



Producción de biochar a partir de cáscara de palma, cisco de café y contenido ruminal bovino vía pirólisis y su uso en la remoción azul de metileno en solución acuosa

Biochar production from palm kernel shell, coffee husk and bovine rumen content via pyrolysis and its use in the removal of methylene blue from aqueous solution

Sergio Jonayder Muñoz Ríos¹ , Laura Maileth Rey Hernández² , Katherin Natalia Acuña Rodríguez³ ,
Ángel Custodio Acuña Llanes⁴ , Franci Nathalie Gómez Jaimes⁵

Highlights

- Biochar was obtained through the pyrolysis of a mixture of palm kernel shell (40%), coffee husk (40%) and bovine rumen content (20%), for the reuse of this residual biomass.
- The biochar produced was used to remove up to 37% of methylene blue in an aqueous solution at pH=10.
- Pyrolysis is an effective strategy for transforming palm kernel shell biomass, coffee husk, and bovine ruminal content to generate value-added products that are useful for the removal of methylene blue from aqueous solutions.

Innovaciencia

ISSN: 2346-075X

E- ISSN: 2346-075X

Innovaciencia 2024; 12(1); e3550

<http://dx.doi.org/10.15649/2346075X.3550>

INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA

Cómo citar este artículo:

Muñoz S.J., Rey L.M., Acuña K.N., Acuña A.C., Gómez F.N. Producción de biochar a partir de cáscara de palma, cisco de café y contenido ruminal bovino vía pirólisis y su uso en la remoción azul de metileno en solución acuosa, Innovaciencia 2024; 12(1); e3550.

<http://dx.doi.org/10.15649/2346075X.3550>

Recibido: 11 de noviembre de 2023

Aceptado: 29 de mayo de 2024

Publicado: 12 de julio de 2024

Palabras clave:

Biochar; Cáscara de palma; Cisco de café; Contenido ruminal bovino; Pirólisis; Azul de metileno.

Key words:

Biochar; Palm kernel shell; Coffee husk; Bovine rumen content; Pyrolysis; Methylene blue.

RESUMEN

Introducción: La gran cantidad de biomasa residual derivada de la actividad agroindustrial constituye una problemática ambiental que requiere del uso de estrategias de aprovechamiento que fortalezcan las cadenas productivas en el marco de la producción y consumo responsables. **Objetivo:** En esta investigación se realizó la producción de biochar a partir de la pirólisis de una mezcla de cáscara de palma (40%), cisco de café (40%) y contenido ruminal bovino (20%) para evaluar su capacidad de remoción de azul de metileno en solución acuosa. **Materiales y métodos:** La pirólisis de la mezcla se realizó a una temperatura de 750°C, con una tasa de calentamiento de 15°C/min, durante 2 h. El producto obtenido se denominó biochar FT-750 al cual se determinó su composición elemental, contenido de cenizas y área superficial. Finalmente, se evaluó la capacidad de remoción de azul de metileno en solución acuosa (250 mg/L) a diferentes valores de pH (2-10). **Resultados y discusión:** El biochar FT-750 tuvo un contenido de carbono de 73,6%, un contenido de cenizas de 16,1% y un área superficial de 0,88 m²/g. Con estas características, se alcanzó una remoción de azul de metileno del 37% a pH 10. Los resultados se ajustaron al modelo cinético de *pseudo*-primer orden y a la isoterma de Freundlich. **Conclusiones:** La pirólisis es una estrategia efectiva de transformación de biomasa residual como la cáscara de palma, el cisco de café y el contenido ruminal bovino para producir un biochar útil como adsorbente en la remoción de contaminantes en solución acuosa.

ABSTRACT

Introduction: The large amount of residual biomass derived from agricultural activity is an ongoing environmental issue that requires efficient strategies to transform these biowastes into value-added products within the framework of responsible production and consumption. **Objective:** In this study, biochar was produced by pyrolysis of a mixture of palm kernel shell (40%), coffee husk (40%), and bovine rumen content (20%) to evaluate its capacity to remove methylene blue from aqueous solution. **Materials and Methods:** The pyrolysis was carried out at a temperature of 750°C, with a heating rate of 15°C/min, for 2 h. The pyrolysis product, namely biochar FT-750, was characterized in terms of its elemental composition, ash content, and surface area. The biochar FT-750 was evaluated as adsorbent of methylene blue from aqueous solution (250 mg/L) at different pH values (2-10). **Results and Discussion:** The FT-750 biochar had a carbon content of 73.6%, an ash content of 16.1%, and a surface area of 0.88 m²/g. With these characteristics, a methylene blue removal of 37% (53.9 mg/g) was achieved at pH 10. The results from the adsorption process were correlated with the pseudo-first-order kinetic model and Freundlich isotherm. **Conclusions:** Pyrolysis is an effective strategy for the transformation of palm kernel shell, coffee husk, and bovine rumen content into a value-added biochar useful for the removal of contaminants from aqueous solutions.



Open access

1 Universidad Industrial de Santander, Escuela de Química, Bucaramanga, Colombia, sergioacademico1@gmail.com.

2 Industrias Acuña Ltda. INAL, Bucaramanga, Colombia, innovacion@inal.com.co.

3 Industrias Acuña Ltda. INAL, Bucaramanga, Colombia, natalia@inal.com.co.

4 Industrias Acuña Ltda. INAL, Bucaramanga, Colombia, angel@inal.com.co.

5* Autor de correspondencia. Universidad de Santander, Facultad de Ciencias Exactas, Naturales y Agropecuarias, Bucaramanga, Colombia, nathalie.gomez@mail.udes.edu.co.

INTRODUCCIÓN

El crecimiento poblacional y el rápido desarrollo industrial de la sociedad ha traído consigo el aumento exponencial en la generación de residuos de toda clase, cuya inadecuada disposición y vertimiento generan impactos negativos a nivel ambiental y social⁽¹⁾. El sector agroindustrial es de vital importancia en la economía y sostenibilidad en Colombia. Sin embargo, de esta actividad económica se generan grandes cantidades de biomasa residual que de no ser manejadas adecuadamente se convierten en una fuente de contaminación⁽²⁾. Esta situación hace necesario el uso de estrategias sostenibles de transformación de estos residuos en productos renovables de valor agregado, en el marco de la economía circular.

En Colombia, el cultivo de mayor extensión es el de la palma de aceite, al cual que cuenta con más de 590.189 hectáreas sembradas, lo cual posiciona al país como el primer productor de palma de aceite en Latinoamérica y el cuarto a nivel mundial⁽³⁾. A agosto de 2023, se produjeron 142,4 miles de toneladas de aceite de palma, con un estimado de 2,9 millones de toneladas de biomasa residual sólida y líquida⁽⁴⁾. Dentro de la biomasa residual sólida que se puede aprovechar de este cultivo, se destaca el cuesco o cáscara, un material duro y leñoso que protege la almendra de la fruta y que corresponde al 5-7% del peso del fruto fresco⁽⁵⁾.

Otro cultivo de gran relevancia para el país corresponde al café, dado que Colombia es el mayor productor mundial de café arábigo suave lavado, con una producción en 2021 de 12,6 millones de sacos de 60 kilos de café verde, según el reporte de la Federación Nacional de Cafeteros⁽⁶⁾. De esta cadena de beneficio, se estima que solo al menos el 5 % de la biomasa generada se utiliza en la elaboración de la bebida, y el resto se convierte en biomasa residual. Del total de sacos de café arábigo producidos al año en Colombia, alrededor del 20% corresponde a la cascarilla o cisco, que recubre a cada grano de café y que se desprende mediante la trilla de los granos secos. Se estima que a nivel nacional anualmente se pueden producir más de 13.205 toneladas de esta biomasa.

La ganadería también participa de las principales actividades económicas del país, con 1,46% del PIB Nacional y del 25,22% del PIB agropecuario al año 2023⁽⁷⁾. En Latinoamérica, Colombia ocupa el cuarto puesto en producción de carne bovina después de Brasil, Argentina y México. Los residuos sólidos generados en el proceso de beneficio del ganado corresponden alrededor de un 26% de los subproductos cárnicos no comestibles que se obtienen. Entre estos residuos se encuentra el contenido ruminal bovino o ruminasa, el cual es un subproducto que se encuentra principalmente en el rumen y consiste en el material vegetal que al momento del sacrificio no logró ser digerido. El contenido ruminal bovino causa gran impacto ambiental dado que cada bovino genera hasta 60 kg de esta biomasa residual en base húmeda⁽⁸⁾.

Dentro de las diversas formas de transformación de la biomasa, destacan las técnicas bioquímicas, fisicoquímicas y termoquímicas⁽⁹⁾. Esta última consiste en la degradación térmica de la materia orgánica para producir energía renovable y bioproductos de valor agregado, según cada propósito. La transformación termoquímica sucede en cinco etapas: volatilización (hasta 200°C), torrefacción (entre 225–300°C), pirólisis (entre 300–800°C), gasificación (entre 800–900°C) y combustión (450–2000°C)⁽¹⁰⁾. Entre estas etapas, la pirólisis de la biomasa se lleva a cabo en ausencia de oxígeno, a temperaturas entre 300–700°C. En este proceso, el material vegetal se descompone para producir bioaceite, gases y bioproductos como el biochar, logrando un impacto ambiental positivo en la gestión eficiente de residuos mediante la generación de valor agregado en las economías agrícolas⁽¹¹⁾.

El biochar es un sólido carbonáceo que se obtiene a partir de la transformación térmica en atmósfera inerte a partir de diversos residuos agroindustriales⁽¹²⁾. Este material cuenta con gran área superficial y porosidad y baja relación oxígeno/carbono. Además, durante la transformación térmica de la biomasa se promueven

cambios químicos superficiales en el material, lo cual le otorga al biochar características particulares como abundante cantidad de grupos oxigenados superficiales y mayor contenido mineral⁽¹³⁾. Dadas estas cualidades, el biochar es una forma estable de carbono que encuentra diferentes aplicaciones, entre las cuales destaca su uso como adsorbente en la remoción de contaminantes en solución⁽¹⁴⁾.

Con base en lo anterior, el objetivo de esta investigación fue generar un biochar mediante pirólisis a partir de una mezcla de cáscara de palma, cisco de café y contenido ruminal bovino, procedentes de la actividad económica de empresas santandereanas, y evaluar su capacidad de remoción de azul de metileno en solución acuosa, uno de los colorantes industriales más utilizados, conocido por ser ambientalmente persistente, tóxico, cancerígeno y mutagénico⁽¹⁵⁾. Este estudio permite evidenciar el potencial de la biomasa residual utilizadas como materias primas para la elaboración de bioproductos de valor agregado útiles en la remoción de colorantes industriales contaminantes en solución acuosa.

MATERIALES Y MÉTODOS

Biomasa residual

Las muestras de cáscara de palma, cisco de café y contenido ruminal bovino (**Figura 1**) se adquirieron de las empresas Palm-mixtex, Trilladora El Guane y Colbeef SAS, respectivamente, en Bucaramanga, Colombia. La cáscara de palma y el cisco de café se recibieron con porcentajes de humedad inferiores al 15%, mientras que la humedad inicial en contenido ruminal bovino fue del 70,3%. El secado de esta muestra se realizó en condiciones ambientales, bajo la radiación solar, en un área de 5,3 m² en la cual se dispuso de un 1m³ de la muestra en forma de pila durante 10 días. Con ayuda de un rastrillo, se distribuyó material cada 30 minutos a lo largo del día para permitir la homogeneización del material durante el secado. Todas las muestras de biomasa residual se molieron, se tamizaron con una malla de 1,68 mm y se almacenaron para su posterior análisis. En este estudio no se manipularon animales para experimentación.



Figura 1. Características macroscópicas de las diferentes muestras de la biomasa residual. Muestras sin moler: Cáscara de palma (a), cisco de café (c) y contenido ruminal bovino crudos (e). Muestras molidas y tamizadas: cáscara de palma (b), cisco de café (d) y contenido ruminal bovino secos(f).

Análisis bromatológico

El análisis bromatológico de las muestras se realizó con base en el material seco. El pH, contenido de humedad, cenizas, carbono orgánico total oxidable, pérdidas por volatilización y densidad se determinaron con base en la norma NTC 5167⁽¹⁶⁾. El contenido de nitrógeno se determinó mediante el método Kjeldahl, con base en la norma NTC 4657⁽¹⁷⁾.

Producción de biochar

La producción de biochar se realizó mediante la pirólisis de la biomasa residual, para lo cual se preparó una mezcla compuesta por 40% de cáscara de palma, 40% de cisco de café y 20% de contenido ruminal bovino, con base en masa seca. La pirólisis se realizó utilizando una torre de calentamiento con atmósfera controlada diseñada, elaborada y disponible en la empresa Industrias Acuña Ltda. INAL, en Bucaramanga, Colombia (**Figura 2**). Como condiciones de operación, se utilizó nitrógeno como gas inerte con un flujo de 5 pies

cúbicos por minuto (CFM), una presión de 20 psi, una temperatura de operación de 750°C con una tasa de calentamiento de 15°C/min y una velocidad del mezclador de 6 rpm. El tiempo requerido para alcanzar la temperatura de reacción fue de 3,5 h y el tiempo de sostenimiento fue de 2 h. Al término del proceso, se obtuvo el material carbonáceo el cual se denominó FT-750 y se conservó para su posterior caracterización. El rendimiento másico se calculó con base en la masa del biochar producido respecto a la masa de la mezcla de las muestras de biomasa residual, y se expresó en términos de porcentaje.



Figura 2. Torre de calentamiento de atmósfera controlada para la generación de biochar mediante pirólisis. Intercambiador de calor de tubos y carcasa (a), torre de salida de gases con platos perforados (b) y horno de resistencias eléctricas (c).

Análisis elemental

El contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre del biochar FT-750 se determinó mediante el método de combustión total, utilizando un analizador elemental Vario El cube, equipado con un detector de conductividad térmica (TCD), columnas de combustión y reducción, operadas a 1150 y 850°C, respectivamente, y un flujo de gas de arrastre de 230 mL/min. El contenido de oxígeno se determinó matemáticamente, con base en la resta del porcentaje de los elementos analizados.

Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Las observaciones y el registro de las micrografías del biochar FT-750 se realizaron en un microscopio electrónico de barrido de alto vacío marca Tescan VEGA3 Instrument, operado en modo electrón secundario a 5,0 kV. Previo a la toma de imágenes, las muestras se cubrieron con una película de oro y se dispusieron en un portamuestras con cinta de carbono de doble cara.

Área superficial específica

Para la determinación del área superficial, el biochar FT-750 se pesó en celdas de vidrio borosilicato de 9 mm de diámetro y se desgasificó a 350°C y 6 Pa por 6 h en un equipo Vac Prep 061, Micromeritics. Posteriormente, la captura de las isotermas de adsorción de nitrógeno se realizó en un equipo 3FLEX™ de Micromeritics, a una temperatura de -196,15°C, en un intervalo de presión relativa (P/P01) entre 0,0025 y 0,9999. El análisis de los datos se realizó utilizando el programa 3FLEX V.4.03. Las áreas específicas de

las muestras se calcularon por el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) cuyo intervalo de aplicación fue ajustado de acuerdo con el criterio de consistencia de la transformada de Rouquerol.

Capacidad de remoción de azul de metileno

El potencial del biochar FT-750 como adsorbente de colorantes industriales se evaluó mediante la remoción de azul de metileno en solución acuosa, con base en el procedimiento descrito por Güleç et al.,⁽¹⁸⁾ y Sangsuk et al.,⁽¹⁹⁾ con algunas modificaciones. Para este análisis, se consideraron los modelos cinéticos de *pseudo*-primer, *pseudo*-segundo orden y el modelo intrapartícula.

Inicialmente, se agregaron 0,1 mg del material adsorbente en vasos de precipitados con una solución acuosa de 50 mL de azul de metileno (CAS 7220-79-3) a una concentración de 250 mg/L. Las soluciones se ajustaron a diferentes valores de pH (2–10) utilizando soluciones de HCl y NaOH 0,1 M. Las mezclas se agitaron a 120 rpm durante 24 h, tomando alícuotas cada 2 h para determinar la concentración residual de azul de metileno en la solución en el tiempo. Posteriormente, las mezclas se centrifugaron por 5 min a 4000 rpm para separar el adsorbente, se recolectó el sobrenadante de las soluciones y se determinó la concentración de azul de metileno mediante espectroscopia de ultravioleta visible, utilizando un equipo Agilent Technologies Cary 60 UV-Vis y a una longitud de onda de 665 nm. Para la cuantificación, se construyó una curva de calibración utilizando azul de metileno en concentraciones de 5–500 mg/L ($R^2=0,99623$). Los resultados se expresaron en mg de azul de metileno por g de biochar FT-750 (mg/g).

Capacidad de sorción, q_t

La capacidad de sorción, q_t , del azul de metileno en solución a diferentes valores de pH (2-10) se calculó a partir de la Ecuación 1, donde C_0 y C_t (mg/L) son la concentración inicial del azul de metileno (250 mg/L) y la concentración de azul de metileno en el tiempo t , respectivamente, V es el volumen de la solución (L) y m es la masa del biochar FT-750 (g). La capacidad de sorción en el equilibrio, q_e (mg/g), se calculó mediante la Ecuación 2, donde C_e es la concentración de azul de metileno (mg/L).

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad \text{Ecuación 1}$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \text{Ecuación 2}$$

Modelos cinéticos

La cinética de sorción del azul de metileno se determinó a partir de la aplicación de los modelos cinéticos de *pseudo*-primer orden, *pseudo*-segundo orden y difusión intrapartícula, según lo descrito por Tran et al.,⁽²⁰⁾ y con base en las Ecuaciones 3–5, respectivamente.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e \cdot -k_1 t \quad \text{Ecuación 3}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} \quad \text{Ecuación 4}$$

$$q_t = k_3 \sqrt{t} + C \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde t es el tiempo de sorción y k_1 (1/min), k_2 (g/mg min) y k_3 (mg/g min^{1/2}) son las constantes de velocidad de sorción de los modelos de *pseudo*-primer orden, *pseudo*-segundo orden y difusión intrapartícula, respectivamente.

Isotermas de adsorción

La evaluación de las isotermas de adsorción del azul de metileno fue realizada mediante la aplicación de los modelos de Langmuir y de Freundlich, según lo descrito por Chung et al.,⁽²¹⁾ y con base en las Ecuaciones 6 y 7, respectivamente. Las isotermas fueron evaluadas utilizando soluciones de azul de metileno en diferentes concentraciones (50–250 mg/L), con el valor de pH de mayor porcentaje de remoción.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{k_L q_m} \quad \text{Ecuación 6} \quad \ln q_e = \ln K_F + \frac{\ln C_e}{n} \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde q_m es la máxima capacidad de sorción del biochar FT-750 (mg/g) y k_L corresponde a la constante de Langmuir. En el modelo de Freundlich, K_F ((mg/g(mg/L)ⁿ) corresponde a la capacidad de adsorción del aerogel y n es la constante de adsorción de Freundlich.

RESULTADOS

Análisis bromatológico

Las características bromatológicas pH, humedad, cenizas, carbono orgánico total oxidable, nitrógeno, pérdidas por volatilización y densidad de las muestras cáscara de palma, cisco de café y contenido ruminal bovino se describen en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Análisis bromatológico de la cáscara de palma, cisco de café y contenido ruminal bovino sin tratamiento térmico.

Parámetro	Cáscara de palma	Biomasa residual Cisco de café	Contenido ruminal bovino
pH	4,16	5,77	5,79
Humedad (%)	12,38	11,13	10,46
Cenizas (%)	4,29	1,80	3,73
Carbono orgánico total oxidable (%)	38,29	49,84	40,42
Nitrógeno (%)	0,44	0,82	0,16
Pérdidas por volatilización (%)	83,33	87,06	85,81
Densidad (g/cm ³)	0,82	0,44	0,26

La humedad para la biomasa residual fue inferior al 15%. Con respecto al contenido de carbono orgánico total oxidable, el cisco de café presentó el mayor contenido, con 49,84%, seguido del contenido ruminal bovino, con 40,42% y la cáscara de palma, con 38,29%. En concordancia con estos resultados, las pérdidas por volatilización fueron mayores para el cisco de café, con 87,06%, seguido del contenido ruminal bovino, con 85,81% y de la cáscara de palma, con 83,33%.

Contrariamente, otros parámetros determinados fueron considerablemente bajos para toda la biomasa. Por ejemplo, el contenido de nitrógeno del cisco de café tuvo un valor de 0,82%, seguido de la cáscara de palma, con 0,44% y del contenido ruminal bovino, con 0,16%. Así mismo, el contenido de cenizas no superó el 5%, con el mayor valor para las cáscaras de palma, con 4,29%, seguido del contenido ruminal bovino, con 3,73% y por último del cisco de café, con 1,80%.

Generación de biochar a partir de la biomasa residual

La producción del biochar FT-750 (**Figura 3**), se llevó a cabo mediante pirólisis a una temperatura de 750°C, una tasa de calentamiento de 15°C/min y un tiempo de sostenimiento de 2 h. El tamaño de partícula fue menor de 1,7 mm. Bajo estas condiciones, se obtuvo un rendimiento másico del 24,7%. El elemento mayoritario del biochar FT-750 fue el carbono, con 73,6%, seguido del oxígeno, con 23,1%. Por el contrario, el contenido de hidrógeno, nitrógeno y de azufre fue menor en comparación con los demás elementos, con 1,8%, 1,2% y 0,3%, respectivamente. El contenido de cenizas para el biochar FT-750 fue de 16,12%, valor aproximadamente cuatro veces mayor que el contenido de cenizas de la cáscara de palma, con 4,29%, y el contenido ruminal bovino, con 3,73%, y casi ocho veces mayor en comparación con el cisco de café, con 1,80% (**Tabla 2**).

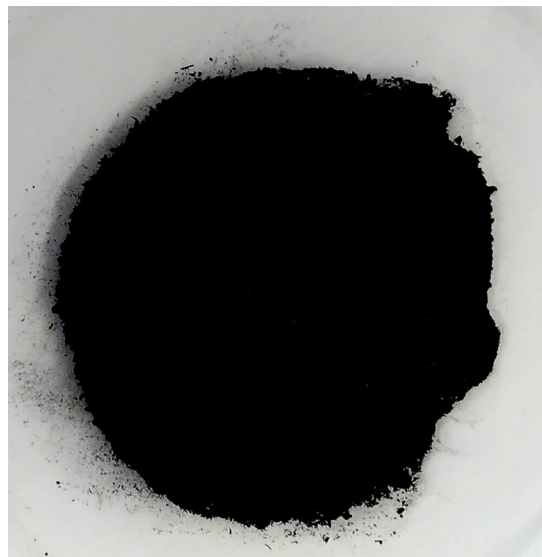


Figura 3. Característica macroscópica del Biochar FT-750.

Tabla 2. Análisis elemental, contenido de cenizas y pH del Biochar FT-750.

Muestra	C(%)	H(%)	O(%)	N(%)	S(%)	O/C	H/C	C/N	Cenizas (%)	pH
FT-750	73,6	1,8	23,1	1,2	0,3	0,3	0,02	61,3	16,12	8,90

Microscopía electrónica de barrido

En la **Figura 4**, se puede apreciar el material carbonáceo producto de la transformación termoquímica de la biomasa, conformado por partículas amorfas, de tamaños variables, con superficie rugosa y con presencia de pequeñas protuberancias y poros en algunas zonas. Durante la pirólisis, los productos de degradación térmica que no se volatilizan se fragmentan en moléculas aún más pequeñas o se polimerizan en carbón. De igual forma, la porosidad de las partículas del biochar producido aumenta a medida que la pirólisis progresa y la densidad del sólido disminuye⁽¹⁰⁾.

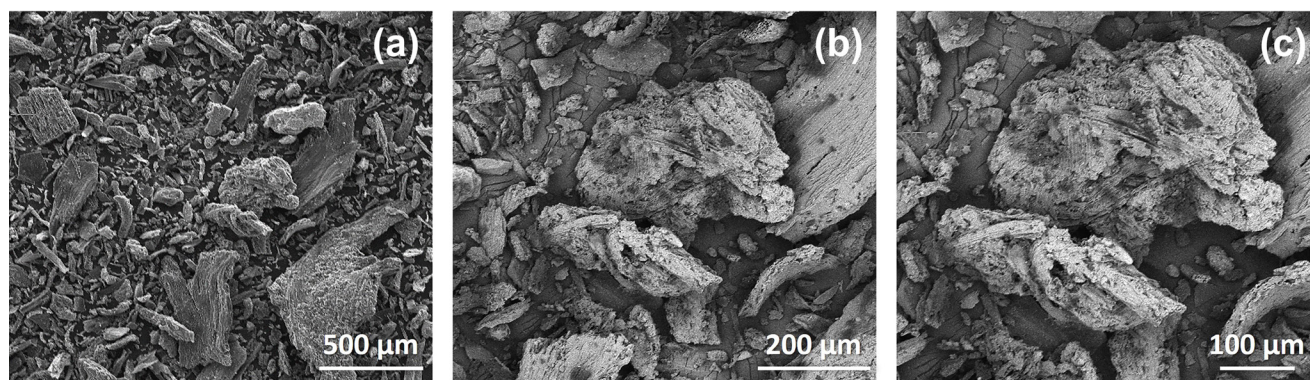


Figura 4. Micrografías obtenidas por MEB del Biochar FT-750. El análisis del biochar FT-750 por MEB muestra una superficie heterogénea y porosa con una amplia variación en el rango de tamaño de partícula.

Área superficial

Tras el proceso de pirólisis, el área superficial del biochar FT-750 fue considerablemente mayor respecto a la cáscara de palma, al cisco de café, y al contenido ruminal bovino (Tabla 3)

Tabla 3. Área superficial del biochar FT-750 y de la biomasa residual de procedencia.

Muestra	Área superficial (m ² /g)
FT-750	0,88
Cáscara de palma	0,0003
Cisco de café	0,0002
Contenido ruminal bovino	0,00005

Capacidad de remoción de azul de metileno

Capacidad de sorción

La capacidad de remoción de contaminantes del biochar FT-750 se evaluó mediante la remoción de azul de metileno en solución acuosa. Inicialmente, los experimentos se realizaron a diferentes valores de pH (2-10) para determinar el efecto de este parámetro en la remoción del colorante a una concentración de 250 mg/mL (Figura 5). Aunque el porcentaje de remoción varió en relación con los valores de pH evaluados, se pudo observar una tendencia en el aumento en la cantidad de colorante adsorbido ante el aumento del pH, con un máximo porcentaje de remoción del 37% (53,9 mg/g) a un pH de 10. El tiempo de equilibrio en todos los experimentos se estableció alrededor de los 500 min.

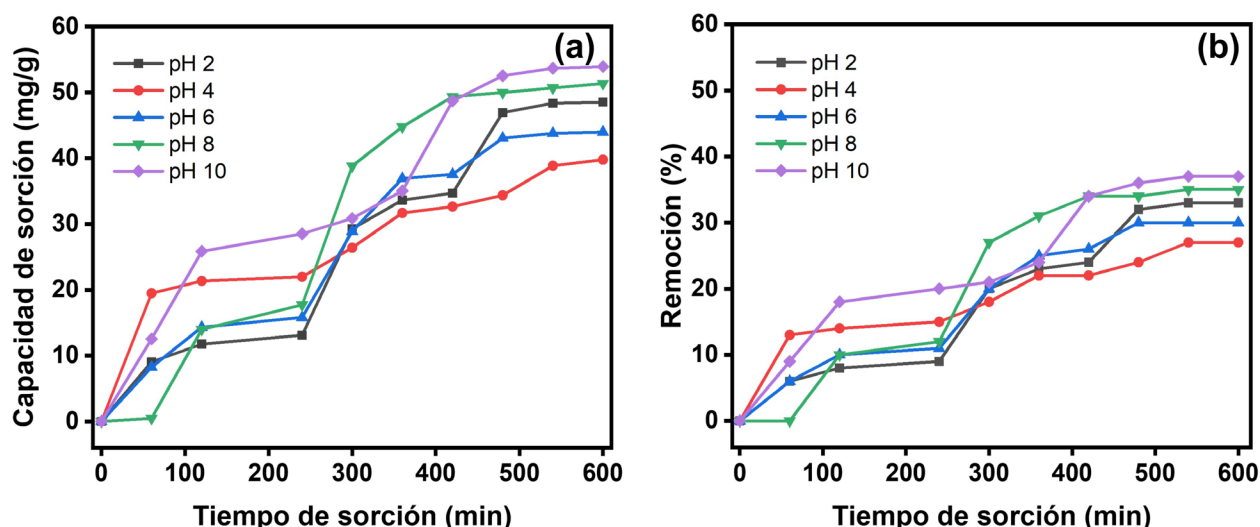


Figura 5. Remoción de azul de metileno en solución acuosa con el biochar FT-750. (a) Porcentaje de remoción. (b) Capacidad de sorción.

Modelos cinéticos de *pseudo*-primer orden, *pseudo*-segundo orden y difusión intrapartícula

La cinética de sorción del azul de metileno utilizando el biochar FT-750 se determinó a partir de la aplicación de los modelos cinéticos de *pseudo*-primer orden, *pseudo*-segundo orden y difusión intrapartícula (Figura 6). La correlación entre los coeficientes de los tres modelos cinéticos evaluados se presenta en la Tabla 4.

Tabla 4. Modelos cinéticos de *pseudo*-primer, *pseudo*-segundo orden y difusión intrapartícula para la remoción de azul de metileno con el biochar FT-750.

pH	$q_e \text{ exp}$	Pseudo Primer Orden			Pseudo Segundo Orden			Difusión Intrapartícula		
		q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2	C	k_3	R^2
2	49,64	89,47	$6,0 \cdot 10^{-3}$	0,803	263,16	$1,4 \cdot 10^{-6}$	0,052	-17,65	2,70	0,886
4	40,46	47,84	$5,0 \cdot 10^{-3}$	0,805	47,62	$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,881	6,64	1,29	0,890
6	44,56	81,27	$8,0 \cdot 10^{-3}$	0,872	125,00	$7,7 \cdot 10^{-6}$	0,269	-12,66	2,41	0,918
8	52,13	90,83	$8,0 \cdot 10^{-3}$	0,933	-8,00	$2,3 \cdot 10^{-4}$	0,234	-23,60	3,30	0,911
10	54,32	103,23	$8,0 \cdot 10^{-3}$	0,818	90,91	$2,6 \cdot 10^{-5}$	0,721	-7,19	2,53	0,905

Nota: q_e = capacidad de sorción en el equilibrio; k_1 , k_2 y k_3 = constantes de velocidad de sorción de los modelos de *pseudo*-primer orden, *pseudo*-segundo orden; R^2 = coeficiente de correlación.

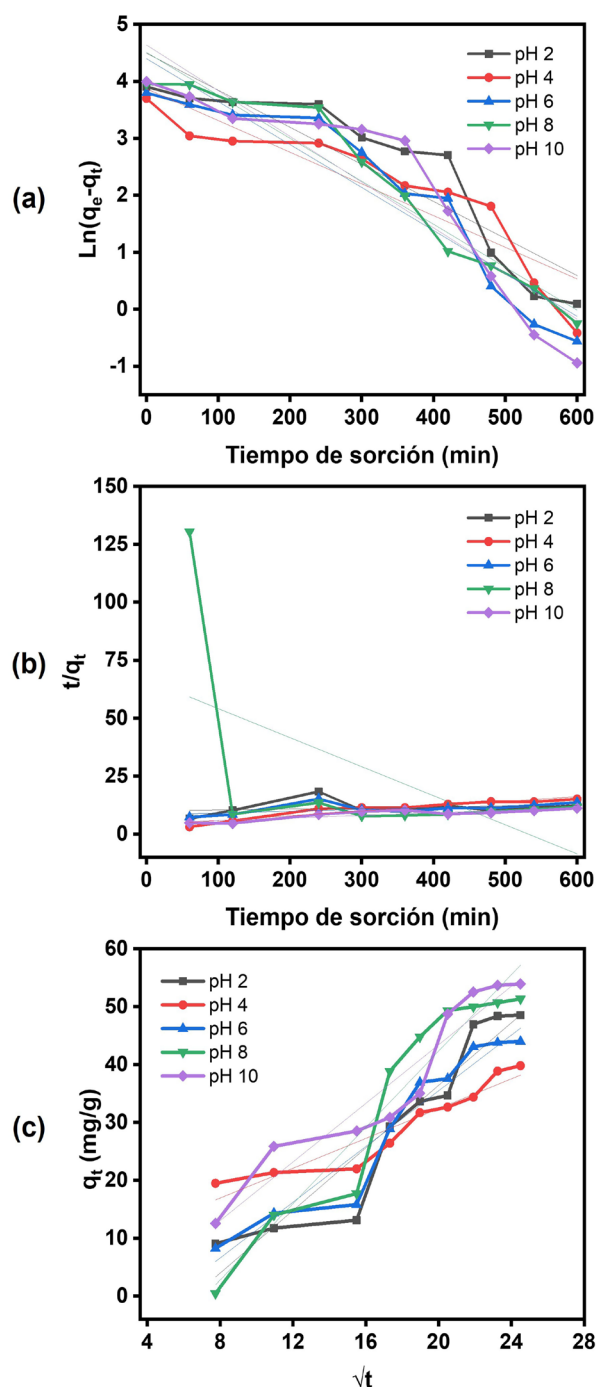


Figura 6. Modelos cinéticos evaluados para la remoción de azul de metileno en solución acuosa con el biochar FT-750. (a) Modelo de **pseudo**-primer orden. (b) Modelo de pseudo-segundo orden. (c) Modelo de difusión intrapartícula. Nota: q_t = capacidad de sorción ; q_e = capacidad de sorción en el equilibrio; t = tiempo; \ln = logaritmo natural.

El modelo de difusión intrapartícula presentó el coeficiente R^2 más cercano a 1, lo cual sugiere un mejor ajuste a los datos experimentales, seguido del modelo de *pseudo*-primer orden y por último el modelo de *pseudo*-segundo orden. No obstante, en el caso del modelo de difusión intrapartícula, existe una desviación significativa del intercepto C respecto a la línea de origen en el gráfico, por lo cual los resultados experimentales tienen un mejor ajuste con el modelo de *pseudo*-primer orden. Adicionalmente, los valores de la constante k_1 para este modelo muestran una tendencia creciente ante el aumento de pH, mientras que los valores de k_2 en el ajuste del modelo de pseudo-segundo orden presentan gran variabilidad.

Isotermas de Adsorción

La evaluación de las isotermas de adsorción del azul de metileno con el biochar FT-750 se realizó mediante la aplicación de los modelos de Langmuir y de Freundlich (Figura 7), utilizando soluciones de azul de metileno en concentraciones de 50–250 mg/L y con un valor de pH de 10. Los parámetros obtenidos para los modelos de isotermas evaluados se encuentran en la Tabla 5.

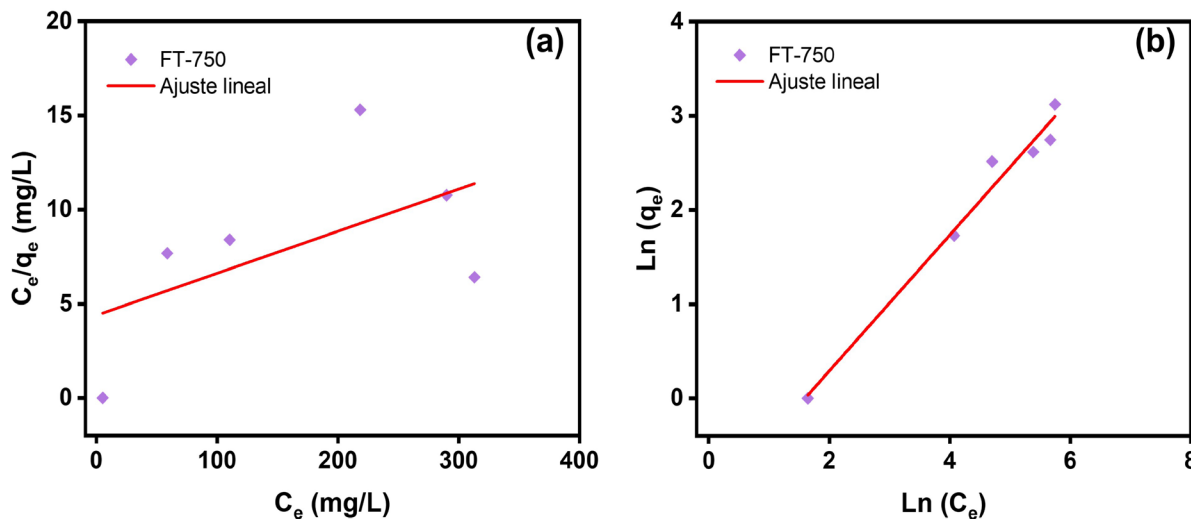


Figura 7. Isotermas de adsorción de azul de metileno con el biochar FT-750. (a) Isoterma de Langmuir. (b) Isoterma de Freundlich. Nota: C_e = concentración de azul de metileno; q_e = capacidad de sorción en el equilibrio; \ln = logaritmo natural.

Tabla 5. Modelos de isotermas para la adsorción de azul de metileno con el biochar FT-750.

Muestra	q_e	Isoterma de Langmuir			Isoterma de Freundlich		
		k_L	q_m	R^2	k_F	n	R^2
FT-750	54,32	0,005	44,783	0,313	0,316	1,386	0,977

Nota: q_e = capacidad de sorción en el equilibrio; q_m = máxima capacidad de sorción; k_L = constante de Langmuir; k_F = capacidad de adsorción del aerogel; n = constante de adsorción de Freundlich; R^2 = coeficiente de correlación.

La linealidad de los datos experimentales muestra que el modelo de isoterma de adsorción de mejor ajuste corresponde el modelo de Freundlich, con un coeficiente R^2 de 0,977, mayor en comparación con el modelo de Langmuir, con un coeficiente R^2 de 0,313. Para este modelo de Freundlich, la constante k_F tuvo un valor de 0,313 y el valor de n fue de 1,386.

DISCUSIÓN

Características bromatológicas de la biomasa residual

Aunque existen diferencias en las características bromatológicas de la biomasa residual, todas tienen en común un alto contenido de carbono orgánico total oxidable y material volátil. Este último parámetro se relaciona con la descomposición térmica de la materia orgánica en la biomasa y tiene una gran influencia en las características finales del producto de pirólisis, como, por ejemplo, en su porosidad⁽²²⁾. Por el contrario, los resultados indican que esta biomasa residual no es una fuente considerable de nitrógeno y presenta un contenido de cenizas bajo.

Producción del biochar FT-750 a partir de la biomasa residual

La pirólisis ha sido ampliamente descrita para la transformación de la biomasa residual en bioproductos carbonáceos como el biochar. Tanto los parámetros operativos de este proceso, como la temperatura, velocidad de calentamiento, el tamaño y forma de la biomasa y el tiempo de residencia en el reactor, como la naturaleza de la biomasa, influyen directamente en el rendimiento del proceso y en las distintas características de este material como su composición química, porosidad y área superficial⁽²³⁾.

El biochar se caracteriza por un mayor contenido de carbono y un menor contenido de oxígeno e hidrógeno, en comparación con la biomasa de procedencia. Así, este material presenta una relación baja de oxígeno/carbono (O/C) la cual se asocia con la presencia de grupos funcionales polares y la hidrofobicidad de la superficie y la estabilidad, y una relación baja de hidrógeno/carbono (H/C), relacionada con la aromaticidad del material⁽²⁴⁾. Para el biochar FT-750, la relación O/C fue 0,3 y la relación H/C fue 0,02.

Otro parámetro interesante es la relación carbono/nitrógeno (C/N) del biochar, la cual indica la emisión de especies contaminantes atmosféricos de tipo NO_x ⁽²⁵⁾. La relación C/N para el biochar FT-750 fue de 61,3, lo cual indica que las emisiones de N_2O son bajas (C/N>30). Por otra parte, el contenido de cenizas para el biochar FT-750 incrementó considerablemente con respecto a la biomasa residual sin tratamiento térmico. Este resultado se relaciona a su vez con el pH básico de la muestra. Durante el proceso de pirólisis, el uso de altas temperaturas aumenta el contenido de material inorgánico y, a su vez, el carácter alcalino del biochar. Un mayor contenido de cenizas en el biochar puede influir en su capacidad de adsorción de contaminantes catiónicos en soluciones acuosas⁽²⁶⁾.

El análisis de las micrografías obtenidas por MEB del biochar FT-750 permitió observar una superficie amorfa y rugosa, en la cual se destaca la presencia de algunas cavidades o poros. Este comportamiento es un indicador de la emisión de compuestos volátiles tras la transformación termoquímica de las biomásas. Durante la pirólisis, la degradación térmica de la lignocelulosa (celulosa, hemicelulosa y lignina) y de otras sustancias presentes en la matriz de la pared celular, conduce a la reorganización de los enlaces químicos, causa el hinchamiento de la superficie y la contracción o incluso la desintegración de las partículas en fracciones residuales más pequeñas y uniformes del material carbonáceo.

Remoción de azul de metileno en solución acuosa utilizando el biochar FT-750

Los parámetros que caracterizan a los sólidos en términos de su capacidad de adsorción son el área superficial, la porosidad y el volumen de poro⁽²⁷⁾. El área superficial del biochar FT-750 aumentó respecto a la biomasa residual sin tratamiento térmico. Aun así, este valor es menor en comparación con lo reportado por Dominguez et al.⁽²⁸⁾, Munar et al.⁽²⁹⁾ y Dechapanya & Khamwicht⁽³⁰⁾ para el biochar procedente de la cáscara de palma, con valores de área superficial entre 4–327 m^2/g . Contrariamente, el área superficial de FT-750 fue mayor a los reportados por Vu y Do⁽³¹⁾ quienes determinaron un área superficial de 0,43 m^2/g en el biochar producido a partir de la misma biomasa residual.

Tanto desarrollo de la microestructura como el área superficial del biochar aumentan con la temperatura de pirólisis, independientemente de la biomasa utilizada como materia prima. No obstante, también se ha encontrado que en algunos tipos de biochar el uso de temperaturas muy altas, de hasta 800°C, puede producir una disminución en el área superficial, el volumen de poros y la capacidad de sorción debido al bloqueo y colapso de las estructuras de los poros por fusión del material^(28,32), lo cual puede explicar el comportamiento observado para el biochar FT-750.

Utilizando el biochar FT-750 se logró la remoción de hasta un 37% de azul de metileno en solución acuosa a un pH de 10 y en un tiempo de equilibrio de alrededor de 500 min. Esta capacidad del material se explica mediante diferentes mecanismos, entre los cuales predomina la interacción electrostática⁽³³⁾. En estudios

relacionados, Xu et al.,⁽³⁴⁾ y Qiu et al.,⁽³⁵⁾ reportaron este mecanismo en la adsorción de otros colorantes catiónicos como el violeta de metilo y la rodamina en solución acuosa, utilizando biochar de distinta biomasa residual. Otros mecanismos presentes en este proceso son las interacciones π - π , la formación de enlaces de hidrógeno y las fuerzas de Van der Waals⁽²⁰⁾.

Además de la porosidad y el aumento del área superficial, el biochar contiene grupos funcionales oxigenados superficiales cuya carga es variable y dependiente del valor de pH, por lo cual el aumento de este parámetro resulta en el aumento de la carga negativa del adsorbente y de la magnitud de la fuerza iónica sobre su capacidad de adsorción⁽³⁴⁾. De igual forma, la alcalinidad de las cenizas en el material también explica la capacidad del adsorción de compuestos catiónicos en matrices acuosas mediante intercambio iónico⁽²⁶⁾. Este comportamiento explica la tendencia al aumento en la remoción del azul de metileno en la solución acuosa respecto al pH del medio, con la máxima capacidad de adsorción a un pH de 10.

Al evaluar la cinética de sorción del azul de metileno por el biochar FT-750 mediante los modelos cinéticos de *pseudo*-primer orden, *pseudo*-segundo orden y difusión intrapartícula es posible identificar los mecanismos implicados en la remoción del contaminante orgánico⁽³⁶⁾. Los resultados indican que el modelo de difusión intrapartícula presentó una linealidad significativa, lo que sugiere que este proceso está involucrado en la sorción del contaminante. Sin embargo, la desviación del intercepto C respecto a la línea de origen en el gráfico indica que la difusión no es el proceso que controla la velocidad de sorción en su totalidad^(37,38). Es probable que otro modelo o mecanismo de sorción esté interactuando en conjunto con la difusión intrapartícula. En relación con los demás modelos cinéticos, el modelo de *pseudo*-primer orden presenta un coeficiente R^2 más cercano a 1, en comparación con el modelo de *pseudo*-segundo orden, lo que sugiere un mejor ajuste a los datos experimentales. Este modelo cinético asume que el proceso de adsorción es limitado por la transferencia de masa del adsorbato disuelto en la solución hacia la superficie del adsorbente⁽³³⁾.

Bajo las condiciones evaluadas, el modelo de isoterma que mejor se ajustó a los datos experimentales para la remoción de azul de metileno usando el biochar FT-750 y que permite comprender la distribución de las moléculas de adsorbato entre las fases líquida y sólida una vez se alcanza el equilibrio fue modelo de isoterma de Freundlich. Este modelo indica que la superficie del adsorbente es heterogénea y presenta una gran variabilidad de sitios activos superficiales con distintos valores de energía y capacidad de adsorción del contaminante⁽²¹⁾. Por lo tanto, la adsorción de las moléculas de azul de metileno ocurre de forma más rápida en los sitios con mayor energía y posteriormente en los sitios de menor energía, generando así una cobertura multicapa sobre la superficie del biochar FT-750.

Adicionalmente, del modelo de isoterma de Freundlich la constante k_p , con un valor de 0,316, es indicativa de la capacidad de adsorción de este bioproducto. Además, el valor de la constante n de 1,386 sugiere que la adsorción del azul de metileno es favorable y espontánea dado que este parámetro empírico se relaciona con la intensidad de la adsorción y está restringido a valores mayores que la unidad⁽³⁹⁾.

Observaciones similares sobre la remoción de azul de metileno en solución utilizando biochar procedente de biomasa residual han sido reportadas. Kujawska et al.,⁽⁴⁰⁾ utilizaron el biochar procedente de biomasa vegetal y de composta para la remoción de hasta el 97% de azul de metileno a un pH de 6. El modelo de isoterma de mejor ajuste para ambos materiales fue la isoterma de Freundlich. Li et al.,⁽⁴¹⁾ removieron el 58% de este colorante utilizando un biochar de cenizas volantes a un pH de 10, mientras que Zhou et al.,⁽⁴²⁾ removieron hasta 298.90 mg/g con un biochar de los residuos de *Fructus Aurantii Immaturus*. En ambos casos, el proceso de adsorción se ajustó al modelo de cinético de *pseudo*-segundo orden y al modelo de isoterma de Freundlich.

Aunque las características de cada material adsorbente y su interacción con las moléculas de adsorbato dependen de múltiples factores como la fuente de biomasa, las condiciones operativas del proceso de transformación termoquímica, las propiedades del material resultante, la naturaleza del agente contaminante, entre otros, los resultados obtenidos demuestran la aplicabilidad del biochar FT-750 en la remoción de colorantes catiónicos como el azul de metileno en solución acuosa.

CONCLUSIONES

En esta investigación se realizó la pirólisis de una mezcla de cáscara de palma, cisco de café y contenido ruminal bovino para la producción de biochar, como estrategia para la revalorización de esta biomasa residual. Bajo las condiciones operativas empleadas, se obtuvo el biochar FT-750 con un contenido de carbono de hasta 73,6% y una baja relación O/C de 0,3, lo cual indica que este material es una fuente de carbono altamente estable en el tiempo y además no constituye una fuente de especies contaminantes atmosféricas. El biochar FT-750 presentó mayor área superficial, con 0,88 m²/g y contenido de cenizas, con 16,12%, respecto a la biomasa de procedencia y se utilizó como adsorbente para la remoción de azul de metileno en solución acuosa, con un porcentaje máximo de remoción del 37%. Los datos experimentales se ajustaron al modelo cinético de *pseudo*-primer orden y a la isoterma de Freundlich, lo cual explica la naturaleza del proceso de adsorción. Los resultados obtenidos evidencian el potencial uso del biochar procedente de cáscara de palma, cisco de café y contenido ruminal bovino como material adsorbente para la remoción de colorantes contaminantes en solución acuosa.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo técnico y financiero de la alianza colaborativa entre Industrias Acuña Ltda. INAL, Colbeef SAS, Trilladora El Guane, la Cámara de Comercio de Bucaramanga y el Ministerio de Ciencia Tecnología e Innovación (Minciencias).

FINANCIACIÓN

Esta investigación fue financiada a través del programa de innovación colaborativa Col-innova 2022, mediante el convenio No. 221145 de 2022 entre Industrias Acuña Ltda. INAL, Colbeef SAS, Trilladora El Guane, la Cámara de Comercio de Bucaramanga y el Ministerio de Ciencia Tecnología e Innovación (Minciencias).

REFERENCIAS

1. **Castro-Garzon H, Contreras EJ, Rodriguez JP.** Análisis ambiental: impactos generados por los residuos agrícolas en el municipio del Dorado (Meta, Colombia). Espacios [Internet]. 2020 Oct 8;41(38):42-50. <https://doi.org/10.48082/espacios-a20v41n38p05>
2. **Vanegas Escudero AL.** Alternativas ambientales para el aprovechamiento de la biomasa residual de palma aceitera (*elaeis guineensis*) en procesos industriales y agrícolas. Publicaciones e Investig [Internet]. 2019 Jul 2;13(2):77-92. <https://doi.org/10.22490/25394088.3467>
3. **Agronegocios.** Más de 92% de la palma de aceite en Colombia se siembra en terrenos de uso previo [Internet]. 2022. Available from: <https://www.agronegocios.co/agricultura/mas-de-92-de-la-palma-de-aceite-en-colombia-se-siembra-en-terrenos-de-uso-previo-3291687>
4. **Fedepalma.** Buen comportamiento en producción de aceite de palma y récord de ventas en mercado local caracterizan palmicultura colombiana en agosto de 2023 [Internet]. 2023. Available from: <https://fedepalma.org/noticias/buen-comportamiento-en-produccion-de-aceite-de-palma-y-record-de-ventas-en-mercado-local-caracterizan-palmicultura-colombiana-en-agosto-de-2023/#:~:text=En%20agosto%20de%202023%2C%20la,de%20acuerdo%20con%20su%20estacionalidad>

5. **Uchegbulam I, Momoh EO, Agan SA.** Potentials of palm kernel shell derivatives: a critical review on waste recovery for environmental sustainability. *Clean Mater* [Internet]. 2022 Dec;6:100154. <https://doi.org/10.1016/j.clema.2022.100154>
6. **Federación Nacional de Cafeteros de Colombia.** Producción anual de café de Colombia cierra 2022 en 11,1 millones de sacos [Internet]. 2022. Available from: <https://federaciondefcafeteros.org/wp/listadonoticias/produccion-anual-de-cafe-de-colombia-cierra-2022-en-111-millones-de-sacos/>
7. **Sectorial.** Informes Sectorial Ganadero [Internet]. 2023. Available from: <https://bibliotecadigital.ccb.org.co/server/api/core/bitstreams/8084ec30-c67b-4ad8-8ccd-755a0c8e0ac9/content>
8. **Ossa Henao DM, Chica Arrieta EL, Colorado Granda AF, Amell Arrieta AA, Unfried-Silgado J.** Characterization of bovine ruminal content focusing on energetic potential use and valorization opportunities. *Heliyon* [Internet]. 2023 Feb;9(2):e13408. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e13408>
9. **Mašek O.** Biochar in thermal and thermochemical biorefineries-production of biochar as a coproduct. In: *Handbook of Biofuels Production: Processes and Technologies: Second Edition*. 2016. p. 655-71. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100455-5.00021-7>
10. **Pecha B, Garcia-Perez M.** Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass. In: *Bioenergy*. Elsevier; 2015. p. 413-42. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-407909-0.00026-2>
11. **Nachenius RW, Ronsse F, Venderbosch RH, Prins W.** Biomass Pyrolysis. In: *Advances in Chemical Engineering* [Internet]. 1st ed. Elsevier Inc.; 2013. p. 75-139. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-386505-2.00002-X>
12. **Wang J, Wang S.** Preparation, modification and environmental application of biochar: A review. *J Clean Prod*. 2019;227:1002-22. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.282>
13. **Sizmur T, Fresno T, Akgül G, Frost H, Moreno-Jiménez E.** Biochar modification to enhance sorption of inorganics from water. Vol. 246, *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd; 2017. p. 34-47. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.082>
14. **Uchegbulam I, Momoh EO, Agan SA.** Potentials of palm kernel shell derivatives: a critical review on waste recovery for environmental sustainability. *Clean Mater* [Internet]. 2022 Dec;6(April):100154. <https://doi.org/10.1016/j.clema.2022.100154>
15. **Oladoye PO, Ajiboye TO, Omotola EO, Oyewola OJ.** Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater. *Results Eng* [Internet]. 2022 Dec;16(September):100678. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100678>
16. **Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación [ICONTEC].** Norma Técnica Colombiana [NTC] 5167 [Internet]. Icontec Internacional. 2011. p. 1-51. Available from: www.icontec.org
17. **[ICONTEC] IC de NT y C.** Norma Técnica Colombiana [NTC] 4657. 1999. p. 13.
18. **Güleç F, Williams O, Kostas ET, Samson A, Stevens LA, Lester E.** A comprehensive comparative study on methylene blue removal from aqueous solution using biochars produced from rapeseed, whitewood, and seaweed via different thermal conversion technologies. *Fuel* [Internet]. 2022;330(May):125428. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125428>
19. **Sangsuk S, Napanya P, Tasen S, Baiya P, Buathong C, Keeratisoontornwat K, et al.,** Production of non-activated biochar based on *Biden pilosa* and its application in removing methylene blue from aqueous solutions. *Heliyon* [Internet]. 2023 May;9(5):e15766. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e15766>
20. **Tran TH, Le AH, Pham TH, Nguyen DT, Chang SW, Chung WJ, et al.,** Adsorption isotherms and kinetic modeling of methylene blue dye onto a carbonaceous hydrochar adsorbent derived from coffee husk waste. *Sci Total Environ* [Internet]. 2020 Jul;725:138325. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138325>
21. **Chung H-K, Kim W-H, Park J, Cho J, Jeong T-Y, Park P-K.** Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent. *J Ind Eng Chem* [Internet]. 2015 Aug;28:241-6. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2015.02.021>
22. **Sarkar DK.** Fuels and Combustion. In: *Thermal Power Plant* [Internet]. Elsevier; 2015. p. 91-137. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801575-9.00003-2>

23. **Montoya JI, Chejne-Janna F, Garcia-Pérez M.** Fast pyrolysis of biomass: A review of relevant aspects. Part I: Parametric study. *DYNA*. 2015 Aug 1;82(192):239-48. <https://doi.org/10.15446/dyna.v82n192.44701>
24. **Haryati Z.** Pilot scale biochar production from palm kernel shell (pks) in a fixed bed allothermal reactor. *J Oil Palm Res* [Internet]. 2018 Sep 3;30(3):485-94. <https://doi.org/10.21894/jopr.2018.0043>
25. **Ameloot N, De Neve S, Jegajeevagan K, Yildiz G, Buchan D, Funkuin YN, et al.,** Short-term CO₂ and N₂O emissions and microbial properties of biochar amended sandy loam soils. *Soil Biol Biochem* [Internet]. 2013 Feb;57:401-10. <http://dx.doi.org/10.1016/j.soilbio.2012.10.025>
26. **Chen T, Zhang Y, Wang H, Lu W, Zhou Z, Zhang Y, et al.,** Influence of pyrolysis temperature on characteristics and heavy metal adsorptive performance of biochar derived from municipal sewage sludge. *Bioresour Technol* [Internet]. 2014 Jul;164:47-54. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.04.048>
27. **Amador C, Martín de Juan L.** Strategies for Structured Particulate Systems Design. In: *Computer Aided Chemical Engineering* [Internet]. Elsevier; 2016. p. 509-79. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63683-6.00019-8>
28. **Dominguez EL, Uttran A, Loh SK, Manero M-H, Upperton R, Idris Tanimu M, et al.,** Characterisation of industrially produced oil palm kernel shell biochar and its potential as slow release nitrogen-phosphate fertilizer and carbon sink. *Mater Today Proc* [Internet]. 2020;31(xxxx):221-7. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.143>
29. **Munar-Florez DA, Varón-Cardenas DA, Ramírez-Contreras NE, García-Núñez JA.** Adsorption of ammonium and phosphates by biochar produced from oil palm shells: Effects of production conditions. *Results Chem* [Internet]. 2021 Jan;3(June 2020):100119. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2021.100119>
30. **Dechapanya W, Khamwichit A.** Biosorption of aqueous Pb(II) by H₃PO₄-activated biochar prepared from palm kernel shells (PKS). *Heliyon* [Internet]. 2023 Jul;9(7):e17250. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e17250>
31. **Vu N-T, Do K-U.** Insights into adsorption of ammonium by biochar derived from low temperature pyrolysis of coffee husk. *Biomass Convers Biorefinery* [Internet]. 2023 Feb 3;13(3):2193-205. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01337-9>
32. **Jung K-W, Kim K, Jeong T-U, Ahn K-H.** Influence of pyrolysis temperature on characteristics and phosphate adsorption capability of biochar derived from waste-marine macroalgae (*Undaria pinnatifida* roots). *Bioresour Technol* [Internet]. 2016 Jan;200:1024-8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.016>
33. **Sahoo TR, Prelot B.** Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater. In: *Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants* [Internet]. Elsevier; 2020. p. 161-222. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-818489-9.00007-4>
34. **Xu R, Xiao S, Yuan J, Zhao A.** Adsorption of methyl violet from aqueous solutions by the biochars derived from crop residues. *Bioresour Technol* [Internet]. 2011 Nov;102(22):10293-8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.08.089>
35. **Qiu Y, Zheng Z, Zhou Z, Sheng GD.** Effectiveness and mechanisms of dye adsorption on a straw-based biochar. *Bioresour Technol* [Internet]. 2009 Nov;100(21):5348-51. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.05.054>
36. **Ray SS, Gusain R, Kumar N.** Adsorption equilibrium isotherms, kinetics and thermodynamics. In: *Carbon Nanomaterial-Based Adsorbents for Water Purification* [Internet]. Elsevier; 2020. p. 101-18. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821959-1.00005-2>
37. **Kumar Papegowda P, Syed AA.** Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Studies on the Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution Using Saw Palmetto Spent. *Int J Environ Res* [Internet]. 2017 Mar 21;11(1):91-8. <https://doi.org/10.1007/s41742-017-0010-x>
38. **Murillo YS, Giraldo L, Moreno JC.** Determination of the 2,4-dinitrofenol adsorption kinetic on bovine bone char by UV-VIS spectrophotometry. *Rev Colomb Química* [Internet]. 2011;40(1):91-103. Available from: <http://www.redalyc.org/pdf/3090/309026686007.pdf>

39. **Hincapié Mejía G, Cardona Cuervo S, Ríos LA.** Absorption thermodynamic study of azoic dye with by means of a lignocellulosic waste in aqueous medium. *Ing y Desarro* [Internet]. 2018 Jan 1;36(1):97-118. <https://doi.org/10.14482/inde.36.1.10941>
40. **Kujawska J, Wasag H.** Biochar: a low-cost adsorbent of Methylene Blue from aqueous solutions. *J Phys Conf Ser* [Internet]. 2021 Jan 1;1736(1):012002. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1736/1/012002>
41. **Li H, Kong J, Zhang H, Gao J, Fang Y, Shi J, et al.,** Mechanisms and adsorption capacities of ball milled biomass fly ash/biochar composites for the adsorption of methylene blue dye from aqueous solution. *J Water Process Eng* [Internet]. 2023 Jul;53:103713. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103713>
42. **Zhou P, Li X, Zhou J, Peng Z, Shen L, Li W.** Insights of the adsorption mechanism of methylene blue on biochar from phytoextraction residues of *Citrus aurantium* L.: Adsorption model and DFT calculations. *J Environ Chem Eng* [Internet]. 2023 Oct;11(5):110496. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110496>