



## Características principales del biocarbón derivado de restos de *Theobroma cacao* L. para su uso en suelos agrícolas

### Resumen

La incorporación de biocarbón para mejorar los suelos agrícolas está ganando popularidad, pero hay poca información sobre las propiedades del biocarbón derivado de los restos de la cosecha de cacao. En la investigación se determinaron varias características del biocarbón obtenido del proceso de pirólisis de la cáscara de las mazorcas de cacao. Los análisis realizados fueron: porcentajes de fibra lignocelulósica, análisis proximal, estructura microscópica y grupos funcionales. También se realizó con el biocarbón un ensayo de adsorción con Cd<sup>2+</sup> mediante un sistema de recirculación con agua, con el fin de obtener las isothermas de Langmuir y Freundlich (modelos matemáticos de adsorción de moléculas en superficies sólidas). Los contenidos fibrosos abarcaban 56,2% celulosa, 27,07% lignina y 3,15% hemicelulosa. Con 8,15% de humedad y pH 9,86 se obtuvo un promedio de 35,58% de biocarbón. La forma de los poros fue irregular, se confirmó la presencia de los grupos hidroxilo, carboxilo y carbonato. Los modelos de adsorción indicaron una capacidad de adsorción máxima de 0,280 mL/g en Langmuir y una intensidad de adsorción de Cd<sup>2+</sup> de 0,06 en Freundlich. Si bien el biocarbón demostró propiedades adecuadas para suelos ácidos, su capacidad de adsorción resultó limitada en las condiciones evaluadas.

**Palabras clave:** biomasa; isoterma de adsorción; pirólisis.

## Key features of the biochar derived from *Theobroma cacao* L. residues for use on agricultural soils

### Abstract

Using biochar to enhance agricultural soils is becoming more popular, but not much is known about the qualities of biochar made from cocoa crop leftovers. The study identified several traits of biochar created from cocoa pod husks through the pyrolysis method. The examination included the following evaluations: levels of lignocellulosic fibre, proximal analysis, microscopic structure, and functional groups. The Langmuir and Freundlich isotherms were evaluated through an aqueous recirculation Cd<sup>2+</sup> adsorption assay. The fibrous contents consisted of 56.2% cellulose, 27.07% lignin, and 3.15% hemicellulose. At a moisture content of 8.15% and a pH of 9.86, 35.58% biochar was produced. The pores were not uniform in shape and contained hydroxyl, carboxyl and carbonate groups as identified. According to the isotherms, the Cd<sup>2+</sup> that can be adsorbed is 0.280 mL/g at Langmuir, and the Cd<sup>2+</sup> adsorption intensity is 0.06 at Freundlich. Even though the biochar had desirable properties for acidic soils, its ability to adsorb was restricted under the tested conditions.

**Keywords:** biomass; absorption isotherm; pyrolysis.

## Principais características do biochar derivado de resíduos de *Theobroma cacao* L. para utilização em solos agrícolas

### Resumo

O uso crescente do biocarvão em solos agrícolas justifica uma investigação mais aprofundada de suas propriedades menos conhecidas. Esta pesquisa concentrou-se no biocarvão produzido a partir de resíduos da colheita do cacau e teve como objetivo identificar seus atributos por meio da pirólise da casca da vagem do cacau. As análises realizadas incluíram fibra lignocelulósica, análise proximal, estrutura microscópica e grupos funcionais. As isothermas de Langmuir e Freundlich foram avaliadas por meio de um ensaio de adsorção de Cd<sup>2+</sup> em recirculação aquosa. O conteúdo fibroso consistia em 56,2% de celulose, 27,07% de lignina e 3,15% de hemicelulose. Com um teor de umidade de 8,15% e um pH de 9,86, foram produzidos 35,58% de biochar. A estrutura porosa era irregular, indicando a presença de grupos hidroxila, carboxila e carbonato. As isothermas mostraram que o modelo de Langmuir tem uma capacidade máxima de adsorção (q<sub>max</sub>) de 0,280 mL/g e uma intensidade de adsorção de Freundlich de 0,06 para Cd<sup>2+</sup>. Embora o biochar tenha demonstrado propriedades adequadas para uso agrícola, sua capacidade de adsorção foi limitada nas condições avaliadas.

**Palavras-chave:** biomassa; isotérmica de adsorção; pirólise.



## Introducción

Ecuador es el primer productor de cacao (*Theobroma cacao*: Malvacea) del tipo fino y de aroma del mundo [1]. Pero la constante explotación de los suelos por esta actividad agrícola ocasiona una degradación en sus propiedades físicas, químicas y biológicas, que afecta el rendimiento de los cultivos de cacao [2]. No obstante, los agricultores también enfrentan otros desafíos con respecto a la gestión de los restos de cacao [3]-[6], por la generación de una cantidad considerable de biomasa residual que se obtiene principalmente de la cosecha [7]; por ejemplo, por cada tonelada de cacao en grano se generan diez toneladas de biomasa residual [4]. Esta biomasa es dejada por los agricultores en el suelo, lo cual conlleva un aumento de las plagas que afectan a todas las plantas [8]. Además, el cacao toma el cadmio del suelo en forma de  $Cd^{2+}$  y lo acumula en sus tejidos, especialmente en las mazorcas [9]. A largo plazo, esta acumulación de biomasa residual en los suelos puede aumentar los niveles de Cd en la planta, de forma que se produciría una recirculación del  $Cd^{2+}$ , proceso perjudicial para la comercialización del cacao [10].

La composición de la biomasa residual proviene en gran parte de las cáscaras de las mazorcas y el mucílago [11], [12]. La cáscara representa entre el 30 y el 67% del peso total de la mazorca de cacao y contiene altos niveles de elementos como Ca, P, K y Mg [12], [13]. También la mazorca de cacao tiene altos niveles de celulosa y hemicelulosa que son fibras compuestas de glucosa y de lignina que se conforma de polisacáridos. El conocimiento de la composición y las propiedades de estos materiales residuales es un paso lógico para explorar su posible revalorización, para su uso en enmiendas agrícolas al suelo [7].

Una alternativa para gestionar la biomasa residual, y reintroducirla al suelo como enmienda, es la conversión térmica de esta biomasa en biocarbón, también conocido como carbón vegetal o carbón pirogénico [14]-[16]. El método de conversión más conocido es la pirólisis lenta que se basa en la combustión parcial de la biomasa mediante velocidades de calentamiento uniformes y lentas ( $\sim 10$ - $15$  °C/min), a temperaturas comprendidas entre 400 y 650 °C en ausencia de oxígeno [16]-[19].

Varios estudios han demostrado que el biocarbón vegetal obtenido por pirólisis lenta mejora el intercambio catiónico suelo-planta al aumentar la capacidad de retención y liberación de nutrientes [16], [17]. Su porosidad y su carga negativa atraen cationes esenciales como calcio, potasio y magnesio, lo que mejora su disponibilidad para las plantas y reduce la lixiviación [20], [21]. El valor extremadamente alcalino del biocarbón (pH: 8,8 a 10,5), en mezcla con abonos orgánicos y carbonato de calcio, incrementa el pH en suelos ácidos [22]; además, por su estructura porosa facilita la retención hídrica [18], [21], [23]. También puede actuar como una reserva de carbono a largo plazo en el suelo [24]. Otro beneficio del biocarbón es el incremento de la actividad microbiana en el suelo al proporcionar un sustrato poroso y rico en carbono que actúa como hábitat ideal para microorganismos beneficiosos [22], [25].

Por otra parte, se ha probado su capacidad de adsorción de metales pesados como Pb, Ar y Cd [15], [20]. La adsorción es la eliminación de iones o sustancias de soluciones líquidas o en suspensión en la superficie de un material sólido, en la que estos iones se adhieren a la superficie del material sólido a través de interacciones químicas o físicas [15], [18], [21]. El biocarbón es eficaz en adsorción debido a su alta relación superficie/volumen.

Sin embargo, la calidad y la efectividad del biocarbón dependen en gran medida de cómo se lleve a cabo el proceso de pirólisis [18]. Un biocarbón obtenido a 550 °C podría contener compuestos tóxicos, como los hidrocarburos alifáticos (alcanos y alquenos), que afecten el desarrollo de las plantas [18], [26]. Así también, es importante

conocer las propiedades intrínsecas de la biomasa residual utilizada; una biomasa con alto contenido de ligninas es ideal para obtener una estructura porosa con alta superficie específica y de esta forma lograr una adecuada adsorción de metales pesados [27].

La generación constante de biomasa residual en la cosecha del cacao abre la puerta a la posibilidad de reutilizarla de manera efectiva en la enmienda de suelos agrícolas, en especial de tendencia ácida y con altos niveles de metales pesados, particularmente mediante la producción de biocarbón [5], [16]. Aunque hay escasa información disponible sobre las características del biocarbón a partir de la cáscara, su potencial como enmienda para suelos agrícolas es una perspectiva lógica para abordar. En este contexto, el objetivo de este trabajo es determinar las características de un biocarbón conseguido a partir de la cáscara de la mazorca del cacao, obtenido por pirólisis lenta para su uso en suelos agrícolas. Esto se hace con la finalidad de evaluar el potencial de la cáscara de cacao como enmienda para suelos agrícolas.

## Materiales y métodos

### Preparación del biocarbón

La ubicación de la plantación se encuentra entre las coordenadas geográficas 79°64' W de longitud, 03°16' S de latitud y a una altitud de cinco metros sobre el nivel del mar. Se recolectaron 20 kg de cáscaras de mazorcas de cacao (CPH-cocoa pod husk; biomasa residual 1) cosechadas de la plantación de cacao en la Facultad de Ciencias Agropecuarias de la Universidad Técnica de Machala (Ecuador). Esta biomasa fue cortada en trozos de 5 cm para lograr un secado homogéneo al aire durante el día por un tiempo de 20 días. Una vez seca la muestra, se determinaron los porcentajes de hemicelulosas, celulosa y lignina según la Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI). Para la celulosa se utilizó el método TAPPI T 212 m12, para la lignina el método TAPPI T222 os74 [28]. Con el fin de disolver las sustancias solubles, el solvente utilizado fue dioxano ( $C_4H_8O_2$ ). La hemicelulosa total se estima por la diferencia entre el 100% y la suma del porcentaje de celulosa y el porcentaje de lignina. El procedimiento se repitió por triplicado.

La pirólisis se efectuó en un reactor térmico de doble cilindro para la conversión térmica de la biomasa residual I. Las condiciones de calentamiento fueron de 10 °C/min hasta 350 °C: se colocó la biomasa residual previamente pesada en la cámara térmica del reactor durante 2 h [29]. Después se retiró del fuero y se dejó enfriar por 5 h; a continuación, se sacó la biomasa convertida en biocarbón y se pesó para determinar el rendimiento (%) mediante la Ec. 1 [19]. Todas las muestras de biocarbón obtenidas fueron trituradas y tamizadas en un tamiz de 2 mm a fin de homogeneizar y almacenar en fundas plásticas para su análisis [30].

$$\text{Rendimiento (\%)} = \left( \frac{\text{Biocarbón de CPH (kg)}}{\text{Biomasa residual de CPH (kg)}} \right) \times 100 \quad (1)$$

### Análisis proximal

El contenido de humedad y cenizas del biocarbón se determinó por diferencia de peso [19]. Para obtener la humedad, se dividió la masa del biocarbón después de 24 h en la mufla a 105 °C para la masa del biocarbón almacenado (Ec. 2) [30]. Para obtener la ceniza se dividió el valor de la masa del biocarbón a 750 °C por 30 min en una mufla, para la masa obtenida a 105 °C/24 h (Ec. 3).

$$\text{Humedad (\%)} = \left( \frac{\text{Masa final del biocarbón (g) a } 105^\circ\text{C}/24\text{h}}{\text{Masa inicial del biocarbón (g)}} \right) \times 100 \quad (2)$$

$$\text{Ceniza} = \left( \frac{\text{Masa de biocarbón (g) a } 750^\circ\text{C}/30\text{min}}{\text{Masa de biocarbón (g) a } 105^\circ\text{C}/24\text{h}} \right) \times 100 \quad (3)$$

El pH y la conductividad eléctrica (CE) del biocarbón se midieron con potenciómetro para pH (Hanna, modelo IH9829, Rumanía) y un medidor de conductividad (Hanna, modelo IH9829, Rumanía), respectivamente. La proporción de biocarbón y agua bidestilada fue

1:20 (w:v). El procedimiento se repitió por triplicado.

### Análisis estructural por microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para analizar la estructura microscópica de las muestras de biocarbón se tomaron imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM- scanning electron microscope) (TESCAN MIRA, Alemania) de una fracción de biocarbón a 10 y 80  $\mu\text{m}$ . El proceso comienza con la preparación de una sección delgada del biocarbón que se adhiere a un portaobjetos. El portaobjetos se coloca en un escáner de barrido, que se mueve sobre la superficie del biocarbón y registra información sobre su estructura. La información recogida se convierte en una imagen que muestra la estructura tridimensional de la muestra, lo que permite a los investigadores ver detalles finos como poro, tamaño de partícula, y forma.

### Análisis infrarrojo por transformación de Fourier (FTIR)

Con el propósito de determinar los grupos funcionales de las muestras de biocarbón se utilizó un instrumento ATR de punta de diamante para obtener espectros infrarrojos (IR) cercano por transformada de Fourier (FTIR) en un equipo Cary 630 FTIR (Agilent Technologies). Las muestras se analizaron directamente entre las bandas 4500  $\text{cm}^{-1}$  a 450  $\text{cm}^{-1}$ , con 12 barridos por espectro y una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Los datos de los espectros IR se exportaron en formato de texto y se analizaron con el software Origin Pro-versión 6.

### Ensayo de adsorción

Las isotermas de adsorción de cadmio se adquirieron mediante experimentos por lotes. Se colocaron muestras de biocarbón de 20 g de peso en una columna de plástico de 150 mL con una solución de iones de cadmio de 20 ppm. El pH inicial de la solución (100 mL) se ajustó a  $5,0 \pm 0,1$  con HCl. Se utilizó una bomba peristáltica (BOIBASEC; Alemania) (Figura 1), que se conectó a la columna de plástico, para crear el sistema de recirculación. La bomba funcionaba a 10 rpm a 25 °C. Se tomaron alícuotas de 5 mL de muestra cada 30 min durante un período de 150 min. Las muestras recogidas se analizaron con un espectrómetro de absorción atómica Perkin (modelo Elmer 300d, EE. UU.) para determinar la concentración del metal  $\text{Cd}^{2+}$  en equilibrio.

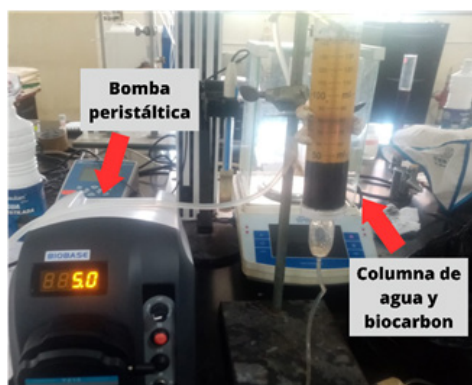


Figura 1. Experimento de adsorción en un sistema de circulación.

Con los valores de concentración de cadmio y el tiempo se calcularon los modelos Freundlich y Langmuir. El modelo de Freundlich es ampliamente utilizado para describir la capacidad de adsorción de diferentes materiales y entender cómo los solutos se adhieren a las superficies sólidas en diferentes condiciones. Mientras que el modelo de Langmuir es útil para comprender cómo la adsorción se satura a medida que los sitios activos en la superficie se llenan y cómo la concentración en la solución afecta la cantidad de sustancia adsorbida. Para obtener la representación gráfica de ambos modelos se utilizó la Ec. (4) tomada de Romero-Bonilla *et al.* (2022), a fin de calcular la concentración de equilibrio ( $C_e$ ), la concentración inicial ( $C_i$ ) y la concentración final ( $C_f$ ) [31].

$$C_e = C_i - C_f \quad (4)$$

Posteriormente, se calculó la capacidad de adsorción mediante el modelo de Freundlich obtenido con la Ec. (5) tomada de Romero Bonilla *et al.* (2022):

$$\log q = \frac{1}{n} \times \log ce + \log k \quad (5)$$

Donde  $q$  es la cantidad de soluto que es sorbido por el biocarbón en un tiempo determinado (mg de metal/g de biocarbón),  $k$  corresponde a la capacidad de sorción en la fase de solución,  $n$  es el parámetro asociado a la absorción.

La capacidad de absorción del modelo de Langmuir se calculó con la Ec. (6) tomada de Romero-Bonilla *et al.* (2022).

$$\frac{1}{q} - \frac{1}{b \times q_{max}} + \left( \frac{1}{q_{max}} \times C_e \right) \quad (6)$$

Donde  $q$  es la cantidad de soluto que es adsorbida por el biocarbón en un tiempo dado (mg/g),  $q_{max}$  es la capacidad máxima de adsorción (mg/g),  $b$  es el parámetro de la Ec. (6) relacionado con la afinidad del absorbente del  $\text{Cd}^{2+}$ .

### Análisis estadístico

Los valores obtenidos para la fibra lignocelulósica (celulosa, hemicelulosa y lignina del CPH), el rendimiento del biocarbón, el porcentaje de humedad del biocarbón, los porcentajes de cenizas (CPH y biocarbón), el pH y la CE se tabularon en el software estadístico SPSS versión 22 para su análisis estadístico descriptivo (media, valores mínimo y máximo). Se utilizaron los valores medios de tres réplicas para dibujar las isotermas de adsorción y calcular las constantes de isoterma de adsorción. Las curvas de regresión de las isotermas se trazaron mediante regresión lineal en una hoja de cálculo (Excel).

## Resultados y discusión

### Características de la biomasa y del biocarbón

Los resultados estadísticos descriptivos de celulosa, lignina, hemicelulosa y ceniza de CPH y el análisis proximal del biocarbón se muestran en la Tabla 1.

Los porcentajes de fibras obtenidos de CPH fueron: celulosa (56,12%), ligninas (27,07%), hemicelulosa (3,15%). El porcentaje de celulosa se encuentra en los rangos obtenidos en otros trabajos que reportan valores entre 35 y 65% [17], [20], [25], [26]. Pero los valores de lignina de CPH tienden a variar entre 0,9 y 45%; esto se debe a factores como la variedad, época de recolección, grado de descomposición y tamaño del fragmento utilizado para el análisis [20], [32], [33]. En la investigación se utilizaron CPH provenientes de cacao Forastero que muestran valores de ligninas  $>29\%$  [33], [34]. El porcentaje significativo de lignina en la CPH contribuye notablemente a las propiedades físicas del biocarbón para su uso en los suelos agrícolas.

Después del proceso de pirólisis, la CPH se convirtió en biocarbón con un rendimiento de 35,58% y un contenido de humedad de 8,15%. En la investigación el porcentaje de rendimiento obtenido está en un rango adecuado (25-35%) para la temperatura en que se obtuvo (350 °C); varios investigadores indican que el rendimiento de un biocarbón está en relación con su porcentaje de ligninas [19]. A mayor temperatura y tiempo de residencia de la biomasa residual en el reactor térmico, mayor será la estabilidad del biocarbón [35], pero también el rendimiento disminuye [20].

Se registró un incremento de la ceniza obtenida de la CPH de 13,66% a 25,03%. La lignina es el principal precursor en la formación del biocarbón; esto se debe a que la celulosa y la hemicelulosa se incineran a 200-300 °C y la lignina sobre los 300 °C [36]. De esta forma, la cantidad de ceniza obtenida en el proceso está en relación con los

porcentajes de celulosa y hemicelulosa [3], [37], y no con la lignina.

El rango de pH en la investigación fue de 9,10-10,83, que se categoriza como extremadamente alcalino, similar a los obtenidos por otros investigadores [18], [20], [29]. Aunque la extrema alcalinidad afectaría al suelo si se aplica de manera directa, las investigaciones previas recomiendan la mezcla con humus y calcio para mejorar el efecto regulador del pH, pero solo en suelos ácidos [18], [29]. El valor promedio de CE fue de 2,77 dS/m otras investigaciones muestran valores de CE que alcanzan los 40,00 dS/m.

La extrema alcalinidad y la baja CE determinadas en el biocarbón de la cáscara del cacao tienen relación directa con el aumento del porcentaje de cationes alcalinos como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{K}^+$  [38]. Estos cationes se incrementan por acción de la temperatura en que se obtuvo el biocarbón. A temperaturas altas, mayor alcalinidad del biocarbón ( $\text{pH} > 9,5$ ), en especial en biomasa con mayor cantidad de ligninas, como los troncos de los árboles, el raquis del banano, la cáscara del grano de café, etc. [4].

**Tabla 1.** Descripción de fibras lignocelulosa CPH y proximal del biocarbón de cacao.

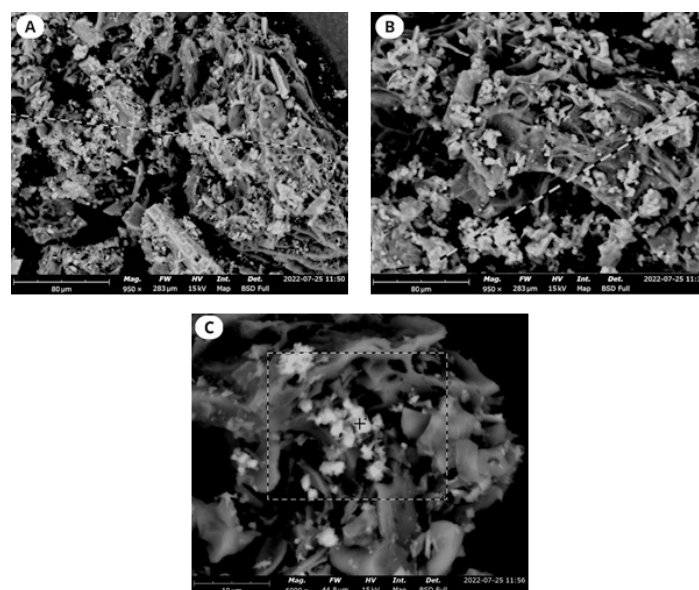
Biomasa	Media ( $\pm$ )	Mínimo	Máximo
<b>Celulosa (%)</b>	56,12 $\pm$ 1,29	54,83	57,41
<b>Lignina (%)</b>	27,07 $\pm$ 0,28	26,79	27,35
<b>Hemicelulosa (%)</b>	3,15 $\pm$ 0,34	2,81	3,49
<b> Ceniza (%)</b>	13,66 $\pm$ 0,89	12,77	14,42
<b>Biocarbón</b>	Media ( $\pm$ )	Mínimo	Máximo
<b>Rendimiento (%)</b>	35,58 $\pm$ 3,34	33,33	36,67
<b>Humedad (%)</b>	8,15 $\pm$ 3,00	5,15	11,15
<b> Ceniza (%)</b>	25,03 $\pm$ 1,80	23,37	26,86
<b>pH</b>	9,86 $\pm$ 0,96	9,10	10,83
<b>EC* (dS/m)</b>	2,77 $\pm$ 0,58	2,29	2,87

\*EC: conductividad eléctrica.

### Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La imagen capturada con microscopía electrónica de barrido a una escala de 80  $\mu\text{m}$  muestra que el biocarbón obtenido a partir de CPH a una temperatura de 350  $^{\circ}\text{C}$  no tiene una forma uniforme, la superficie es porosa, pero el tamaño y forma de los poros es irregular (Figura 2A-B). Las imágenes no muestran una estructura de tipo panal y tampoco láminas de bordes claramente definidos, lo cual es una característica distintiva de otros biocarbones obtenidos a temperatura mayor de 500  $^{\circ}\text{C}$ . Esta heterogeneidad en las texturas es una característica observada en otras muestras de biocarbón que proviene de biomasa con alto porcentaje de celulosa obtenidos entre 250 y 400  $^{\circ}\text{C}$  [9], [17]. Las biomásas con alto contenido de celulosa forman microporos, pero estos desaparecen al incinerarse y surgen macroporos de forma no definida a causa de la lignina [33]. Esta estructura puede que no sea efectiva para adsorción de metales pesados.

La Figura 2C, que fue tomada a una escala de 10  $\mu\text{m}$  revela que los poros presentes en el centro de la imagen son de tamaños variados y sus bordes no tienen una forma circular. Esto se atribuye a una carbonización insuficiente. Otros estudios a temperaturas superiores a 600  $^{\circ}\text{C}$  muestran imágenes con estructura de panal claramente definida [20], [21]. El rango de temperatura es un limitante de la adsorción de metales pesados con relación a los biocarbones obtenidos a temperaturas mayores de 500  $^{\circ}\text{C}$  [17].

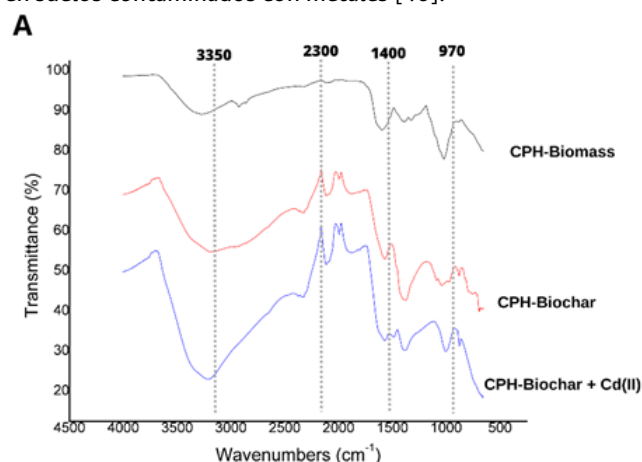


**Figura 2.** Imágenes obtenidas por microscopía de barrido. A: imagen tomada a 80  $\mu\text{m}$ , B: imagen tomada a 80  $\mu\text{m}$ , C: imagen tomada a 10  $\mu\text{m}$ .

### Espectroscopia de infrarrojo

La espectroscopia infrarroja (FTIR) es una de las técnicas más útiles para caracterizar los grupos funcionales de la superficie del biocarbón. La Figura 3 muestra los espectros FTIR para CPH, biocarbón y biocarbón +  $\text{Cd}^{2+}$  después del ensayo de adsorción. En las tres muestras en las bandas entre 3400 y 3350  $\text{cm}^{-1}$  se formó un pico que se atribuye al grupo hidroxilo ( $-\text{OH}$ ). En las bandas entre 2300 y 1900  $\text{cm}^{-1}$  se produjeron varios picos en las muestras de biocarbón y biocarbón +  $\text{Ca}^{2+}$ , espectros característicos de los compuestos aromáticos hidroxilo, carboxilato y fenólico. El pico en las bandas entre 1600 y 1400  $\text{cm}^{-1}$  en las muestras de biocarbón y biocarbón +  $\text{Cd}^{2+}$  son anillo aromático  $\text{C}=\text{O}$  y  $\text{C}=\text{C}$ . El estrechamiento de los espectros en la banda de 970  $\text{cm}^{-1}$  indica la presencia de carbonatos. Los espectros obtenidos en las bandas de 3500 a 3200  $\text{cm}^{-1}$  se forman debido al contenido de humedad en las muestras [20], [26], [39].

Los espectros de los grupos carboxílicos en las bandas entre 2300 y 1900  $\text{cm}^{-1}$  favorecen la absorción de  $\text{Cd}^{2+}$ , también los carbonatos encontrados en las bandas de 900 a 850  $\text{cm}^{-1}$ , picos que se forman en las muestras de biocarbón y biocarbón +  $\text{Cd}^{2+}$ . Esto se explica porque el biocarbón tiene sitios activos de adsorción en los grupos  $\text{C}-\text{C}$ ,  $\text{OH}-$ ,  $\text{CHO}-$ ,  $-\text{COOH}$  y otros grupos funcionales que contienen oxígeno [21], [34]. Aunque los grupos carboxilos y carbonatos indican la capacidad de interactuar con  $\text{Cd}^{2+}$ , la eficiencia de adsorción depende de varios factores, como la densidad y accesibilidad de estos grupos en la superficie del adsorbente, la competencia con otra solución y las condiciones del medio [15], [20], [27]. Sin embargo, los grupos alifáticos encontrados en los biocarbones pueden actuar como sitios de unión para la adsorción de metales formando complejos estables. Esto podría mejorar su rendimiento como enmienda en suelos contaminados con metales [40].



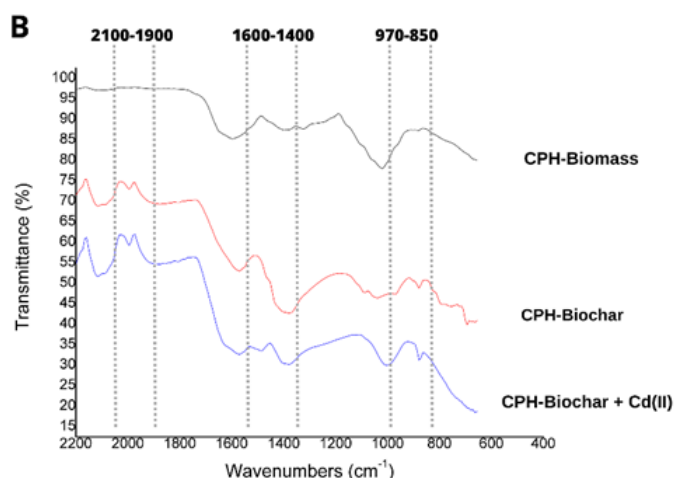


Figura 3. Espectros FTIR de las muestras de biomasa, biocarbón y biocarbón +Cd<sup>2+</sup>, A: bandas de 4500-500 cm<sup>-1</sup>, B: bandas de 2100-600 cm<sup>-1</sup>.

### Resultado de los ensayos de adsorción

El modelo de Freundlich para la concentración de 20 ppm de Cd<sup>2+</sup> se presenta en la Figura 4A. El R<sup>2</sup> obtenido fue de 0,7665, el valor de  $k$  de 0,050 mg/g y la intensidad de adsorción ( $n$ ) de 1,401. La Figura 4B corresponde al modelo de Langmuir para 20 ppm de Cd<sup>2+</sup>, el correspondiente R<sup>2</sup> fue de 0,763, el valor carga de  $q_{max}$  de 0,0556 mg/g y  $b$  (afinidad del biosorbente por los iones de Cd<sup>2+</sup>) de 0,2100. Estos valores indican una baja afinidad del adsorbente por el Cd<sup>2+</sup>, respecto a otros trabajos [9], [31]. Esto se puede relacionar con una estructura más porosa del biocarbón que se obtiene a temperaturas mayores de 500 °C, lo cual proporciona más accesibilidad de los sitios de adsorción y en la capacidad de retención del cadmio.

El modelo de Freundlich muestra un exponente  $n$  mayor a uno lo que indica que la adsorción es favorable. Sin embargo, el valor de  $k$ , que representa la cantidad de metal absorbido, es menor en comparación con otros estudios que obtuvieron 2,00 mg/g [12]. Estos investigadores trabajaron con biocarbón obtenido a partir de la cáscara de cacao y alcanzaron valores de  $q_{max}$  que oscilan entre 0,22 y 0,61 mg/g. Los R<sup>2</sup> obtenidos de las ecuaciones lineales difieren de otros trabajos que alcanzaron un ajuste > 0,90; una causa para obtener coeficiente de regresión está asociada a que las muestras utilizadas de biocarbón fueron obtenidas a 600 °C [9]. Por otra parte, la interacción de los ácidos carboxílicos con la superficie del biocarbón puede estar relacionada con la disposición de elementos como el fósforo en el adsorbente (biocarbón); este es un factor que pudo afectar el ajuste de los modelos de Langmuir y de Freundlich [40].

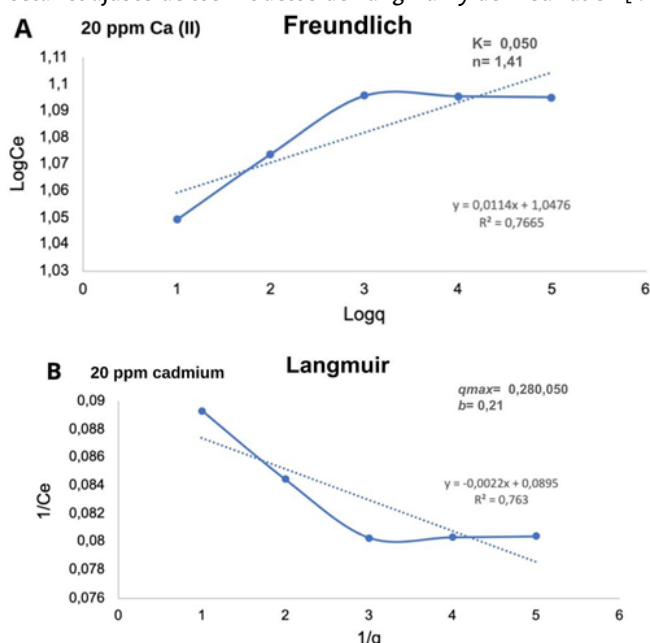


Figura 4. Isotermas de adsorción de Cd<sup>2+</sup> en sistema de recirculación en agua. A: modelo de Freundlich, B: modelo de Langmuir.

## Conclusiones

La elevada concentración de celulosa y lignina en la cáscara de la mazorca de cacao la convierte en un prometedor precursor para biocarbón. Los análisis proximales coincidieron con las expectativas, con rendimientos > 30% y pH alcalino, idóneos para enmiendas en suelos ácidos. Sin embargo, la heterogeneidad microscópica del biocarbón podría afectar la absorción de metales pesados, como reflejan las isotermas de Freundlich y Langmuir, cuyos resultados difirieron de lo anticipado. En comparación con trabajos anteriores, la temperatura emergió como un factor crítico para formar macroporos bien definidos. A 350 °C, se confirmó la presencia de grupos hidroxilos y carboxilos en las muestras, lo que facilita la adsorción superficial de metales. Lo anterior demostró que el biocarbón generado muestra propiedades lignocelulósicas y pH aptos para su uso en agricultura con fines de enmiendas para la mejora de sus propiedades físicas y químicas. No obstante, si se busca adsorber cadmio, la incineración debe superar los 350 °C.

## Referencias

- [1] S. Streule, S. Freimüller Leischtfeld, M. Galler, and S. Miescher Schwenninger, "Monitoring of cocoa post-harvest practices on a small-farm level at five locations in Ecuador", *Heliyon*, vol. 8, no. 6, p. e09628, Jun. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09628>.
- [2] S. Barrezueta-Unda, "Properties of everal soils cultivated with cocoa in the province of El Oro, Ecuador", *CienciaUAT*, vol. 14, no. 1, pp. 155-166, 2019. DOI: <https://doi.org/10.29059/cienciauat.v14i1.1210>.
- [3] A. F. Díaz-Oviedo, B. A. Ramón-Valencia, and G. G. Moreno-Contreras, "Caracterización físico-química de la cáscara de mazorca de cacao como posible uso en la elaboración de tableros aglomerados", *Revista de Investigación, Desarrollo e Innovación*, vol. 12, no. 1, pp. 97-106, Feb. 2022. DOI: <https://doi.org/10.19053/20278306.v12.n1.2022.14211>.
- [4] Z. S. Vásquez et al., "Biotechnological approaches for cocoa waste management: A review", *Waste Management*, vol. 90, pp. 72-83, May 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.04.030>.
- [5] P. Londoño-Larrea, E. Villamarín-Barriga, A. N. García, and A. Marcilla, "Study of Cocoa Pod Husks Thermal Decomposition", *Applied Sciences*, vol. 12, no. 18, p. 9318, Sep. 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/app12189318>.
- [6] S. Barrezueta-Unda and A. Paz-González, "Indicadores de sostenibilidad sociales y económicos: caso productores de cacao en El Oro, Ecuador", *Revista Ciencia UNEMI*, vol. 11, no. 27, pp. 20-29, 2018.
- [7] A. Bahrun, M. Y. Fahimuddin, T. C. Rakian, O. Safuan, L. Ode, and M. Harjoni, "Cocoa Pod Husk Biochar Reduce Watering Frequency and Increase Cocoa Seedlings Growth", *International Journal of Environment, Agriculture and Biotechnology (IJEAB)*, vol. 3, no. 5, pp. 1635-1639, 2018.
- [8] S. H. Thube et al., "Xylosandrus crassiusculus (Motschulsky) on Cocoa Pods (*Theobroma cacao* L.): Matter of Bugs and Fungi", *Insects*, vol. 13, no. 9, p. 809, Sep. 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/insects13090809>.
- [9] D. A. Pinzón-Núñez, C. A. Adarme-Durán, L. Y. Vargas-Fiallo, N. Rodríguez-López, and C. A. Ríos-Reyes, "Biochar as a waste management strategy for cadmium contaminated cocoa pod husk residues", *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture*, vol. 11, no. 1, pp. 101-115, Mar. 2022. DOI: <https://doi.org/10.30486/ijrowa.2021.1920124.1192>.
- [10] F. Barraza et al., "Beyond cadmium accumulation: Distribution of other trace elements in soils and cacao beans in Ecuador", *Environ Res*, vol. 192, p. 110241, Jan. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110241>.
- [11] F. Lu et al., "Valorisation strategies for cocoa pod husk and its fractions", *Curr Opin Green Sustain Chem*, vol. 14, pp. 80-88, Dec.

2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.07.007>.
- [12] C. J. Mendoza-Meneses, A. A. Feregrino-Pérez, and C. Gutiérrez-Antonio, "Potential Use of Industrial Cocoa Waste in Biofuel Production", *J Chem*, vol. 2021, pp. 1-11, Dec. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1155/2021/3388067>.
- [13] K. H. N. Figueroa, N. V. M. García, and R. C. Vega, "Cocoa By-products", in *Food Wastes and By-products*, Wiley, 2020, pp. 373-411. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781119534167.ch13>.
- [14] L. Liu, T. Yue, R. Liu, H. Lin, D. Wang, and B. Li, "Efficient absorptive removal of Cd(II) in aqueous solution by biochar derived from sewage sludge and calcium sulfate", *Bioresour Technol*, vol. 336, p. 125333, Sep. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125333>.
- [15] Tsai, Hsu, Lin, Tsai, Chen, and Chang, "Enhancing the Pore Properties and Adsorption Performance of Cocoa Pod Husk (CPH)-Derived Biochars via Post-Acid Treatment", *Processes*, vol. 8, no. 2, p. 144, Jan. 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/pr8020144>.
- [16] E. H. Novotny, C. M. B. de F. Maia, M. T. de M. Carvalho, and B. E. Madari, "Biochar: pyrogenic carbon for agricultural use - a critical review", *Rev Bras Cienc Solo*, vol. 39, no. 2, pp. 321-344, Apr. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1590/01000683rbcs20140818>.
- [17] H. Kazemi Shariat Panahi et al., "A comprehensive review of engineered biochar: Production, characteristics, and environmental applications", *J Clean Prod*, vol. 270, p. 122462, Oct. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122462>.
- [18] A. D. Sanchez-Reinoso, E. A. Ávila-Pedraza, and H. Restrepo, "Use of Biochar in agriculture.", *Acta Biolo Colomb*, vol. 25, no. 2, pp. 327-338, May 2020. DOI: <https://doi.org/10.15446/abc.v25n2.79466>.
- [19] L. Milian-Luperón, M. Hernández-Rodríguez, J. Falcón-Hernández, and A. Otero-Calvis, "Obtaining bioproducts by slow pyrolysis of coffee and cocoa husks as suitable candidates for being used as soil amendment and source of energy", *Revista Colombiana de Química*, vol. 49, no. 2, pp. 23-29, May 2020. DOI: <https://doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v49n2.83231>.
- [20] C.-H. Tsai, W.-T. Tsai, S.-C. Liu, and Y.-Q. Lin, "Thermochemical characterization of biochar from cocoa pod husk prepared at low pyrolysis temperature", *Biomass Convers Biorefin*, vol. 8, no. 2, pp. 237-243, Jun. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13399-017-0259-5>.
- [21] Z. Tan, S. Yuan, M. Hong, L. Zhang, and Q. Huang, "Mechanism of negative surface charge formation on biochar and its effect on the fixation of soil Cd", *J Hazard Mater*, vol. 384, p. 121370, Feb. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121370>.
- [22] X. Yang, S. Zhang, M. Ju, and L. Liu, "Preparation and Modification of Biochar Materials and their Application in Soil Remediation", *Applied Sciences*, vol. 9, no. 7, p. 1365, Apr. 2019. DOI: <https://doi.org/10.3390/app9071365>.
- [23] N. Aggangan, A. Cortés, and C. Rea, "Growth response of cacao (*Theobroma cacao* L.) plant as affected by bamboo biochar and arbuscular mycorrhizal fungi in sterilized and unsterilized soil", *Biocatal Agric Biotechnol*, vol. 22, pp. 1-11, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2019.101347>.
- [24] T. A. Sial et al., "Contrasting effects of banana peels waste and its biochar on greenhouse gas emissions and soil biochemical properties", *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 122, no. November, pp. 366-377, Feb. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.10.030>.
- [25] A. Tomczyk, Z. Sokołowska, and P. Boguta, "Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects", *Rev Environ Sci Biotechnol*, vol. 19, no. 1, pp. 191-215, Mar. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11157-020-09523-3>.
- [26] R. Campos-Vega, K. H. Nieto-Figueroa, and B. D. Oomah, "Cocoa (*Theobroma cacao* L.) pod husk: Renewable source of bioactive compounds", *Trends Food Sci Technol*, vol. 81, pp. 172-184, Nov. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.09.022>.
- [27] J. Guo et al., "Effects of various pyrolysis conditions and feedstock compositions on the physicochemical characteristics of cow manure-derived biochar", *J Clean Prod*, vol. 311, p. 127458, Aug. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127458>.
- [28] TAPPI, "Acid-insoluble lignin in wood and pulp", 2006. <https://www.tappi.org/content/sarg/t222.pdf>.
- [29] S. Barrezueta Unda, A. Condoy-Gorotiza, and S. Sánchez-Pilcorema, "Efecto del biocarbón en el desarrollo de las plantas de banano (*Musa AAA*) en fincas a partir de un manejo orgánico y convencional", *Enfoque UTE*, vol. 13, no. 3, Jul. 2022. DOI: <https://doi.org/10.29019/enfoqueute.815>.
- [30] L. Zhang et al., "Preparation of biochar by mango peel and its adsorption characteristics of Cd(II) in solution", *RSC Adv*, vol. 10, no. 59, pp. 35878-35888, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1039/D0RA06586B>.
- [31] H. Romero-Bonilla, J. C. Luque Vera, A. Castillo Sánchez, W. Espinoza Ramón, and L. Olivera Montenegro, "Comparación de modelos cinéticos isotérmicos durante la adsorción de plomo mediante *Azolla caroliniana*", *Ingeniería Industrial*, no. 42, pp. 99-114, Jun. 2022. DOI: <https://doi.org/10.26439/ing.ind2022.n42.5792>.
- [32] N. Y. Asiedu, F. A. Neba, and A. Addo, "Modeling the attainable regions for catalytic oxidation of renewable biomass to specialty chemicals: Waste biomass to carboxylic acids", *S Afr J Chem Eng*, vol. 30, pp. 1-14, Oct. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2019.07.003>.
- [33] G. Cruz, "Production of Activated Carbon from Cocoa (*Theobroma cacao*) Pod Husk", *Journal of Civil & Environmental Engineering*, vol. 02, no. 02, 2012. DOI: <https://doi.org/10.4172/2165-784X.1000109>.
- [34] A. F. Díaz-Oviedo, B. A. Ramón-Valencia, and G. G. Moreno-Contreras, "Caracterización físico-química de la cáscara de mazorca de cacao como posible uso en la elaboración de tableros aglomerados", *Revista de Investigación, Desarrollo e Innovación*, vol. 12, no. 1, pp. 97-106, Feb. 2022. DOI: <https://doi.org/10.19053/20278306.v12.n1.2022.14211>.
- [35] T. de Paula Protásio et al., "Revealing the influence of chemical compounds on the pyrolysis of lignocellulosic wastes from the Amazonian production chains", *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 19, no. 5, pp. 4491-4508, May 2022. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03416-w>.
- [36] J. E. López, C. Arroyave, A. Aristizábal, B. Almeida, S. Builes, and E. Chavez, "Reducing cadmium bioaccumulation in *Theobroma cacao* using biochar: basis for scaling-up to field", *Heliyon*, vol. 8, no. 6, p. e09790, Jun. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09790>.
- [37] D. C. Meza-Sepúlveda, A. M. Castro, A. Zamora, J. W. Arbolada, A. M. Gallego, and A. V. Camargo-Rodríguez, "Bio-Based Value Chains Potential in the Management of Cacao Pod Waste in Colombia, a Case Study", *Agronomy*, vol. 11, no. 4, p. 693, Apr. 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/agronomy11040693>.
- [38] M. Munongo, G. Nkeng, and J. Njukeng, "Production and Characterization of Compost Manure and Biochar from Cocoa Pod Husks", *International Journal of Advanced Scientific Research and Management*, vol. 2, no. 2, 2017.
- [39] R. R. Domingues et al., "Properties of biochar derived from wood and high-nutrient biomasses with the aim of agronomic and environmental benefits", *PLoS One*, vol. 12, no. 5, p. e0176884, May 2017. DOI: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0176884>.
- [40] L. López-Reyes et al., "Adsorption of Plant and Bacterial Carboxylic Acids in Agricultural Soil", *Terra Latinoamericana*, pp. 261-270, 2012.

**Citación del artículo:**

S. Barrezueta-Unda, H. Romero Bonilla, M. Ríos Hidalgo, "Características principales del biocarbón derivado de restos de *Theobroma cacao* L. para su uso en suelos agrícolas", *Rev. Colomb. Quim.*, vol. 52, no. 1, pp. 19-24, 2023. DOI: <https://doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v52n1.110591>