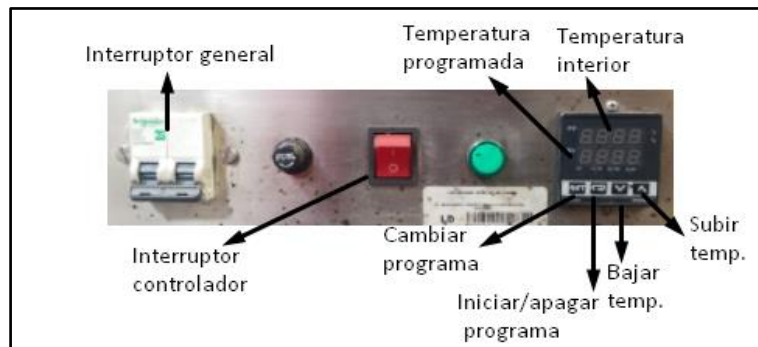


Figura 12: Esquema del panel de control del horno.

### 3.4 Determinación del rendimiento del biocarbón

El rendimiento se fundamenta en la diferencia de pesos de un material antes y después de sufrir la transformación a biocarbón según se muestra en la ecuación 9. La muestra seca se pesó antes de ingresar al horno de pirólisis considerándose como muestra 1 (M1), y al salir del horno de pirólisis siendo esta la muestra 2 (M2).

$$\text{Rendimiento del biocarbón} = \frac{M2}{M1} * 100 \tag{9}$$

### 3.5 Caracterización

#### 3.5.1 Análisis de pH

La medición del pH para cada tipo de biocarbón obtenido se realizó en el laboratorio de análisis de suelos de acuerdo a la norma ISO-10390 en un potenciómetro de marca Thermo Scientific Orion Versa Star (Figura 13). La muestra de biocarbón utilizado se escogió del total por el método de cuarteo. La medición se realizó por triplicado mezclando 5 gramos (g) del biocarbón con agua desionizada en proporción 1:5 masa/volumen (m/v), se esperó 1 hora hasta el equilibrio de las lechadas resultantes y se midió el pH colocando un electrodo de vidrio H<sup>+</sup> en la solución justo por encima del sedimento. Con las mediciones obtenidas se realizó ANOVA para un factor dado el nivel de significancia de 5%, seguido de la prueba de post-hoc.



Figura 13: Potenciómetro Thermo Scientific Orion Versa Star Pro.

#### 3.5.2 Análisis de humedad

La determinación de humedad se realizó en el laboratorio de humidificación de la Facultad de Ciencias Químicas con base a la norma ISO 11461 para determinar la humedad de suelos la cual presenta similitudes con la norma ISO 331 para determinar la humedad de carbones. Para cada tipo de biocarbón obtenido se utilizó aproximadamente 1-2 g de muestra, los cuales se colocaron en el portamuestras del analizador de humedad WBA-110M (Figura 14) a 105-110°C hasta obtener una masa constante. El ensayo se realizó por triplicado obteniendo una variación no mayor al 5% en las mediciones. Con los datos obtenidos se realizó ANOVA para un factor y al resultar estadísticamente significativo con un nivel de significancia del 5%, se procede a la prueba de post-hoc.



Figura 14: Analizador de humedad WBA-110M.

### 3.5.3 Análisis de cenizas

La determinación de cenizas se realizó en el laboratorio de suelos de la facultad de Ciencias Químicas acorde a la norma ASTM D5142-04. Primeramente, una muestra de  $10\text{ g} \pm 0.01$  se secó en una estufa a  $105^{\circ}\text{C}$  durante 2 horas. Luego una masa de aproximadamente 1 gramo de carbón seco se incineró en un crisol, a una temperatura entre  $700\text{-}750^{\circ}\text{C}$  durante dos horas en el horno Heraeus (Figura 14) hasta que todo el carbón haya sido oxidado, obteniendo las cenizas residuales. Finalmente, la muestra se enfrió en un desecador hasta temperatura ambiente. El contenido de las cenizas totales se expresa en porcentaje de acuerdo a la diferencia de peso al inicio y al final del proceso. El análisis se realizó por triplicado sin obtener más del 5% de variación. Con los resultados obtenidos se realizó ANOVA para un factor con un nivel de significancia del 5%, seguido de la prueba de post-hoc al reflejarse estadísticamente significativa.



Figura 15: Horno Heraeus.

### 3.5.4 Análisis elemental

El análisis elemental se basa en la combustión de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre. Estos elementos se analizaron mediante cromatografía de gases. El ensayo se realizó en el Instituto de Investigación Geológica y Energética de acuerdo a la metodología BS EN 15104:2011. Se requirió de una cantidad aproximada de 1.5 g para realizar el ensayo. Los análisis se hicieron por duplicado. Los resultados están expresados en porcentaje masa/masa en base seca.

### 3.5.5 Análisis de área superficial

El análisis del área superficial se realizó según el ensayo BET en el laboratorio de reactores de la Universidad de Cuenca (Figura 16). Se emplearon aproximadamente 1.5 g de biocarbón seco y nitrógeno como gas de adsorción de acuerdo a lo indicado por la norma INEN 1990. La temperatura de la cámara de desgasificación fue de 300°C para los biocarbones producidos a 600°C y de 100°C para los obtenidos a 350°C, el tiempo fue de 24 horas debido a la naturaleza orgánica de las muestras. La desgasificación se realizó al vacío y la adsorción/desorción fue realizada con nitrógeno en la cámara de análisis con base en la ISO 9277. Las mediciones fueron 59 puntos de adsorción y 12 puntos de desorción para determinar los valores de monocapa, considerando que estos se hacen por duplicado para los juegos de datos P/Po en el rango de 0.005 a 0.35, la región lineal típica de la ecuación BET. Los resultados fueron recopilados por el software Novawin.



Figura 16: Analizador de área superficial y tamaño de poro NOVA 2200e.

### 3.5.6 Análisis de grupos funcionales por espectroscopía infrarroja

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier fue realizada en el espectrómetro FTIR-ATR de marca thermo scientific modelo Nicolet Summit PRO (Figura 17) del laboratorio de química analítica de la Universidad del Azuay. Se emplearon cantidades menores a 1 gramo por muestra previamente molidas en un mortero de corindón para cubrir el detector y reducir el error causado por muestras pulverizadas.

Las condiciones de operación del equipo fueron: 16 barridos por muestra y resolución de 4, empleando un divisor de haz de KBr, fuente de radiación infrarroja, cristal ATR de diamante y detector DTGS de KBr. Los espectros fueron representados en términos de transmitancia y sus valores desde los  $400\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$  fueron extraídos del software de Omnic™ propio del espectrómetro.



Figura 17: Espectrómetro FTIR-ATR thermo scientific Nicolet Summit PRO.

### 3.5.7 Análisis de morfología por microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM) fue ejecutada por técnicos del Instituto Nacional de Investigación en Salud Pública—Dr. Leopoldo Izquieta Pérez en la ciudad de Guayaquil. Se realizó un solo análisis por cada tipo de biocarbón en donde se utiliza aproximadamente 1-2 g de muestra para realizar las tomas de microscopía. El primer paso fue el montaje en un portaobjetos, seguido del recubrimiento de una fina capa de oro en el equipo de la marca JEOL modelo JFC-1200 (Figura 18) durante 60 segundos para aumentar la emisión secundaria de electrones y obtener la topografía de la superficie de los biocarbones. Posteriormente se realizó el análisis en el microscopio electrónico de barrido de la marca JEOL modelo JSM-IT500 (Figura 19) a diferentes magnitudes de amplificación.



Figura 18: Recubridor de oro JEOL JFC-1200.



Figura 19: Microscopio electrónico de barrido.

### 3.5.8 Análisis de ángulo de contacto

El análisis del ángulo de contacto se realizó en la Universidad de Cuenca. El ensayo de manera empírica cualitativa mediante el registro en video de la interacción de gotas de agua desionizada eyectadas desde una aguja hacia la muestra sobre una superficie plana. Para el método empírico cualitativo se utilizó aproximadamente 0.5 g.

### 3.5.9 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico se realizó en el laboratorio de biomasa del Instituto de Investigación Geológico y Energético de acuerdo a la metodología estandarizada del mismo. Se requirió una cantidad de muestra de 5-10 miligramos con un rango de temperatura de 20-600°C, se utilizó una tasa de calentamiento de 10°C/min en una atmósfera de nitrógeno grado 5.0 a un flujo de 30 mL/min.

## 3.5.10 Análisis de poder calorífico

El poder calorífico de los biocarbones se determinó de manera teórica de acuerdo a la ecuación de Dulong (Ecuación 8) según lo expresado en la sección 2.3.10 y tomando como datos, la composición de cada biocarbón obtenida del análisis elemental orgánico.



#### 4. Resultados y discusiones

##### 4.1 Rendimiento

Para cada una de las muestras de residuos empleados, el material se secó (M1) e ingresó en la bandeja del horno y se obtuvo el biocarbón (M2). El rendimiento de pirólisis se determinó por gravimetría de acuerdo a la ecuación 9.

Ejemplo:

$$\text{Rendimiento del BC - CC600} = \frac{93.0}{315.4} * 100 = 29.5\% \text{ m/m}$$

La tabla 7 indica los rendimientos que se obtuvo para la muestra de biocarbón de cáscara de camarón pirolizada a 600°C (BC-CC600), biocarbón de cáscara de camarón a temperatura de 350°C (BC-CC350), biocarbón de tusa de maíz a pirolizada a 600°C (BC-TM600) y biocarbón de cascarilla de arroz a 350°C (BC-CA350).

Tabla 7: Rendimiento de cada muestra a diferentes temperaturas de pirólisis.

Muestra de biocarbón	M1 (g)	M2 (g)	Rendimiento (%m/m)
BC-CC600	315.4	93.0	29.5
BC-CC350	167.1	75.2	45.0
BC-TM600	378.0	88.4	23.4
BC-CA350	424.1	150.2	35.4

Al comparar el rendimiento entre el mismo material que origina al biocarbón, se destaca que, para la cáscara de camarón, pirolizada en las mismas condiciones de tiempo, tamaño de muestra y flujo de gas inerte, se produce una disminución del rendimiento de 15.5 %m/m cuando la temperatura de pirólisis incrementa de 350°C a 600°C. La disminución del rendimiento a la temperatura de 600°C se asocia a la ruptura de enlaces orgánicos y deshidrogenación de los mismos (Zhang et al., 2019).

Por otro lado, se tiene la comparación de diferentes materiales como la cáscara de camarón y la tusa de maíz obtenidas en las mismas condiciones de temperatura (600°C) y flujo de gas inerte, en donde la variación del rendimiento es 6.1 %m/m (mayor con la cáscara de camarón que en la tusa de maíz). La variación del rendimiento se asocia principalmente a la naturaleza

de los materiales, de este modo la cáscara de camarón se caracteriza por la presencia de calcio orgánico que a elevadas temperaturas se transforma en carbonato de calcio, mientras que la tusa de maíz se compone de material lignocelulósico, y este se degrada a menores temperaturas, demostrando un menor peso al final del proceso de pirólisis (Yu et al., 2017; Zhang et al., 2019).

Los biocarbones obtenidos a las mismas condiciones de temperatura (350°C) y flujo de gas inerte muestran una diferencia en el rendimiento de 9.6 %m/m entre los materiales de cáscara de camarón y cascarilla de arroz, con mayor rendimiento en el biocarbón de cáscara de camarón. Esto se asocia con el hecho que la cascarilla de arroz presenta mayor contenido de material volátil que la cáscara de camarón (Kumar et al., 2013).

## 4.2 Caracterización de los biocarbones

### 4.2.1 Análisis de pH

La caracterización de las muestras mediante ensayos de pH se realizó por triplicado (ver Anexo A). Estos resultados se muestran en la tabla 8.

Tabla 8: Resultados de pH de cada muestra a diferentes temperaturas.

Muestra de biocarbón	Media	Desviación estándar
BC-CC600	10.08	0.01
BC-CC350	9.08	0.06
BC-TM600	10.87	0.20
BC-CA350	7.64	0.02

En los ensayos de pH se observa que los biocarbones obtenidos a 600°C tanto de cáscara de camarón como de tusa de maíz son superiores a los obtenidos a 350°C provenientes de cáscara de camarón y cascarilla de arroz, esto se debe a que con el aumento de la temperatura en el proceso de pirólisis los grupos funcionales ácidos como -OH y -COOH contenidos en lípidos, proteínas y quitina del BC-CC600, o en lignina, hemicelulosas y celulosas del BC-TM600, son eliminados. Por otra parte, los grupos funcionales alcalinos como C-N correspondientes a aminas y O-C-O de calcita (BC-CC600 y BC-CC350) aumentan

en la superficie y consecuentemente también el pH. Este es el caso de la cáscara de camarón donde existe una variación pequeña de 1 entre los ensayos de biocarbones a temperaturas de 350°C y 600°C, siendo mayor el pH del biocarbón obtenido a la temperatura de 600°C en la pirólisis debido al incremento en la cantidad de carbonatos y cenizas (Ver Tabla 10) (Li et al., 2017).

La cascarilla de arroz es el material que presenta el pH más bajo después del proceso de pirólisis, debido a su naturaleza. Normalmente el material sin tratar presenta un pH ligeramente ácido (cercano a 6.3) por lo que, también sufre un aumento del pH y se asocia a la reducción de grupos funcionales ácidos. Al comparar los 4 materiales se determina que el biocarbón con mayor pH proviene de la tusa de maíz y esto es debido a su mayor temperatura de pirólisis y mayor reducción de grupos funcionales que degradan el material a una estructura más simple.

El ANOVA de un factor demostró que los resultados de pH para las muestras de biocarbón son estadísticamente significativas al rechazar la hipótesis nula con un nivel de significancia de 5%. La prueba post-hoc de significancia honesta (Tukey HSD) reportó que, para las seis combinaciones posibles entre las muestras comparadas, todas presentaron una significancia (valor p) menor a 0.01 (ver Anexo B). Esto indica que las variaciones entre los pH de las muestras tienen una diferencia significativa por las razones anteriormente mencionadas.

#### 4.2.2 Análisis de humedad

El ensayo de humedad se realizó por triplicado para cada muestra de biocarbón (ver Anexo C). Los resultados se exponen en la tabla 9.

Tabla 9: Resultados de la humedad de cada muestra a diferentes temperaturas.

Muestra de biocarbón	Media (%m/m)	Desviación estándar (%m/m)
BC-CC600	4.79	0.17
BC-CC350	7.93	0.16
BC-TM600	5.41	0.10
BC-CA350	4.38	0.04

Al comparar los mismos materiales a diferentes temperaturas se determina que el biocarbón de cáscara de camarón a 350°C contiene una humedad en base seca de 7.93 %m/m mientras que el mismo material, al recibir tratamiento térmico a 600°C disminuye su humedad en 3.14 %m/m. La diferencia de humedad se asocia directamente a la pérdida de agua tanto de la superficie como del interior del biocarbón.

La comparación entre los biocarbones de cáscara de camarón y tusa de maíz producidos a la misma temperatura de 600°C presentan diferentes humedades de 4.79 %m/m para el biocarbón de cáscara de camarón y de 5.41 %m/m para la tusa de maíz, esto se debe a la naturaleza de los materiales y la humedad inicial con la que ingresan al horno de pirólisis, pues la tusa de maíz presenta mayor humedad inicial que la cáscara de camarón, lo que se correlaciona a su vez con el menor rendimiento del biocarbón de tusa de maíz (BC-TM600) dada la pérdida de gases condensables.

Sin tratamientos térmicos la cascarilla de arroz presenta un mayor contenido de material volátil y lignocelulósico, además de tener un tamaño no mayor a 1 cm por lo que su secado en el pretratamiento es más eficiente. Por ello, luego de realizar la pirólisis a 350°C, el contenido de humedad de 4.38 %m/m es inferior a todas las muestras (Basu, 2018; Dhyani & Bhaskar, 2019).

El análisis estadístico ANOVA de un factor rechazó la hipótesis nula, indicando que no todas las medias del ensayo son iguales. La prueba post-hoc Tukey HSD dio como resultado que todas las combinaciones de comparación entre pares de muestras presentan una diferencia significativa con  $p < 0.01$ , a excepción de la comparación entre BC-CC600 y BC-CA350 que tiene un valor  $p < 0.05$  (ver Anexo D). Estos materiales que muestran los menores valores de humedad están asociados a la mayor temperatura en el caso de BC-CC600, mientras que el BC-CA350 tiene mayor cantidad de agua y volátiles eliminados.

#### 4.2.3 Análisis de cenizas

Cada muestra de biocarbón se sometió a un ensayo de cenizas por triplicado (ver Anexo E). Los resultados se muestran en la tabla 10.

Tabla 10: Resultados de las cenizas de cada muestra a diferentes temperaturas.

Muestra de biocarbón	Media (%m/m)	Desviación estándar (%m/m)
BC-CC600	43.45	1.57
BC-CC350	39.32	1.44
BC-TM600	8.94	1.61
BC-CA350	40.56	0.57

El contenido de cenizas de los materiales incrementa conforme aumenta la temperatura del tratamiento térmico. El contenido de cenizas de biocarbón de cáscara de camarón es mayor a 600°C con un valor de 43.45 %m/m en comparación con el obtenido a 350°C con un valor de 39.32 %m/m. Si este material se compara con la cáscara de camarón virgen, se tiene un valor de cenizas promedio de 10 %m/m, por lo que al incrementar la temperatura de tratamiento también incrementa las cenizas, esto se debe a la mejor estabilización del calcio como carbonato de calcio que se formó en el biocarbón producido a 600 °C y a la eliminación de volátiles durante la pirólisis (Liu et al., 2021). Los biocarbones provenientes de cáscara de camarón contienen una mayor cantidad de cenizas que los biocarbones de material lignocelulósico (Rødde et al., 2008).

La tusa de maíz sin pirolizar contiene un porcentaje de cenizas cercano al 1 %m/m dado al bajo contenido de metales como Al, Ca, Fe, K, Mg y Si. La reducción de la mayor cantidad de materia orgánica lignocelulósica produce el incremento en el porcentaje de cenizas debido a la diferencia de peso. Aun así, este es el material con menor contenido de cenizas con respecto a los demás biocarbones (Arvanitoyannis & Tserkezou, 2008).

La cascarilla de arroz contiene un contenido de cenizas del 20 %m/m en promedio antes de recibir cualquier tratamiento. El proceso de pirólisis a 350°C, al eliminar la materia orgánica aumenta este porcentaje a aproximadamente el doble de su cantidad y es debida al alto contenido de sílice propio de la naturaleza de la cascarilla de arroz (Kumar et al., 2013), por lo tanto, la cantidad de cenizas para los dos materiales lignocelulósicos está influenciada fundamentalmente por el origen de los biocarbones.

El ANOVA de un factor demostró que todas las medias del ensayo de cenizas no son iguales, por lo que se rechazó la hipótesis nula y se realizó la prueba post-hoc Tukey HSD. La

comparación entre BC-TM600 y los demás biocarbones presentan una significancia estadística con  $p < 0.01$  debido a la naturaleza de tusa de maíz con poca cantidad de cenizas. La comparación entre BC-CC600 y BC-CC350 muestra una significancia estadística con  $p < 0.05$ , asociado a la medición de cenizas de un mismo material con diferentes condiciones de temperatura. Por último, la comparación entre los biocarbones de cáscara de camarón y cascarilla de arroz demuestra que, los resultados obtenidos en el ensayo son iguales estadísticamente dado el elevado contenido de carbonato (BC-CC600 y BC-CC350) y de sílice (BC-CA350) contenidos en las cenizas (ver Anexo F).

#### 4.2.4 Análisis elemental

Cada muestra de biocarbón se sometió al ensayo de análisis elemental donde los resultados se muestran en la tabla 11.

Tabla 11: Resultados del análisis elemental de cada muestra de biocarbón.

Muestra de biocarbón	Carbono % (m/m)	Nitrógeno % (m/m)	Hidrógeno % (m/m)	Oxígeno % (m/m)	H/C	O/C	C/N
BC-CC600	47.02	5.94	0.57	3.019	0.012	0.064	7.916
BC-CC350	38.35	7.32	2.11	12.898	0.055	0.336	5.239
BC-TM600	75.57	1.64	1.23	12.616	0.016	0.167	46.079
BC-CA350	44.06	1.12	2.23	12.027	0.051	0.273	39.339

Nota: El contenido de oxígeno es obtenido por diferencia de peso según la ecuación 5.

Al comparar los biocarbones de diferentes temperaturas provenientes de la cáscara de camarón, a mayor temperatura se tiene mayor cantidad de carbono, lo que se relaciona con el aumento en la proporción de carbono con respecto a los demás elementos debido a la eliminación de volátiles. Por otro lado, el contenido de nitrógeno, hidrógeno y oxígeno decrecen, debido a una degradación de quitina y desnaturalización de proteínas con el aumento de temperatura y mayor grado de carbonización de acuerdo a la relación H/C y O/C que se correlaciona negativamente con el aumento de temperatura (IBI, 2015). Por otro lado, la tusa de maíz presenta el mayor contenido de carbono, equivalente al 75.57 %m/m debido a la mayor degradación de su estructura original y eliminación de moléculas sencillas provenientes de los materiales lignocelulósicos como hemicelulosa y celulosa. Este

porcentaje se correlaciona positivamente con la temperatura de pirólisis y en comparación con la cascarilla de arroz, que presenta los mismos compuestos en distintas proporciones, su relación H/C, O/C disminuyen mientras que la relación C/N aumenta debido al grado de conversión termoquímica dado por la temperatura de pirólisis.

Las relaciones molares H/C, que indica el grado de conversión termoquímica y O/C, que debe ser menor a 0.6 e indica el grado de estabilidad, se correlacionan de manera negativa con la aromaticidad del biocarbón. Los biocarbones obtenidos a la temperatura de 600°C presentan una baja relación H/C, pero no se puede concluir que han sufrido un elevado grado de transformación termoquímica, pues la relación H/C es recomendada hacer con el carbono orgánico. Al usar el porcentaje de carbono total, se incluye la presencia de carbonatos en biocarbones con elevado contenido de cenizas que no son indicativos de la formación de grupos aromáticos (Leng & Huang, 2018). La misma consideración se puede aplicar a las relaciones H/C y O/C del BC-CC350.

Con respecto a la relación C/N, se observa una clara diferencia en los porcentajes obtenidos de los biocarbones de cáscara de camarón que presentan una baja relación C/N con respecto a los biocarbones obtenidos de material lignocelulósico que tienen una relación C/N elevada. El BC-CC600 tiene una mayor relación C/N que el BC-CC350 al igual que el BC-TM600 tiene una mayor relación con respecto al BC-CA350, lo que indica una correlación positiva de la relación C/N con la temperatura de pirólisis.

#### 4.2.5 Análisis de área superficial

En la tabla 12 se indican los resultados obtenidos en el ensayo de caracterización BET para cada muestra de biocarbón.

Tabla 12: Resultado del análisis de área superficial según el método de BET.

Muestra de biocarbón	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>monocapa</sub> (cm <sup>3</sup> /g STP)	c (adimensional)
BC-CC600	40.723	0.7894	26.587
BC-CC350	38.320	0.7765	22.676
BC-TM600	446.153	112.8399	128.849
BC-CA350	144.342	33.9311	190.989

A partir de las ecuaciones 6 y 7, se obtienen los resultados presentados en la tabla 12, donde la constante  $c$ , el volumen de la monocapa y el área superficial de BET incrementan de manera proporcional con la temperatura de pirólisis. La constante BET ( $c$ ) se relaciona con la entalpía de adsorción en monocapa por lo que demuestra mayor afinidad para adsorción del gas en los biocarbones de material lignocelulósico con respecto a los de cáscara de camarón.

Los biocarbones de cáscara de camarón producidos a las temperaturas de 600°C presentan un área de superficie ligeramente superior al producido a 350°C. Esto se asocia principalmente al incremento de la temperatura que aumenta la tendencia a la formación de poros y la eliminación de volátiles, dando como resultado el crecimiento del área superficial. Los resultados obtenidos muestran una tendencia similar a los publicados en la literatura. Liu et al., (2021) reporta que la pirólisis rápida de cáscara de camarón a 500°C y 800°C produjo un área superficial de 12.86 m<sup>2</sup>/g y 42.63 m<sup>2</sup>/g, respectivamente. Comparando con nuestro trabajo, a 600°C (pirólisis lenta) con el reportado a 800°C (pirólisis rápida) se muestra una similitud en el área de superficie lo que indica la ventaja de la pirólisis lenta con respecto a la formación del biocarbón y el incremento del área de superficie frente a una pirólisis rápida.

La figura 20a y 20b muestran las isotermas de adsorción y desorción para BC-CC600 y BC-CC350, respectivamente. Estas isotermas se pueden considerar como isotermas iguales de tipo II debido a los valores obtenidos en cada uno de los puntos de adsorción/desorción. Esto permite asumir que ambas muestras presentan microporosidad con distribución ancha de poros, presencia de adsorción en monocapa y multicapa además de mesoporos (Raja & Barron, 2016). La figura 20c corresponde a los puntos de adsorción/desorción para el BC-TM 600. Esta curva es una isoterma de tipo II en donde se tienen microporos y se evidencia adsorción en monocapa y multicapa. La formación de histéresis indica también, la presencia de mesoporos (Hossain et al., 2020; Raja & Barron, 2016). En la tabla 12 se demuestra que el BC-TM600 es el material que tiene la mayor área superficial y el volumen de la monocapa comparando con los otros tipos de biocarbones, lo que se debe a la estructura de su materia prima combinada con una temperatura alta de pirólisis (Brewer, 2012). Comparando nuestro resultado (área de superficie 446.153 m<sup>2</sup>/g para BC-TM a 600°C/1 hora) con el reportado en literatura (Srilek & Aggarangsi, 2019) en el que el área superficial del BC-TM a 550°C por 15 minutos fue de 14 m<sup>2</sup>/g, con lo cual podemos concluir que la pirólisis lenta facilita el incremento en este parámetro de estudio. Esto puede atribuirse a que la pirólisis lenta genera



mayor volatilización de compuestos orgánicos, formación de porosidad y aumento del área superficial.

El BC-CA350 demuestra un área superficial alta en comparación con los BC-CC, pero menor a la obtenida del biocarbón de tusa de maíz. Al igual que en las otras materias primas estudiadas, en el proceso de pirólisis en la cascarilla de arroz incrementa su área superficial. Hossain et al. (2020) reportó que la cascarilla de arroz bruta tiene un valor de área superficial de  $3.5 \text{ m}^2/\text{g}$ , y luego del proceso de pirólisis rápida, se obtuvo un valor de  $5.02 \text{ m}^2/\text{g}$ . En comparación con nuestros resultados, se tiene el área superficial de  $144.342 \text{ m}^2/\text{g}$  demostrando un incremento en este parámetro debido al tiempo de residencia y temperatura del proceso de conversión termoquímica. En la figura 20d se observa una isoterma tipo II con una separación entre la histéresis. Esta tendencia está relacionada con el bajo grado de curvatura de los poros o la escasez de poros, la baja estabilidad de la multicapa adsorbida y la falta de rigidez de la estructura del biocarbón (Sing & Williams, 2004). El aumento del área superficial de los materiales lignocelulósicos se observa en un rango de temperaturas de  $300\text{-}500^\circ\text{C}$ , es por ello que la baja degradación de la lignina produce la forma de esta curva (Wu et al., 2022).

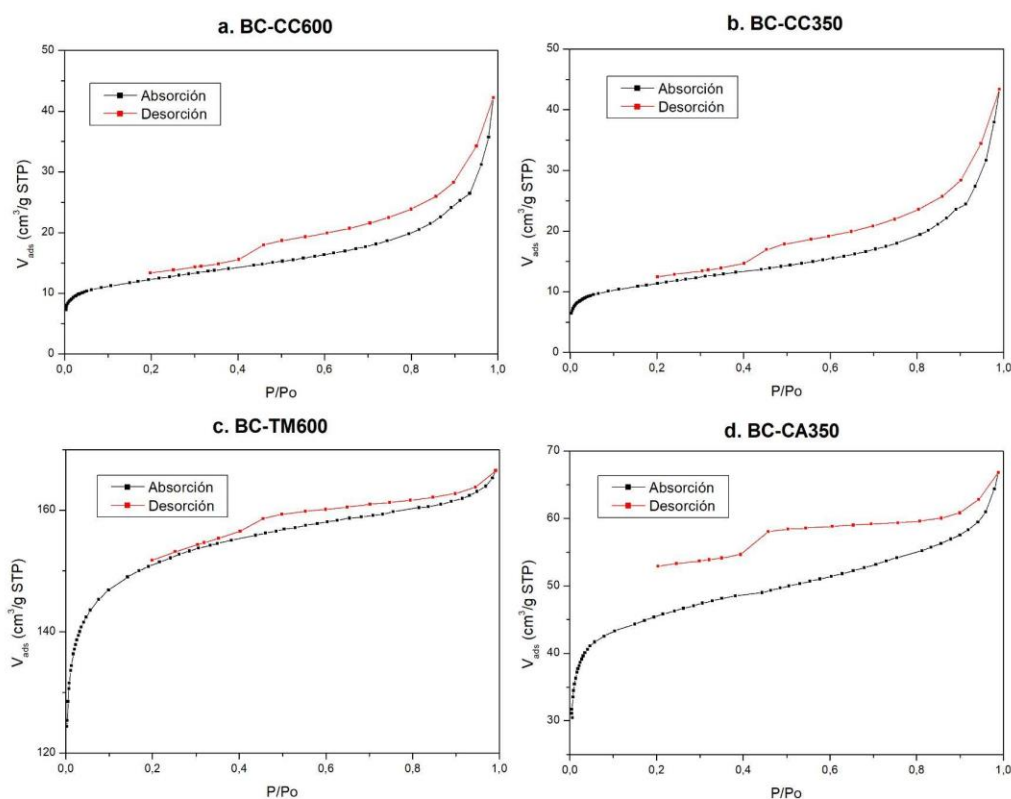


Figura 20: Isotermas de sorción de los biocarbones a. BC-CC600, b. BC-CC350, c. BC-TM600 y d. BC-CA350.

#### 4.2.6 Análisis de grupos funcionales por espectroscopía infrarroja

Los espectros infrarrojos de las muestras analizadas se observan en la figura 21. El ensayo de FTIR del biocarbón de cáscara de camarón a 600°C presenta picos en la región de 1410  $\text{cm}^{-1}$  con una banda de absorción más ancha que los picos que se presenta a 870  $\text{cm}^{-1}$  y 710  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a la vibración de estiramiento asimétrico, la vibración de flexión fuera del plano y la vibración de flexión en el plano, todos ellos característicos del grupo funcional O-C-O correspondientes a la formación de calcita por transformación del calcio orgánico durante la pirólisis (Zhang et al., 2019). En la región de 1030  $\text{cm}^{-1}$  se presenta un pico que representa la tensión C-N de los compuestos con cadenas aminoacídicas (Liu et al., 2021). Por otro lado, no se evidencian picos en la región de 3250-3650  $\text{cm}^{-1}$  lo que explica la ausencia de grupos O-H, además de la ausencia de quitina en la muestra pirolizada debido a que sus picos corresponden a la región de 1662-1630  $\text{cm}^{-1}$  que no se muestra en el espectro (Kumari et al., 2016; Nandiyanto et al., 2019).

Los resultados del biocarbón de cáscara de camarón a 350°C muestran diferentes picos, en la región de 1410  $\text{cm}^{-1}$  que en conjunto con el pico de 870  $\text{cm}^{-1}$  y 710  $\text{cm}^{-1}$  evidencian la presencia del grupo funcional O-C-O correspondiente a la calcita (Zhang et al., 2019). Por otro lado, la región de 1030  $\text{cm}^{-1}$  demuestra la presencia de compuestos de cadenas aminoacídicas (enlaces C-N) al igual que en el BC-CC600 (Liu et al., 2021), mientras que en la región de 1550-1580  $\text{cm}^{-1}$ , adyacente a la banda del ión carbonato, que representan amida secundaria con flexión en N-H y vibración en C-N como producto de la descomposición de quitosano (Moosa et al., 2016).

El tamaño de los picos de carbonatos aumenta conforme incrementa la temperatura como se puede observar en el BC-CC600 frente al BC-CC350, lo que indica mayor presencia del compuesto. Esto a su vez, influye en el aumento del pH y el contenido de cenizas (ver Tabla 8 y 10).

El biocarbón de la tusa de maíz no muestra picos en el espectro del ensayo FTIR, la tendencia del espectro es decreciente al incrementar la intensidad de la radiación, esto representa una mayor carbonización con respecto a los demás biocarbones debido a que el principal componente del BC-TM600 es la hemicelulosa y celulosa, las mismas que se degradan a temperaturas inferiores a la empleada en el proceso de pirólisis lenta dando como resultado una superficie con poca o nula presencia de grupos funcionales (Durango et al., 2019; Park et al., 2017).

En el biocarbón de la cascarilla de arroz presenta picos en la región de  $1700\text{ cm}^{-1}$  correspondientes al enlace C=O relacionados con la presencia de lignina. El pico que se muestra en  $1420\text{ cm}^{-1}$  corresponden a la región de  $1440\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  que evidencia el enlace O-H como resultado de la presencia de hemicelulosa, celulosa y lignina, mientras que en la región de  $1600\text{ cm}^{-1}$  se demuestra la presencia de lignina debido a que el pico corresponde al enlace químico de estiramiento asimétrico C=C (Yang et al., 2007). En la región  $1070\text{ cm}^{-1}$  representa los enlaces C-O de estiramiento, C-O de deformación y C-OH de flexión correspondientes a la presencia de hemicelulosa y celulosa. En la región de  $800\text{ cm}^{-1}$  ( $700\text{-}900$ ) se muestra el enlace químico de flexión C-H que representa a la lignina (Armynah et al., 2018; Hospodarova et al., 2018).

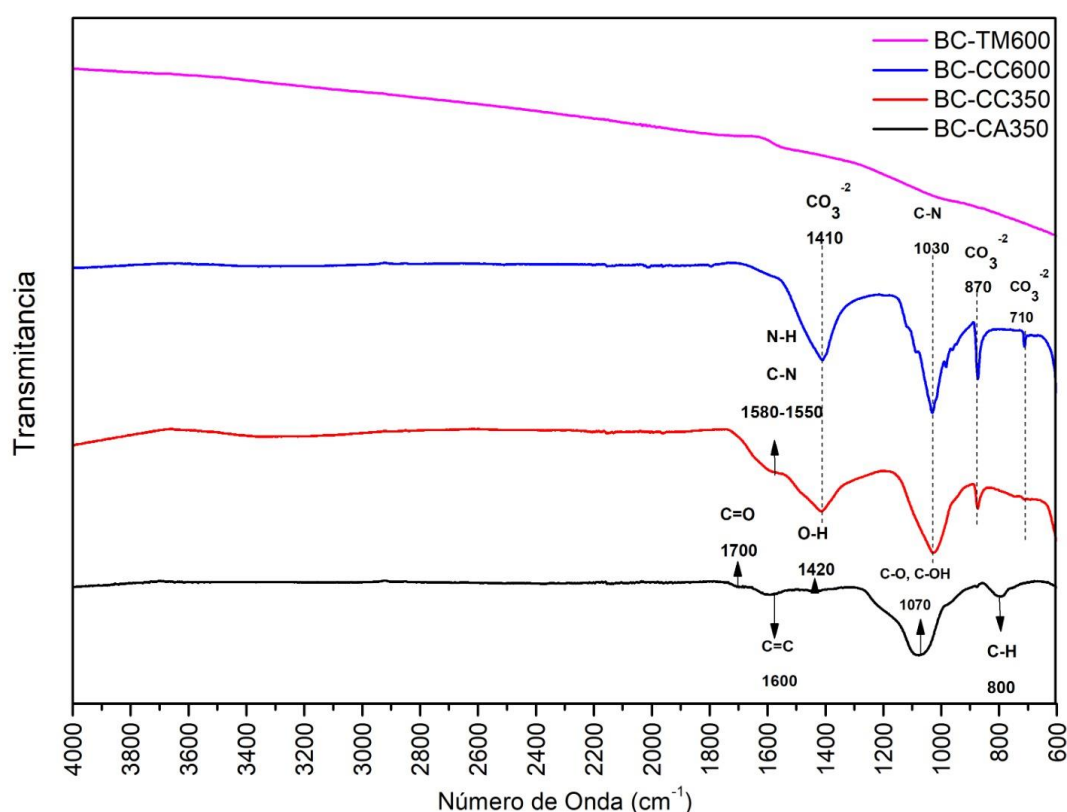


Figura 21: Espectro de infrarrojo de los biocarbones, BC-TM600, BC-CC600 (picos a  $1410$ ,  $1030$ ,  $870$ ,  $710\text{ cm}^{-1}$ ), BC-CC350 (pico a  $1580\text{-}1550$ ,  $1410$ ,  $1030$ ,  $870$ ,  $710\text{ cm}^{-1}$ ), y BC-CA350 ( $1700$ ,  $1600$ ,  $1420$ ,  $1070$ ,  $800\text{ cm}^{-1}$ ).

#### 4.2.7 Análisis morfológico por microscopía electrónica de barrido

El biocarbón de cáscara de camarón a  $600^{\circ}\text{C}$  presenta una estructura escamosa en la figura 22a y 22b, además en la figura 22c se encuentra una matriz ordenada de poros distribuidos en la superficie. Estos poros muestran la formación de conductos que conectan a la estructura interior del BC-CC600.

El biocarbón de cáscara de camarón a 350°C demuestra regiones con geometría circular sobre la superficie del biocarbón. En la figura 23a se observan incisiones sobre dichas regiones a lo largo del diámetro, lo que puede representar la formación de nuevos poros con un menor diámetro, en la figura 23b y 23c se muestra una estructura irregular.

Al comparar la morfología del BC-CC600 se presentan poros de un tamaño promedio de 67.87  $\mu\text{m}$  con una desviación de 1.52  $\mu\text{m}$  para la región analizada por el microscopio electrónico, mientras que el BC-CC350 inicia la formación de poros con un tamaño aproximado de 20.98  $\mu\text{m}$  dentro de la región observada. Este aumento en el tamaño de poros según menciona Liu et al., (2021) se debe al aumento de temperatura de la pirólisis en donde la morfología de la superficie es más sensible a este cambio, además de demostrar la mejora de la estructura porosa y el aumento del área superficial en el BC-CC 600, lo cual se ratifica con los resultados obtenidos en el ensayo de BET, demostrando su microporosidad y distribución ancha de poros.

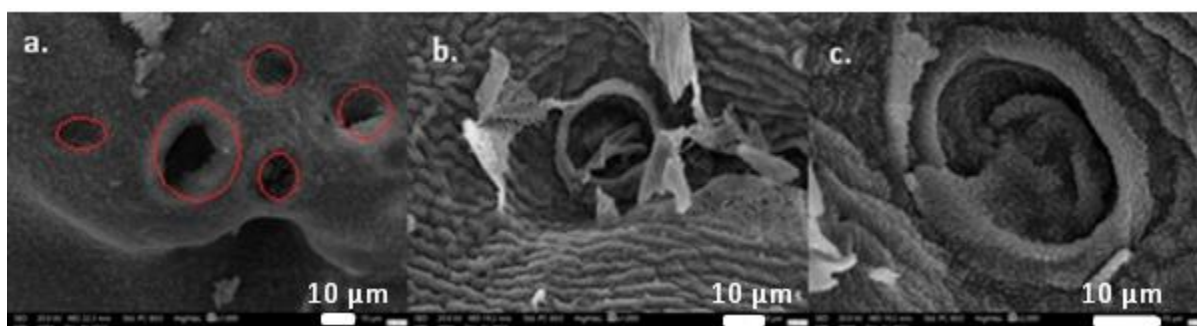


Figura 22: Imágenes del microscopio electrónico de barrido para la muestra BC-CC600 a las magnificaciones a. 1000X b. 1000X c. 2000X.

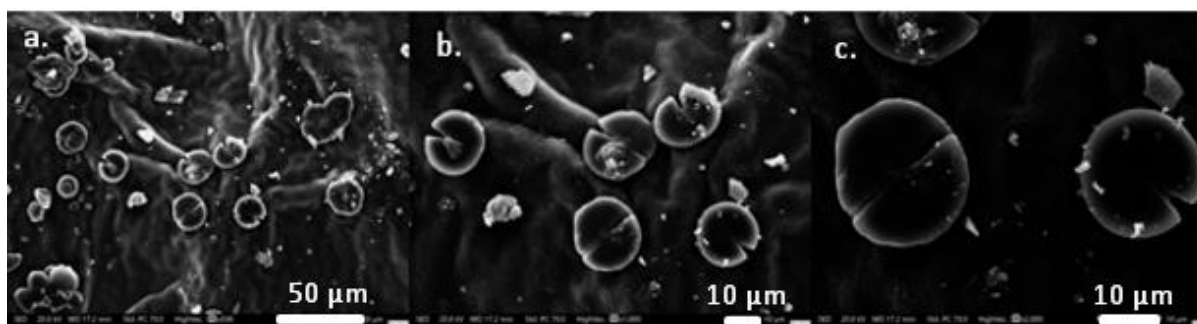


Figura 23: Imágenes del microscopio electrónico de barrido para la muestra BC-CC350 a las magnificaciones a. 500X b. 1000X c. 2000X.

La figura 24a del biocarbón de tusa de maíz permite observar que la formación de los poros llega hasta la parte interna del biocarbón. En esta se aprecia con mayor claridad la forma del poro y la pared del mismo la cual tiene geometría circular u ovalada y un grosor que no supera el tamaño de 1  $\mu\text{m}$ . La forma de los poros y los microporos con tamaños de hasta 2  $\mu\text{m}$  dentro

de la región observada. Esto podría deberse a la abolición del constituyente de la pared celular, la lignina, que puede exponer las microfibrillas de celulosa ocultas, además de la formación de canales que brindan una vía de liberación conveniente para los vapores de la pirólisis y conducen a menos reacciones secundarias de los alquitranes para formar carbón y gases (Singhvi et al., 2021; Yu et al., 2017). La figura 24b del BC-TM600 demuestra la morfología del biocarbón, la cual ha desarrollado poros en toda su superficie de manera regular a lo largo de toda la muestra. El tamaño promedio de los poros es de 55.35  $\mu\text{m}$  en la región observada, tamaño que incrementa de manera proporcional a la temperatura y tiempo de pirólisis.

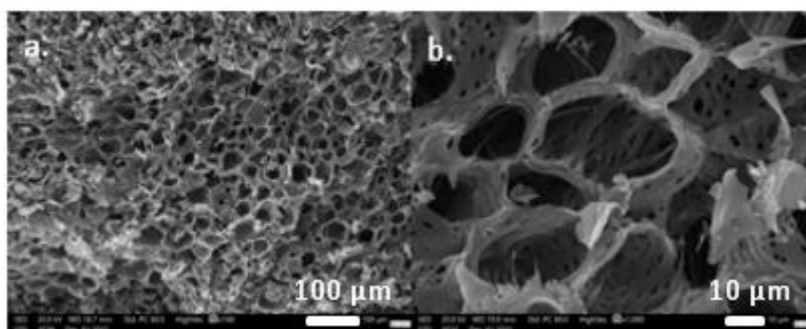


Figura 24: Imágenes del microscopio electrónico de barrido para la muestra BC-TM600 a las magnificaciones a. 160X b. 1000X.

A la vista del ojo humano, la cascarilla de arroz tiene una estructura lisa, pero al ampliarla, el tamaño de la misma sin tratar presenta microprotuberancias bien dispuestas en la superficie. En la figura 25a se observa una ruptura de manera incompleta de una protuberancia en la parte superficial del biocarbón, dando así indicios del comienzo en la formación de poros. Cabe recalcar que este comportamiento no se aprecia en todas las protuberancias. Es conocido que la estructura de la cascarilla de arroz, al tener un contenido elevado de sílice, celulosa y lignina tiene una estructura más rígida que otros residuos de biomasa lignocelulósica como el caso de la tusa de maíz (Armynah et al., 2018; Fernandes et al., 2016; Gupta et al., 2019). La figura 25b muestra el biocarbón de cascarilla de arroz en donde se aprecia desde una vista transversal las mismas capas internas descritas anteriormente. Estas contienen canales similares a poros con tamaño muy variable desde 1 a 5  $\mu\text{m}$ , en la región observada, propios del parénquima de la cascarilla que no conectan la superficie externa del biocarbón con su interior. La figura 25c permite observar de manera general la pared externa de la cascarilla de arroz con las protuberancias en su superficie y la capa interna de la muestra de biocarbón que aumenta ligeramente su rugosidad (Ahiduzzaman & Islam, 2016; Chen et al., 2017).

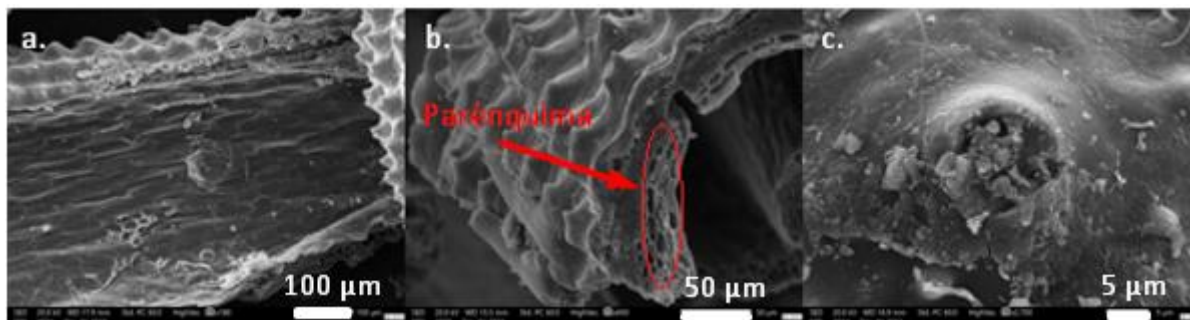


Figura 25: Imágenes del microscopio electrónico de barrido para la muestra BC-CA350 a las magnificaciones a. 180X b. 450X c. 2700X.

#### 4.2.8 Análisis de ángulo de contacto

El ángulo de contacto mediante una caracterización cualitativa permitió observar la velocidad a la que desaparece la gota (Figura 26), indicando así que el BC-CC600 y BC-CC350 son materiales superhidrofílicos. En estos biocarbones se logra una completa humectación de la superficie con ángulo de contacto cero. Este efecto se debe a una alta fuerza de adherencia entre el agua desionizada y la superficie del biocarbón (Akbari & Antonini, 2021; Innovation, 2016).

Analizando la estructura química, el BC-CC demuestra hidrofiliidad gracias a la polaridad de los grupos funcionales por los que se compone, es decir, los grupos amina (C-N) pertenecientes a la estructura química de la quitina y las proteínas. Estos grupos evidencian altos niveles de polaridad debido a los donantes/aceptores de enlaces de hidrógeno, por lo que son capaces de formar enlaces de H<sub>2</sub>O (Su et al., 2023).

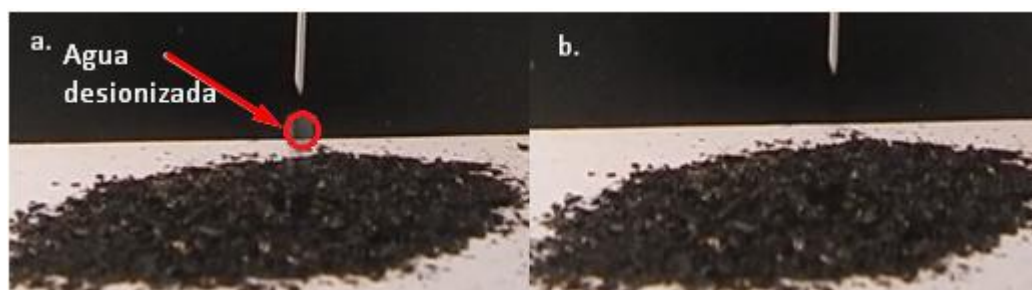


Figura 26: Fotografías de la interacción agua desionizada/BC-CC600 a. Colocación de la gota de agua desionizada en la superficie del biocarbón y b. Foto posterior al contacto entre superficies.

El único material que presentó un comportamiento diferente fue el BC-TM600. Las imágenes 27 a y b permiten ver la forma esférica que adopta la gota sobre la superficie del biocarbón de tusa de maíz a diferencia de las muestras anteriormente mencionadas, demostrando así mayor hidrofobicidad de este biocarbón. Esto puede deberse a la ausencia de grupos

funcionales en la superficie del biocarbón (Figura 21) que muestran un mayor grado de carbonización y le confieren hidrofobicidad a la muestra. Es conocido que la hidrofobicidad de un biocarbón está también correlacionada directamente con el contenido de carbono y el área superficial (Mao et al., 2019). Estos factores se encuentran en mayor cantidad con respecto a las demás muestras, pues el contenido de carbono del BC-TM600 es 75.57 %m/m y el área superficial es 446.15 m<sup>2</sup>/g, (tablas 11 y 12, respectivamente).

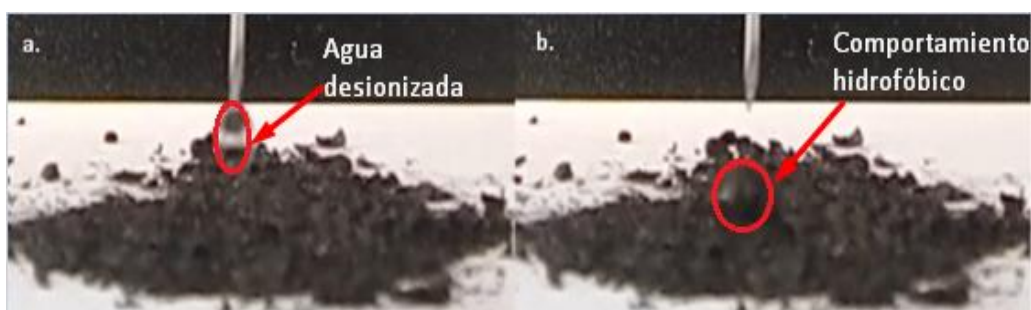


Figura 27: Fotografías de la interacción agua desionizada/BC-TM600 a. Fotograma anterior al contacto entre superficies y b. Fotograma posterior al contacto entre superficies.

Con respecto al ángulo de contacto del biocarbón de cascarilla de arroz, en la figura 28a y 28b al igual que con las muestras de BC-CC350 y BC-CC600 se observa un comportamiento hidrofílico en donde la gota presenta ángulo de contacto cero luego de ponerse en contacto con la superficie. El motivo del comportamiento entre la superficie del biocarbón con el agua desionizada se atribuye a la temperatura de pirólisis. Pues para alcanzar una elevada hidrofobicidad en los biocarbones de cascarilla de arroz se necesitaría una temperatura cercana a los 1000°C que permitan alcanzar una estructura gráfica y remover los grupos funcionales superficiales repletos de átomos polares como O, N, S, P y otros metales como el silicio amorfo presente en la cascarilla de arroz (Li et al., 2020). Estos heteroátomos se pueden incorporar con estructuras ricas en benceno derivadas de la lignina, como se ha demostrado su presencia en el espectro infrarrojo de la figura 21, formando sitios polares y dotando al biocarbón de hidrofiliidad (Zhang et al., 2022).

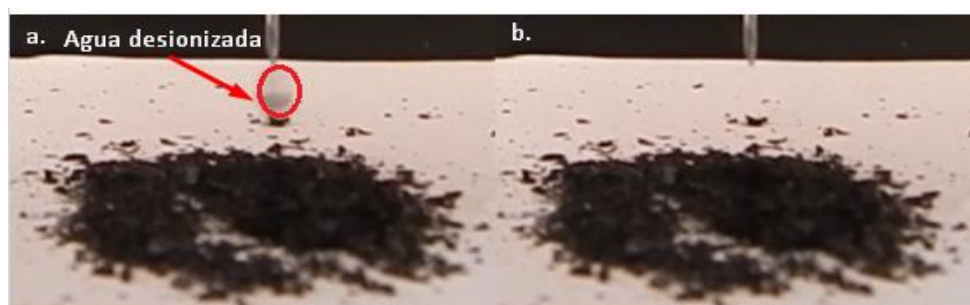


Figura 28: Fotografías de la interacción agua desionizada/BC-CA350 a. Fotograma anterior al contacto entre superficies y b. Fotograma posterior al contacto entre superficies.

#### 4.2.9 Análisis termogravimétrico

Los resultados del TGA se observan en la figura 29. El biocarbón de cáscara de camarón a 600°C presenta la pérdida de aproximadamente el 5% del peso asociado a los volátiles y agua ligada que ocurre a los 268°C. El peso se mantiene relativamente constante hasta los 400°C con una pérdida de solamente el 6.2% del peso de la muestra. La etapa final muestra una pérdida de peso de 18.55% con respecto a la muestra inicial. Este comportamiento se relaciona al menor contenido de residuos provenientes de la cáscara del camarón dada la mayor temperatura de pirólisis y por lo tanto mayor estabilidad del biocarbón asociada al mayor contenido de carbono y carbonatos (Zhang et al., 2019).

El biocarbón de cáscara de camarón a 350°C pierde 5% de su peso hasta llegar a los 217°C que corresponden a la evaporación de agua ligada y compuestos volátiles. La curva se mantiene relativamente constante hasta los 340°C con una disminución del 6.5% del peso con respecto a la muestra, lo que se asocia a la eliminación total de volátiles. Desde los 340°C a 600°C se produce una continua descomposición de los residuos sólidos provenientes de la estructura de la cáscara del camarón como lípidos, carbohidratos y carbonatos (Liu et al., 2021), dando como resultado una pérdida de peso total de 26.55%.

Los biocarbones procedentes de cáscara de camarón demuestran una pérdida del 5% de su peso a diferentes temperaturas. El BC-CC600 pierde peso de manera más lenta en comparación con el BC-CC350 que lo hace de manera más rápida a una menor temperatura, por lo que se demuestra una mayor estabilidad térmica para el biocarbón obtenido a mayor temperatura.

En la curva obtenida para el biocarbón de tusa de maíz a 600°C, la primera etapa transcurre hasta los 95°C por la pérdida de volátiles como CO y CO<sub>2</sub> que se degradan de la estructura amorfa y ramificada de la hemicelulosa con una pérdida de peso de 12.5%. En la segunda etapa, de 95°C a 340°C se pierde 17% del peso de la muestra debido a la pérdida de hemicelulosa, descomposición de celulosa y ligeramente de lignina, mientras que la tercera etapa con una temperatura superior a 340°C se obtiene la pérdida de peso correspondiente al restante de celulosa y lignina con una pérdida total de 39.61% en peso (Yang et al. 2007).

En el análisis termogravimétrico del biocarbón de cascarilla de arroz se observa una primera pérdida de peso de 6.5% a los 100°C que representa la eliminación de compuestos volátiles, mientras que entre 100-300°C se tiene una pérdida de peso de 8.5% con respecto a la muestra inicial correspondiente a la degradación hemicelulosa, celulosa y parte de lignina, la



cual se acelera en una tercera etapa desde los 300°C a 600°C con una pérdida de peso de total de 32.09% con respecto a la muestra inicial por la ignición de materiales volátiles y mayor descomposición de materiales lignocelulósicos (Fernandes et al., 2016; Yang et al., 2007). En el caso del BC-TM600 se tiene un perfil de degradación térmica más amplio en comparación con el BC-CA350, considerando que estas muestras tienen una composición similar, lo que indica una mayor volatilidad de la biomasa para el biocarbón de tusa de maíz (Hossain et al., 2020).

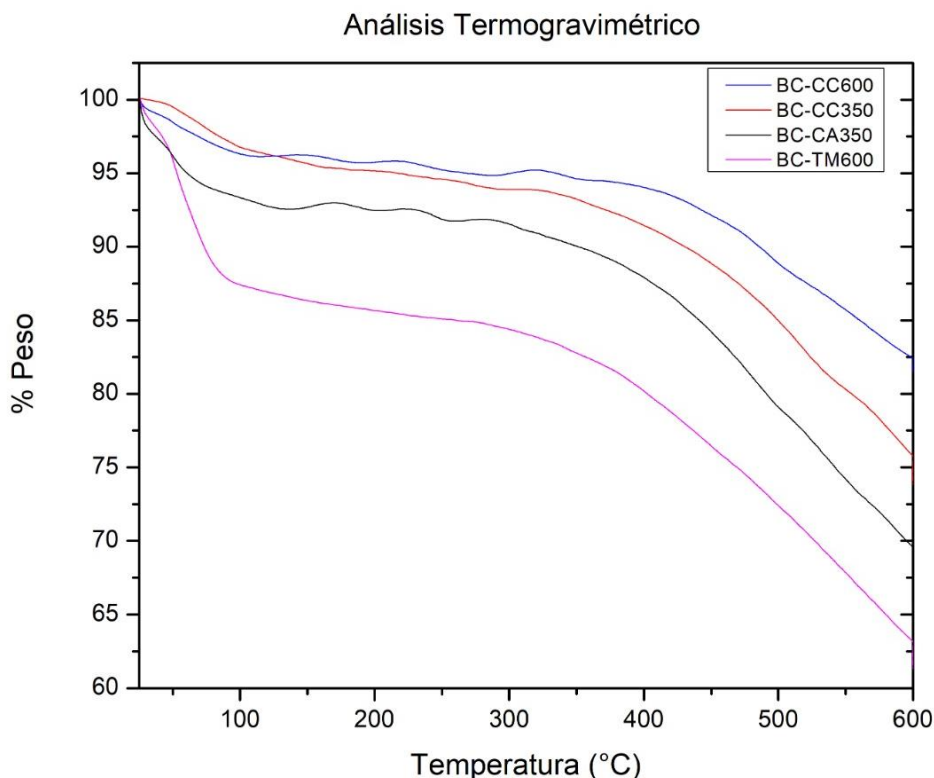


Figura 29: Curvas de TGA para las muestras de biocarbones BC-CA350, BC-CC350, BC-CC600 y BCTM 600.

#### 4.2.10 Análisis de poder calorífico

Los resultados del cálculo teórico del poder calorífico de acuerdo a la ecuación de Dulong (Ecuación 8) se presentan en la tabla 13.

Tabla 13: Resultados del poder calorífico según la ecuación de Dulong.

Muestra de biocarbón	BC-CC600	BC-CC350	BC-TM600	BC-CA350
Poder calorífico (MJ/kg)	13.78	11.80	23.51	14.59

En las muestras de BC-CC se observa que el poder calorífico es ligeramente superior a mayor temperatura del proceso de pirólisis, debido a su influencia en el contenido de carbono y cenizas de las muestras (Akhtar & Saidina Amin, 2012). Mientras menos cenizas y más carbono contienen las muestras, mayor es el poder calorífico. Al someter las muestras a temperaturas superiores a 600°C, el contenido de cenizas incrementaría y decrece la capacidad calorimétrica (Wardani et al., 2018). En BC-CC350 presenta un valor de 39.32 %m/m de cenizas mientras que el BC-CC600 un valor de 43.45 %m/m.

Con respecto a las muestras de material lignocelulósico, el BC-TM600 presenta el poder calorífico más elevado con un valor de 23.51 MJ/kg frente al BC-CA350 que presenta un poder calorífico de 14.59 MJ/kg. Esta diferencia, además de ser influenciada por la naturaleza diferente de la materia prima es acentuada por la temperatura de pirólisis que aumenta el contenido de carbono y disminuye el contenido de oxígeno que de acuerdo al análisis elemental y a la ecuación de Dulong influyen de manera positiva y negativa respectivamente al poder calorífico.

El proceso de conversión termoquímica evidencia un incremento en el poder calorífico de la muestra cómo se indicó en la tabla 6. En el caso de la cascarilla de arroz como materia prima se tiene un valor de 13.8 MJ/kg mientras que al pirolizar, este parámetro incrementa a 14.59 MJ/kg (Fernandes et al., 2016). En el análisis de la tusa de maíz se tiene un poder calorífico de 18.1 MJ/kg, mientras que al comparar con su biocarbón, el poder calorífico incrementa a 23.51 MJ/kg (Lu & Chen, 2014). De todas las muestras de biocarbón tratadas, el BC-TM600 muestra un valor aproximado al poder calorífico del lignito (25 MJ/kg) y podría ser empleado como combustible (Saletnik et al., 2019).

### 4.3 Aplicaciones de biocarbones

#### 4.3.1 Remediación de suelos

Uno de los principales problemas que se presentan en los suelos es su acidez, que para ser reducida requiere la aplicación de material encalante o materiales con pH elevados que aumenten la disponibilidad real de nutrientes (A. Sánchez et al., 2020). Los biocarbones obtenidos a mayor temperatura, presentan mayor pH, por lo que el BC-CC600 y BC-TM600 podrían ser usados como enmiendas para disminuir la acidez del suelo. Con respecto a la naturaleza de los materiales, los biocarbones obtenidos de la cáscara de camarón, al ser elevados en cenizas y contener en su estructura carbonato de calcio, también podrían aportar

al suelo este catión ( $\text{Ca}^{2+}$ ).

Los biocarbones obtenidos de la cáscara de camarón al presentar un elevado contenido de nitrógeno frente a los provenientes de material lignocelulósico, podrían ser utilizados como fuente de nitrógeno. Siendo apropiados para reemplazar fertilizantes nitrogenados o disminuir la cantidad empleada tradicionalmente de los mismos debido a una mejor inmovilización de este nutriente, evitando así su lixiviación y volatilización.

La utilidad de los biocarbones depende del tipo de suelo en el que puede ser aplicado. BC-CC600 y BC-CC350 presentan una relación C/N menor a 15, lo que indica una mayor descomposición de materia orgánica por parte de microorganismos, por lo que pueden ser utilizados en suelos pobres en este componente (Gamarra et al., 2018; Ghodake et al., 2021). Por otro lado, los obtenidos de materiales lignocelulósicos no se pueden emplear como fuente de nitrógeno debido a su bajo contenido de N y su descomposición lenta, pero son óptimos como fuente de carbono para incrementar el contenido de materia orgánica y la capacidad de retención de agua (Lehmann & Joseph, 2015; Mukome et al., 2013). El BC-CA350 posee una mayor cantidad de grupos O-H y C=O superficiales, por lo que podría actuar de mejor manera como secuestrador de carbono al ser colocados en el suelo (Bakshi et al., 2020).

Los biocarbones más adecuados para mejorar la capacidad de retención de agua en el suelo son los obtenidos a menor temperatura (BC-CC350 y BC-CA350). Por su menor área superficial frente a los biocarbones obtenidos a  $600^{\circ}\text{C}$ , evitará un flujo de agua intenso a través del suelo, y mayor hidrofiliidad (Gondim et al., 2018).

#### 4.3.2 Retención de contaminantes en agua y suelo

El BC-TM600 debido a su alta porosidad y elevada área superficial, y el BC-CC600 debido a la gran cantidad de grupos funcionales podrían ser empleados en la retención de contaminantes como el  $\text{Cd}^{2+}$  y el  $\text{Pb}^{2+}$ , y adsorción de  $\text{Cu}^{2+}$  mediante el mecanismo de difusión por quimisorción en monocapa (Xie et al., 2022; Yang et al., 2022). Por otro lado, también se puede tener la adsorción de  $\text{Ni}^{2+}$  mediante estos biocarbones debido al elevado contenido de lignina (tusa de maíz) y presencia de carbonato de calcio (cáscara de camarón) (Liu et al., 2021; Wu et al., 2022). El BC-TM600 por su alta porosidad influye en la adherencia de microorganismos como bacterias con la finalidad de mejorar la adsorción de metales pesados.

Las trazas de microcontaminantes orgánicos emergentes como benzotriazol, sulfametoxazol,

carbamazepina o diclofenaco pueden ser removidos de aguas residuales con un pH de 7.7-7.9 por biocarbones producidos a 600°C (Favre et al., 2022). El BC-TM600 al tener la mayor área superficial e hidrofobicidad podría interactuar con contaminantes por el mecanismo de llenado de poros o interacciones hidrofóbicas y al tener un bajo contenido de cenizas, adsorber de mejor manera las moléculas hidrofóbicas (Abbas et al., 2018); por otro lado, el BC-CC600, gracias a su baja relación H/C, podría adsorber microcontaminantes orgánicos emergentes por el mecanismo de interacción donante-aceptor de electrones e interacciones electrostáticas, además de que su elevado contenido de cenizas se considera positivo en la sorción de compuestos iónicos y polares y contaminantes agroquímicos (Ghodake et al., 2021; Mukome et al., 2013).

Es factible considerar que las muestras BC-CC350 y BC-CA350 podrían ser capaces de adsorber  $As^{3+}$  en aguas naturales que hayan sido contaminadas con pH entre 3-9.2. Los mecanismos de adsorción para el  $As^{3+}$  en biocarbones son la complejación e interacciones electrostáticas (Li et al., 2017). La efectividad de la adsorción se correlaciona de manera positiva con la cantidad de grupos funcionales presentes y el área superficial. Para este elemento se ha demostrado que su capacidad de adsorción baja conforme incrementa la temperatura de pirólisis (Mohan et al., 2007).

#### 4.3.3 Fuente de energía

El único biocarbón que podría ser empleado como combustible es el BC-TM600, debido a que esta muestra presenta el mayor contenido de carbono, y menor contenido de cenizas frente a los demás biocarbones producidos. Su poder calorífico teórico de 23.51 MJ/kg, es comparable al biocarbón de colza (23.4 MJ/kg), lignito (25 MJ/kg) y superior a los valores que corresponden al carbón bituminoso (7.5-21 MJ/kg) (Sánchez et al., 2009; Saletnik et al., 2019).

## 5. Conclusiones y recomendaciones

### 5.1 Conclusiones

Se obtuvieron 4 tipos de biocarbones mediante pirólisis lenta, dos a partir de cáscara de camarón a la temperatura de 350°C y 600°C, uno a partir de la tusa de maíz a 600°C y uno a partir de la cascarilla de arroz a 350°C. El rendimiento de los biocarbones fue de 29.5, 45, 23.4 y 35.4 en porcentaje masa/masa, correspondientes al BC-CC600, BC-CC350, BC-TM600 y BC-CA350. El de mayor rendimiento de producción fue el de cáscara de camarón producido a 350°C.

Los biocarbones producidos presentaron un pH entre 7.64 a 10.87 dando valores más elevados a las muestras pirolizadas a mayores temperaturas. Con respecto a la humedad, los biocarbones poseen bajos valores de esta debido al pretratamiento de secado, se obtuvieron valores entre 4.38 %m/m a 7.93 %m/m asociados a la naturaleza de los materiales, tamaño de partículas y humedad inicial al ingresar al horno.

El contenido de cenizas de los biocarbones se encuentra entre 39.32 %m/m y 43.45 %m/m para BC-CC350 y BC-CC600, respectivamente, debido a la presencia de carbonato de calcio, siendo mayor en el obtenido a mayor temperatura. Para los biocarbones de material lignocelulósico, las cenizas dependen principalmente de la naturaleza de la biomasa, pues el BC-TM600 contiene 8.94 %m/m de cenizas mientras que el BC-CA350 alcanza el 40.56 %m/m dado el alto contenido de sílice en la muestra.

De acuerdo al análisis elemental, en las muestras obtenidas de cáscara de camarón, al incrementar la temperatura del proceso de pirólisis, aumenta el contenido de carbono reduciendo los demás elementos. De esta manera disminuye la relación H/C y O/C y aumenta la relación C/N, lo cual indica mayor grado de carbonización, conversión termoquímica, tiempo de vida media y descomposición lenta de materia orgánica. Al comparar con los materiales lignocelulósicos, se tiene un incremento de carbono con el aumento de temperatura, mientras que las relaciones C/N muestran valores muy elevados comparados con la cáscara de camarón, como se puede comprobar con la muestra BC-CC600 con relación C/N=7.916 frente a BC-TM600 con C/N=46.079, lo que indica la baja disponibilidad de N y una descomposición más lenta del biocarbón.

En el ensayo BET la muestra que presenta mayor área superficial corresponde al BC-TM600 con un valor de 446.153 m<sup>2</sup>/g, seguido de la cascarilla de arroz con un valor de 144.342 m<sup>2</sup>/g. Los biocarbones pirolizados de cáscara de camarón muestran un área superficial entre 38.320 a 40.723 m<sup>2</sup>/g, menor a BC-CA350 y BC-TM600, debido a la mayor estabilidad del calcio y la menor degradación de su estructura original durante el proceso de pirólisis.

El ensayo FTIR, muestra la presencia del grupo funcional O-C-O asociado a la calcita en BC-CC600 y BC-CC350 en las regiones 1410, 870 y 710  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que BC-TM600 demuestra ausencia de grupos funcionales. Finalmente, el espectro de BC-CA350 presenta picos en 1700  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes al enlace C=O relacionados con la presencia de lignina. El análisis SEM evidencia que a mayor temperatura del proceso de conversión termoquímica se produce una mayor alteración de la morfología del biocarbón como en el caso del BC-CC600 y BC-TM600; de manera contraria sucede con BC-CC350 que presenta mayor rugosidad, o en el caso del BC-CA350 que, debido a su estructura más rígida, no muestra cambios en su morfología.

El ensayo empírico del ángulo de contacto demostró la hidrofiliidad de BC-CC600, BC-CC350 y BC-CA350 como causa de grupos funcionales polares, mientras que el BC-TM600 indicó hidrofobicidad debido a la presencia de residuos aromáticos de la lignina.

Las curvas de TGA presentan similitud entre sí, demostrando la pérdida de volátiles, descomposición de residuos lignocelulósicos (BC-TM600 y BC-CA350), proteicos, carbohidratos y carbonatos (BC-CC), y la descomposición a estructuras carbonosas más simples junto con la formación de cenizas, dando una pérdida de peso total de 18.55, 26.55, 36.94 y 32.09 en porcentaje masa/masa, para el BC-CC600, BC-CC350, BC-TM600 y BC-CA350. Por último, la muestra BC-TM600 demostró el valor mayor en el cálculo del poder calorífico como resultado de su naturaleza y temperatura de pirólisis.

Las potenciales aplicaciones de las muestras analizadas serían: el BC-CC600 puede ser usado para aumentar la alcalinidad de los suelos y aportar cationes como  $\text{Ca}^{2+}$ , proporcionar carbono y nitrógeno en forma de fertilizantes a suelos pobres de materia orgánica. En remediación ambiental podría adsorber microcontaminantes orgánicos emergentes iónicos, polares, o contaminantes agroquímicos de aguas residuales, y retener contaminantes de metales pesados ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y otros más). El BC-CC350 podría ser empleado de manera similar que el BC-CC600 para la enmienda de suelos, como potencial adsorbente de  $\text{As}^{3+}$  en aguas contaminadas, y aumentar la capacidad de retención de agua en el suelo. El BC-TM600 puede ser aplicado en suelos para mejorar su alcalinidad, como fuente de carbono para incrementar la materia orgánica, retención de metales pesados ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y otros), microcontaminantes emergentes apolares, o como fuente de energía. El BC-CA350 demuestra posibles aplicaciones para aumentar la capacidad de retención de agua en el suelo, como secuestrador de carbono, y como potencial adsorbente de  $\text{As}^{3+}$  contaminante de agua o suelos.

## 5.2 Recomendaciones

A partir de los resultados del presente estudio se recomienda profundizar la investigación para los biocarbones provenientes de la cáscara de camarón con ensayos que amplíen la información proporcionada sobre su composición. Además, incrementar el tiempo del proceso de pirólisis para obtener una mayor porosidad y grado de carbonización de este biocarbón.

Se recomienda realizar diversas pruebas para verificar la eficiencia de los 4 tipos de biocarbones en las aplicaciones recomendadas acerca de la remediación de suelos y adsorción de contaminantes, considerando que los mecanismos de sorción no son selectivos y específicos.

## Referencias

- Abbas, Z., Ali, S., Rizwan, M., Zaheer, I. E., Malik, A., Riaz, M. A., Shahid, M. R., Rehman, M. Z. ur, & Al-Wabel, M. I. (2018). A critical review of mechanisms involved in the adsorption of organic and inorganic contaminants through biochar. *Arabian Journal of Geosciences*, 11(16), 448. <https://doi.org/10.1007/s12517-018-3790-1>
- Ahiduzzaman, M., & Islam, A. K. M. S. (2016). Preparation of porous bio-char and activated carbon from rice husk by leaching ash and chemical activation. *SpringerPlus*, 5, 1248. <https://doi.org/10.1186/s40064-016-2932-8>
- Aira, V. R., & Gómez, E. J. G. (2019). *APLICACIÓN DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS EN LA EXTRACCIÓN DE COMPUESTOS FENÓLICOS PRESENTES EN EL ACEITE DE PIRÓLISIS*. 82.
- Akbari, R., & Antonini, C. (2021). Contact angle measurements: From existing methods to an open-source tool. *Advances in Colloid and Interface Science*, 294, 102470. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102470>
- Akhtar, J., & Saidina Amin, N. (2012). A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(7), 5101-5109. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.05.033>
- Alcívar, W. (2022). Evaluación del aprovechamiento del uso de subproductos del plátano (*Musa paradisiaca*) y del maíz (*Zea mays*) para la crianza del chame (*Dormitor latifrons*) [BachelorThesis, Calceta: ESPAM MFL]. <http://repositorio.espam.edu.ec/handle/42000/1798>
- Amano, Y., & Díaz, L. (2015). *INTRODUCCIÓN A LA MICROSCOPIA ELECTRÓNICA PRINCIPIOS - APLICACIONES* (Tercera). <https://docplayer.es/24469029-Introduccion-a-la-microscopia-electronica-principios-aplicaciones.html>
- Anderson, J., & Valderrama, D. (2019). *GOAL 2019: Revisión de la producción mundial de camarones - Responsible Seafood Advocate*. Global Seafood Alliance. <https://www.globalseafood.org/advocate/goal-2019-revision-de-la-produccion-mundial-de-camarones/>
- Araújo, D. J. C., Machado, A. V., & Vilarinho, M. C. L. G. (2019). Availability and Suitability of Agroindustrial Residues as Feedstock for Cellulose-Based Materials: Brazil Case Study. *Waste and Biomass Valorization*, 10(10), 2863-2878. <https://doi.org/10.1007/s12649-018-0291-0>
- Arévalo, A. (2016). *Fermentación Láctica de la cáscara de camarón con *Lactobacillus delbrueckii* para obtención de quitina*. <http://bibdigital.epn.edu.ec/handle/15000/16841>



- Armynah, B., Atika, Djafar, Z., Piarah, W. H., & Tahir, D. (2018). Analysis of Chemical and Physical Properties of Biochar from Rice Husk Biomass. *Journal of Physics: Conference Series*, 979(1), 012038. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/979/1/012038>
- Arvanitoyannis, I. S., & Tserkezou, P. (2008). Corn and rice waste: A comparative and critical presentation of methods and current and potential uses of treated waste. *International Journal of Food Science & Technology*, 43(6), 958-988. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2007.01545.x>
- Aseffe, J. A. M., Jaén, R. L., & Ruíz, L. O. O. (2020). ESTIMACIÓN DEL POTENCIAL ENERGÉTICO DE LA TUSA EN LA PROVINCIA DE LOS RÍOS Y GUAYAS, ECUADOR. 47(2).
- Astudillo, D. R. C., Chica, M. G. L., & Zúñiga, F. C. (2009). *Factibilidad Técnica para el Aprovechamiento Integral del Camarón de la Especie Penaeus Vannamei*. 7.
- Aysu, T., & Küçük, M. M. (2014). Biomass pyrolysis in a fixed-bed reactor: Effects of pyrolysis parameters on product yields and characterization of products. *Energy*, 64, 1002-1025. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.11.053>
- Azuma, K., Osaki, T., Minami, S., & Okamoto, Y. (2015). Anticancer and Anti-Inflammatory Properties of Chitin and Chitosan Oligosaccharides. *Journal of Functional Biomaterials*, 6(1), 33-49. <https://doi.org/10.3390/jfb6010033>
- Bach, Q.-V., & Chen, W.-H. (2017). Pyrolysis characteristics and kinetics of microalgae via thermogravimetric analysis (TGA): A state-of-the-art review. *Bioresource Technology*, 246, 88-100. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.087>
- Bakshi, S., Banik, C., & Laird, D. A. (2020). Estimating the organic oxygen content of biochar. *Scientific Reports*, 10(1), Art. 1. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-69798-y>
- Barriga, K. (2016). *Obtención de glucosamina por hidrólisis ácida a partir de quitina derivada de la cascara de camarón*. <http://www.dspace.uce.edu.ec/handle/25000/6885>
- Barros, I., Guzmán, L., & Tarón, A. (2015). Extracción y comparación de la quitina obtenida a partir del caparazon de Callinectes sapidus y Penaeus vannameis. *Revista U.D.C.A Actualidad & Divulgación Científica*, 18(1), Art. 1. <https://doi.org/10.31910/rudca.v18.n1.2015.471>
- Basu, P. (2018). Chapter 5—Pyrolysis. En P. Basu (Ed.), *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction (Third Edition)* (pp. 155-187). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812992-0.00005-4>
- Berber, N., Netzahuatl, A., Morales, L., Chávez, G., Flores, C., & Cristiani, E. (2018). Corncob as an effective, eco-friendly, and economic biosorbent for removing the azo dye Direct

- Yellow 27 from aqueous solutions. *PLOS ONE*, 13(4), e0196428. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0196428>
- Bergadà, O. (2007). Diseño de catalizadores para una obtención limpia de 2-feniletanol [Ph.D. Thesis, Universitat Rovira i Virgili]. En *TDX (Tesis Doctorals en Xarxa)*. <http://www.tdx.cat/handle/10803/9086>
- Biagini, E., Barontini, F., & Tognotti, L. (2006). Devolatilization of Biomass Fuels and Biomass Components Studied by TG/FTIR Technique. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(13), 4486-4493. <https://doi.org/10.1021/ie0514049>
- Boonsombuti, A., Luengnaruemitchai, A., & Wongkasemjit (Dhumrongvaraporn), S. (2013). Enhancement of enzymatic hydrolysis of corncob by microwave-assisted alkali pretreatment and its effect in morphology. *Cellulose*, 20. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-9958-7>
- Brewer, C. (2012). Biochar characterization and engineering. *Graduate Theses and Dissertations*. <https://doi.org/10.31274/etd-180810-2233>
- Bulmau, C., Marculescu, C., Badea, A., Dinca, C., & Apostol, T. (2022). *Effect of Pyrolysis Conditions on Bio-Char Production from Biomass*.
- Burgess, C. (2020). *5.1 Biomass Pyrolysis*. The Pennsylvania State University. <https://www.e-education.psu.edu/egee439/node/537>
- Burgos, Á., & Alarcón, V. (2022). *Prototipo de ladrillo tradicional con cascarilla de arroz y tusa de maíz reciclados para obras civiles*. <http://repositorio.ulvr.edu.ec/handle/44000/5344>
- Cabanillas, L., Gutiérrez, É., & Basilio, J. (2020). *Desechos de camarón: Un coctel de oportunidades para la industria*. 71(4). <https://www.amc.edu.mx/revistaciencia/index.php/ediciones-anteriores/articulos-fuera-de-los-volumenes-publicados-online/818-desechos-de-camaron-un-coctel-de-oportunidades-para-la-industria>
- Cámara Nacional de Acuacultura. (2021). *Estadísticas – Cámara Nacional de Acuacultura*. <https://www.cna-ecuador.com/estadisticas/>
- Carballo, L. (2002). *Introducción a la catálisis heterogénea* (1.ª ed.). Universidad Nacional de Colombia. [https://books.google.com.ec/books?id=3a3xkR9JdbgC&printsec=frontcover&dq=Introducci%C3%B3n+a+la+cat%C3%A1lisis+heterog%C3%A9nea&hl=es&sa=X&redir\\_esc=y#v=onepage&q=Introducci%C3%B3n%20a%20la%20cat%C3%A1lisis%20heterog%C3%A9nea&f=false](https://books.google.com.ec/books?id=3a3xkR9JdbgC&printsec=frontcover&dq=Introducci%C3%B3n+a+la+cat%C3%A1lisis+heterog%C3%A9nea&hl=es&sa=X&redir_esc=y#v=onepage&q=Introducci%C3%B3n%20a%20la%20cat%C3%A1lisis%20heterog%C3%A9nea&f=false)

- Çepelioğullar, Ö., & Pütün, A. E. (2014). Products characterization study of a slow pyrolysis of biomass-plastic mixtures in a fixed-bed reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 110, 363-374. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.10.002>
- Chen, Z., Xu, Y., & Shivkumar, S. (2017). Microstructure and Tensile Properties of Various Varieties of Rice Husk. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 98. <https://doi.org/10.1002/jsfa.8556>
- Choi, J. Y., Nam, J., Yun, B. Y., Kim, Y. U., & Kim, S. (2022). Utilization of corn cob, an essential agricultural residue difficult to disposal: Composite board manufactured improved thermal performance using microencapsulated PCM. *Industrial Crops and Products*, 183, 114931. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.114931>
- Collard, F.-X., & Blin, J. (2014). A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 594-608. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.06.013>
- Contreras, J. D. (2020). Estimación de los parámetros cinéticos del bagazo de caña de azúcar mediante la técnica de análisis termogravimétrico (TGA). *instname:Universidad de los Andes*. <https://repositorio.uniandes.edu.co/handle/1992/49443>
- Corredor, Y. A. V., & Pérez, L. I. P. (2018). Aprovechamiento de residuos agroindustriales en el mejoramiento de la calidad del ambiente. *Revista Facultad de Ciencias Básicas*, 59-72. <https://doi.org/10.18359/rfcb.3108>
- Crespin, Á. N. G., Cevallos, H. A. V., Montealegre, V. J. G., & Cordero, P. Q. (2021). Análisis de la producción de camarón en el Ecuador para su exportación a la Unión Europea en el período 2015-2020. *Polo del Conocimiento: Revista científico - profesional*, 6(9), 1040-1058.
- Cussioli, N. A. de M., Rocha, G. H. T., & Lange, L. C. (2006). Quantificação dos resíduos potencialmente infectantes presentes nos resíduos sólidos urbanos da regional sul de Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil. *Cadernos de Saúde Pública*, 22, 1183-1191. <https://doi.org/10.1590/S0102-311X2006000600007>
- Dayakar, B., Xavier, K. A. M., Das, O., Porayil, L., Balange, A., & Nayak, B. (2021). Application of extreme halophilic archaea as biocatalyst for chitin isolation from shrimp shell waste. 100093. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2021.100093>
- Deng, J.-J., Mao, H.-H., Fang, W., Li, Z.-Q., Shi, D., Li, Z.-W., Zhou, T., & Luo, X.-C. (2020). Enzymatic conversion and recovery of protein, chitin, and astaxanthin from shrimp shell waste. *Journal of Cleaner Production*, 271, 122655. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122655>

- Dhyani, V., & Bhaskar, T. (2019). Chapter 9—Pyrolysis of Biomass. En A. Pandey, C. Larroche, C.-G. Dussap, E. Gnansounou, S. K. Khanal, & S. Ricke (Eds.), *Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes for the Production of Liquid and Gaseous Biofuels (Second Edition)* (pp. 217-244). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816856-1.00009-9>
- Drelich, J. W., Boinovich, L., Chibowski, E., Della Volpe, C., Hołysz, L., Marmur, A., & Siboni, S. (2020). Contact angles: History of over 200 years of open questions. *Surface Innovations*, 8(1-2), 3-27. <https://doi.org/10.1680/jsuin.19.00007>
- Durango, E., Nakashima, G., Santiago, A., Oliveira, L., Barros, J., Conti, A., & Yamaji, F. (2019). THERMOGRAVIMETRIC AND FTIR ANALYZES OF CORN COB PYROLYSIS. *Química Nova*, 42, 566-569. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170360>
- EBC-European Biochar Certification. (s. f.). *Analytical Methods*. EBC-European Biochar Certification. Recuperado 9 de febrero de 2022, de <https://www.european-biochar.org/en/ct/8-Analytical-Methods>
- Fakayode, O. A., Aboagarib, E. A. A., Zhou, C., & Ma, H. (2020). Co-pyrolysis of lignocellulosic and macroalgae biomasses for the production of biochar – A review. *Bioresource Technology*, 297, 122408. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122408>
- Favre, F., Slijepcevic, A., Piantini, U., Frey, U., Abiven, S., Schmidt, H.-P., & Charlet, L. (2022). Real wastewater micropollutant removal by wood waste biomass biochars: A mechanistic interpretation related to various biochar physico-chemical properties. *Bioresource Technology Reports*, 17, 100966. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2022.100966>
- Fernandes, I. J., Calheiro, D., Kieling, A. G., Moraes, C. A. M., Rocha, T. L. A. C., Brehm, F. A., & Modolo, R. C. E. (2016). Characterization of rice husk ash produced using different biomass combustion techniques for energy. *Fuel*, 165, 351-359. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.086>
- Flores, L., Ruiz, A., & Oscanoa, A. (2021). Protocolo para determinación de cenizas de microalgas liofilizadas. *Instituto del Mar del Perú - IMARPE*. <https://repositorio.imarpe.gob.pe/handle/20.500.12958/3537>
- Gamarra, C., Díaz Lezcano, M. I., Vera de Ortíz, M., Galeano, M. D. P., & Cabrera Cardús, A. J. N. (2018). Relación carbono-nitrógeno en suelos de sistemas silvopastoriles del Chaco paraguayo. *Revista Mexicana de Ciencias Forestales*, 9(46). <https://doi.org/10.29298/rmcf.v9i46.134>

- Gao, N., Sipra, A. T., & Quan, C. (2020). Thermogravimetric analysis and pyrolysis product characterization of municipal solid waste using sludge fly ash as additive. *Fuel*, 281, 118572. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118572>
- Gbenebor, O., Adeosun, S., Lawal, G. I., Jun, S., & Olaleye, S. (2017). Acetylation, crystalline and morphological properties of structural polysaccharide from shrimp exoskeleton. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 20. <https://doi.org/10.1016/j.jestch.2017.05.002>
- Ghodake, G. S., Shinde, S. K., Kadam, A. A., Saratale, R. G., Saratale, G. D., Kumar, M., Palem, R. R., AL-Shwaiman, H. A., Elgorban, A. M., Syed, A., & Kim, D.-Y. (2021). Review on biomass feedstocks, pyrolysis mechanism and physicochemical properties of biochar: State-of-the-art framework to speed up vision of circular bioeconomy. *Journal of Cleaner Production*, 297, 126645. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126645>
- Gibson, N., Kuchenbecker, P., Rasmussen, K., Hodoroaba, V.-D., & Rauscher, H. (2020). Chapter 4.1—Volume-specific surface area by gas adsorption analysis with the BET method. En V.-D. Hodoroaba, W. E. S. Unger, & A. G. Shard (Eds.), *Characterization of Nanoparticles* (pp. 265-294). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814182-3.00017-1>
- Gondim, R. S., Muniz, C. R., Lima, C. E. P., & Santos, C. L. A. D. (2018). EXPLAINING THE WATER-HOLDING CAPACITY OF BIOCHAR BY SCANNING ELECTRON MICROSCOPE IMAGES. *Revista Caatinga*, 31, 972-979. <https://doi.org/10.1590/1983-21252018v31n420rc>
- Gregg, S. J., Sing, K. S. W., & Salzberg, H. W. (1967). Adsorption Surface Area and Porosity. *Journal of The Electrochemical Society*, 114(11), 279Ca. <https://doi.org/10.1149/1.2426447>
- Gupta, P. K., Raghunath, S., Venkatesh Prasanna, D., Venkat, P., Shree, V., Chithananthan, C., Choudhary, S., Surender, K., & Geetha, K. (2019). *An Update on Overview of Cellulose, Its Structure and Applications*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.84727>
- Haro, A., Arévalo, A., & Bloisse, S. (2017). Análisis sobre el aprovechamiento de los residuos del plátano, como materia prima para la producción de materiales plásticos biodegradables. *Dominio de las Ciencias*, 3(2), 506-525.
- Harris, K., & Marshall, M. (2017). Ash Analysis. En S. Nielsen (Ed.), *Food Analysis* (pp. 287-297). Springer International Publishing. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-45776-5\\_16](https://doi.org/10.1007/978-3-319-45776-5_16)
- Hodgson, E., Lewys-James, A., Rao Ravella, S., Thomas-Jones, S., Perkins, W., & Gallagher, J. (2016). Optimisation of slow-pyrolysis process conditions to maximise char yield and

- heavy metal adsorption of biochar produced from different feedstocks. *Bioresource Technology*, 214, 574-581. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.009>
- Hospodarova, V., Singovszka, E., & Stevulova, N. (2018). Characterization of Cellulosic Fibers by FTIR Spectroscopy for Their Further Implementation to Building Materials. *American Journal of Analytical Chemistry*, 9(6), Art. 6. <https://doi.org/10.4236/ajac.2018.96023>
- Hossain, N., Nizamuddin, S., Griffin, G., Selvakannan, P., Mubarak, N. M., & Mahlia, T. M. I. (2020). Synthesis and characterization of rice husk biochar via hydrothermal carbonization for wastewater treatment and biofuel production. *Scientific Reports*, 10(1), Art. 1. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-75936-3>
- Hossain, M. Z., Bahar, M. M., Sarkar, B., Donne, S. W., Ok, Y. S., Palansooriya, K. N., Kirkham, M. B., Chowdhury, S., & Bolan, N. (2020). Biochar and its importance on nutrient dynamics in soil and plant. *Biochar*, 2(4), 379-420. <https://doi.org/10.1007/s42773-020-00065-z>
- IBI. (2015). *Standardized Product Definition and Product Testing Guidelines for Biochar That Is Used in Soil*. <https://www.semanticscholar.org/paper/Standardized-Product-Definition-and-Product-Testing-lbi/d7f179afe9080d86b27be014109d4ebbd4b46a1b>
- Innovation, A. (2016). ¿Qué es el ángulo de contacto? *ATRIA Innovation*. <https://www.atriainnovation.com/que-es-el-angulo-de-contacto/>
- Instituto Nacional de Estadísticas y Censos. (2020). *Estadística de Información Ambiental Económica en Gobiernos Autónomos Descentralizados Municipales Gestión de Residuos Sólidos 2019* [Presentación de PowerPoint]. [https://www.ecuadorencifras.gob.ec/documentos/web-inec/Encuestas\\_Ambientales/Municipios\\_2019/Residuos\\_solidos\\_2019/PRESENTACION%20RESIDUOS\\_2019.pptxV06.pdf](https://www.ecuadorencifras.gob.ec/documentos/web-inec/Encuestas_Ambientales/Municipios_2019/Residuos_solidos_2019/PRESENTACION%20RESIDUOS_2019.pptxV06.pdf)
- Iranzo, M., Cañizares, J. V., Roca, L., Sainz, I., Mormeneo, S., & Boluda, R. (2004). Characteristics of rice straw and sewage sludge as composting materials in Valencia (Spain). *Bioresource Technology*, 95(1), 107-112. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.01.013>
- Izquierdo Abad, P. J., & Suscal Peláez, N. J. (2019). *Determinación de la energía libre superficial de la fibra natural Carludovica Palmata (Paja Toquilla)*. <http://dspace.ups.edu.ec/handle/123456789/17448>
- Jaggi, N., & Vij, D. R. (2006). FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY. En D. R. Vij (Ed.), *Handbook of Applied Solid State Spectroscopy* (pp. 411-450). Springer US. [https://doi.org/10.1007/0-387-37590-2\\_9](https://doi.org/10.1007/0-387-37590-2_9)

- Junmeng, C., Xu, D., Dong, Z., Yu, X., Yang, Y., Banks, S., & Bridgwater, A. (2018). *Processing thermogravimetric analysis data for isoconversional kinetic analysis of lignocellulosic biomass pyrolysis\_ Case study of corn stalk*. 11. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.113>
- 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>
- Karastogianni, S., Girusi, S., & Sotiropoulos, S. (2016). pH: Principles and Measurement. En B. Caballero, P. M. Finglas, & F. Toldrá (Eds.), *Encyclopedia of Food and Health* (pp. 333-338). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384947-2.00538-9>
- Köll, P., & Metzger, J. (1979). Detection of acetamide in the thermal degradation products of chitin. *Zeitschrift Fur Lebensmittel-Untersuchung Und -Forschung*, 169(2), 111-113. <https://doi.org/10.1007/BF01359519>
- Krüss. (s.f.). *Oss and Good method*. <https://www.kruss-scientific.com/en/know-how/glossary/oss-and-good-method>
- Kudzin, Z. H., & Waśkowski, B. (2004). *Outline of CHN Elementary and CN Environmental Analysis*. <http://dspace.uni.lodz.pl:8080/xmlui/handle/11089/15416>
- Kumar, S., Sangwan, P., Dhankhar, R., Mor, V., & Bidra, S. (2013). Utilization of Rice Husk and Their Ash: A Review. *Research Journal of Chemical and Environmental Sciences*, 1(5), 4.
- Kumari, S., Rath, P., & Kumar, A. S. H. (2016). Chitosan from shrimp shell (Crangon crangon) and fish scales (Labeorohita): Extraction and characterization Suneeta. *African Journal of Biotechnology*, 15(24), Art. 24. <https://doi.org/10.4314/ajb.v15i24>
- Lehmann, J., & Joseph, S. (2015). *Biochar for Environmental Management: Science, Technology and Implementation*. Routledge.
- Leng, L., & Huang, H. (2018). An overview of the effect of pyrolysis process parameters on biochar stability. *Bioresource Technology*, 270, 627-642. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.030>
- Li, D.-C., Xu, W.-F., Cheng, H.-Y., Xi, K.-F., Xu, B.-D., & Jiang, H. (2020). One-Step Thermochemical Conversion of Biomass Waste into Superhydrophobic Carbon Material by Catalytic Pyrolysis. *Global Challenges*, 4(4), 1900085. <https://doi.org/10.1002/gch2.201900085>
- Li, H., Dong, X., da Silva, E., De Oliveira, L., & Chen, Y. (2017). Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications. *Chemosphere*, 178, 466-478. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.072>

- Li, Y., Xing, B., Ding, Y., Han, X., & Wang, S. (2020). A critical review of the production and advanced utilization of biochar via selective pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 312, 123614. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123614>
- Li, C., Zhao, C., Zhao, X., Wang, Y., Lv, X., Zhu, X., & Song, X. (2023). Beneficial Effects of Biochar Application with Nitrogen Fertilizer on Soil Nitrogen Retention, Absorption and Utilization in Maize Production. *Agronomy*, 13(1), Art. 1. <https://doi.org/10.3390/agronomy13010113>
- Lin, Y.-C., Cho, J., Tompsett, G. A., Westmoreland, P. R., & Huber, G. W. (2009). Kinetics and Mechanism of Cellulose Pyrolysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(46), 20097-20107. <https://doi.org/10.1021/jp906702p>
- Lobos, J. (2017). De Gran Industria a Industria Sustentable. Universidad Yachay Tech. <https://www.yachaytech.edu.ec/noticia/la-energia-del-futuro-usando-sol-ecuatoriano-investigacion/>
- Lisa, K., Johansson, A., Pettersson, E., French, R., Orton, K., & Wiinikka, H. (2019). Chemical and physical characterization of aerosols from fast pyrolysis of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 142, 104606. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.04.022>
- Liu, B., Guo, W., Wang, H., Si, Q., Zhao, Q., Luo, H., & Ren, N. (2020). B-doped graphitic porous biochar with enhanced surface affinity and electron transfer for efficient peroxydisulfate activation. *Chemical Engineering Journal*, 396, 125119. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125119>
- Liu, D., Zhang, R., Wu, H., Xu, D., Tang, Z., Yu, G., Xu, Z., & Shen, Q. (2011). Changes in biochemical and microbiological parameters during the period of rapid composting of dairy manure with rice chaff. *Bioresource Technology*, 102(19), 9040-9049. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.07.052>
- Liu, J., Yang, X., Liu, H., Jia, X., & Bao, Y. (2021). Mixed biochar obtained by the co-pyrolysis of shrimp shell with corn straw: Co-pyrolysis characteristics and its adsorption capability. *Chemosphere*, 282, 131116. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131116>
- Liu, Z., Liu, Q., Zhang, D., Wei, S., Sun, Q., Xia, Q., Shi, W., Ji, H., & Liu, S. (2021). Comparison of the Proximate Composition and Nutritional Profile of Byproducts and Edible Parts of Five Species of Shrimp. *Foods*, 10(11), Art. 11. <https://doi.org/10.3390/foods10112603>
- Lu, J., & Chen, W. (2014). Product Yields and Characteristics of Corn cob Waste under Various Torrefaction Atmospheres. *Energies*, 7, 13-27. <https://doi.org/10.3390/en7010013>



- Lyon, R. E. (2015). Thermal dynamics of bomb calorimeters. *Review of Scientific Instruments*, 86(12), 125103. <https://doi.org/10.1063/1.4936568>
- Maggi, R., & Delmon, B. (1994). Comparison between 'slow' and 'flash' pyrolysis oils from biomass. *Fuel*, 73(5), 671-677. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(94\)90007-8](https://doi.org/10.1016/0016-2361(94)90007-8)
- Maksimuk, Y., Antonava, Z., Krouk, V., Korsakova, A., & Kursevich, V. (2020). Prediction of higher heating value based on elemental composition for lignin and other fuels. *Fuel*, 263, 116727. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116727>
- Maliutina, K., Tahmasebi, A., & Yu, J. (2018). The transformation of nitrogen during pressurized entrained-flow pyrolysis of *Chlorella vulgaris*. *Bioresource Technology*, 262, 90-97. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.04.073>
- Mao, J., Zhang, K., & Chen, B. (2019). Linking hydrophobicity of biochar to the water repellency and water holding capacity of biochar-amended soil. *Environmental Pollution*, 253, 779-789. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.07.051>
- Margolis, S. A., Huang, P. H., Hădărugă, N. G., & Hădărugă, D. I. (2019). Water Determination. En P. Worsfold, C. Poole, A. Townshend, & M. Miró (Eds.), *Encyclopedia of Analytical Science (Third Edition)* (pp. 382-390). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14505-6>
- Martín, M., Piñar, A., Ligeró, A., Blázquez, G., & Calero, M. (2021). Characterization and Use of Char Produced from Pyrolysis of Post-Consumer Mixed Plastic Waste. *Water*, 13(9), Art. 9. <https://doi.org/10.3390/w13091188>
- Mathew, G., Mathew, D., Sukumaran, R., Sindhu, R., Huang, C.-C., Binod, P., Sirohi, R., Kim, S., & Pandey, A. (2020). Sustainable and eco-friendly strategies for shrimp shell valorization. *Environmental Pollution*, 267, 115656. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115656>
- Ministerio de Producción, Comercio Exterior, Inversiones y Pesca, Cooperación Alemana, Universidad San Francisco de Quito, & Centro de Innovación y Economía Circular. (2021). *Libro Blanco de Economía Circular de Ecuador*. [https://www.produccion.gob.ec/wp-content/uploads/2021/05/Libro-Blanco-final-web\\_mayo102021.pdf](https://www.produccion.gob.ec/wp-content/uploads/2021/05/Libro-Blanco-final-web_mayo102021.pdf)
- Mohammed, A., & Abdullah, A. (2018). *SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM): A REVIEW*. 9.
- Mohan, D., Pittman, C. U., Bricka, M., Smith, F., Yancey, B., Mohammad, J., Steele, P. H., Alexandre-Franco, M. F., Gómez-Serrano, V., & Gong, H. (2007). Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-

- oil production. *Journal of Colloid and Interface Science*, 310(1), 57-73. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.01.020>
- Mondragón, P. (2020). *Análisis de los espectros de infrarrojo. En principios y aplicaciones de la espectroscopia de infrarrojo en el análisis de alimentos y bebidas*. <http://ciatej.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1023/743>
- Moosa, A., Ridha, A., & Kadhim, N. (2016). Use of Biocomposite Adsorbents for the Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution. *American Journal of Materials Science*, 2016, 135-146. <https://doi.org/10.5923/j.materials.20160605.03>
- Mukome, F. N. D., Zhang, X., Silva, L. C. R., Six, J., & Parikh, S. J. (2013). Use of Chemical and Physical Characteristics To Investigate Trends in Biochar Feedstocks. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61(9), 2196. <https://doi.org/10.1021/jf3049142>
- Muryeti, Pratiwi, F., Yuniastuti, R., & Budimulyani, E. (2019). The effect of chitosan into paper properties in papermaking. *AIP Conference Proceedings*, 2175(1), 020058. <https://doi.org/10.1063/1.5134622>
- Nandiyanto, A. B. D., Oktiani, R., & Ragadhita, R. (2019). How to Read and Interpret FTIR Spectroscopy of Organic Material. *Indonesian Journal of Science and Technology*, 4(1), Art. 1. <https://doi.org/10.17509/ijost.v4i1.15806>
- Neutelings, G. (2011). Lignin variability in plant cell walls: Contribution of new models. *Plant Science*, 181(4), 379-386. <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2011.06.012>
- Neves, D., Thunman, H., Matos, A., Tarelho, L., & Gómez, A. (2011). Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. *Progress in Energy and Combustion Science*, 37(5), 611-630. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2011.01.001>
- Park, C., Youe, W., Han, S., Kim, Y., & Lee, S. (2017). Characteristics of carbon nanofibers produced from lignin/polyacrylonitrile (PAN)/kraft lignin-g-PAN copolymer blends electrospun nanofibers. *Holzforschung*, 71. <https://doi.org/10.1515/hf-2017-0024>
- Phillips, C., Meyer, K., Garcia, M., Weidman, C., Stewart, C. E., Wanzek, T., Grusak, M., Watts, D., Novak, J., & Trippe, K. (2022). Towards predicting biochar impacts on plant-available soil nitrogen content. *Biochar*, 4(1), 9. <https://doi.org/10.1007/s42773-022-00137-2>
- Pinto, J., Cruz, D., Paiva, A., Pereira, S., Tavares, P., Fernandes, L., & Varum, H. (2012). Characterization of corn cob as a possible raw building material. *Construction and Building Materials*, 34, 28-33. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.02.014>
- Pinto, J., Paiva, A., Varum, H., Costa, A., Cruz, D., Pereira, S., Fernandes, L., Tavares, P., & Agarwal, J. (2011). Corn's cob as a potential ecological thermal insulation material. *Energy and Buildings*, 43(8), 1985-1990. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2011.04.004>

- Pütün, A. E., Özbay, N., Varol, E. A., Uzun, B. B., & Ateş, F. (2007). Rapid and slow pyrolysis of pistachio shell: Effect of pyrolysis conditions on the product yields and characterization of the liquid product. *International Journal of Energy Research*, 31(5), 506-514. <https://doi.org/10.1002/er.1263>
- Raja, P., & Barron, A. (2016). *BET Surface Area Analysis of Nanoparticles*. Chemistry LibreTexts. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical\\_Chemistry/Physical\\_Methods\\_in\\_Chemistry\\_and\\_Nano\\_Science\\_\(Barron\)/02%3A\\_Physical\\_and\\_Thermal\\_Analysis/2.03%3A\\_BET\\_Surface\\_Area\\_Analysis\\_of\\_Nanoparticles](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_(Barron)/02%3A_Physical_and_Thermal_Analysis/2.03%3A_BET_Surface_Area_Analysis_of_Nanoparticles)
- Riera, M., Maldonado, S., & Palma, R. (2018). Residuos agroindustriales generados en ecuador para la elaboración de bioplásticos. *Revista Ingeniería Industrial*, 17(3), 227-247.
- Rivera, H. (2018). *Análisis de oferta y demanda del camarón en la provincia de el Oro y Ecuador en los últimos ocho años*. <http://repositorio.utmachala.edu.ec/handle/48000/12221>
- Roca, L., Martínez, C., Marcilla, P., & Boluda, R. (2009). Composting rice straw with sewage sludge and compost effects on the soil–plant system. *Chemosphere*, 75(6), 781-787. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.12.058>
- Roca, L., Tapia, D., Cadena, J., & Hernández, R. (2017). Aprovechamiento de residuos orgánicos en distintos cultivos de ecuador. *AXIOMA*, 16, Art. 16.
- Rødde, R., Einbu, A., & Vårum, K. (2008). A seasonal study of the chemical composition and chitin quality of shrimp shells obtained from northern shrimp (*Pandalus borealis*). *Carbohydrate Polymers*, 71(3), 388-393. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.06.006>
- Rodríguez, L. (2021). *TESIS PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL DE INGENIERO(A) CIVIL*. 81.
- Romero, A., & Pereira, J. (2020). Estado del arte: Quitosano, un biomaterial versátil. Estado del Arte desde su obtención a sus múltiples aplicaciones. *Revista INGENIERÍA UC*, 27(2), 118-135.
- Saletnik, B., Zagula, G., Bajcar, M., Tarapatsky, M., Bobula, G., & Puchalski, C. (2019). Biochar as a Multifunctional Component of the Environment—A Review. *Applied Sciences*, 9(6), Art. 6. <https://doi.org/10.3390/app9061139>
- Sánchez, A., Ávila, E., Restrepo, H., Sánchez, A., Ávila, E., & Restrepo, H. (2020). USE OF BIOCHAR IN AGRICULTURE. *Acta Biológica Colombiana*, 25(2), 327-338. <https://doi.org/10.15446/abc.v25n2.79466>

- Sánchez, E., Aldureid, A., Lagarón, J., Gámez, J., & Cabedo, L. (2018). Biocomposites of different lignocellulosic wastes for sustainable food packaging applications. *Composites Part B: Engineering*, 145, 215-225. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.03.037>
- Sánchez, G. S. N. (2019). *Estudio del fenómeno de mojado de una gota de líquido en superficies poliméricas estructuradas*. 103.
- Sánchez, M. E., Lindao, E., Margaleff, D., Martínez, O., & Morán, A. (2009). Pyrolysis of agricultural residues from rape and sunflowers: Production and characterization of bio-fuels and biochar soil management. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85(1), 142-144. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.11.001>
- Saval, S. (2012). Aprovechamiento de Residuos Agroindustriales: Pasado, Presente y Futuro. 16(2), 152.
- Scott, D. S., Majerski, P., Piskorz, J., & Radlein, D. (1999). A second look at fast pyrolysis of biomass—The RTI process. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51(1), 23-37. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(99\)00006-6](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00006-6)
- Seader, J., Henley, E., & Roper, K. (2011). *Separation process principles: Chemical and biochemical operations* (3.<sup>a</sup> ed.). John Wiley & Sons, Inc.
- Sharma, R., Wooten, J., Baliga, V., Lin, X., Geoffrey, W., & Hajaligol, M. (2004). Characterization of chars from pyrolysis of lignin. *Fuel*, 83(11), 1469-1482. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2003.11.015>
- Sierra, J. (2009). *Alternativas de aprovechamiento de la cascarilla de arroz en Colombia*. <http://repositorio.unisucre.edu.co/handle/001/211>
- Silva, L., Santos, I., Machado, G., Tiago Filho, G., & Barros, R. (2021). Rice husk energy production in Brazil: An economic and energy extensive analysis. *Journal of Cleaner Production*, 290, 125188. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125188>
- Sing, K., & Williams, R. (2004). *Physisorption Hysteresis Loops and the Characterization of Nanoporous Materials*. 773.
- Singhvi, M., Deshmukh, A., & Kim, B. S. (2021). Cellulase mimicking nanomaterial-assisted cellulose hydrolysis for enhanced bioethanol fermentation: An emerging sustainable approach. *Green Chemistry*, 23. <https://doi.org/10.1039/D1GC01239H>
- SIPA. (2021). *Cifras Agroproductivas*. <http://sipa.agricultura.gob.ec/index.php/cifras-agroproductivas>
- Srilek, N., & Aggarangsi, P. (2019). Key characteristics of carbonized corncob through hydrothermal and pyrolysis conversion techniques for further activation. *International*

- Journal of Engineering and Advanced Technology*, 8(5), 1089-1098. Scopus.  
<https://doi.org/10.35940/ijeat.E1154.0585C19>
- Su, R., Xia, Y., Li, C., Ye, H., Duan, Y., & Huang, R. (2023). Sensing Interfaces: Antifouling Materials for Sensors. En R. Narayan (Ed.), *Encyclopedia of Sensors and Biosensors (First Edition)* (pp. 619-635). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822548-6.00027-3>
- Sukiran, M., Loh, S. K., Abu Bakar, N., & May, C. (2011). Production and Characterization of Bio-Char from the Pyrolysis of Empty Fruit Bunche. *American Journal of Applied Sciences*, 8, 984-988. <https://doi.org/10.3844/ajassp.2011.984.988>
- Sun, J., Pang, Y., Yang, Y., Zhao, J., Xia, R., Li, Y., Liu, Y., & Guo, H. (2019). Improvement of Rice Husk/HDPE Bio-Composites Interfacial properties by Silane Coupling Agent and Compatibilizer Complementary Modification. *Polymers*, 11(12), E1928. <https://doi.org/10.3390/polym11121928>
- TA Instruments. (s.f.). *Thermal Analysis Application Brief Proximate Analysis of Coal and Coke*. <https://www.tainstruments.com/pdf/literature/TA129.pdf>
- Uzun, B. B., Pütün, A. E., & Pütün, E. (2006). Fast pyrolysis of soybean cake: Product yields and compositions. *Bioresource Technology*, 97(4), 569-576. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.03.026>
- Valbuena, A. (2009). OBTENCIÓN DE PAPEL Y PELÍCULAS DE QUITOSANO. *Acta Microscopica*, 18, 601-602.
- Valverde, A., Sarria, B. S., & Monteagudo, J. (2007). Análisis comparativo de las características fisicoquímicas de la cascarilla de arroz. *Scientia et Technica*, 1(37), Art. 37. <https://doi.org/10.22517/23447214.4055>
- Vargas, L., & Alvarado, P. (2013). Caracterización del subproducto cascarilla de arroz en búsqueda de posibles aplicaciones como materia prima en procesos. *Revista Científica de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia*, 23(1), 86-101.
- Varma, A. K., & Mondal, P. (2017). Pyrolysis of sugarcane bagasse in semi batch reactor: Effects of process parameters on product yields and characterization of products. *Industrial Crops and Products*, 95, 704-717. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.11.039>
- Verma, D., & Fortunati, E. (2019). 1 - Biopolymer processing and its composites: An introduction. En D. Verma, E. Fortunati, S. Jain, & X. Zhang (Eds.), *Biomass, Biopolymer-Based Materials, and Bioenergy* (pp. 3-23). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102426-3.00001-1>

- Vonau, W. (2019). PH. En P. Worsfold, C. Poole, A. Townshend, & M. Miró (Eds.), *Encyclopedia of Analytical Science (Third Edition)* (pp. 173-181). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14038-7>
- Wang, L., Hu, J., Lv, W., Lu, W., Pei, D., Lv, Y., Wang, W., Zhang, M., Ding, R., & Lv, M. (2021). Optimized extraction of astaxanthin from shrimp shells treated by biological enzyme and its separation and purification using macroporous resin. *Food Chemistry*, 363, 130369. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130369>
- Wang, S., Ru, B., Lin, H., & Luo, Z. (2013). Degradation mechanism of monosaccharides and xylan under pyrolytic conditions with theoretic modeling on the energy profiles. *Bioresource Technology*, 143, 378-383. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.06.026>
- Wardani, S., Pranoto, & Himawanto, D. A. (2018). *Kinetic parameters and calorific value of biochar from mahogany (Swietenia macrophylla King) wood pyrolysis with heating rate and final temperature variations*. 020034. <https://doi.org/10.1063/1.5082439>
- Witika, B. A., Aucamp, M., Mweetwa, L. L., & Makoni, P. A. (2021). Application of Fundamental Techniques for Physicochemical Characterizations to Understand Post-Formulation Performance of Pharmaceutical Nanocrystalline Materials. *Crystals*, 11(3), Art. 3. <https://doi.org/10.3390/cryst11030310>
- Wong, E.-H., & Mai, Y.-W. (2015). Moisture properties and their characterisations. En E.-H. Wong & Y.-W. Mai (Eds.), *Robust Design of Microelectronics Assemblies Against Mechanical Shock, Temperature and Moisture* (pp. 125-165). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-1-84569-528-6.00004-6>
- Wu, F., Chen, L., Hu, P., Zhou, X., Zhou, H., Wang, D., Lu, X., & Mi, B. (2022). Comparison of properties, adsorption performance and mechanisms to Cd(II) on lignin-derived biochars under different pyrolysis temperatures by microwave heating. *Environmental Technology & Innovation*, 25, 102196. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.102196>
- Xie, Y., Zhou, G., Huang, X., Cao, X., Ye, A., Deng, Y., Zhang, J., Lin, C., & Zhang, R. (2022). Study on the physicochemical properties changes of field aging biochar and its effects on the immobilization mechanism for Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup>. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 230, 113107. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.113107>
- Yaashikaa, P. R., Senthil Kumar, P., Varjani, S. J., & Saravanan, A. (2019). Advances in production and application of biochar from lignocellulosic feedstocks for remediation of environmental pollutants. *Bioresource Technology*, 292, 122030. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122030>

- Yaman, S. (2004). Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion and Management*, 45(5), 651-671. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(03\)00177-8](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(03)00177-8)
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., & Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12), 1781-1788. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>
- Yang, Q., Wu, L., Zheng, Z., Chen, J., Lu, T., Lu, M., Chen, W., & Qi, Z. (2022). Sorption of Cd(II) and Ni(II) on biochars produced in nitrogen and air-limitation environments with various pyrolysis temperatures: Comparison in mechanism and performance. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 635, 128100. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.128100>
- Yanik, J., Kornmayer, C., Saglam, M., & Yüksel, M. (2007). Fast pyrolysis of agricultural wastes: Characterization of pyrolysis products. *Fuel Processing Technology*, 88(10), 942-947. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.05.002>
- Yin, C.-Y. (2011). Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses. *Fuel*, 90(3), 1128-1132. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.11.031>
- Yu, J., Lin, T., Ya, P., Guangming, Z., Haopeng, F., Jiajing, Z., Jingjing, W., Chengyang, F., Xu, Z., Xilian, O., & Jisui, T. (2020). Hierarchical porous biochar from shrimp shell for persulfate activation: A two-electron transfer path and key impact factors. *Applied Catalysis B: Environmental*, 260, 118160. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118160>
- Yu, J., Paterson, N., Blamey, J., & Millan, M. (2017). Cellulose, xylan and lignin interactions during pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Fuel*, 191, 140-149. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.057>
- Zajac, G., Szyszlak, J., Gołębowski, W., & Szczepanik, M. (2018). Chemical Characteristics of Biomass Ashes. *Energies*, 11(11), Art. 11. <https://doi.org/10.3390/en11112885>
- Zambrano, G., García, V., Cedeño, C., & Alcívar, U. (2021). Aprovechamiento de la cascarilla de arroz (*Oryza sativa*) para la obtención de fibras de celulosa. *Polo del Conocimiento*, 6(4), 415.
- Zhang, L., Li, S., Li, K., & Zhu, X. (2018). Two-step pyrolysis of corncob for value-added chemicals and high quality bio-oil: Effects of pyrolysis temperature and residence time. *Energy Conversion and Management*, 166, 260-267. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.04.002>

- Zhang, L., Zhang, B., Yang, Z., & Yan, Y. (2014). Pyrolysis behavior of biomass with different Ca-based additives. *RSC Advances*, 4(74), 39145-39155. <https://doi.org/10.1039/C4RA04865B>
- Zhang, M., Zhu, H., Xi, B., Tian, Y., Sun, X., Zhang, H., & Beibei, W. (2022). Surface Hydrophobic Modification of Biochar by Silane Coupling Agent KH-570. *Processes*, 10, 301. <https://doi.org/10.3390/pr10020301>
- Zhang, P., Hu, H., Tang, H., Yang, Y., Liu, H., Lu, Q., Li, X., Worasuwannarak, N., & Yao, H. (2019). In-depth experimental study of pyrolysis characteristics of raw and cooking treated shrimp shell samples. *Renewable Energy*, 139, 730-738. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.02.119>
- Zhao, N., Lv, Y., Yang, X., Huang, F., & Yang, J. (2018). Characterization and 2D structural model of corn straw and poplar leaf biochars. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(26), 25789-25798. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0959-1>
- Zheng, X., Zhou, Y., Liu, X., Fu, X., Peng, H., & Lv, S. (2020). Enhanced adsorption capacity of MgO/N-doped active carbon derived from sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, 297, 122413. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122413>
- Zou, Y., Fu, J., Chen, Z., & Ren, L. (2021). Field Decomposition of Corn Cob in Seasonally Frozen Soil and Its Intrinsic Influencing Factors: The Case of Northeast China. *Agriculture*, 11(6), Art. 6. <https://doi.org/10.3390/agriculture11060556>



## Anexos

### Anexo A: Mediciones del ensayo de pH

Muestra de biocarbón	Medición 1	Medición 2	Medición 3
BC-CC600	10.08	10.07	10.08
BC-CC350	9.07	9.14	9.03
BC-TM600	10.69	11.09	10.83
BC-CA350	7.62	7.66	7.63

### Anexo B: Prueba post-hoc para ANOVA de un factor en ensayo de pH

Par de tratamientos	Tukey HSD Estadístico Q	Tukey HSD valor-p	Tukey HSD inferencia
BC-CC600 vs BC-CC350	16.2973	0.0010053	p<0.01
BC-CC600 vs BC-TM600	13.0302	0.0010053	p<0.01
BC-CC600 vs BC-CA350	39.9701	0.0010053	p<0.01
BC-CC350 vs BC-TM600	29.3274	0.0010053	p<0.01
BC-CC350 vs BC-CA350	23.6728	0.0010053	p<0.01
BC-TM600 vs BC-CA350	53.0002	0.0010053	p<0.01

### Anexo C: Mediciones del ensayo de humedad

Muestra de biocarbón	Medición 1 (%m/m)	Medición 2 (%m/m)	Medición 3 (%m/m)
BC-CC600	4.88%	4.91%	4.60%
BC-CC350	8.05%	7.98%	7.75%
BC-TM600	5.51%	5.31%	5.42%
BC-CA350	4.43%	4.36%	4.35%

### Anexo D: Prueba post-hoc para ANOVA de un factor en ensayo de humedad

Par de tratamientos	Tukey HSD Estadístico Q	Tukey HSD valor-p	Tukey HSD inferencia
BC-CC600 vs BC-CC350	42.2690	0.0010053	p<0.01
BC-CC600 vs BC-TM600	8.3278	0.0016474	p<0.01
BC-CC600 vs BC-CA350	5.6269	0.0171383	p<0.05
BC-CC350 vs BC-TM600	33.9412	0.0010053	p<0.01
BC-CC350 vs BC-CA350	47.8959	0.0010053	p<0.01
BC-TM600 vs BC-CA350	13.9546	0.0010053	p<0.01

#### Anexo E: Mediciones del ensayo de cenizas

Muestra de biocarbón	Medición 1 (%m/m)	Medición 2 (%m/m)	Medición 3 (%m/m)
BC-CC600	41.66	44.62	44.07
BC-CC350	38.66	40.97	38.33
BC-TM600	10.75	7.66	8.43
BC-CA350	40.40	41.19	40.09

#### Anexo F: Prueba post-hoc para ANOVA de un factor en ensayo de cenizas

Par de tratamientos	Tukey HSD Estadístico Q	Tukey HSD valor-p	Tukey HSD inferencia
BC-CC600 vs BC-CC350	5.2393	0.0248698	p<0.05
BC-CC600 vs BC-TM600	43.7933	0.0010053	p<0.01
BC-CC600 vs BC-CA350	3.6650	0.1183982	insignificante
BC-CC350 vs BC-TM600	38.5541	0.0010053	p<0.01
BC-CC350 vs BC-CA350	1.5742	0.6782863	insignificante
BC-TM600 vs BC-CA350	40.1283	0.0010053	p<0.01