

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

# **ESTUDIO DE LA BORRA DE CAFÉ PARA SU USO EN FORMULACIONES DE LIBERACIÓN CONTROLADA DE NUTRIENTES**

**HELMER RICARDO COGUA BARRERA**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ingeniería  
Departamento de Ingeniería Química y Ambiental  
Bogotá, Colombia

2019

# **ESTUDIO DE LA BORRA DE CAFÉ PARA SU USO EN FORMULACIONES DE LIBERACIÓN CONTROLADA DE NUTRIENTES**

**HELMER RICARDO COGUA BARRERA**

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de  
**Magister en Ingeniería – Ingeniería Química**

Director:

Ph. D., Doctor, Ingeniero Químico Hugo Ricardo Zea Ramírez

Codirector:

Ph. D., Doctor, Químico Cesar Augusto Sierra Ávila, Ph.D.

Línea de investigación:

Materiales y Medio Ambiente

Grupo de Investigación:

Materiales, Catálisis y Medio Ambiente

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería

Departamento de Ingeniería Química y Ambiental

Bogotá, Colombia

2019

*A mis padres, que su dedicación, esfuerzo y constancia en sus oficios influenciaron mi dedicación, esfuerzo y constancia. A mis abuelos quienes labraron la tierra durante toda su vida y esto inspiro este trabajo.*



## Resumen

Uno de los retos actuales de la ingeniería química, se encuentra en el diseño de procesos químicos que cierren los ciclos de producción, incorporando los desechos y los productos luego de cumplir su funcionalidad, a un ciclo que disminuya el impacto ambiental de la producción industrial. En este trabajo se estudió el potencial de un residuo del procesamiento del café (borra de café o cuncho de café) para ser utilizado como base en la formulación de fertilizantes de liberación controlada (FLC), con el objetivo de aumentar la eficiencia de los nutrientes en la producción agrícola y al mismo tiempo reincorporando material orgánico al suelo. Para ello se caracterizaron las propiedades estructurales y superficiales (área superficial, análisis elemental, capacidad de intercambio catiónico (CIC), grupos superficiales, punto de carga cero (PCZ), punto isoeléctrico) de dos tipos de residuos generados en la producción de extractos de café en una planta de café liofilizado de Caldas. A los residuos se les incorporó nutrientes NPK, se cuantificó el porcentaje en masa de las formulaciones finales y por último se evaluó el efecto de retención de las formulaciones agrícolas preparadas con borra de café. Se concluye que a través de procesos simples se puede sintetizar formulaciones de liberación controlada de nutrientes utilizando borra de café.

**Palabras clave:** Borra de café, FLC, CIC, PCZ, NPK, Lixiviación.

## Abstract

Currently, a big chemical engineering challenge is focus in the design of chemical processes that close production cycles and incorporating waste and products after their use, to a cycle and so reduces the environmental impact. In this work spent coffee ground (SCG) was studied to identify its potential as a base for slow controlled fertilizer synthetize, as SCG is a waste material which can be used in agriculture to increase organic material in soils and decrease fertilizer leaching. SCG was obtained from an industrial coffee factory and its structural properties were characterized (surface area, elemental analysis, cation exchange capacity (CEC), surface groups, point of zero charge (PZC), isoelectric point). NPK nutrients were incorporated into SCG, then leaching effect was studied using soil columns. It was found that SCG can be used for easy and cheap FLC synthesise.

**Keywords: SCG, FLC, CEC, PZC, NPK.**

# Contenido

	Pág.
<b>Resumen</b> .....	<b>4-V</b>
<b>Lista de figuras</b> .....	<b>IX</b>
<b>Lista de tablas</b> .....	<b>XI</b>
<b>Introducción</b> .....	<b>1</b>
<b>1 Capítulo 1: ESTADO DEL ARTE</b> .....	<b>5</b>
1.1 Química del suelo .....	<b>5</b>
1.2 Zeolitas y biocarbonizados como dispensadores de nutrientes, correctores de acidez y reservorios de agua .....	<b>7</b>
1.3 Borra de café como adsorbente .....	<b>8</b>
1.4 Otras aplicaciones de la borra de café .....	<b>11</b>
1.5 Fertilizantes de liberación controlada .....	<b>13</b>
<b>CONCLUSIONES</b>	
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	
<b>2 Capítulo 2: PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LA BORRA</b> .....	<b>23</b>
2.1 Resumen .....	<b>23</b>
2.2 Introducción .....	<b>24</b>
2.3 Materiales .....	<b>28</b>
2.4 Métodos .....	<b>28</b>
2.4.1 Espectroscopia FTIR .....	<b>28</b>
2.4.2 Análisis próximo y elemental .....	<b>28</b>
2.4.3 Isotermas de adsorción .....	<b>29</b>
2.4.4 Punto de carga cero y punto isoeléctrico .....	<b>29</b>
2.4.5 Capacidad de intercambio catiónico: .....	<b>30</b>
2.5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	<b>31</b>

**CONCLUSIONES**

**BIBLIOGRAFÍA**

<b>3</b>	<b>Capítulo 3: BORRA DE CAFÉ COMO FERTILIZANTE DE L LIBERACIÓN CONTROLADA.....</b>	<b>47</b>
3.1	Resumen.....	47
3.2	Introducción.....	48
3.3	Materiales.....	56
3.4	Métodos.....	56
3.4.1	Adsorción de nutrientes.....	56
3.4.2	Cuantificación de potasio en solución.....	57
3.4.3	Cuantificación de fosfatos en solución.....	57
3.4.4	Cuantificación de nitrógeno en solución.....	58
3.4.5	Precipitación de fertilizantes sobre la borra de café.....	58
3.4.6	Funcionalización de la borra de café.....	58
3.4.7	Espectroscopia FT-IR.....	59
3.4.8	Fluorescencia de rayos X (XRF).....	59
3.4.9	Análisis termo gravimétrico.....	59
3.4.10	Ensayos de lixiviación.....	59
3.5	Resultados y análisis de resultados.....	60
3.5.1	Formulaciones con KCl.....	63
3.5.2	Formulaciones con fosfatos.....	65
3.5.3	Formulaciones con NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> .....	67

## CONCLUSIONES

## BIBLIOGRAFÍA

<b>4</b>	<b>CONCLUSIONES GENERALES.....</b>	<b>78</b>
----------	------------------------------------	-----------

A. Anexo: Resultados numéricos de los experimentos reportados en el capítulo 2

B. Anexo: Resultados numéricos de los experimentos reportados en el capítulo 3.

## Lista de figuras

	Pág.
<b>Figura 1-1:</b> Diagrama de Truog, disponibilidad de nutrientes en función del pH.....	7
<b>Figura 1-2:</b> Transformación del grano de café.....	9
<b>Figura 2-1:</b> TGA compuestos lignocelulosicos.....	25
<b>Figura 2-2:</b> Mecanismo de reacción para la descomposición de celulosa (Waterloo).....	26
<b>Figura 2-3:</b> Isoterma borra B1.....	33
<b>Figura 2-4:</b> Isoterma borra B2.....	33
<b>Figura 2-5:</b> SEM Borra.....	34
<b>Figura 2-6:</b> Diagrama BET borra B1.....	35
<b>Figura 2-7:</b> Diagrama BET borra B2.....	35
<b>Figura 2-8:</b> Principales grupos funcionales encontrados en la superficie de biocarbonizados y carbones activados.....	36
<b>Figura 2-9:</b> FTIR Borra.....	37
<b>Figura 2-10:</b> Punto de carga cero.....	39
<b>Figura 2-11:</b> Punto isoeléctrico.....	39
<b>Figura 3-1:</b> FTIR formulaciones.....	61
<b>Figura 3-2:</b> SEM B1 formulación con potasio.....	64
<b>Figura 3-3:</b> SEM B2 formulación con potasio.....	65
<b>Figura 3-4:</b> SEM B1 formulación con fosforo.....	66
<b>Figura 3-5:</b> SEM B2 formulación fosforo.....	66
<b>Figura 3-6:</b> TGA B1 formulación de NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> .....	67

<b>Figura 3-7:</b> TGA B2 formulación de $\text{NH}_4^+$ .....	67
<b>Figura 3-8:</b> SEM B1 formulación con Nitrógeno.....	68
<b>Figura 3-9:</b> SEM B2 formulación con Nitrógeno.....	68
<b>Figura 3-10:</b> Lixiviación columnas con KCl.....	69
<b>Figura 3-11:</b> Lixiviación columnas con $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .....	70
<b>Figura 3-12:</b> Lixiviación columnas con $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .....	70

## Lista de tablas

	Pág.
<b>Tabla 1-1:</b> Composición de la borra de café.....	12
<b>Tabla 2-1:</b> Rampa de temperatura, análisis próximo.....	29
<b>Tabla 2-2:</b> Análisis Próximo.....	31
<b>Tabla 2-3:</b> Análisis elemental.....	31
<b>Tabla 2-4:</b> Tipos de carbones.....	32
<b>Tabla 2-5:</b> Capacidades de intercambio catiónico para diferentes materiales de origen natural.....	40
<b>Tabla 3-1:</b> Contenido elemental de la borra B1.....	62
<b>Tabla 3-2:</b> Contenido elemental de la borra B2.....	63



# Introducción

Colombia puede convertirse en una potencia agrícola ya que tiene la capacidad de cuadruplicar su producción agrícola actual [1], además, para las próximas décadas se estima que la producción mundial de alimentos tiene que aumentar sustancialmente debido al crecimiento poblacional. Esto ubica a la nación como un posible proveedor para esta demanda, sin embargo, los suelos de cultivo en Colombia presentan problemas de erosión, consecuencia de malas prácticas agrícolas, falta de asistencia técnica y tecnificación del campo [2]. Para el 2010 Colombia fue el segundo país donde más fertilizantes se usaron en Latinoamérica, 499,4 Kg/ha [3], degradando así la calidad de los suelos y disminuyendo su capacidad de producción [2].

Un alto uso de fertilizantes y acondicionadores para los cultivos se traduce también en un alto costo de producción para los agricultores, haciendo que los cultivos sean poco rentables o de rentabilidad nula. Por otro lado, los suelos están sujetos al cambio climático y a sus consecuencias. Largas temporadas de lluvia lixivian y arrastran por escurrimiento los nutrientes y/o fertilizantes, que van a parar a los recursos hídricos, generando problemas de contaminación ambiental y efectos sobre la salud humana; También las temporadas de sequía implican un problema a los suelos de cultivo y al costo de producción, por el valor del agua para irrigación. Todo ello se traduce en una baja eficiencia de los fertilizantes, por ejemplo, se ha estimado que dependiendo del método de aplicación y las condiciones climáticas, hasta un 90% de los fertilizantes aplicados nunca alcanzan su objetivo, como consecuencia de la liberación inmediata de las materias activas de las formulaciones tradicionales [4]. Esta situación representa importantes pérdidas económicas para los agricultores y al mismo tiempo contribuye a la degradación del suelo, la contaminación y eutrofización de los cuerpos de agua, la disminución en la calidad del aire y el aumento de gases de efecto invernadero [4]. Todo ello pone en riesgo la salud de la macro-micro fauna y flora de los ecosistemas, incluida la salud humana. Por lo tanto, existe una necesidad urgente de cambiar la forma en la que se utilizan los agroquímicos.

El uso de materiales que soporten nutrientes para su lenta liberación ha sido una de las soluciones planteadas a los problemas de pH, lixiviación y alta frecuencia de aplicación de agroquímicos. Uno de los soportes sólidos estudiados es la clinoptilolita [5], zeolita de origen natural que ha sido utilizada durante varias décadas, inicialmente como enmienda para los suelos y posteriormente como soporte de nutrientes [4, 6, 7, 8]. Por otro lado, existen materiales, desechos de la agroindustria, con características estructurales adecuadas para el intercambio de iones [9], que debido a su naturaleza y al proceso al que fueron sometidos, podrían ser utilizados como soporte de nutrientes y debido a su naturaleza orgánica, también funcionarían como una enmienda del suelo, solucionando además el problema de su disposición como residuo. Tal es el caso del residuo del proceso de producción de café soluble, residuo conocido como borra.

En otro contexto, la alta demanda de productos de café, hacen de éste el segundo *commoditie* más comercializado después del petróleo a nivel mundial y su procesamiento genera altas cantidades de residuos sólidos; Específicamente en la producción de café soluble se generan toneladas de residuos sólidos, como lo menciona Solange I. Mussatto et al. [10], por cada tonelada de café procesado se generan 650 Kg de borra, o por cada Kg de café soluble producido se generan 2 Kg de borra húmeda, que a su vez representa un problema para su disposición debido a la cantidad de material sólido a tratar y las aplicaciones convencionales actuales representan una fuente de contaminación.

Por lo tanto, el uso de la borra como base de nuevas formulaciones de liberación controlada de nutrientes que reduzcan el uso de fertilizantes y ayuden a mantener la calidad del suelo, puede ser un aporte para resolver la problemática socioeconómica y medioambiental existente. Con estas nuevas formulaciones se busca una solución sostenible y eficiente para tratar los suelos de cultivo que se ajuste al cambio climático y a los retos de la nación, generando valor agregado a residuos a través de la transformación de estos en productos que favorezcan el fortalecimiento del sector agrícola.

Este estudio contribuirá a lograr algunas de las metas del objetivo 2 consignado en el proyecto de desarrollo sostenible propuesto por Naciones Unidas [11], denominado: Poner fin al hambre, lograr la seguridad alimentaria y la mejora de la nutrición y promover la agricultura sostenible.

---

En esta investigación se caracterizaron las propiedades estructurales y superficiales de la borra de café proveniente de un proceso industrial de extracción de compuestos solubles, posteriormente se impregnaron fertilizantes (NPK) sobre las muestras de borra estudiadas, y por último se evaluó el potencial de fertilizante de liberación controlada (FLC) de las formulaciones preparadas a base de borra de café.



## Capítulo 1

# ESTADO DEL ARTE

### 1.1 Química del suelo

El suelo es el conjunto de materia presente en las formaciones geológicas superficiales, caracterizado por la diversidad de especies químicas y microorganismos que lo conforman; la interacción entre estas especies químicas y biológicas hace posible la vida vegetal. Dicha interacción se ve influenciada por diversas variables, como: el tipo de material inorgánico y orgánico presente, la temperatura del medio, la humedad, el pH, la textura del suelo y la velocidad del viento [12].

El suelo es una mezcla de varias sustancias en diferentes fases de la materia, que debido a su complejidad y naturaleza contiene partículas de diversos tamaños: rocas, material solubilizado y material disperso.

Los materiales de gran tamaño (esto es, partículas con más de 5 milímetros de diámetro) no son relevantes en las interacciones que se dan en el suelo para su fertilidad, debido a su baja área superficial, porosidad y composición química que le impide albergar cantidades apreciables de microorganismos, iones y agua. Sin embargo, una proporción medida de estos materiales puede significar un aporte a la fertilidad ya que podrían contribuir a un buen drenaje y aireación de los suelos. En este grupo se ubican las piedras, gravas y arenas.

Por otro lado, los materiales de menor tamaño (menor a 2 micrómetros) como las suspensiones coloidales y las especies disueltas, son de vital importancia en la fertilidad de los suelos. Respecto a las especies disueltas, generalmente iones, su importancia

radica en que es de esta forma como la planta las sustrae del suelo. En el caso de los coloides, que usualmente son materiales arcillosos cuya estructura está cargada negativamente, poseen una alta área superficial y diversidad de poros, características que le permiten el alojamiento de especies iónicas y moléculas de agua, esto es importante ya que dos propiedades fundamentales de los suelos dependen de estas características: adsorción e intercambio iónico.

Como lo menciona Navarro et al. [12.], el intercambio iónico es el segundo proceso más importante en la naturaleza, después de la fotosíntesis. A partir de esta afirmación, se podría decir que la propiedad más importante de los suelos fértiles es el pH, ya que este condiciona el tipo de especies disueltas en el suelo, ergo, el intercambio iónico con los coloides del suelo que a su vez almacenan estos iones evitando que se lixivien por lluvias o sistemas de riego de cultivo. Sin embargo, en este proceso también intervienen la temperatura y el tipo de especies presentes entre otras variables; acorde al diagrama de Truog (**Figura 1-1**).el pH óptimo de un suelo se encuentra en un rango de pH de 5,5 a 7 Para mantener un suelo fértil, se deben garantizar tanto los elementos químicos para el crecimiento de las plantas como la disponibilidad para la absorción de éstos, sugiriendo que el pH del suelo debe mantenerse relativamente constante.

**Figura 1-1:** Diagrama de Truog, disponibilidad de nutrientes en función del pH.

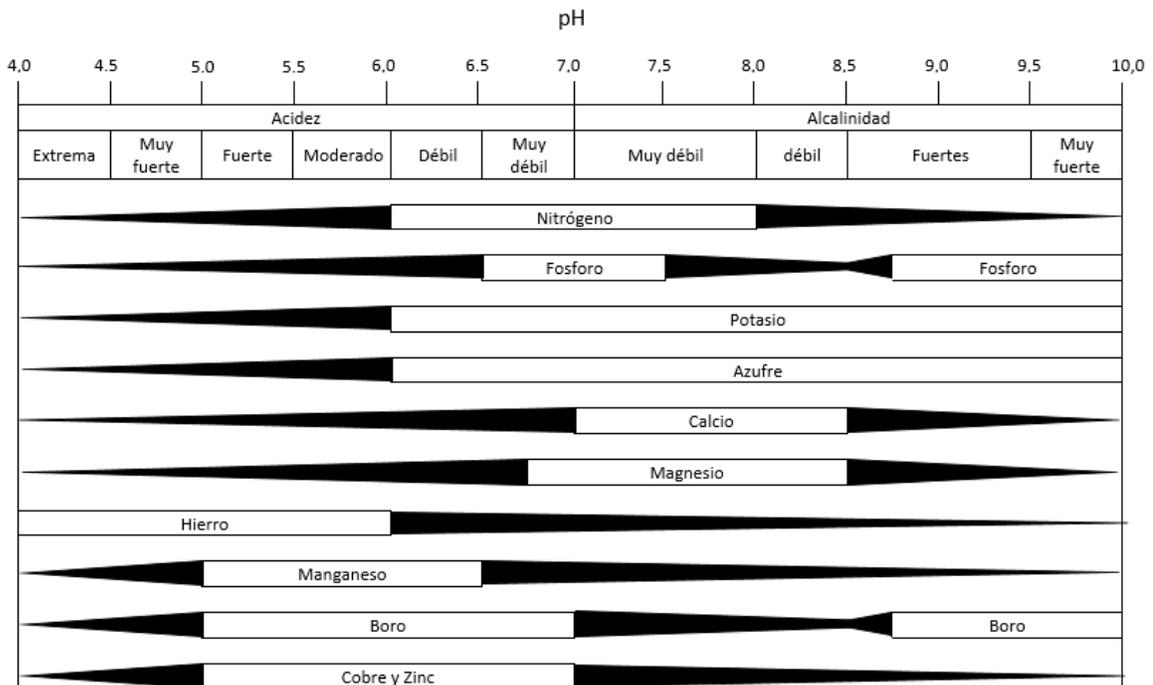


Diagrama elaborado por el autor.

## 1.2 Zeolitas y biocarbonizados como dispensadores de nutrientes, correctores de acidez y reservorios de agua.

Desde hace más de tres décadas se ha reportado el uso de zeolitas en la agricultura [5, 7.]. Donde la clinoptilolita es la que mayor número de reportes presenta, ya que es una zeolita de origen natural procedente de rocas volcánicas con una facilidad relativa de explotación; La clinoptilolita ha mostrado ser eficaz en el mejoramiento de los suelos de cultivo [6, 13.] mediante la disminución de la acidez, aumento del contenido de nutrientes (NPK) en el suelo, liberación lenta o controlada de los nutrientes [14], almacenamiento de agua dentro de los meso y macro poros, entre otros beneficios. Estas características se resumen en la facilidad de intercambio iónico y molecular sin alteración de la estructura, debido a la naturaleza de sólido poroso de alta área superficial que puede albergar una gran cantidad de especies químicas por unidad de masa del sólido

Por su parte teniendo en cuenta las propiedades inherentes de los biocarbonizados, su disponibilidad y accesibilidad, estos se constituyen en materiales de alto interés como enmienda para el suelo [15, 16, 17]; no obstante, aunque existe una gran cantidad de literatura científica del uso de carbonizados de origen vegetal como enmiendas del suelo [18, 19, 20, 21, 22], existe poca literatura que describa su potencial para ser utilizado como soporte de nutrientes y que además tenga funcionalidad de liberador gradual de dichos nutrientes; Esta afirmación es basada en el hecho de no encontrar información al respecto en “Biocarbonizados para la gestión ambiental: ciencia y tecnología” [23] documento producido por la *International Biochar Initiative* (IBI), organización que tiene como objetivo la promoción de investigación, desarrollo, aplicación y comercialización de los biocarbonizados para uso en la agricultura.

### **1.3 Borra de café como adsorbente**

Las propiedades adsorbentes que posee la borra de café o cuncho, subproducto del proceso de producción de café soluble, se deben al proceso al cual ha sido sometido el grano de café: tostión, molienda y extracción de solubles que transforman la estructura del grano de café, ocasionando la formación de grupos funcionales en la superficie y agrietando la estructura. Además de las operaciones ya mencionadas para lograr la extracción de la mayor cantidad de moléculas, una vez extraída la fase sólida del proceso, el residuo o borra es secado en la planta con los gases provenientes de la caldera, proceso que también puede repercutir en las propiedades adsorbentes de este material.

Durante la tostión del café los granos de café experimentan un cambio en su estructura dando lugar a cientos de nuevos componentes de los cuales una tercera parte representa componentes aromáticos; durante el mencionado proceso la temperatura incrementa y el agua contenida comienza a evaporarse creando un gradiente de presión dentro del grano, la presión aumenta de tal forma que rompe la estructura del grano de café generando grietas (poros). Durante este cambio físico químico por el cual atraviesa el grano de café el volumen de éste se duplica. Conforme continúa aumentando la temperatura el grano es sometido a un proceso de pirolisis en donde se desprenden moléculas de CO, CO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> [10] que contribuyen al aumento de poros y área superficial del grano de café.

En el proceso de producción de café soluble los granos previamente molidos (operación en la cual se aumenta aún más el área superficial del grano de café) se someten a una operación de extracción de solubles a temperaturas del orden de 170 °C y 16 bares de presión, operación que tiene hasta un 50% de rendimiento; posteriormente, la fracción de borra que se destina para cogeneración eléctrica, es secada con los gases de la caldera, operación que se asemeja a un proceso de activación superficial. Este proceso se resume en la **Figura 1-2**.

**Figura 1-2:** Transformación del grano de café

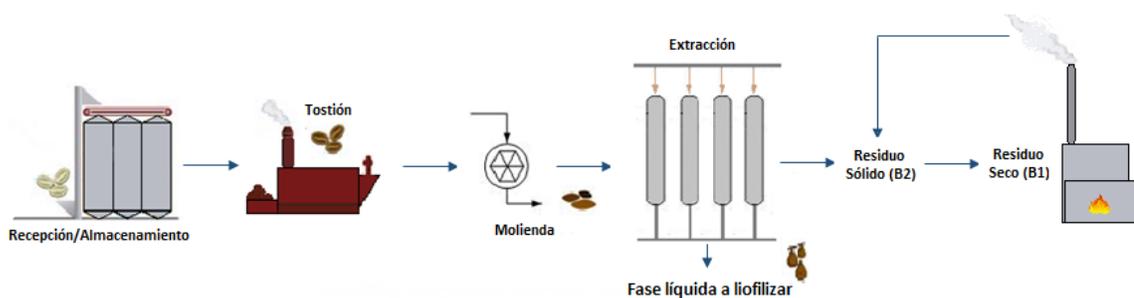


Diagrama elaborado por el autor

La estructura química de los granos de café tostado y la borra de café, esta principalmente compuesta de: celulosa, hemicelulosa, proteínas y grasas [10, 24]. Así mismo, estudios en la superficie de la borra por medio de titulación Boehm confirman la presencia grupos carboxílicos, grupos fenólicos y grupos lactónicos [25].

Por las características fisicoquímicas presentes en la borra de café (porosidad y grupos funcionales superficiales con capacidad de intercambio iónico) y su origen como subproducto de proceso, que lo hacen un material de bajo costo, han hecho de este, un material bastante atractivo para la adsorción de moléculas contaminantes presentes en cuerpos de agua [26].

Las primeras investigaciones para darle un uso a la borra de café como adsorbente tenían la tendencia a carbonizar este residuo y estudiar las propiedades fisicoquímicas de un carbón activado de borra de café. Sin embargo, el tratamiento térmico aumenta el costo de este material; en la búsqueda de un material adsorbente para el tratamiento de aguas, en la última década se comenzó a investigar las propiedades de la borra de café sin

tratamiento adicional alguno o en algunos casos con modificaciones de superficie (tratamiento químico).

F. J. Cerino Cordova et. al. [27], realizaron experimentos para medir la adsorción de  $\text{Cu}_2^+$  y  $\text{Pb}_2^+$  con borra de café y borra de café modificada, este material fue obtenido de la preparación de café y lavada con agua des ionizada hasta la remoción de los solubles; la modificación química con ácido cítrico tenía por objeto fin el aumento de grupos carboxílicos a los que se les atribuye la responsabilidad de la adsorción catiónica. Como parte de los resultados, la borra modificada tenía mayor capacidad de adsorción catiónica debido al aumento de los grupos carboxílicos y el máximo valor de adsorción para los dos materiales se encontró en pH alejados del punto de carga cero donde los cationes no competían con las especies  $\text{H}^+$ , además, experimentos de desorción de los cationes para evaluar la viabilidad de reutilización del adsorbente mostraron que la borra modificada los retenía con mayor fuerza. Los valores máximos de  $\text{Cu}_2^+$  y  $\text{Pb}_2^+$  para la borra modificada fueron de 1,53 y 0,77 mmol/g respectivamente, y para la borra sin modificación estos valores fueron de 0,19 y 0,24 mmol/g.

Hsing Yuan et al. [28], determinaron las condiciones óptimas de operación para un sistema batch de adsorción de  $\text{Cd}_2^+$  con borra de café. Los resultados mostraron que la capacidad de remoción de  $\text{Cd}_2^+$  de la solución variaba de 38% a 99,8% y los factores más influyentes en orden descendente eran: dosis de borra, concentración inicial, pretratamiento de la borra, temperatura y tiempo de contacto. La máxima cantidad de  $\text{Cd}_2^+$  adsorbida fue de 5,46 mg/g.

Djillali Imessaoudene et. al. [29], estudiaron la adsorción de  $\text{Sr}_2^+$  sobre borra de café, estableciendo por medio de FTIR que los principales grupos involucrados en la adsorción de  $\text{Sr}_2^+$  fueron los grupos carboxílicos, hidroxilos y amino. Los resultados mostraron una mayor capacidad de adsorción a pH moderadamente ácidos con una adsorción máxima de  $\text{Sr}_2^+$  igual a 69,01 mg/g.

Dávila Guzmán et. al. [30], hallaron que la capacidad máxima de adsorción para el  $\text{Cu}_2^+$  fue de 0,423 mmol/g, y un área superficial de 0,357  $\text{m}^2/\text{g}$ . En este estudio se realizó un análisis elemental encontrando un contenido de nitrógeno del 2,2 % asociado a proteínas,

2% de cenizas asociado a los minerales contenidos el grano y 38,9% de oxígeno, correspondientes al oxígeno que hace parte de celulosa, lignina y grupos oxigenados como grupos carboxílicos, hidroxilos y fenólicos.

Lavecchia et al. [31], reportan una capacidad máxima de adsorción de  $Pb_2^+$  sobre borra de café de 2,46 mg/g. Davila Guzman et. al. [32], reportan una capacidad máxima de adsorción sobre borra para los cationes  $Cu_2^+$ ,  $Pb_2^+$  y  $Cd_2^+$  de 0,21, 0,32 y 0,12 mmol/g respectivamente. Cabe resaltar que estos valores reportados difieren de los valores reportados en los otros artículos ya mencionados, pero se encuentran en el mismo orden de magnitud.

El origen de la borra de café para los estudios mencionados, fueron de cafeterías de mercados locales y aunque los resultados de adsorción para distintos metales diferían, todos coincidían en que: a) la mayor capacidad de intercambio se logra por encima del punto de carga cero que se encuentra en un rango de pH entre 3 – 5, b) los responsables de la capacidad de intercambio iónico son los grupos hidroxilo y carboxilo.

El tipo de iones que se han adsorbido sobre la borra de café no solo son de tipo metálico sino también de tipo orgánico, principalmente colorantes, como lo presenta Yingjie Dai [33] quien estudió la capacidad de adsorción del colorante rojo neutro para el cual se obtuvo un valor de 136,98 mg/g. En este estudio también se mostraron resultados de la superficie de la borra, la cual presenta una topología corrugada con un área superficial de 422 m<sup>2</sup>/g, de la cual un 65% corresponde a microporos. S. Franca et al. [34] también realizaron estudios de adsorción para colorantes, en este caso para el azul de metileno reportando una capacidad máxima de adsorción de 18.7 mg/g.

## 1.4 Otras aplicaciones de la borra de café

Con la idea de encontrar otras aplicaciones para la borra de café diferentes a las convencionales (adsorbente y combustible); Lina F. Ballesteros et. al. [35] realizaron un estudio riguroso de la composición química, funcional y estructural de la borra de café (**Tabla 1-1**) para dilucidar su potencial biotecnológico como sustrato, soporte sólido o base de extracción de sustancias, en la industria farmacéutica y de alimentos.

**Tabla 1-1:** Composición de la borra de café

Compuesto	Composición (g/100 g base seca)
Celulosa	12,40 ± 0,79
Hemicelulosa	39,10 ± 1,94
Lignina	23,90 ± 1,70
Grasas	2,29 ± 0,30
Cenizas	1,30 ± 0,10
Proteínas	17,44 ± 0,10
Nitrógeno	2,79 ± 0,10

Tomado de [35]

Campos Vega et. al. [36] realizaron una revisión bibliográfica del estado del arte de las investigaciones que se han realizado en torno a la borra de café y mencionan que las aplicaciones más comunes han sido: producción de biodiesel, materia prima para la extracción de polisacáridos, precursor de carbón activado, base para compost y como adsorbente para la remoción de contaminantes presentes en cuerpos de agua. Los autores también mencionan como aplicaciones de innovación: la extracción de componentes específicos (aceite, saborizantes, terpenos y alcoholes), aplicaciones en bioenergía y biorefinería. En este estudio se hace una mención detallada de los componentes que conforman la borra, señalan que el potasio es el mineral más abundante contenido en la estructura (aproximadamente 40% de la ceniza) y que el contenido de nitrógeno no solo se le atribuye a las proteínas, sino que también puede estar en forma de alcaloides, aminas y aminoácidos libres.

Debido a su origen como desecho agroindustrial y su composición, una de las áreas potenciales de aplicación de la borra de café es la agricultura; los estudios realizados en este campo han sido dirigidos al uso de la borra en compost. R. Cruz et. al. [37,38], estudiaron el efecto de la borra como compost para el cultivo de lechuga, así como también, el efecto de la aplicación directa de la borra sin ser sometida a un proceso de compostaje. Los resultados muestran que para las cosechas donde la borra estaba en compost había un incremento de macronutrientes y una mejora en sus cualidades físicas, exceptuando el tamaño. Esto último para altas proporciones de borra, indicando que existe un valor óptimo para la aplicación del compost a base de borra. También reportan un

mejoramiento de las propiedades del suelo como el contenido de nutrientes, aumento del carbono orgánico total y una mayor capacidad de retención de agua.

Sin embargo, al aplicar la borra fresca directamente al suelo se encontraron efectos adversos, como la disminución de la calidad de las lechugas tanto física como químicamente. Este último resultado concuerda con los resultados obtenidos por J Hardgrove [39], quien reporta efectos negativos sobre las propiedades del suelo como una disminución de los nutrientes disponibles. Estos efectos negativos son atribuidos al contenido de material soluble que aún permanece sobre la borra, como cafeína, que al pasar al suelo produce efectos fitotóxicos y dejan al descubierto sitios cargados sobre la superficie de la borra con capacidad de retención de cationes; al contrastar los resultados obtenidos usando la borra en aplicación directa y usada luego de un proceso de compost se evidencia el potencial que tiene la borra para usos agrícolas sin embargo se deben extraer los compuestos solubles o asegurar su degradación antes de cultivar

## **1.5 Fertilizantes de liberación controlada**

El uso de fertilizantes es esencial en la productividad de suelos de cultivo dado que las plantas toman los nutrientes del suelo para sus procesos biológicos y estos deben reponerse al suelo antes del siguiente cultivo, además, con el crecimiento poblacional, la demanda de productos aumenta, en consecuencia, el uso de fertilizantes crece, en especial aquellos cuyas formulaciones contienen tres macronutrientes esenciales: nitrógeno, fosforo y potasio (NPK).

Sin embargo, la aplicación de fertilizantes convencionales conlleva efectos negativos en términos ambientales y económicos, a causa de que un alto porcentaje del material aplicado no es absorbido por la planta, y por fenómenos de lixiviación terminan en reservorios de agua o en la atmosfera [4].

Como menciona Shaviv A [4] se estima que los fertilizantes con contenido de nitrógeno llegan a alcanzar una eficiencia máxima del 50% dependiendo del tipo de planta y condiciones ambientales, el material restante se lixivia y se volatiliza en forma de amonio u óxidos nitrosos como consecuencia de la actividad microbiana. B.Q. Zhaoa et. al. [40] evaluaron la acumulación y distribución de compuestos nitrogenados a 200 y 300 cm de

profundidad en diferentes suelos de cultivo a lo largo de varios años de fertilización, concluyendo que entre 24-82% de nitrógeno aplicado al cultivo se pierde principalmente por volatilización y que un cuarto de estas pérdidas corresponde a lixiviación. V.H. Smith et. al. [41] reportan una revisión bibliográfica de los impactos ambientales y para la salud humana que tiene la eutrofización de cuerpos de agua debido al aumento de compuestos nitrogenados provenientes de la actividad agraria.

Respecto al fósforo y al potasio la lixiviación es el principal fenómeno que disminuye la eficiencia de los fertilizantes de rápida disposición, así, el fósforo tiene un impacto negativo similar al del nitrógeno sobre los cuerpos de agua al promover la eutrofización [40, 41], y aunque el potasio no genera impactos ambientales, si representa pérdidas económicas.

Como respuesta a las deficiencias de los fertilizantes convencionales, se han desarrollado y se investigan nuevas formulaciones agrícolas con menor impacto ambiental y con una mayor eficiencia en la nutrición de las plantas, estas formulaciones reciben el nombre de fertilizantes de liberación controlada.

Como lo define la asociación internacional de la industria de fertilizantes [42, 43], los fertilizantes de liberación controlada (FLC) son formulaciones que contienen nutrientes de tal manera que retardan la disponibilidad de estos para la planta después de su aplicación, o están disponibles para la planta en un tiempo mucho más prolongado respecto a los fertilizantes convencionales.

Acorde al procedimiento de síntesis y la forma en que liberan los nutrientes, estas formulaciones se pueden clasificar en:

*Compuestos orgánicos de baja solubilidad:* Moléculas orgánicas con estructuras complejas y/o de alto peso molecular que se descomponen por acción microbiana o química liberando el nutriente para la planta.

*Compuestos inorgánicos de baja solubilidad:* Son sales de baja solubilidad que contienen el nutriente

*Formulaciones donde una barrera física controla la liberación de los nutrientes:* Son formulaciones donde los fertilizantes están cubiertos por una capa de baja solubilidad (encapsulamiento), o están soportados sobre materiales adsorbentes.

Para que una formulación sea considerada como un FLC, tiene que cumplir con los siguientes parámetros:

- No más del 25% del nutriente debe ser liberado pasadas 24 h.
- No más del 75% del nutriente debe ser liberado pasadas 28 días.

Por otro lado, los FLC tienen algunas desventajas; entre las que se destacan: a) el alto costo de producción respecto a los fertilizantes convencionales, b) algunas formulaciones dejan residuos inprovechables por las plantas como plásticos (conformante del soporte sólido del FLC) y c) en algunas ocasiones pueden aumentar la acidez del suelo. Es por esto por lo que las investigaciones en este campo no solamente se enfocan en obtener una formulación de liberación controlada, sino que también a la minimización de los costos de síntesis y la mitigación de residuos inprovechables.

Di An et. al. [44] sintetizaron un FLC que constaba de gránulos de un fertilizante convencional ( $\text{KNO}_3$ ) recubiertos de un polímero hidrofílico, agregándole una membrana de óxidos de grafeno que disminuían la rata de liberación. Sin embargo, esta formulación deja un cascaron de la membrana de óxidos de grafeno en el suelo.

Para obtener un FLC que no dejara residuos y tuviera capacidad de retener agua, Xiado Li et. al. [45] prepararon un hidrogel a partir de celulosa de paja de trigo, ácido acrílico y alcohol de polivinilo, donde los nutrientes ( $\text{NH}_4^+$  y  $\text{PO}_4^{3-}$ ) se encontraban dentro de la estructura del hidrogel. Esto se logró durante la preparación del hidrogel, mezclando los fertilizantes con los precursores de la estructura. Los autores argumentan que el uso de los precursores mencionados y el método de síntesis, disminuyen los efectos adversos de los hidrogeles, como su baja biodegradabilidad y alto costo de producción.

Similarmente, Wenyi Yuan et. al. [46] sintetizaron un FLC con una baja rata de liberación por medio de un proceso fisicoquímico relativamente sencillo a partir de  $\text{KOH}$ ,  $\text{CaO}$  y  $\text{SiO}_2$ ;

en este estudio la síntesis del FLC se realizó por medio de un proceso de molienda y mezclado de alta eficiencia utilizando un molino de bolas que facilitó la reacción en fase sólida de las especies químicas, produciendo un material en fase vítrea compuesto de KSi-Ca-O, donde la eficiencia como FLC aumenta con el contenido de SiO<sub>2</sub>. Aunque la síntesis de este FLC es relativamente sencilla (bajo costo) y la liberación del nutriente (K<sup>+</sup>) es la adecuada para un FLC, esta formulación deja en el suelo un compuesto inorgánico estable que afecta la calidad del suelo.

---

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] José Leibovich. "Potencia Agrícola / Análisis Minagricultura Debe Cambiar Su Modelo de Asignación de Recursos." *El Tiempo*. (2013) Septiembre 8.
- [2] "Suelo colombiano, un recurso que ya se comienza a agotar": *El Tiempo*. (2015) febrero 27.
- [3] Dennis Navarro S., Jenny Paola Lis-Gutiérrez, Jacobo Campo Robledo, and Juan Pablo Herrera Saavedra. "Estudios Económicos Sectoriales: Estudio Sobre Fertilizantes En Colombia." Superintendencia de Industria y Comercio. (2013) Octubre 13.
- [4] Shaviv A. "Advances in Controlled Release of Fertilizers". *Adv. Agron.* 71 (2000): 1–49.
- [5] Frederick A. Mumpton. "Using Zeolites in Agriculture." In *Zeo-Agriculture: Use Of Natural Zeolites In Agriculture And Aquaculture*. 296 (1984).
- [6] T. Milosevic, N. Milosevic. "The Effect of Zeolite, Organic and Inorganic Fertilizers on Soil Chemical Properties, Growth and Biomass Yield of Apple Trees." *Plant, Soil and Environment*. 55 (2009): 528–525.
- [7] I. M. Dwair. "Evaluation of Jordanian Zeolite Tuff as a Controlled Slow-Release Fertilizer for NH<sub>4</sub>." *Environmental Geology* 34 (April 1998): 1–4.
- [8] Amit Kumar Bansiwala, Sadhana Suresh Rayalu, Nitin Kumar Labhsetwar, Asha Ashok Juwarkar, and Sukumar devotta. "Surfactant-Modified Zeolite as a Slow Release Fertilizer for Phosphorus." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54 (2006): 4773–79.
- [9] Amit Bhatnagar, Mika Sillanpää. "Utilization of Agro-Industrial and Municipal Waste Materials as Potential Adsorbents for Water treatment—A Review." *Chemical Engineering Journal*. 157 (2010): 277–96.
- [10] Solange I. Mussatto, Ercília M. S. Machado, Silvia Martins, José A. Teixeira. "Production, Composition, and Application of Coffee and Its Industrial Residues." *Food Bioprocess Technol.* (2011): 661–72.
- [11] Asamblea General de las Naciones Unidas. "Transformar Nuestro Mundo: La Agenda 2030 Para El Desarrollo Sostenible," 2015.

- [12] Simón Navarro Blaya, and Gines Navarro G. *Química Agrícola*. 2° ed. Ediciones Mundi-Prensa, 2003.
- [13] M. Reha kova a, S. C uvanova a, M. Dziva ´k b, J. Rima ´r b, Z. Gavalova ´ c. "Agricultural and Agrochemical Uses of Natural Zeolite of the Clinoptilolite Type." *Current Opinion in Solid State and Materials Science-ELSEVIER* 8 (2004): 397–404.
- [14] AMIT KUMAR BANSIWAL, SADHANA SURESH RAYALU, NITIN KUMAR LABHASETWAR, ASHA ASHOK JUWARKAR, and SUKUMAR DEVOTTA. "SurfactantModified Zeolite as a Slow Release Fertilizer for Phosphorus." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54 (2006): 4773–79.
- [15] Verheijen F, Jeffery S, Bastos AC, van der Velde M, Diafas I. Biochar application to soils: a critical scientific review of effects on soil properties, processes and functions. European Commission; 2010, <http://eusoils.jrc.ec.europa.eu/esdbarchive/eusoils/docs/other/EUR24099.pdf>.
- [16] Lehmann J, Gaunt J, Rondon M. Biochar sequestration in terrestrial ecosystems – a review. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*. 11 (2006): 403–27.
- [17] Yeboah E, Ofori P, Quansah GW, Dugan E, Sohi S. Improving soil productivity through biochar amendments to soils. *African Journal of Environmental Science and Technology*. 3 (2009): 34–41.
- [18] Duku M.H., Gu S., Hagan E.B. "Biochar production potential in Ghana—A review" *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 15 (2011): 3539–3551.
- [19] S. Mandal, B.C. Verma, G.I. Ramkrushna, R.K. Singh, and D.J. Rajkhowa. "Characterization of Biochar Obtained from Weeds and Its Effect on Soil Properties of North Eastern Region of India." *Journal of Environmental Biology* 36 (2015): 499–505.
- [20] Zuxiang Liu, Xiaomin Chen, Yan Jing, Qiuxia Li, Jiabao Zhang, and Qianru Huang. "Effects of Biochar Amendment on Rapeseed and Sweet Potato Yields and Water Stable Aggregate in Upland Red Soil." *CATENA*. 123 (2014): 45–51.
- [21] C.A. Masiello, Y. Chen, X. Gao, S. Liu, H.Y. Cheng, M.R. Bennett, J.A. Rudgers, D.S. Wagner, K. Zygourakis, J.J. Silberg. Biochar and microbial signaling: production conditions determine effects on microbial communication. *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013): 11496–11503
- [22] Garrido-Herrera, F.J., I. Daza-Fernández, E. González-Pradas, M. Fernández-Pérez. "Lignin-based formulations to prevent pesticides pollution." *J. Hazard. Mater.* 168 (2009): 220–225.

- [23] Lehmann, J. and Joseph, S. *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*. (2nd edition) Earthscan, London, UK (2015).
- [24] Toshimitsu Tokimoto, Naohito Kawasaki, Takeo Nakamura, Jyunichi Akutagawa, Seiki Tanada. "Removal of Lead Ions in Drinking Water by Coffee Grounds as Vegetable Biomass." *Journal of Colloid and Interface Science*. 281 (2005): 56–61.
- [25] George Z. Kyzas. "A Decolorization Technique with Spent 'Greek Coffee' Grounds as Zero-Cost Adsorbents for Industrial Textile Wastewaters." *Materials*. 5 (2012): 2069–87.
- [26] Ioannis Anastopoulos, Mina Karamesouti, Athanasios C. Mitropoulos, and George Z. Kyzas. "A Review for Coffee Adsorbents." *Journal of Molecular Liquids* 229 (2017): 555–65.
- [27] F. J. Cerino Cordova P. E. Diaz Flores R. B. Garcia-Reyes, E. Soto Regalado R. Gomez Gonzalez M. T. Garza Gonzalez, and E. Bustamante Alcantara. "Biosorption of Cu(II) and Pb(II) from Aqueous Solutions by Chemically Modified Spent Coffee Grains." *International Journal of Environmental Science and Technology*. 10 (2013): 611–22.
- [28] Hsing Yuan Yena, Chen Pei Lina. "Adsorption of Cd(II) from Wastewater Using Spent Coffee Grounds by Taguchi Optimization." *Desalination and Water Treatment* 57 (2016).
- [29] Djillali Imessaoudene Salah Hanini, and Abdelkader Bouzidi. "Biosorption of Strontium from Aqueous Solutions onto Spent Coffee Grounds." *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 298 (2013): 893–902.
- [30] Nancy Elizabeth Davila Guzman, Felipe de Jesus Cerino Cordova, Eduardo Soto Regalado, Jose Rene Rangel Mendez, Paola Elizabeth Diaz Flores, Maria Teresa Garza Gonzalez, and Jose Angel Loreda Medrano. "Copper Biosorption by Spent Coffee Ground: Equilibrium, Kinetics, and Mechanism." *CLEAN Soil Air Water*. 41 (2013): 557–64.
- [31] Roberto Lavecchia, Franco Medici, María Silvina Patterer, Antonio Zuurro. "Lead Removal from Water by Adsorption on Spent Coffee Grounds." *CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS*. 47 (2016): 295–300.
- [32] N. E. Davila-Guzman, F. J. Cerino-Córdova, M. Loreda-Cancino, J. R. Rangel-Mendez, and R. Gómez-González, E. Soto-Regalado. "Studies of Adsorption of Heavy Metals onto Spent Coffee Ground: Equilibrium, Regeneration, and Dynamic Performance in a FixedBed Column." *International Journal of Chemical Engineering*, 2016.
- [33] Yingjie Dai, Kexin Zhang, Danfeng Zhang and Yanjun Chen. "Kinetic and Equilibrium Studies of Neutral Red Adsorption onto Spent Ground Coffee from Aqueous Solution." *Journal of the Chemical Society of Pakistan* 38 (2106): 836–42.

- [34] Adriana S. Franca, Leandro S. Oliveira, Mauro E. Ferreira. "Kinetics and Equilibrium Studies Ofmethylene Blue Adsorption by Spent Coffee Grounds." *Desalination*. 249 (2009): 267–72.
- [35] Lina F. Ballesteros, José A. Teixeira & Solange I. Mussatto. "Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin." *Food Bioprocess Technol.* 7 (2014): 3493–3503.
- [36] Rocio Campos-Vegaa, Guadalupe Loarca-Pina, Hayde A. Vergara-Castaneda, and and B. Dave Oomah. "Spent Coffee Grounds: A Review on Current Research and Future Prospects." *Trends in Food Science & Technology*. 45 (2015): 24–36.
- [37] Rebeca Cruz, Eulália Mendes , Álvaro Torrinha, Simone Morais , José Alberto Pereira, and Paula Baptista, Susana Casal. "Revalorization of Spent Coffee Residues by a Direct Agronomic Approach." *Food Research International*. 73 (2015): 190–196.
- [38] Rebeca Cruz, Simone Morais, Eulália Mendes , José A. Pereira, Paula Baptista, Susana Casal. "Improvement of Vegetables Elemental Quality by Espresso Coffee Residues." *Food Chemistry*. 148 (2014): 294–99.
- [39] Sarah J Hardgrove, Stephen J Livesley. "Applying Spent Coffee Grounds Directly to Urban Agriculture Soils Greatly Reduces Plant Growth." *Urban Forestry & Urban Greening*. 18 (2016): 1–8.
- [40] B.Q. Zhao, X.Y. Li, H. Liu, B.R. Wang, P. Zhu, S.M. Huang, D.J. Bao, Y.T. Li, H.B. So. "Results from Long-Term Fertilizer Experiments in China: The Risk of Groundwater Pollution by Nitrate." *NJAS - Wageningen Journal of Life Sciences*. 58 (2011): 177–83.
- [41] V.H. Smith, G.D. Tilman, J.C. Nekola. "Eutrophication: Impacts of Excess Nutrient Inputs on Freshwater, Marine, and Terrestrial Ecosystems." *Environmental Pollution*. 100 (1999): 179–96.
- [42] Martin E. Trenkel. "Controlled-Release and Stabilized Fertilizers in Agriculture." International Fertilizer Industry Association, 1997.
- [43] Martin E. Trenkel. "Slow- and Controlled-Release and Stabilized Fertilizers: An Option for Enhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture." International Fertilizer Industry Association, 2010.
- [44] Di An, Boyang Liu, Ling Yang, Ting-Jie Wang and Chengyou Kan. "Fabrication of Graphene Oxide/Polymer Latex Composite Film Coated on KNO<sub>3</sub> Fertilizer to Extend Its Release Duration." *Chemical Engineering Journal*. 311 (2017): 318–25.

---

**[45]** Xiaodi Li, Qian Li , Xing Xu, Yuan Su, Qinyan Yue, Baoyu Gao. "Characterization, Swelling and Slow-Release Properties of a New Controlled Release Fertilizer Based on Wheat Straw Cellulose Hydrogel." *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 60 (2016): 564–72.

**[46]** Wenyi Yuan , Solihin, Qiwu Zhang, Junya Kano, Fumio Saito. "Mechanochemical Formation of K–Si–Ca–O Compound as a Slow-Release Fertilizer." *Powder Technology*. 260 (2014): 22–26.



## Capítulo 2

# PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LA BORRA

### 2.1 Resumen

La borra de café es un material producido en millones de toneladas por año. Diferentes tipos de aplicaciones han sido propuestas para reutilizar este material, pero las más populares han sido aquellas donde no se requiere de una inversión de capital significativa para su transformación. Las principales aplicaciones han sido como combustible en la cogeneración energética o como material adsorbente sin transformación térmica. En este estudio, la composición y las propiedades adsorbentes de dos tipos de residuo provenientes de la extracción de moléculas solubles del grano de café son evaluadas para determinar el potencial uso de este material en la agricultura como soporte de nutrientes, ya que los fenómenos de adsorción y desorción en los suelos son fundamentales para el crecimiento de las plantas. Uno de los residuos mencionados se denominó B1, es el tipo de material que es secado con gases de chimenea para cogeneración energética, el otro residuo denominado B2, es el residuo sólido que sale justamente después de la extracción de las moléculas solubles del café **Figura 1-2**. La capacidad de intercambio catiónico fue determinada como un referente del número de sitios ácidos. Estos materiales exhiben un comportamiento asimétrico en la distribución de cargas, esto indica la presencia de grupos funcionales ácidos y básicos en la superficie.

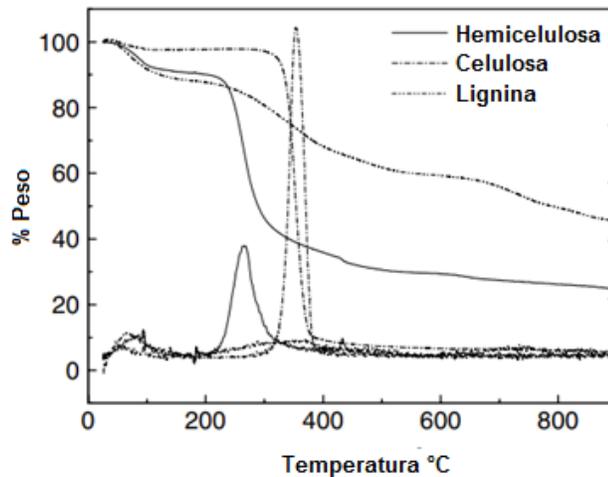
## 2.2 Introducción

La carbonización de la biomasa es un proceso de degradación térmica, generalmente en atmósfera inerte, y cuyo objetivo principal es la transformación de la estructura lignocelulósica en un sólido poroso que recibe el nombre de carbonizado, el cual tiene un mayor contenido de carbón que la biomasa utilizada para generarlo [1].

Durante la carbonización de biomasa, la transformación estructural del precursor está asociada a la pérdida de masa y a la reconfiguración de las estructuras carbonosas. La primera pérdida de masa está asociada a la pérdida de humedad ligada y no ligada a temperaturas hasta del orden de 120 °C, conforme aumenta la temperatura la pérdida de masa se debe a reacciones químicas como la descarboxilación, deshidroxilación, descarbonilación, desalquilación, rompimientos de estructuras cíclicas entre otras reacciones asociadas a la reconfiguración y termólisis de la celulosa, hemicelulosa y lignocelulosa [1, 2, 3, 4].

La etapa de mayor degradación térmica de la biomasa, conocida como descomposición primaria [4], tiene lugar en un rango de temperatura entre los 200 a 400 °C [3], y se relaciona principalmente con la descomposición de la celulosa y hemicelulosa, sustancias que han sido aisladas y sometidas a análisis térmicos, para estudiar los rangos y productos de la descomposición en procesos de carbonización [5]. La lignina es el compuesto más estable que componen la biomasa, su descomposición térmica es lenta y toma lugar a temperaturas desde los 200 °C hasta 900 °C. [6]

En la descomposición térmica de la biomasa, la transformación de la celulosa, hemicelulosa y lignina, suceden simultáneamente (**Figura 2-1**) después de la evaporación del agua [7], donde los principales productos de la degradación térmica a temperaturas por debajo de los 500 °C son una mezcla de gases ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CO$  y  $CH_4$ ) y un residuo sólido, conocido como biocarbonizado, el cual contiene residuos de material orgánico no transformado como también material carbonizado producto de la de polimerización de los compuestos lignocelulósicos [3, 8, 9].

**Figura 2-1:** TGA compuestos lignocelulosicos

Adaptado de: H. Yang, R Yan, Hanping Chen, Dong Ho Lee, Chuguang Zheng  
“Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis”. *Fuel*. 86 (2007) 1781–  
1788

El compuesto que más rápido se descompone (el menos estable) es la hemicelulosa [10], del cual provienen la mayor parte de los óxidos de carbón e hidrogeno en las primeras etapas de degradación, entretanto, la celulosa experimenta una etapa de deshidratación reactiva que genera una estructura denominada celulosa activa o celulosa anhidra, la cual está conformada por nuevas estructuras aromáticas poli cíclicas con grupos superficiales provenientes de radicales libres generados durante la formación de agua [11]. El mecanismo de reacción de la celulosa durante la descomposición térmica se conoce como el mecanismo de Waterloo (**Figura 2-2**).

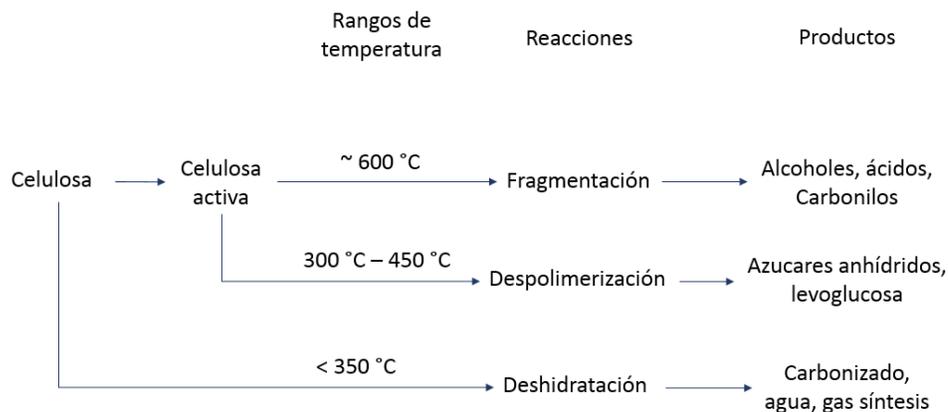
**Figura 2-2:** Mecanismo de reacción para la descomposición de celulosa (Waterloo).

Diagrama elaborado por el autor.

La distribución de los productos en un proceso de degradación térmica de la biomasa son dependientes tanto de la materia prima que se utilice como de las condiciones de temperatura, tiempo de residencia y composición de la atmosfera. Un proceso de descomposición lento resulta en un producto mayoritariamente sólido, mientras que una descomposición rápida o flash resulta en productos mayoritariamente líquidos y/o gaseosos [12]. Los biocarbonizados se caracterizan por tener áreas superficiales medias (20 a 200 m<sup>2</sup>/g) y la polaridad de su superficie varía de acuerdo al rango de temperatura al que fue sometida la biomasa, altas temperaturas de carbonización aumentan considerablemente el contenido de carbón disminuyendo el contenido de grupos oxigenados, lo que favorece la adsorción de moléculas apolares. Mientras que temperaturas de carbonización bajas (< 400 °C) transforma parcialmente la biomasa exponiendo grupos superficiales oxigenados que favorecen la adsorción de estructuras iónicas [13].

En cuanto a la degradación térmica de la biomasa, convencionalmente se hace en atmosfera inerte, proceso que recibe el nombre de pirolisis, no obstante, otras alternativas para la degradación en atmosferas oxidativas se han estudiado y/o aplicado, dependiendo de los productos deseados [14]. Cuando se utiliza aire o una atmosfera con un determinado contenido de oxígeno, la biomasa puede reaccionar rápidamente con el oxígeno, oxidando los heteroátomos y el carbón de los compuestos lignocelulósicos, disminuyendo las temperaturas en que se dan los procesos de degradación térmica [15, 16] sin permitir la

transformación estructural de la biomasa en un carbonizado, ya que las moléculas de oxígeno reaccionan directamente con la superficie en un proceso de combustión. Sin embargo, en los procesos donde se realiza una degradación térmica en una atmósfera con bajo contenido de oxígeno, pueden obtenerse biocarbonizados a menores temperaturas que por medio de la pirolisis, ya que la descomposición de la hemicelulosa da lugar a la reestructuración de la matriz carbonosa y el limitado contenido de oxígeno promueve la deshidratación y oxidación parcial de la superficie [17, 18]. Industrialmente los procesos de oxidación parcial de biomasa se conocen como torrefacción; en estos procesos aumenta el contenido de carbón en relación al contenido de oxígeno para la fracción sólida obtenida.

La aplicación de los biocarbonizados es bastante amplia, va desde su uso como materia prima para la producción de carbón activado, compositos en celdas de combustible hasta como enmienda del suelo. Esta última aplicación mencionada, no es una práctica nueva, ya que existe evidencia histórica y paleontológica, de culturas asentadas en la selva amazónica que enterraban residuos carbonosos en los suelos amazónicos no aptos para la agricultura, y así lograr que las tierras fueran fértiles, a lo que se le llamo “terra petra” [19, 20]. Sin embargo, el estudio detallado, la cuantificación de los efectos del uso de biocarbonizados como enmienda de suelos es algo que ha surgido en las dos últimas décadas [21, 22, 23].

Por otro lado, la borra o cuncho de café es un material que ha sido sometido a varios procesos de transformación incluyendo un proceso de transformación térmica a través de la oxidación parcial y pirolisis conjunta del grano de café a temperaturas de hasta 220 °C [24]. Durante el proceso térmico al que es sometido el grano de café se desarrollan compuestos aromáticos y oxigenados, algunos de estos compuestos son extraídos para la elaboración del “café” [25] o extractos de este. Por las características de la borra de café, consecuencia del proceso al que fue sometido el grano, y la evidencia científica de su aplicación en procesos de adsorción y precursor de carbones activados [26, 27, 28], la borra de café podría ser considerada como un biocarbonizado.

En este capítulo se realiza la caracterización superficial y estructural de dos tipos de residuos provenientes de la extracción industrial de moléculas del grano de café, para dilucidar su potencial en aplicaciones de adsorción y desorción como un biocarbonizado.

## 2.3 Materiales

La borra de café utilizada en este estudio fue obtenida de una planta de producción de café instantáneo. De esta planta se obtuvieron dos tipos de borra, la muestra B1 con un contenido de humedad in situ del 2.41 %, es la borra que luego de la extracción y separación de la fase líquida, es secada con gases de chimenea para ser usada como combustible en la planta. La muestra B2 con un contenido de humedad in situ del 62.51 %, es el residuo sólido generado luego de la extracción de las moléculas. Las muestras fueron secadas a 70 °C por 24 horas y empacadas al vacío, para su conservación durante el desarrollo de la investigación. Las pruebas de punto de carga cero y punto isoeléctrico se realizaron con NaOH grado analítico (Sigma–Aldrich) y HCl al 37% (Merck Millipore). Se utilizó acetato de amonio grado analítico (Sigma–Aldrich) y etanol azeotrópico (Merck Millipore) para los ensayos de capacidad de intercambio catiónico.

## 2.4 Métodos

### 2.4.1 Espectroscopia FTIR

Para identificar los grupos funcionales presentes en la superficie de la borra de café, las muestras fueron sometidas a un análisis de FTIR (Thermo-NicoLet, USA). El espectro fue recolectado entre las longitudes de onda entre 4000 a 600 nm.

### 2.4.2 Análisis próximo y elemental

Este análisis se realizó bajo el procedimiento establecido en la ASTM D7582 [28] para determinación de humedad, cenizas, carbón fijo y material volátil. En esta prueba de caracterización, la masa de la muestra en una atmósfera controlada es registrada repetidamente como una función de la temperatura. La temperatura es aumentada y mantenida desde temperatura ambiente hasta una temperatura establecida por la norma. El análisis de humedad y cenizas son completados cuando la masa de la muestra permanece constante.

La humedad y la materia volátil de la muestra son determinadas por la pérdida de masa a condiciones de temperatura específicas; el contenido de cenizas es determinado por la cantidad de materia remanente a condiciones de temperatura específicas. El contenido de

carbón fijo es calculado por diferencia. Las condiciones del procedimiento se encuentran consignadas en la **Tabla 2-1**.

**Tabla 2-1:** Rampa de temperatura, análisis próximo.

Análisis	T inicial (°C)	T final (°C)	Rampa de calentamiento (°C/min)	Tiempo de residencia (min)	Atmosfera	Flujo (mL/min)
I	20	107	5	60	N2	100
II*	107	950	28,1	7	N2	100
III	600	750	2,5	60	O2	100

I Análisis de humedad; II Análisis de volátiles; III Análisis de cenizas\* La norma establece que el crisol debe ser tapado para este análisis

### 2.4.3 Isotermas de adsorción

De la relación entre la cantidad de sustrato adsorbido/desorbido y la presión relativa a la cual ocurren estos fenómenos a temperatura constante, se obtiene información del área superficial específica, la distribución y tipo de poros contenidos en la borra. Los análisis de adsorción se realizaron con un sortometro AUTOSORB-1. El proceso de desorción se realizó a 150 °C y 7 mm Hg por 24 h. La adsorción se realizó con N<sub>2</sub>.

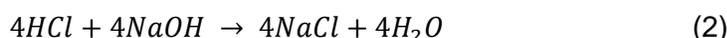
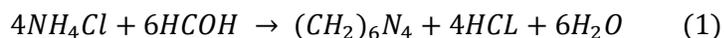
### 2.4.4 Punto de carga cero y punto isoeléctrico

La determinación del punto de carga cero se hizo acorde al procedimiento propuesto por Riveira. et al [29]. 0,2 g de borra se depositan en 50 mL de soluciones a diferentes pH (2-10) preparadas en frascos de polietileno. El pH de las soluciones fue ajustado con HCl o NaOH. Se utilizó agua desionizada y desgasificada. Pasadas 24 h se registró el pH final de las muestras, el cual fue graficado en función del pH inicial, así, el pH donde no hubo cambio (pH inicial = pH final) es considerado como el punto de carga cero. Los valores de pH fueron medidos con un pH-meter Lab 860 SI Analytics y un electrodo de KCl

La determinación del punto isoeléctrico se realizó acorde al procedimiento descrito en [30]. Soluciones a diferentes pH son preparados con HCl o NaOH. 0,2 g de borra son depositados en 50 de solución, pasadas 3 h el potencial de las soluciones es medido. El potencial final es graficado en función del pH inicial. El punto donde el potencial es igual a cero corresponde al punto isoeléctrico

#### 2.4.5 Capacidad de intercambio catiónico:

La capacidad de intercambio catiónico CIC, es una medida de la capacidad que tiene un material para la adsorción e intercambio de cationes, estas especies se adsorben en los sitios ácidos de las superficies. La determinación de la CIC se realizó por el método de acetato de amonio 1 N [31]. Este método se fundamenta en el fenómeno de adsorción, donde por medio de la impregnación de amonio ( $NH_4^+$ ) sobre la superficie del material con una solución de acetato de amonio, se sustituyen todos los cationes de cambio, para luego desplazar el ion amonio con el ion sodio a partir de una solución de cloruro de sodio (NaCl) y así generar un precipitado de cloruro de amonio ( $NH_4Cl$ ) el cual al reaccionar con formaldehído genera entre sus productos HCl (ecuación 1) que luego es neutralizado con una solución estandarizada de NaOH (ecuación 2).



Se colocaron 5 g de muestra en frascos de polietileno y se agregaron 50 mL de solución 1 N de acetato de amonio a pH 7, pasadas 24 h de agitación la solución coloidal se filtra al vacío, luego se hicieron 5 lavados de 10 mL de acetato de amonio y 5 lavados de 10 mL de etanol para arrastrar el exceso de acetato de amonio. Una vez terminado los lavados se cambia el kitasato por uno limpio y seco para realizar otros 5 lavados sobre la torta filtrada con una disolución de NaCl al 10% p/p, usando 10 mL por lavado.

A continuación, sobre la solución resultante del proceso de filtración y lavado, se agregaron cuantitativamente 20 mL de una disolución de formaldehído al 50% p/p y dos gotas de fenolftaleína como indicador ácido-base para realizar la titulación. Por último, se realizó la titulación ácido-base sobre la solución resultante con un titulante estandarizado de NaOH. Este procedimiento se efectuó 3 veces para cada muestra.

## 2.5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la **Tabla 2-2** y **Tabla 2-3** se encuentran los resultados del análisis próximo y el análisis elemental, respectivamente. Al comparar estos resultados con la información reportada por H. Marshal et al. [1] para la clasificación de carbones minerales en función del contenido de carbón elemental (**Tabla 2-4**), se observa que los residuos caracterizados (B1 y B2) tienen contenidos de carbón y material volátil similar a los carbones tipo turba. Este tipo de carbón se encuentra en la primera etapa de geo génesis de transformación de la materia orgánica hacia carbón mineral, a través de procesos anaeróbicos [32, 33]. Los principales usos del carbón turba van desde base para compost o como enmienda de suelos por sus características estructurales y su composición [34] hasta como combustible sólido [35], ya que la pérdida de átomos de oxígeno durante la degradación de la biomasa y en consecuencia el aumento en la concentración de carbón, aumentan el poder calorífico del material.

**Tabla 2-2:** Análisis Próximo

	Muestra B1	Muestra B2
Humedad (%)	2,41	62,51
Cenizas (%)	3,50	2,69
Volátiles (%)	78,44	30,48
Carbón fijo (%)	15,65	4,32

**Tabla 2-3:** Análisis elemental

Elemento	Muestra B1	Muestra B2
	% masa	% masa
Nitrógeno	0,3179	0,3367
Carbón	57,0541	61,6318
Hidrogeno	6,8109	7,6161
Oxigeno	35,8171	30,4154

**Tabla 2-4:** Tipos de carbones.

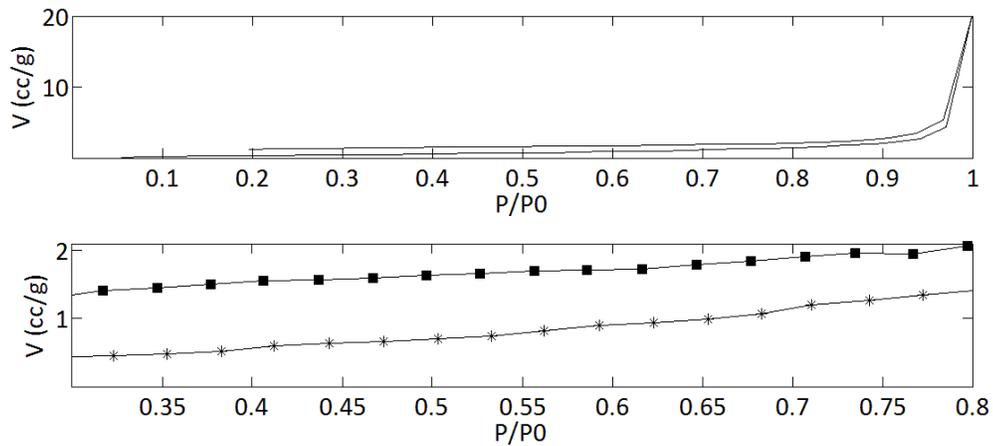
Clasificación	Contenido de carbón elemental % masa	Volátiles % masa (base seca)	Humedad in situ % masa
Madera	50	>65	-
Turba	60	>60	75
Lignito	71	52	30
Sub-bituminoso	80	40	5
Bituminoso	86-91	31-14	< 1
Antracita	> 92	< 8	2

Tomado de: Harry Marsh. "activated carbon". Elsevier.

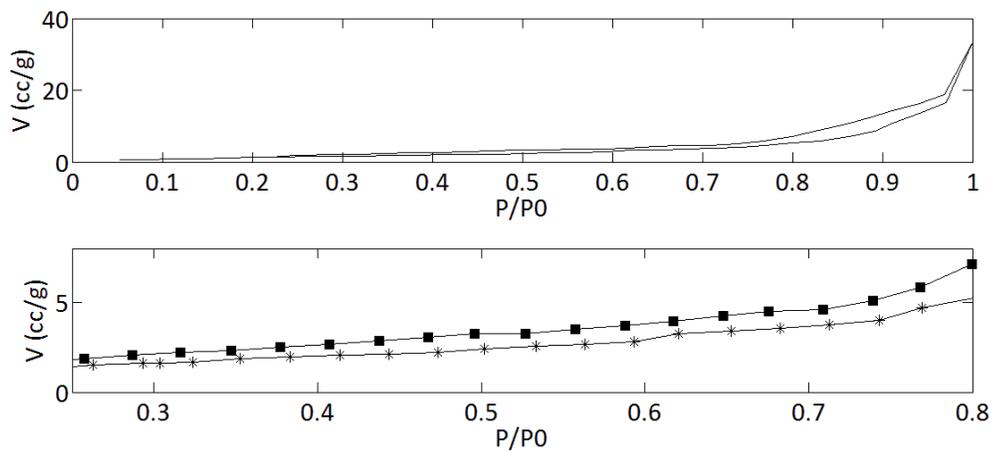
Del ensayo de sortometría se obtuvieron las isotermas de las **Figura 2-3** y **Figura 2-4**, las cuales acorde a la clasificación de la IUPAC corresponderían a una mezcla entre las isotermas tipo III y VI, ya que considerando los fenómenos de adsorción en todo el rango de presión relativa, la forma de las isotermas son precisamente de tipo III, propia de materiales no porosos en donde la interacción entre el adsorbato y el adsorbente son relativamente débiles respecto a las interacciones adsorbato-adsorbato, sin embargo, al realizar un zoom entre una presión relativa de 0.3 a 0.8 (**Figura 2-3** y **Figura 2-4**) existe un patrón escalonado en el proceso de adsorción, característica de las isotermas tipo VI, las cuales describen un fenómeno de adsorción multi capa (paso por paso) asociado a materiales con estructuras no porosas y una superficie uniforme [36]. La isoterma tipo III es característica de carbones no porosos [37, 38, 39], mientras que las isotermas de tipo VI son una característica de los materiales denominados negro de carbono [38, 40]. Este cruce entre dos isotermas para un material puede explicarse a partir de la naturaleza de la borra de café si se entiende como un biocarbonizado, en el que una parte de la estructura se mantiene como material orgánico al mismo tiempo que otra parte de su

estructura se ha transformado en un carbonizado, confiriéndole características mixtas al material.

**Figura 2-3:** Isoterma borra B1



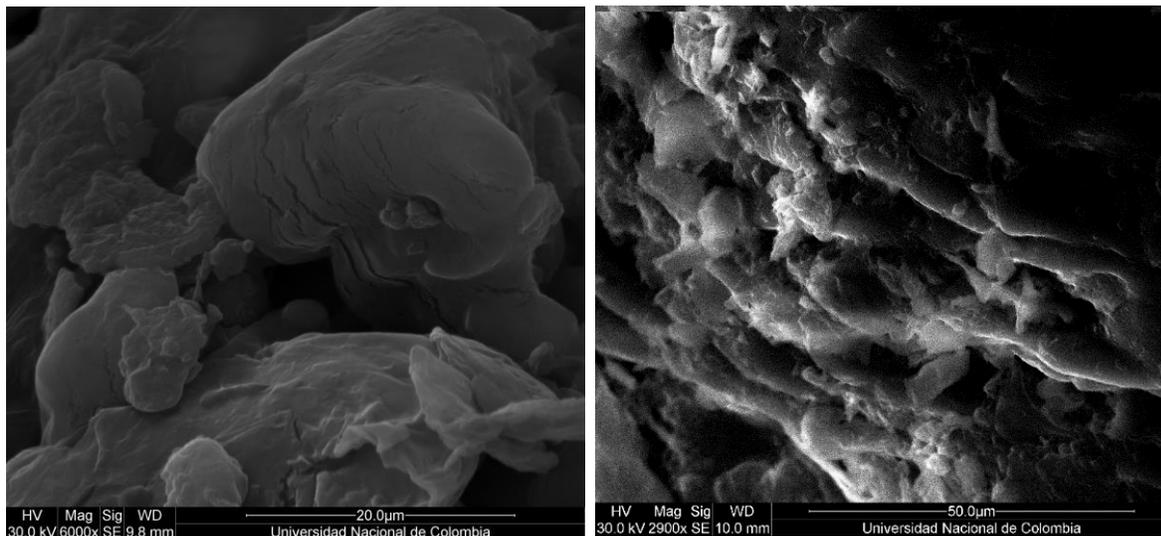
**Figura 2-4:** Isoterma borra B2



El proceso de desorción presenta un fenómeno de histéresis el cual se clasifica en un modelo tipo III según la clasificación de la IUPAC [36]. Este tipo de histéresis describe un fenómeno en el que no se genera el menisco en el fluido adsorbido hasta presiones relativas altas, propio de poros en forma de hendiduras donde la adsorción se generó en multicapa [41]. Esta descripción contrasta con las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (**Figura 2-5**) donde se aprecia un material con una superficie

altamente heterogénea con secciones planas, secciones corrugadas y perforaciones de diferentes formas.

**Figura 2-5:** SEM Borra.



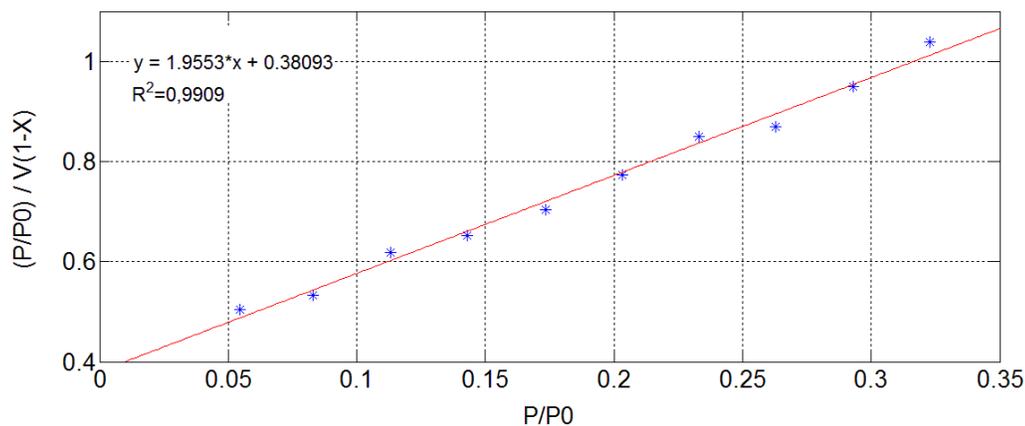
Izquierda SEM B2. Derecha SEM B1

En definitiva, ambos materiales de acuerdo a la forma de sus isothermas exhiben una baja porosidad (relativa a otros materiales como carbones activados y/o zeolitas) y los poros que poseen, se llenan capa por capa. En este orden de ideas el modelo más sencillo que puede aplicarse para la determinación del área superficial es un modelo BET (**Figura 2-6** y **Figura 2-7**), el cual asume que la adsorción es relativamente baja a presiones relativas bajas y que aumenta considerablemente a presiones relativas altas consecuencia de la condensación del adsorbato.

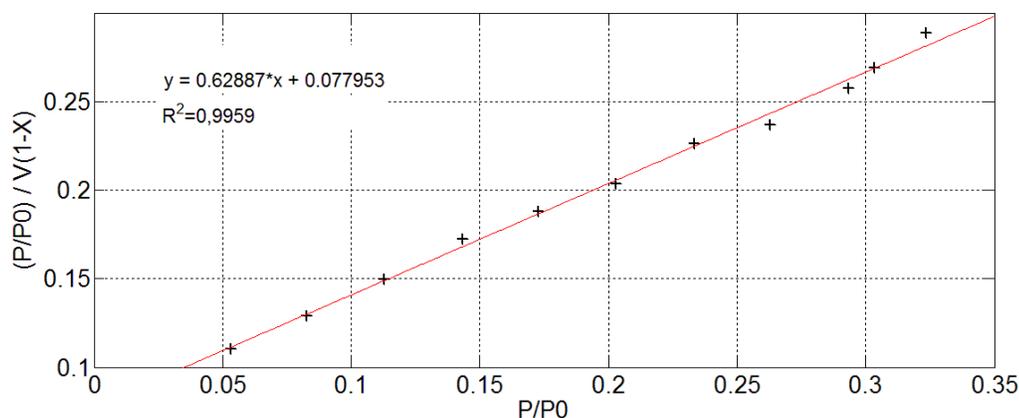
El modelo utilizado (BET) predice un área superficial de  $23,30 \text{ m}^2/\text{g}$  para la muestra B1 y de  $84,38 \text{ m}^2/\text{g}$  para la muestra B2. Dado de que la muestra B1 en esencia es la muestra B2 pero sometida a un tratamiento con gases de chimenea (los gases provenientes de una combustión están compuestos principalmente por  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ) para disminuir su humedad y ser utilizada en cogeneración energética, el área superficial de B1 es menor a la de B2 consecuentemente con lo reportado por Molina et al. [42], quienes explican el efecto del agua y el  $\text{CO}_2$  sobre las estructura de carbones en procesos de activación, concluyendo que estos gases aumentan la porosidad del material y dependiendo de las

condiciones aumentan los tamaños de los poros, lo que genera una disminución del área superficial; otro efecto que reportan los autores es el aumento de grupos superficiales en las estructuras carbonosas, esto concuerda con los resultados obtenidos de los ensayos de capacidad de intercambio catiónico (CIC) la cual es una medida del número de sitios ácidos. La CIC para la muestra B1 fue de 44,90 cmol+/Kg muestra mientras que para la muestra B2 fue de 37,61 cmol+/Kg muestra.

**Figura 2-6:** Diagrama BET borra B1



**Figura 2-7:** Diagrama BET borra B2.



La actividad química de los biocarbonizados es conferida por la presencia de sitios activos que en esencia son grupos oxigenados cuya naturaleza puede ser tanto acida como básica [43]. Los principales grupos que se encuentran en este tipo de materiales son: carboxílicos, carboxílicos anhidros, hidroxílicos y carbonilos (**Figura 2-8**). La cuantificación de estos

grupos convencionalmente es determinada por medio de la titulación Boehm [43], sin embargo, esta cuantificación tiene sus limitaciones para ser aplicada en biocarbonizados, como lo menciona Rievka B. et. al. [44], ya que el contenido de cenizas y el contenido de carbón soluble de estos materiales interfieren en la titulación de la solución remanente, en la que es sumergido el biocarbonizado.

La titulación Boehm está basada en la neutralización de los grupos superficiales, utilizando sus contrapartes químicas (en reacciones ácido-base) en exceso, bajo la premisa de que todos los sitios ácidos o básicos pueden ser cuantificados por un ácido o una base fuerte, según sea el caso, y grupos funcionales débiles son cuantificados (reaccionan) con especies químicas de mayor  $pK(a/b)$ . La limitación de esta técnica en materiales que conservan fragmentos lignocelulósicos en su estructura radica en que fuera de pH moderados ( $pH > 10$  en el caso de las muestras estudiadas) la estructura se descompone. Las especies químicas provenientes del biocarbonizado que entran a la solución ya sea por degradación o disolución afectan la titulación de la solución final, ergo, el valor numérico obtenido de este procedimiento no puede ser tomado como un valor real del número de grupos funcionales en los biocarbonizados.

**Figura 2-8:** Principales grupos funcionales encontrados en la superficie de biocarbonizados y carbones activados

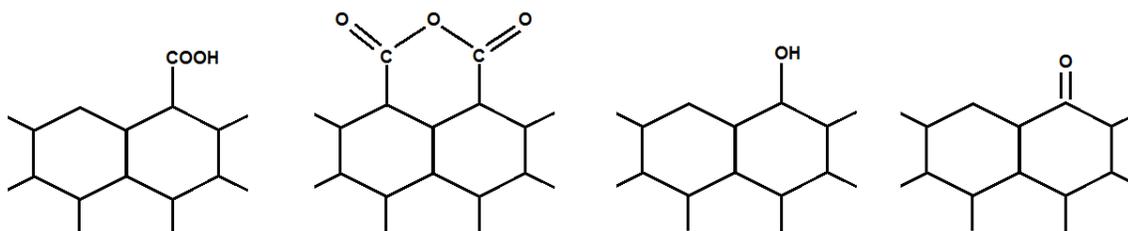


Diagrama elaborado por el autor

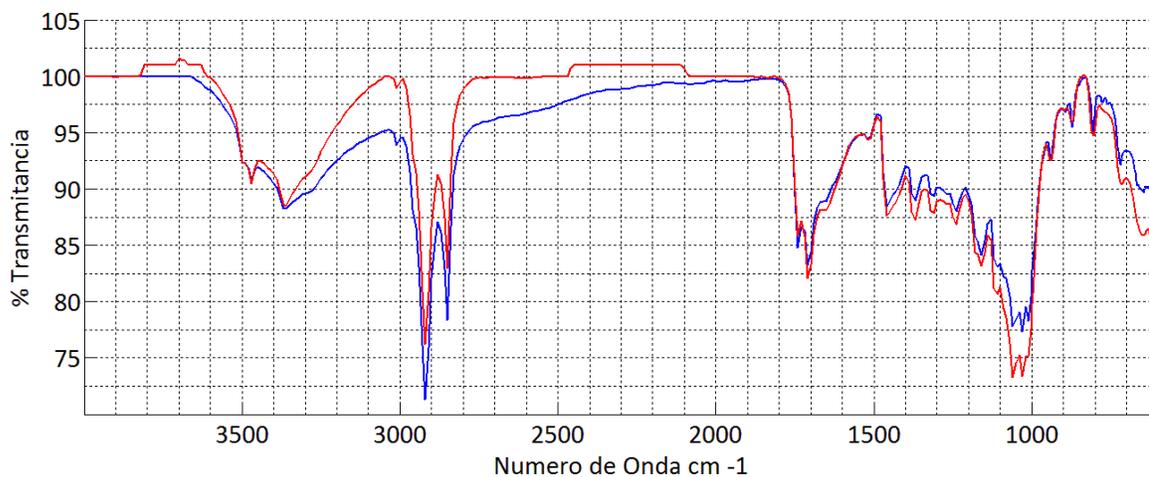
Por otro lado, la metodología utilizada para la determinación de la CIC, puede usarse como una metodología para la determinación de sitios ácidos en un biocarbonizado, ya que en el método de “acetato de amonio 1 N” el intercambio iónico se hace a pH igual a 7 y la cuantificación de los sitios ácidos se determina con base en el desplazamiento de los iones de amoníaco que fueron adsorbidos y retenidos en la estructura luego de remover el exceso de iones amonio tras lavados con acetato de amonio y etanol. De esta manera el

número de sitios ácidos para la borra B1 corresponde a 0,4409 mmol/g y de 0,3761 mmol/g para la borra B2.

La cuantificación total de sitios básicos se realizó conforme se propone en la metodología de titulación Boehm, donde las muestras de borra fueron sumergidas en soluciones de ácido clorhídrico de pH ácido y luego tituladas con NaOH estandarizado. A diferencia de lo observado para soluciones básicas, cualitativamente las muestras sumergidas en medios ácidos no generaron un cambio apreciable en cuanto a la coloración de la solución, y se logró la reproducibilidad de los valores del número de sitios básicos, por lo que se tomaron estos valores como reales. El número de sitios básicos para la muestra B1 corresponden a 0,039 mmol/g muestra y para la muestra B2 es de  $6,47 \times 10^{-3}$  mmol/ g de muestra

La determinación cualitativa del tipo de grupos funcionales presentes en la superficie de las muestras estudiadas está dada por el espectro infrarrojo de estas (**Figura 2-9**).

**Figura 2-9: FTIR Borra**



B1 linea azul, Linea roja B2

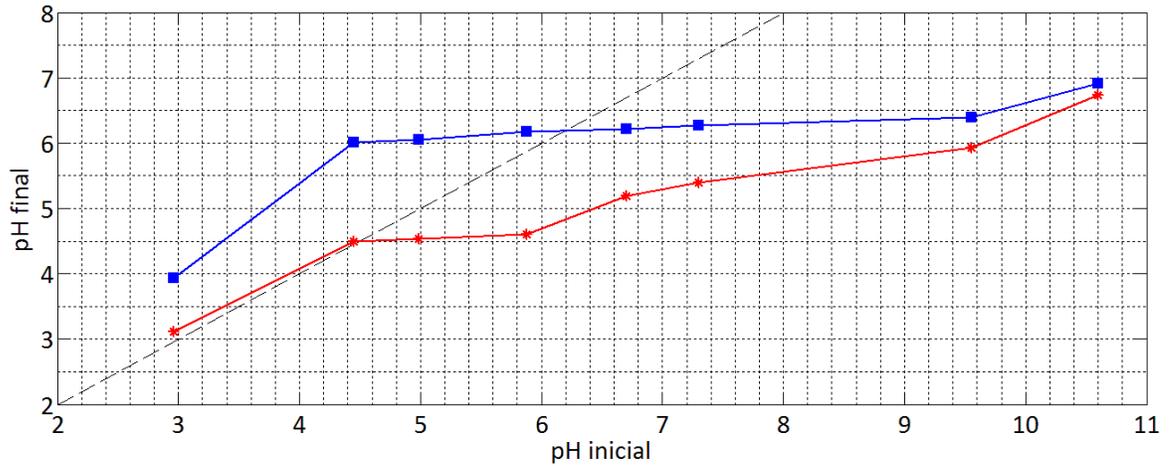
Los espectros obtenidos son característicos de biocarbonizados. Los espectros obtenidos concuerdan con los reportados en la literatura para estos materiales exceptuando los dos picos que se observan en la banda entre 3500 y 3000 los cuales corresponden a grupos OH y grupos amino. El doble pico en el rango de 3500 y 3400 es característica del estiramiento simétrico y asimétrico de las aminas primarias. La banda entre 3200 a 3000,

confirma la presencia del grupo OH en una cadena polimérica. Los dos picos pronunciados entre 3000 y 2800 corresponden a grupos alifáticos. Un pico pronunciado entre 1725 y 1700 es característico de los grupos carbonilos. La región entre 1200 y 900 corresponde a la vibración C-O dentro de un grupo C-O-H. Como se ha mencionado anteriormente la muestra B1 es la muestra B2 después de ser expuesta a los gases procedentes de una combustión, la diferencia en las bandas desde 3400 a 1800 puede atribuirse a una mayor cantidad de grupos carboxílicos en la muestra B1; Esto concuerda con los resultados obtenidos de la CIC y la mayor cantidad de oxígeno presente en la muestra B1 (**Tabla 2-3**).

Cuando un material sólido es suspendido en solución, la presencia de cargas en la superficie afecta la distribución de iones alrededor de la partícula, originando una interfaz entre el sólido y el líquido. Esta interfaz puede explicarse a través de la teoría de la doble capa eléctrica, la cual menciona que la interfaz está conformada por dos capas. Una capa próxima a la superficie donde los iones interactúan directamente con los sitios activos del material; esta capa recibe el nombre de capa "stern". La segunda capa, se encuentra entre la capa stern y el seno del líquido, esta capa recibe el nombre de capa difusa [45, 46].

El pH donde la superficie del material está neutralizada con los iones determinantes (iones que se ubican en la capa stern), se conoce como punto de carga cero, por encima de este punto la superficie del material está cargada negativamente y prima la adsorción de cationes. Por debajo del punto de carga cero la superficie está cargada positivamente y prima la adsorción de aniones.

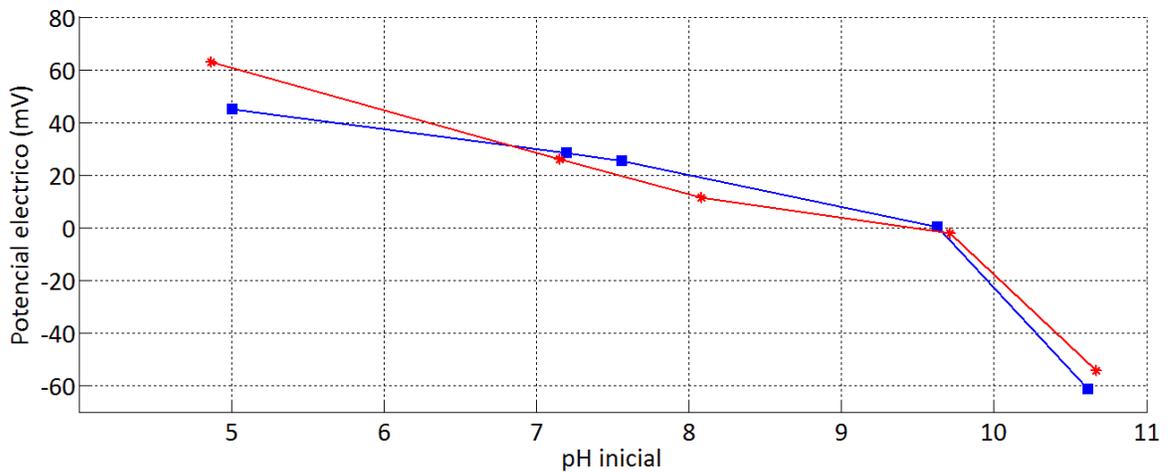
**Figura 2-10:** Punto de carga cero



Línea azul muestra B1. Línea Roja muestra B2

El punto isoeléctrico es el pH donde el potencial de carga es cero, esto es, la interacción entre la capa stern y la capa difusa no genera un diferencial de potencial. La relevancia de esta caracterización radica en que, si el punto de carga cero y el punto isoeléctrico difieren, el material no tiene una distribución simétrica de cargas, por lo tanto, tiene una preferencia por la adsorción de cationes o aniones.

**Figura 2-11:** Punto isoeléctrico.



línea azul B1. Línea roja B2

En la **Figura 2-10**, el punto donde las curvas son cortadas por la línea punteada corresponde al punto de carga cero. Para ambas muestras el punto de carga cero se

encuentra en un pH ácido. 6,2 para la muestra B1 y 4,6 para la muestra B2. En la **Figura 2-10** y **Figura 2-11**, el punto donde las curvas cruzan el cero del potencial eléctrico corresponde al punto iso eléctrico, el cual, para las dos muestras estudiadas está cerca de un pH de 9,7. Ya que el PCZ es menor que el punto iso eléctrico para las muestras estudiadas, estos materiales poseen una distribución de cargas asimétricas y una preferencia por la adsorción de cationes.

Los dos materiales caracterizados encuentran su PCZ en regiones ácidas, pero para la muestra B2 el PCZ se encuentra en un pH menor que para la muestra B1, cuando la muestra B2 tiene una cantidad menor de sitios ácidos de acuerdo con los resultados de la CIC, no obstante, el número de sitios básicos para la muestra B1 es mayor que para la muestra B2, lo que evidencia que la acidez de las muestras es contrarrestada por la presencia de los grupos básicos

**Tabla 2-5:** Capacidades de intercambio catiónico para diferentes materiales de origen natural.

Tipo de material	CIC (cmol + /Kg)	Tipo de material	CIC (cmol + /Kg)
Materia Orgánica	150-500	Clinoptilolita	123
Caolinita	3-15	Vermiculita	100-150
Halosita	5-10	Alafa	25-70
Halosita hidratada	5-10	Hidróxidos de Fe y Al	4
Ilita	40-50	Feldspatos	1-2
Clorita	10-40	Cuarzo	1-2
Montmorillonita	80-150	Basalto	1-2

## CONCLUSIONES

Las condiciones a las que es sometido el grano de café durante su procesamiento industrial, especialmente en las etapas de torrefacción, molienda y extracción, le confieren características similares a las de un biocarbonizado; esta afirmación ha sido comprobada con las caracterizaciones realizadas en este capítulo, cuyos resultados exhiben similitudes con los reportados para biocarbonizados procedentes de diferentes materias primas. Los experimentos realizados se han efectuado para evaluar el potencial de este residuo en aplicaciones agrícolas. Del análisis elemental y el análisis próximo se concluyó que la borra de café proveniente de la extracción industrial posee características similares a materiales utilizados como base para compost.

La capacidad de intercambio catiónico de estos materiales supera la de varias arcillas (**Tabla 2-5**), y por su estado de biocarbonizado, puede utilizarse como una enmienda del suelo. La asimetría de cargas superficiales, esto es, la presencia de sitios ácidos y básicos permite la interacción de la borra de café con especies de diferente naturaleza, esto ilustra aún más el potencial uso en suelos de cultivo ya que las especies químicas que interactúan en el proceso de absorción de nutrientes son de carácter tanto aniónico como catiónico

## BIBLIOGRAFÍA

[1] Harry Marsh, and Francisco Rodriguez-Reinoso. *Activated Carbon*. Elsevier Science & Technology Books, 2006.

[2] Jieun Kim, Jechan Lee, Ki-Hyun Kim, Yong Sik Ok, Young Jae Jeon, Eilhann E. Kwon. "Pyrolysis of wastes generated through saccharification of oak tree by using CO<sub>2</sub> as reaction medium". *Applied Thermal Engineering*. 110 (2017): 335–345.

[3] Travis Fisher, Mohammad Hajaligol, Bruce Waymack, Diane Kellogg. "Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 62 (2002): 331–349.

[4] François-Xavier Collard, Joël Blin. "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 (2014): 594–608.

[5] Stefanidis SD, Kalogiannis KG, Iliopoulou EF, Michailof CM, Pilavachi PA, Lappas AA. "A study of ligno cellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin". *J Anal Appl Pyrol*. 105 (2014): 143–50.

[6] V. Dhyani, T. Bhaskar. "A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass". *Renewable Energy*. 129 (2018): 695-716.

[7] Manon Van de Velden, Jan Baeyens, Anke Brems, Bart Janssens, Raf Dewil. "Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction" *Renewable Energy*. 35 (2010): 232–242.

[8] M. Tripathi, J. Sahu, P. Ganesan. "Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 55 (2016): 467-481.

- [9] Jin Sun Cha, Sung Hoon Park, Sang-Chul Jung, Changkook Ryu, Jong-Ki Jeon, MinChul Shin, Young-Kwon Park. "Production and utilization of biochar: A review". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 40 (2016): 1-15.
- [10] D.K. Shen, S. Gu, A.V. Bridgwater. "Study on the pyrolytic behaviour of xylan-based hemicellulose using TG-FTIR and Py-GC-FTIR". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 87 (2010): 199-206.
- [11] J. Scheirs, G. Camino, W. Tumiatti. "Overview of water evolution during the thermal degradation of cellulose". *European Polymer Journal*. 37 (2001): 933 – 942.
- [12] Mustafa Balat, Mehmet Balat, Elif Kırtay, Havva Balat. "Main routes for the thermoconversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems". *Energy Conversion and Management*. 50 (2009): 3147–3157.
- [13] M. Ahmad, A. Rajapaksha, J. Lim, M. Zhang, N. Bolan, D. Mohan, M. Vithanage, S. Lee, Y. Sik. "Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review". *Chemosphere*. 99 (2014): 19–33.
- [14] Putro J. N, Soetaredjo F. E, F. E. Lin, S. Y. Ju, Ismadji S. "Pretreatment and conversion of lignocellulose biomass into valuable chemicals". Putro, J. N., Soetaredjo, F. E., Lin, S.-Y., Ju, Y.-H., & Ismadji, S. (2016). Pretreatment and conversion of lignocellulose biomass into valuable chemicals. *RSC Advances*. 52 (2016): 46834–46852.
- [15] T. kashiwagi, H. Nambu. "Global Kinetic Constants for Thermal Oxidative Degradation of a Cellulosic Paper". *Combustion and Flame*. 88 (1992): 345-368.
- [16] D.K. Shen, S. Gu a, Baosheng Jin, M.X. Fang. "Thermal degradation mechanisms of wood under inert and oxidative environments using DAEM methods". *Bioresource Technology*. 102 (2011): 2047–2052.
- [17] C. Silva, A. Oliveira Carneiro, B. Corradi, B. Rocha, I. Nogueira, M. Alves. "Stability to thermal degradation and chemical composition of woody biomass subjected to the torrefaction process". *Eur. J. Wood Prod*. 74 (2016): 845–850.
- [18] Wei-Hsin Chen, Ke-Miao Lu, Shih-Hsien Liu, Chi-Ming Tsai, Wen-Jhy Lee, Ta-Chang Lin. "Biomass torrefaction characteristics in inert and oxidative atmospheres at various superficial velocities". *Bioresource Technology*. 146 (2013): 152–160.
- [19] S.P. Sohi, E. Krull, E. Lopez, R. Bol. "Chapter 2: A Review of Biochar and Its Use and Function in Soil". *Advances in Agronomy*. 105 (2010): 47-82.
- [20] S. J. Parikh, K. W. Goyne, A. J. Margenot, F. Mukome, F. J. Calderón. "Chapter One: Soil Chemical Insights Provided through Vibrational Spectroscopy". *Advances in Agronomy*. 126 (2014).

- [21] Lehmann J, Gaunt J, Rondon M. "Biochar sequestration in terrestrial ecosystems: a review" *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*. 11 (2006): 403–27.
- [22] C.J. Barrow. "Biochar: Potential for Countering Land Degradation and for Improving Agriculture." *Applied Ge*. 34 (2012): 21–28.
- [23] Verheijen F, Jeffery S, Bastos AC, van der Velde M, Diafas I. "Biochar application to soils: a critical scientific review of effects on soil properties, processes and functions". European Commission; 2010, <http://eusoils.jrc.ec.europa.eu/esdbarchive/eusoils/docs/other/EUR24099.pdf>
- [24] Solange I. Mussatto, Ercília M. S. Machado, Silvia Martins, José A. Teixeira. "Production, Composition, and Application of Coffee and Its Industrial Residues." *Food Bioprocess Technol*. (2011): 661–72.
- [25] K. KUMAZAWA, H. MASUDA. "Investigation of the Change in the Flavor of a Coffee Drink during Heat Processing". *J. Agric. Food Chem*. 51 (2003): 2674–2678.
- [26] I. Anastopoulou, M. Karamesoutia, A. Mitropoulos, G. Kyzas. "A review for coffee adsorbents". *Journal of Molecular Liquids*. 2016.
- [27] Rocio Campos-Vegaa, Guadalupe Loarca-Pina, Hayde A. Vergara-Castaneda, and B. Dave Oomah. "Spent Coffee Grounds: A Review on Current Research and Future Prospects." *Trends in Food Science & Technology*. 45 (2015): 24–36.
- [28] ASTM "Standard Test Methods for Proximate Analysis of Coal and Coke by Macro Thermogravimetric Analysis" ASTM D7582.
- [29] J. Rivera-Utrilla, I. Bautista-Toledo, M.A. Ferro-García, C. Moreno-Castilla, "Activated carbon surface modifications and their effect on aqueous lead adsorption" *J. Chem. Technol. Biotechnol*. 76 (2001): 1209–1215
- [30] M.A. Martín-Lara, F. Hernáinz, M. Calero, G. Blázquez, G. Tenorio. "Surface chemistry evaluation of some solid wastes from olive-oil industry used for lead removal from aqueous solutions" *Biochemical Engineering Journal*. 44 (2009): 151–159.
- [31] Norma Técnica Colombiana. "productos orgánicos usados como abonos o fertilizantes y enmiendas de suelo". NTC 5167 del 2004.
- [32] D. H. Vitt. "Peatlands" *Encyclopedia of Ecology*. (2008): 2656-2664.
- [33] Stracher, G. B., G. Rein, and A. Prakash. "Peat: Its Origins, Characteristics, a Geological Transformations." In *Coal and Peat Fires: A Global Perspective*. 4, 2016.

- [34] F. Rezanezhad, J. S. Price, W. L. Quinton, B. Lennartz, T. Milojevic, P. V. Cappellen. "Structure of peat soils and implications for water storage, flow and solute transport: A review update for geochemists". *Chemical Geology*. 429 (2016): 75-84.
- [35] D. J. Boron, E. W. Evans, J. M. Peterson. "An Overview of Peat Research, Utilization, and Environmental Considerations". *International Journal of Coal Geology*. 8 (1987): 1-31
- [36] M.s Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, S.W. Sing. "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)". *Pure Appl. Chem*. 2015.
- [37] A. Silvestre, J. Silvestre. M. Martínez, R. Futamura, T. Itohc, K. Kaneko, F. RodríguezReinoso. "Non-porous reference carbon for N<sub>2</sub> (77.4 K) and Ar (87.3 K) adsorption". *Carbo*. 66 (2014): 699 – 704.
- [38] P. J. M. CARROT-T, R. A. ROBERTS, K. S. W. SING. "ADSORPTION OF NITROGEN BY POROUS AND NON-POROUS CARBONS". *Carbon*. 25 (1987): 59-68.
- [39] John K. Brennan, Teresa J. Badosz, Kendall T. Thomson, Keith E. Gubbins "Water in porous carbons". *Colloids and Surfaces*. 187 (2001): 539–568.
- [40] K. Nakai, M. Yoshida, J. Sonoda, Y. Nakada, M. Hakuman, H. Naono. "High resolution N<sub>2</sub> adsorption isotherms by graphitized carbon black and nongraphitized carbon black – as-Curves, adsorption enthalpies and entropies". *Journal of Colloid and Interface Science*. 351 (2010): 507–514.
- [41] Figueredo, J. L., and J. A. Moulijn. "Textural Characterization of Porous Carbons by Physical Adsorption of Gases." In *Carbon and Coal Gasification: Science and Technology*. NATO, 1985.
- [42] M. MOLINA-SABIO, M. T. GONZALEZ, F. RODRIGUEZ-REINOSO and A. SEPIIJLVEDAESCRIBANO. "EFFECT OF STEAM AND CARBON DIOXIDE ACTIVATION IN THE MICROPORE SIZE DISTRIBUTION OF ACTIVATED CARBON." *Carbon*. 34 (1996): 505–9.
- [43] H. P. BOEHM. "SOME ASPECTS OF THE SURFACE CHEMISTRY OF CARBON BLACKS AND OTHER CARBONS." *Carbon*. 32 (1994): 759–69.
- [44] Rivka B. Fidel, David A. Laird, Michael L. Thompson "Evaluation of Modified Boehm Titration Methods for Use with Biochars" *Journal of Environmental Quality*. 42 (2103): 1771–1778.
- [45] J. Lützenkirchen, T. Preočanin, D. Kovačević, V. Tomišić, L. Lövgren, N. Kallay. "Potentiometric Titrations as a Tool for Surface Charge Determination". *Croat. Chem*. 85 (2012): 391–417.

**[46]** M. N. Khan, A. Sarwar. "Determination of points of zero charge of natural and treated adsorbentes" *Surface Review and Letters*. 14 (2007): 461 – 489.

## Capítulo 3

# BORRA DE CAFÉ COMO FERTILIZANTE DE LIBERACIÓN CONTROLADA

### 3.1 Resumen

Dada la evidencia del potencial de la borra de café para la adsorción de metales, colorantes y sustancias iónicas, además de sus características como biocarbonizado, esta puede ser utilizada como un soporte de nutrientes para disminuir la pérdida de los fertilizantes por fenómenos de lixiviación y/o volatilización, al igual que lo hacen actualmente otros materiales como zeolitas o recubrimientos de biopolímeros. Con la ventaja que la borra de café es un desecho, compuesto de lignocelulosa el cual se incorporara al suelo a través del tiempo aumentando el contenido de carbón orgánico. Sin embargo, la cantidad de nutrientes que pueden ser adsorbidos en la borra (menos del 2 % en masa), es relativamente baja respecto a la masa total de esta, razón por la cual, las formulaciones para la liberación controlada de nutrientes (FLC) se sintetizaron por precipitación y/o funcionalización de los nutrientes (NPK) sobre la borra de café, alcanzando alrededor del 20% en masa de estos. Los ensayos de lixiviación se realizaron en columnas de suelo, cada 24 horas regando con agua de ionizada durante 25 días. Estos ensayos se ejecutaron en paralelo con fertilizantes sin borra. Las formulaciones de FLC disminuyeron la lixiviación de los nutrientes para las tres especies químicas estudiadas ( $K^+$ ,  $NH_4^+$  y  $HPO_4^-$ )

### 3.2 Introducción

Debido a que los átomos en la superficie de la materia en estado sólido poseen coordinaciones insatisfechas, interaccionan con especies químicas de sus alrededores para satisfacer este desbalance de carga, en procesos de adsorción con liberación de energía. Conforme la superficie del material se hace más heterogénea o sobre la superficie existen áreas o espacios donde se localicen sitios activos, los fenómenos de adsorción se hacen más marcados y complejos. El fenómeno de adsorción, es un fenómeno espontáneo con liberación de energía y minimización de la energía en la superficie del sólido. Cuando se estudia la adsorción de una especie sobre una superficie en rangos amplios de concentración se obtiene una isoterma de adsorción, de la cual, se puede obtener información de la interacción adsorbato/adsorbente lo que permite diseñar y optimizar procesos que involucren la adsorción de especies químicas.

El modelo más sencillo con el cual se describe la adsorción, es el modelo de Langmuir [1], el cual fue desarrollado desde un punto de vista cinético y describe la adsorción mono capa sobre una superficie ideal, entendiéndose como una superficie donde la adsorción se da en sitios localizados lo suficientemente distantes para que no exista una interacción entre las moléculas adsorbidas, con una entalpia de adsorción similar para cada uno de los sitios

La deducción del modelo de Langmuir, parte de asumir la tasa de choque de las moléculas sobre un punto localizado en una superficie, igual que la velocidad de salida de un gas por una abertura (efusión), fenómeno que se describe desde la mecánica estadística con la distribución de Maxwell-Boltzmann. Distribución de probabilidad de la velocidad de las moléculas en fase gaseosa. Para el modelo de Langmuir la función de choque adquiere la forma:

$$r_s = \frac{P}{\sqrt{2\pi MRT}}$$

Donde  $r_s$  es la velocidad en mol por segundo sobre unidad de área; P la presión, M la masa de molar del gas, R la constante universal de los gases y T la temperatura. En el argumento del modelo, una fracción de las moléculas que colisionan sobre la superficie se condensa a una tasa de adsorción " $r_a$ " la cual es proporcional a la cantidad de sitios vacíos y a un coeficiente de adsorción " $k_a$ ":

$$r_a = \frac{k_a P}{\sqrt{2\pi MRT}} \cdot (1 - \theta)$$

Donde  $\theta$  es la fracción de sitios ocupados. La velocidad de desorción " $r_d$ " corresponde a la velocidad cuando la superficie está completamente cubierta " $k_d$ " multiplicada por la fracción cubierta.

$$r_d = k_d \theta$$

La velocidad cuando la superficie está completamente cubierta obedece a la ley de Arrhenius, donde la energía de activación asociada a este fenómeno, que corresponde a la energía de desorción, es igual en magnitud al calor de adsorción ya que no existe barrera energética en la adsorción. Al igualar las dos tasas de cambio se obtiene la ecuación del modelo de Langmuir.

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP}$$

Donde K es la constante de afinidad y es igual a:

$$K = \frac{k_a}{k_d \sqrt{2\pi MRT}}$$

En el límite donde P tiende a cero  $KP \ll 1$ , el modelo de Langmuir adquiere la forma descrita por la ley de Henry, esto es, que a dilución infinita la cantidad adsorbida incrementa linealmente con la presión. Desde la termodinámica, la adsorción es un fenómeno espontáneo ( $\Delta G < 0$ ) donde la entropía disminuye ( $\Delta S < 0$ ), esto repercute en que  $\Delta H < 0$ . La cantidad de energía liberada es un índice de la fuerza del enlace adsorbato-adsorbente, conocida como calor isostérico de adsorción.

Modelos de adsorción han sido desarrollados desde la termodinámica, partiendo de la ecuación de la isoterma de Gibbs [2]. Para cada fase en un sistema de varias fases, la energía libre de Helmholtz está dada por:

$$dH^\alpha = -S^\alpha dT^\alpha - P^\alpha dV^\alpha + \sum_{i=1}^N \mu_i^\alpha dn_i^\alpha$$

Considerando la superficie de un sólido como una fase independiente, donde la presión P es sustituida por la presión de propagación  $\pi$  y el volumen V es sustituido por el área de la superficie A, la expresión de la energía libre de Helmholtz para esta porción del sistema es:

$$dH^\delta = -S^\delta dT^\delta - \pi dA + \sum_{i=1}^N \mu_i^\delta dn_i^\delta$$

En condiciones de temperatura constante la energía libre de Helmholtz de toda la superficie es:

$$H^\delta = \pi A + \mu_i^\delta n_i^\delta$$

En un sistema en equilibrio sobre una superficie definida, de la anterior ecuación se obtiene que:

$$\sum_{i=1}^N n_i^\delta d\mu_i^\delta = Ad\pi$$

Para un sistema de un solo componente:

$$nd\mu = Ad\pi$$

Con el potencial químico definido para gases ideales como:

$$\mu = \mu_o + RT\ln P$$

Se obtiene la ecuación de la isoterma de Gibbs:

$$\left( \frac{d\pi}{d\ln P} \right)_T = \frac{nRT}{A}$$

Con la anterior ecuación se pueden deducir nuevas isotermas. Así, para una superficie en dilución infinita, una ecuación de estado análoga a la ecuación de gas ideal:

$$\pi A = nRT$$

$$\left(\frac{d\pi}{d\ln P}\right)_T = \pi$$

Al integrar la anterior ecuación a temperatura constante se obtiene que la presión de propagación es proporcional a la presión del gas, en una proporción determinada por la constante de Henry, esta relación describe que la adsorción de cada molécula es independiente de la otra. Si dentro de la ecuación de estado se considera el área mínima que ocupan  $n$  moléculas  $A_n$ , lo que se refiere a que existe una movilidad de las moléculas adsorbidas en la superficie sin que haya interacción entre ellas, la ecuación de estado que describe este sistema es:

$$\pi(A - A_n) = nRT$$

$$\pi(\sigma - \sigma_n) = RT$$

Siendo  $\sigma$  el área por unidad de mol ( $A/n$ ), la integral de la ecuación de la isoterma de Gibbs:

$$\ln P = \frac{1}{RT} \int \sigma d\pi$$

Derivando la ecuación de estado para el sistema descrito en función de  $\sigma$ , y reemplazando  $d\sigma$  por  $d\pi$  en la anterior ecuación se obtiene:

$$\ln P = - \int \frac{\sigma d\sigma}{(\sigma - \sigma_n)^2}$$

Con  $\frac{A_n}{A} = \frac{\sigma_n}{\sigma} = \theta$

$$\ln P = \int \frac{d\theta}{\theta(1-\theta)^2}$$

De la integral resulta la isoterma de Volmer:

$$K(T)P = \frac{1}{1-\theta} e^{\frac{1}{1-\theta}}$$

Con lo anterior se indica que seleccionando una adecuada ecuación de estado que describa correctamente los fenómenos superficiales, se puede obtener un modelo para un sistema en específico partiendo del estudio termodinámico del sistema (isoterma de Gibbs) [3, 4]. Conforme la complejidad de la adsorción aumenta, la complejidad del modelo y el número de parámetros aumenta; esto se refleja en algunos modelos empíricos [5, 6, 7]. En teoría, cada parámetro refleja un fenómeno físico influyente en la adsorción.

Muchos sistemas adsorbato-adsorbente presentan comportamientos diferentes dependiendo del grado de saturación, limitando la aplicación de los modelos en rangos y en sistemas. Así, el modelo de Freundlich popularmente usado para describir la adsorción de moléculas orgánicas en fase acuosa sobre carbón activado, no se ajusta a la ley de Henry a bajas concentraciones y no tiene un límite a altas presiones. La isoterma de SIPS (Langmuir-Freundlich) corrige el problema de predicción a altas presiones, acotando el modelo a la saturación del sistema, sin embargo, no cumple la ley de Henry a bajas presiones.

Con lo anterior se muestra que, para sistemas no ideales, la aplicación de un modelo que se ajuste a datos experimentales resulta en una labor dispendiosa. Giles et. al [8, 9] realizaron una clasificación de isotermas experimentales acorde a la tendencia al inicio de la curva y describieron subgrupos de acuerdo al comportamiento en las etapas de transición. La clasificación propuesta por Giles es meramente cualitativa donde para cada clasificación propone una descripción del fenómeno de sorción.

La adsorción de especies químicas en suelos es un ejemplo de un sistema complejo de cuantificar con isotermas tradicionales, debido a la presencia de material inorgánico y orgánico. Esto introduce sitios con diferentes entalpías de adsorción (superficies con un alto grado de heterogeneidad). Hinz [10] hace un análisis matemático para generar ecuaciones que converjan con las isotermas descritas por Giles. Desde la matemática, el autor clasifica las ecuaciones de las isotermas en racionales, exponenciales y funciones trascendentales. Sin embargo, concluye que las ecuaciones planteadas no se ajustan plenamente a datos experimentales.

Los campos de aplicación de los procesos de adsorción son muy amplios y diversos, La dosificación controlada o lenta de sustancias que posan sobre una superficie es uno de los alcances de la aplicación de la adsorción y esto puede utilizarse en la síntesis de fertilizantes de liberación controlada a partir de materiales de bajo costo con capacidad de retención de sustancias como la borra de café.

Los fertilizantes de liberación lenta o controlada son aquellos que retardan la disponibilidad de nutrientes para una planta respecto a una sustancia de referencia [11]. Esta retención puede darse por diversos mecanismos, que funcionan como una barrera física para los nutrientes. Las formulaciones más populares [12, 13] son aquellas donde los nutrientes convencionales son recubiertos por un polímero hidrofóbico o materiales inorgánicos como sulfuros [14], seguido por sales de baja solubilidad como fosfatos de amonio. Entre las formulaciones no tan comunes se encuentran materiales orgánicos (como la urea formaldehído), y formulaciones donde la fase activa es soportada o dispersada en una matriz.

Comercialmente las formulaciones que más se producen son las formulaciones con recubrimientos poliméricos o inorgánicos y su uso en la agricultura es limitado [14, 15]. Empresas dedicadas al análisis de mercados, reportan que para el 2017 el mercado global de los fertilizantes de liberación controlada llegó a tener un valor de 1,6 billones USD y se espera un crecimiento favorable [16], como consecuencia de la necesidad de mejorar las prácticas agrícolas y el crecimiento poblacional. Entre las principales empresas productoras de FLC se encuentran BASF SE (Alemania), Nutrien Ltd. (Canada), Yara International ASA (Noruega), Koch Agronomic Services, LLC. (U.S.), ICL (Israel), AGLUKON Spezialdünger GmbH & Co. KG (Alemania), COMPO EXPERT (Alemania),

Ekompany (Países bajos), Haifa Chemicals Ltd. (Israel), Kingenta (China), y The Scotts Company LLC (U.S.) [15].

La limitación del uso de los FLC está asociada principalmente a los costos de venta por el valor agregado que adquieren al ser recubiertos. Otra desventaja de algunos FLC con recubrimiento está asociada a la baja velocidad de descomposición e incorporación de los recubrimientos al suelo [17, 18].

Aunque bien los FLC con recubrimientos reportan una mayor capacidad retardadora de los nutrientes [19, 20], los FLC soportados o dispersados sobre matrices tienen la ventaja de que puede ser sintetizado con materiales de bajo costo y al mismo tiempo biodegradables [21]. Investigaciones que involucren la combinación del recubrimiento de matrices que soportan nutrientes son relativamente nuevas [22].

Como se demostró en el capítulo anterior, la borra de café, un biocarbonizado generado como un desecho, tiene características fisicoquímicas para ser utilizado como soporte de nutrientes. En esta investigación se realizaron estudios de adsorción para tratar elucidar parámetros termodinámicos como referencia de la fuerza con que interaccionan los nutrientes estudiados ( $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $HPO_4^-$ ) con la borra, además de poder establecer las condiciones óptimas para la adsorción. No obstante, los resultados de las isotermas no fueron concluyentes, ya que los parámetros obtenidos de las isotermas no tenían significado físico. Para la adsorción del anión (ion fosfato) no se encontraron valores medibles durante los procesos de adsorción, se recurrió a una “funcionalización” de la superficie con ácido fosfórico.

La capacidad de intercambio catiónico es también la máxima capacidad de adsorción de cationes sobre la superficie de la borra de café, sin embargo, para la aplicación como formulación de liberación controlada de nutrientes, la cantidad de nutrientes que se pueden situar es baja, por esta razón las formulaciones cuyos compuestos activos son cationes, se sintetizaron por precipitación de las sales sobre la matriz carbonosa. Se utilizó el análisis de fluorescencia de rayos x como herramienta de investigación para cuantificar la cantidad elemental de los nutrientes de potasio y fósforo presentes en la superficie de la borra de café antes y después de los procesos de adsorción, precipitación y funcionalización. Se utilizaron ensayos termo gravimétricos en atmósfera inerte como herramienta para cuantificar especies nitrogenadas adsorbidas y/o precipitadas sobre la superficie de la borra. Se utilizó la espectroscopia electrónica de barrido para estudiar la superficie de la

borra después de situar los nutrientes en la borra de café. Las muestras fueron recubiertas con grafito para identificar elementos y estudiar la topografía de los FLC sintetizados.

La diversidad de los diferentes tipos de suelos introduce diferentes variables en la liberación de nutrientes, ergo, la estandarización de metodologías para cuantificar la liberación controlada de nutrientes no es concreta, y depende de las condiciones (temperatura, presión, tasa de riego y tipo de suelo) en que se haga el estudio. Para determinar el efecto de las formulaciones a base de borra de café se ejecutaron ensayos de lixiviación utilizando como columna de suelo material inorgánico de ríos (grava) previamente tratado térmico y químicamente, para disminuir efectos de adsorción y quimisorción. Los ensayos se realizaron por duplicado y con especies químicas de alto grado de pureza análogas a las especies en las formulaciones con borra de café.

### **3.3 Materiales**

La borra de café utilizada en el proceso de adsorción y precipitación de nutrientes fue obtenida de una planta de procesamiento de extractos de café. Para el proceso de adsorción y precipitación de nutrientes sobre la borra de café, se utilizaron sales grado analítico; KCl para análisis (EMSURE) 99,5 % de pureza,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (Sigma–Aldrich) 98 % de pureza, estas mismas sustancias se utilizaron como referencia en los ensayos de lixiviación. La funcionalización de la superficie de la borra se realizó con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Merck) 95 - 97 % de pureza, se utilizó  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (Merck) como sustancia de referencia en los ensayos de lixiviación. Para ajustar las soluciones en un pH básico se utilizó NaOH grado analítico (Sigma–Aldrich). Para ajustar las soluciones en pH ácido y lavar la grava de río utilizada durante los ensayos de desorción se utilizó HCl al 37% (Merck Millipore).

### **3.4 Métodos**

#### **3.4.1 Adsorción de nutrientes.**

Para determinar las condiciones óptimas de pH, concentración de borra y fertilizantes en el proceso de adsorción de nutrientes, se realizaron experimentos por lotes en frascos de polietileno de alta densidad de 100 mL para cada una de las especies ( $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{HPO}_4^-$ ). Cantidades de borra entre 0,01 y 2 g fueron utilizadas en la adsorción. La concentración de las especies a adsorber fue menor o iguales a 2000 mg/L. Se utilizó agua desionizada

con una conductividad de 0.05  $\mu\text{S/m}$  para preparar las soluciones. Para asegurar el equilibrio de la adsorción los frascos fueron agitados en un sistema rotativo durante 48 h. La fase sólida de las muestras fue separada por filtración; la fase líquida fue analizada para determinar el diferencial de las especies químicas después del proceso de adsorción. El contenido de fosfatos, potasio y nitrógeno en la solución fue determinado por colorimetría, emisión atómica en un equipo de absorción atómica ajustado para la lectura de espectros de emisión y oxidación total en un equipo TOC/TN, respectivamente.

El estudio de la adsorción de cationes se realizó a un pH por encima del punto de carga cero, mientras para la adsorción de aniones se llevó a cabo a pH por debajo del punto de carga cero (puntos de pH reportados en el capítulo anterior). La cantidad de borra utilizada y la concentración de los iones fueron determinadas de acuerdo con lo establecido por la norma ASTM D3860 [23]. Metodologías similares reportadas por otros autores [24, 25, 26] fueron estudiadas para complementar el estudio de la capacidad de adsorción de los nutrientes.

### **3.4.2 Cuantificación de potasio en solución.**

La concentración de potasio en las soluciones fue determinada por emisión atómica a una longitud de onda de 766,5 nm acorde al procedimiento descrito en los *métodos estándar para la examinación del agua y aguas residuales* [27]. Se preparó una solución madre de 1000 mg/L de  $\text{K}^+$  a partir de KCl, de la cual se preparó una solución intermedia de 10 mg/L con la que se prepararon soluciones patrón de 1, 0,5 y 0,1 mg/L para construir la curva de calibración. Se utilizó un espectrómetro de referencia *Thermo Scientific - SOLAAR S Series AA*.

### **3.4.3 Cuantificación de fosfatos en solución.**

La concentración de fosfatos en las soluciones se cuantificó por el método colorimétrico del ácido vanadomolibdofosfórico reportado en los *métodos estándar para la examinación del agua y aguas residuales* y las normas técnicas colombianas [27, 28]. Los orto fosfatos reaccionan con el molibdovanadato formando complejos coloreados que absorben energía a longitudes de onda de 400, 420 y 470 nm. La absorbancia de esta solución es proporcional a la concentración de fósforo presente en la muestra.

La solución de molibdovanadato se preparó disolviendo 20 g de molibdato de amonio tetrahidratado ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>) en 200 mL de agua; esta solución se calentó y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. Se disolvió 1 g de metavanadato de amonio (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>) en 125 mL de agua caliente, se enfrió y se adicionó 225 mL de ácido clorhídrico (HCl) 1 M. Lentamente se adiciono la solución de molibdato a la solución de vanadato con agitación y se diluyó a 1L. Se construyó una curva de calibración entre 0 y 50 mg de P por litro de solución. 10 mL de la solución de molibdovanadato se agregaron a 40 mL de las soluciones patrón para cuantificar el contenido de fosforo en las soluciones.

#### **3.4.4 Cuantificación de nitrógeno en solución.**

La concentración de nitrógeno referida a la concentración de especies de amonio en las soluciones, se cuantificó por la oxidación total del nitrógeno en solución y su detección se realizó en un celda electroquímica; este procedimiento se realizó en un equipo “multi N/C series Reliable TOC-/TNb analysis” el cual oxida el nitrógeno contenido en solución a 800 °C sobre un catalizador de Pt(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La curva de calibración se construyó en un rango de 1 a 100 mg de N por litro de solución, partiendo de una solución de 1000 mg de N por litro preparada con KNO<sub>3</sub> y (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

#### **3.4.5 Precipitación de fertilizantes sobre la borra de café.**

Para aumentar el contenido de nutrientes en las formulaciones con borra de café se prepararon soluciones de concentración de 200 mg/L de los nutrientes (K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) de carácter catiónico. Por cada 100 mL de solución se agregó 1 g de borra. Las soluciones fueron agitadas en un agitador rotatorio durante 48 h, y secadas a 80 °C.

#### **3.4.6 Funcionalización de la borra de café.**

Se preparó una solución 3 M de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> en la cual se depositó la borra de café en una relación de 20 g de borra por litro de solución. La mezcla fue agitada a 500 rpm a una temperatura de 100 °C hasta obtener una pasta la cual fue lavada con agua de ionizada hasta que el lixiviado mantuviera un pH constante como lo menciona Dada *et al.* [29]. La formulación fue secada durante 24 h a una temperatura de 80 °C.

### 3.4.7 Espectroscopia FT-IR.

Los FLC preparados fueron sometidos a un análisis de infrarrojo (Thermo-NicoLet, USA). El espectro fue recolectado entre números onda 4000 a 600.

### 3.4.8 Fluorescencia de rayos X (XRF).

La determinación de la cantidad de nutrientes adsorbidos y/o precipitados ( $K^+$ ,  $HPO_4^-$ ) en la superficie de la borra y de otros elementos, se cuantificó con un espectrómetro de fluorescencia de rayos X, MagixPro PW-2440 Philips (WDXRF), equipado con un tubo de rodio de potencia máxima de 4 kW. La sensibilidad del equipo es de 100 ppm en la detección de elementos metálicos pesados. Las muestras analizadas (borra de café y FLC) fueron comprimidas sobre base de cera espectrométrica (Merck) en una prensa hidráulica a 120 kN por minuto. Las pastillas de muestra no fueron diluidas y tenían un diámetro de 3,6 mm. Del análisis se excluyeron los elementos: H, C, Li, Be, B, N y O.

### 3.4.9 Análisis termo gravimétrico.

Ensayos de TGA en atmosfera inerte (100 mL/min de  $N_2$ ) se realizaron sobre las muestras a las que se les adsorbió y/o sobre las que se precipitó alguna especie química de amonio. La rampa de calentamiento se hizo a 5 °C/min hasta 950 °C. Este procedimiento también fue ejecutado sobre muestras de borra en “bruto”. La diferencia entre las pérdidas de masa respecto a la borra en “bruto” se relaciona con compuestos nitrogenados.

### 3.4.10 Ensayos de lixiviación.

Los ensayos de lixiviación se realizaron en “columnas de suelo”, las cuales fueron construidas en tubos de PVC, con un radio interno de 5,08 cm y 35 cm de largo, acorde al procedimiento establecido por la OCDE [30]. Las columnas fueron llenadas con grava de río con tamaño de partícula entre 5 y 0,250 mm, depositando las rocas de mayor tamaño al fondo de la columna. La grava fue previamente lavada con agua destilada y secada a 300 °C por 24 h para remover el material orgánico presente; seguido a esto, se lavó con agua de ionizada, se sumergió en HCl 3 M durante 1 semana para remover todos los cationes presentes y antes de ser depositada en las columnas, se lavó con agua de ionizada una vez más.

Las columnas fueron cargadas con 1 Kg de grava, se saturaron con agua de ionizada para permitir y facilitar la percolación durante el tiempo que se llevó a cabo la prueba. En la parte inferior de la columna se instaló una malla de fibra de vidrio con una abertura de 0,2 mm que permitiera el flujo de lixiviado. Las columnas permanecieron cubiertas por películas metálicas para evitar la evaporación. Cada 24 h durante 25 días se regaron las columnas con agua de ionizada simulando agua lluvia (lo que equivale a precipitaciones de 3600 mm/año). Con base en los resultados de la cantidad de NPK en las diferentes formulaciones sintetizadas se utilizaron cantidades cercanas a los 200 mg de P, N y K para los ensayos de desorción. Cantidades similares para los compuestos de NPK de referencia se utilizaron.

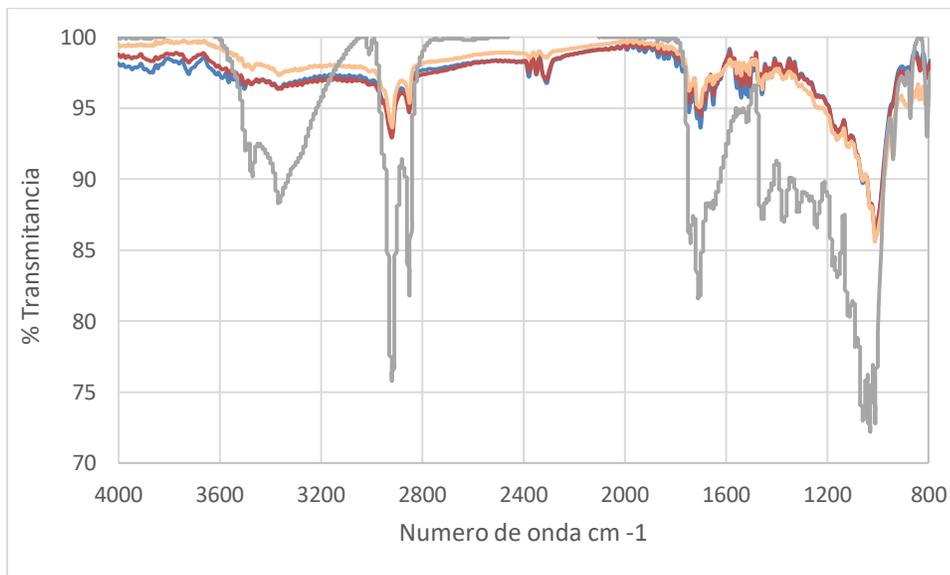
### **3.5 Resultados y análisis de resultados**

Debido a la heterogeneidad de la superficie de la borra de café, producto de la diversidad de grupos funcionales en la superficie, ensayos de adsorción en fase líquida a diferentes pH fueron ejecutados con el fin de establecer condiciones óptimas para la adsorción de los nutrientes. Sin embargo, de las isotermas obtenidas, al aplicar el ajuste lineal de modelos clásicos (Langmuir, Freundlich, Tempkin), no hubo linealidad, reproducibilidad o los parámetros obtenidos no tenían sentido físico. En principio, esto se le atribuye a la heterogeneidad de la superficie y de la muestra, ya que ningún proceso de homogenización (físico, químico o térmico) fue utilizado para transformar la borra de café en función de mejorar sus capacidades adsorbentes.

Aunque hay una variedad elevada de modelos matemáticos para evaluar datos experimentales de isotermas de adsorción [31, 32] y los ensayos de adsorción están ampliamente documentados y estandarizados [23], para sistemas complejos, como los sistemas de materiales de superficies heterogéneas sumergidos en soluciones iónicas acuosas, los modelos convencionales pueden no modelar adecuadamente los fenómenos de adsorción, principalmente por el efecto del pH [33, 34, 35]. Comúnmente los procedimientos experimentales donde se estudia el efecto del pH, reportan el valor de este al inicio de los ensayos sin hacer un seguimiento y/o control de la concentración de protones [36, 37, 38]. Y el uso de soluciones tampón no es recomendable ya que el equilibrio del buffer influencia el equilibrio en la superficie [34, 35].

Después de los ensayos de adsorción en función del pH y el tratamiento con ácido fosfórico para aumentar el contenido de fósforo en la superficie de las muestras de borra, se tomaron infrarrojos para evaluar el efecto de estos procedimientos en la superficie. En los infrarrojos tomados para las formulaciones con los nutrientes (**Figura 3-1**), las bandas correspondientes a grupos carboxílicos y aminas (3600-3200), a regiones alifáticas (2830-2960) y al grupo carbonilo (1650-1750) han disminuido su intensidad respecto a la borra de café antes de la adsorción. De esto se concluye que la adsorción de los nutrientes se da sobre los grupos funcionales superficiales y las condiciones de pH básico o pH muy ácidas atacan la superficie de la borra destruyendo la estructura carbonosa. El argumento anterior coincide con resultados ya publicados para la adsorción de cationes, colorantes y otros contaminantes sobre borra de café o biocarbonizados con pretratamientos básicos o ácidos [39, 40, 41, 42].

**Figura 3-1:** FTIR formulaciones



Borra B2 (Gris); B2+K<sup>+</sup> (Azul), B2+NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (Naranja), B2+HPO<sub>4</sub><sup>-</sup> (Rojo).

A causa de no haber cuantificado la máxima capacidad de adsorción de las muestras de borra a partir de las isotermas de adsorción, se calculó dicho valor a partir de la capacidad de intercambio catiónico: 0,4409 mmol/g borra B1 y 0,3761 mmol/g para la borra B2. Estos valores se encuentran en los mismos órdenes de magnitud ya reportados para materiales de la misma naturaleza que fueron modificados con tratamientos físicos, químicos y/o térmicos; Davila Guzman *et al.* [43], reportan una capacidad máxima de adsorción sobre

borra para los cationes  $\text{Cu}_2^+$ ,  $\text{Pb}_2^+$  y  $\text{Cd}_2^+$  de 0,21, 0,32 y 0,12 mmol/g respectivamente. F. J. Cerino Cordova et al. [44], realizaron experimentos para medir la adsorción de  $\text{Cu}_2^+$  y  $\text{Pb}_2^+$  sobre borra de café pretratada con agua caliente de ionizada y esta misma borra funcionalizada con ácido nítrico. Los valores máximos de  $\text{Cu}_2^+$  y  $\text{Pb}_2^+$  para la borra modificada fueron de 1,53 y 0,77 mmol/g respectivamente, y para la borra sin modificación fueron de 0,19 y 0,24 mmol/g.

**Tabla 3-1:** Contenido elemental de la borra B1

Elemento y/o Compuesto	B1	B1 adsorción $\text{K}^+$	B1 precipitación $\text{K}^+$	B1 funcionalizada fosfatos
	(% en peso)			
K <sub>2</sub> O	0,15	2,78	22,87	0,03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,66	1,74	0,66	0,04
CaO	2,1	1,22	1,30	0,09
SO <sub>3</sub>	0,91	0,78	0,38	0,98
Cl	0,02	0,6	15,20	0,02
Zn	-	0,41	80 ppm	-
SiO <sub>3</sub>	0,47	0,27	0,23	0,27
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,15	0,14	0,07	0,03
MnO	0,13	0,11	0,07	-
F	-	0,06	-	-
Cu	0,06	0,06	0,02	-
TiO <sub>2</sub>	0,04	0,05	-	0,02
MgO	0,07	0,04	0,02	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,04	0,03	0,02	0,83
Na <sub>2</sub> O	0,02	78 ppm	-	-
Cr	0,05	-	0,03	-

La máxima capacidad de adsorción corresponde a aproximadamente 2% en masa de nutrientes (**Tabla 3-1** y **Tabla 3-2**) para el mejor de los casos ( $\text{K}^+$  sobre la borra de café B1). Dado el uso final que este trabajo le quiere dar a la formulación, este valor es bastante bajo. La precipitación de los nutrientes sobre la borra fue la alternativa propuesta para

aumentar el contenido de nutrientes en las formulaciones donde el compuesto activo era un catión ( $K^+$ ,  $NH_4^+$ ). Metodologías similares se utilizaron en la síntesis de otros FLC con biocarbonizados [22]. La funcionalización de la superficie de borra con fosfato aumento considerablemente la cantidad de fósforo para la muestra B2. En las **Tabla 3-1** y **Tabla 3-2** se reportan los resultados del análisis XRF para algunos elementos se reporta su contenido como óxido.

**Tabla 3-2:** Contenido elemental de la borra B2.

Elemento y/o Compuesto	B2	B2 adsorción $K^+$	B2 precipitación $K^+$	B2 funcionalizada fosfatos
	(% en peso)			
K <sub>2</sub> O	0,01	2,61	21,71	74 ppm
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04	0,13		
CaO	0,26	0,15	0,07	0,01
SO <sub>3</sub>	0,56	0,43	0,31	0,57
Cl	0,05	0,61	14,58	
Zn		0,32	70 ppm	
SiO <sub>3</sub>	0,05	0,06	0,03	0,03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	0,04	0,02	0,35
MnO	0,02	-		
F	-	0,07		
Cu	0,02	0,02		
TiO <sub>2</sub>	-	-		
MgO	32 ppm	-	21 ppm	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	43 ppm	66 ppm		17,94
Na <sub>2</sub> O	0,01	-		

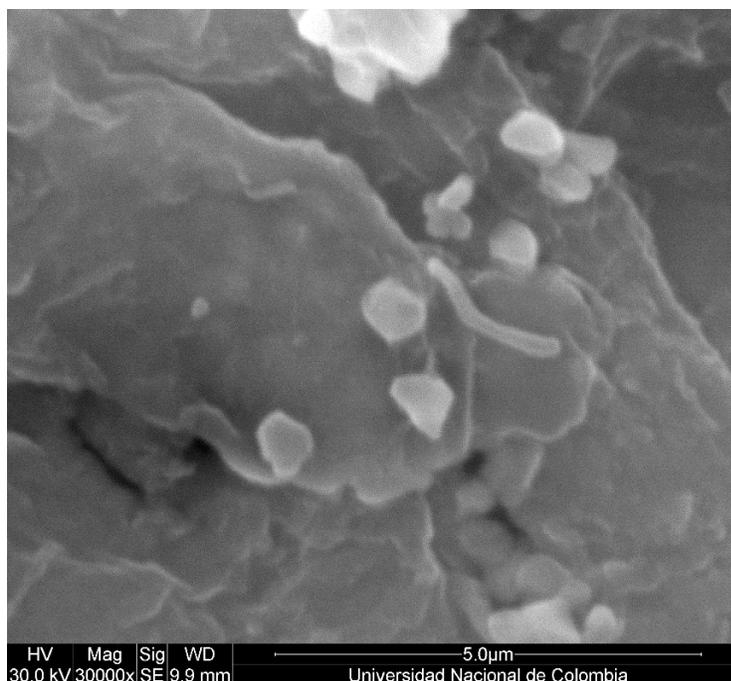
### 3.5.1 Formulaciones con KCl

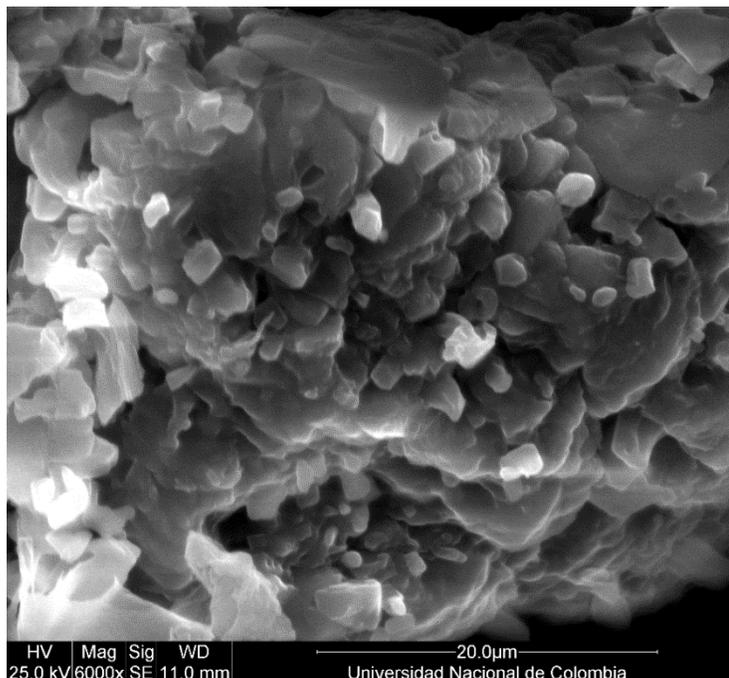
El porcentaje en masa para la adsorción de potasio coincide con lo predicho con la capacidad de intercambio catiónico, alrededor del 2% en masa, y es mayor para la muestra B1 que para la muestra B2. El proceso de precipitación aumento alrededor de 10 veces

más, el contenido de potasio dejando una composición de potasio de 19% para la borra B1 y de 18 % para la borra B2, cabe resaltar que en el mercado los fertilizantes triple 15 contienen 15% en masa de cada uno de los siguientes elementos N, P y K. por otro lado se observa la presencia de elementos como Mn y Mg que hacen parte de los llamados micronutrientes, elementos fundamentales para el crecimiento de las plantas que se requieren en una cantidad menor a los NPK.

En las imágenes SEM tomadas para las muestras de borra en las que se precipitó KCl (**Figura 3-2** y **Figura 3-3**) quedaron grabadas estructuras geométricas con forma de prisma rectangular ortogonal. Si bien las imágenes corresponden a electrones secundarios (electrones de baja energía utilizados para hacer sondeos de la topografía de la superficie), el brillo de los cubos puede asociarse a composiciones diferentes al carbón, con lo que se concluye que las figuras geométricas definidas sobre la superficie corresponden cristales de KCl.

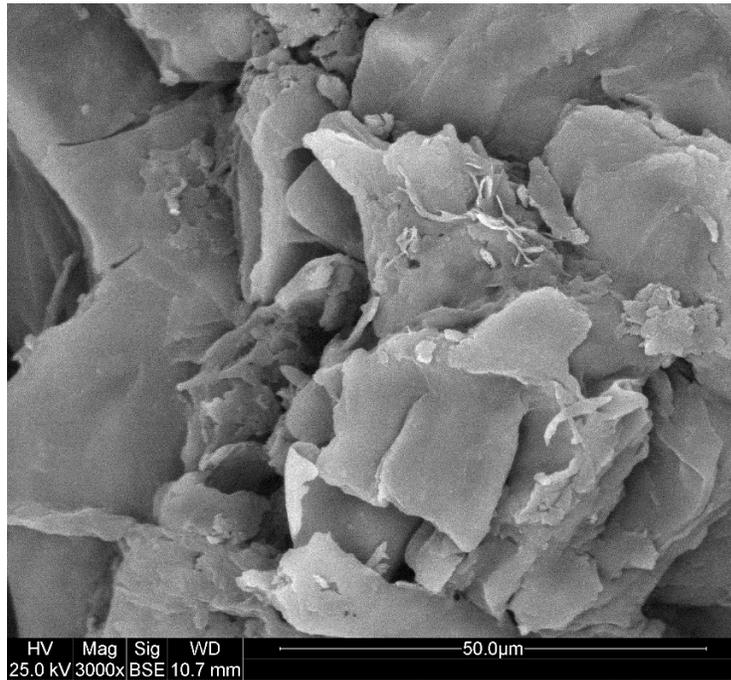
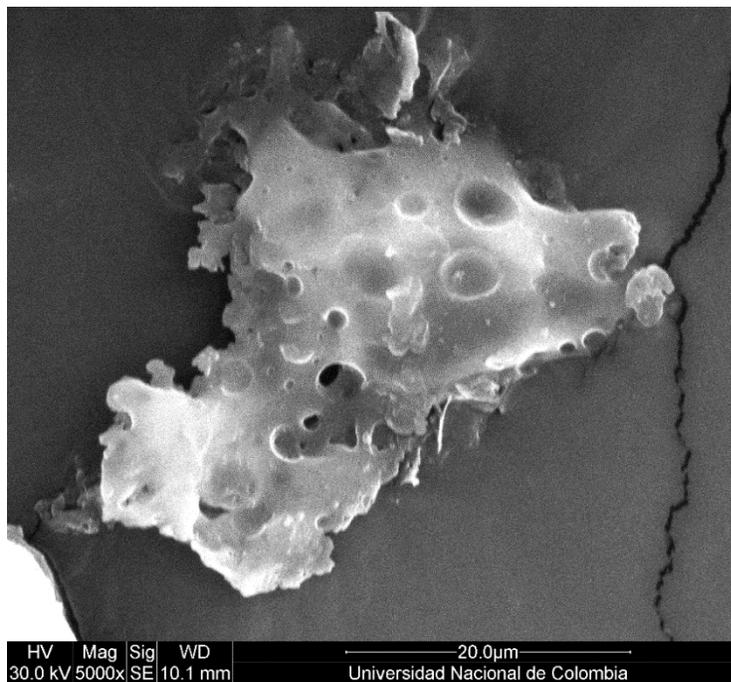
**Figura 3-2:** SEM B1 formulación con potasio



**Figura 3-3:** SEM B2 formulación con potasio

### 3.5.2 Formulaciones con fosfatos

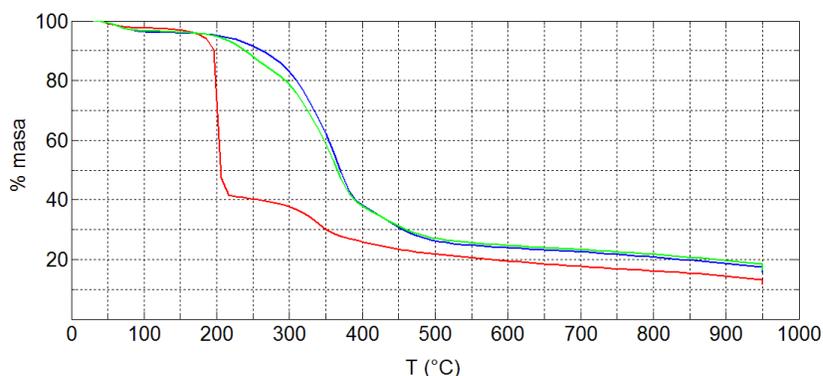
El procedimiento de funcionalización de la superficie de las muestras con ácido fosfórico no tuvo un aumento apreciable en la borra B1 para ser considerado una formulación con fósforo, en cuanto a la borra B2, paso de tener 29 ppm de fósforo a tener un porcentaje en masa del 7,9% (**Tabla 3-1** y **Tabla 3-2**). La baja cantidad de fósforo en la superficie de la borra B1 respecto a la borra B2 después del proceso de funcionalización se debe a que el número de grupos superficiales por unidad de área para B1 es de  $0,02 \text{ mmol/m}^2$ , mientras que para B2 es de  $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mmol/m}^2$ . La mayor cantidad de grupos superficiales en B1, principalmente sitios ácidos, actúan como una protección al ataque químico de los iones fosfato. de acuerdo a Gan Chu [42] el tratamiento químico con ácido fosfórico a los biocarbonizados aumenta el área superficial; En las imágenes SEM tomadas para la borra B1 y B2 luego del tratamiento con ácido fosfórico (**Figura 3-4** y **Figura 3-5**), el agrietamiento de la superficie es evidente para la borra B2 mientras para la borra B1 no se observa un agrietamiento respecto a las imágenes SEM (**Figura 2-5**) del capítulo anterior.

**Figura 3-4:** SEM B1 formulación con fosforo**Figura 3-5:** SEM B2 formulación fosforo

### 3.5.3 Formulaciones con $\text{NH}_4\text{NO}_3$

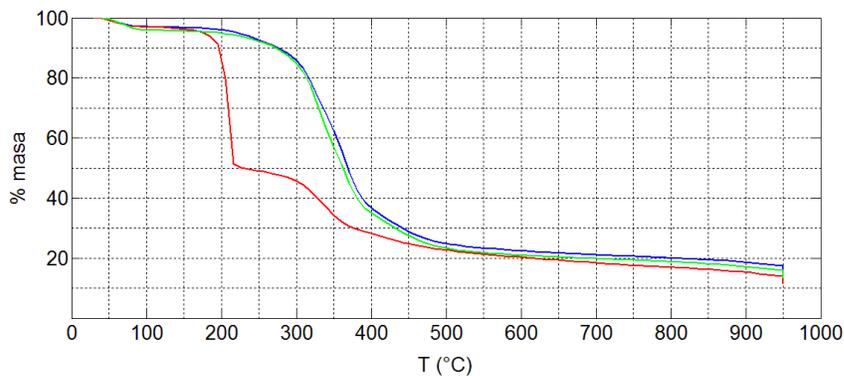
Debido a que la sal nitrogenada ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) que fue precipitada sobre la borra de café, tiene un punto de descomposición a  $210\text{ }^\circ\text{C}$ , una medida de la cantidad de esta sal en la formulación de borra nitrógeno, fue la pérdida de masa entre los  $100$  y  $210\text{ }^\circ\text{C}$  (**Figura 3-6** y **Figura 3-7**). El porcentaje en masa de nitrógeno en la borra B1 fue de  $19,32\%$  y para la borra B2 fue de  $15,68\%$ . Con el SEM tomado para las formulaciones de borra de café con sales nitrogenadas (**Figura 3-8** y **Figura 3-9**), se buscó la presencia de cristales de sal, al igual que para el caso del  $\text{KCl}$ , pero no se encontraron figuras geométricas definidas y los sondeos con EDX para localizar regiones ricas en nitrógeno no era aplicable por los niveles de energía del átomo de nitrógeno similares a los del carbón, en una muestra compuesta en más del  $50\%$  en masa de carbón.

**Figura 3-6:** TGA B1 formulación de  $\text{NH}_4^+$ .

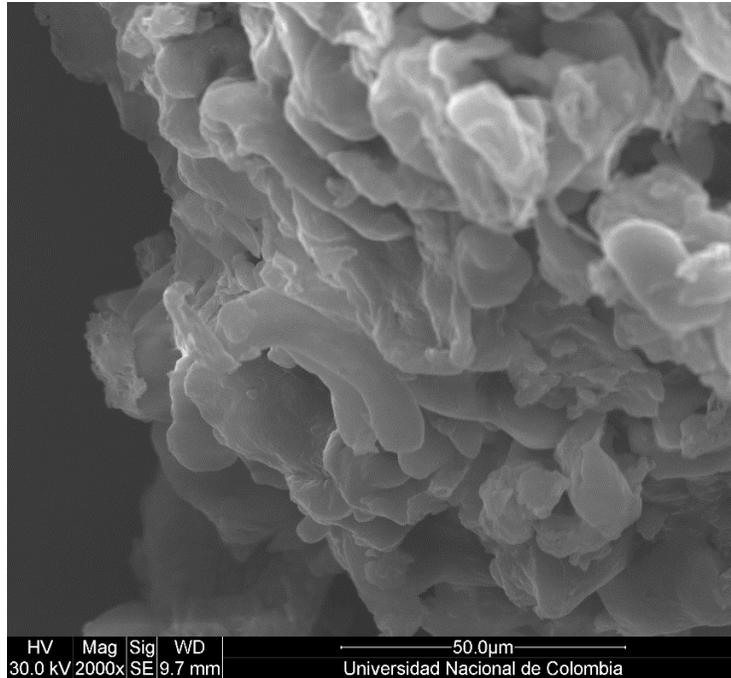
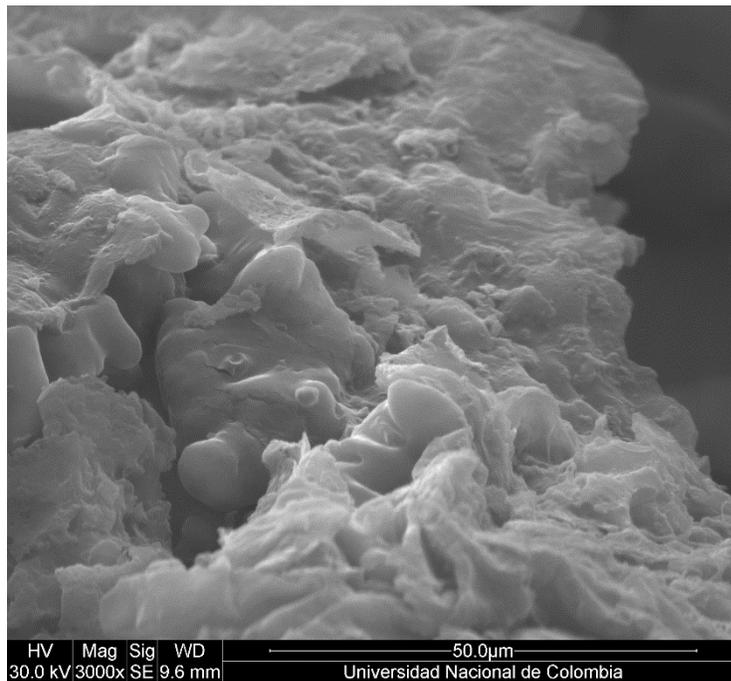


B1 (Azul). B1 precipitado (Rojo). B1 adsorbido (Verde).

**Figura 3-7:** TGA B2 formulación de  $\text{NH}_4^+$ .

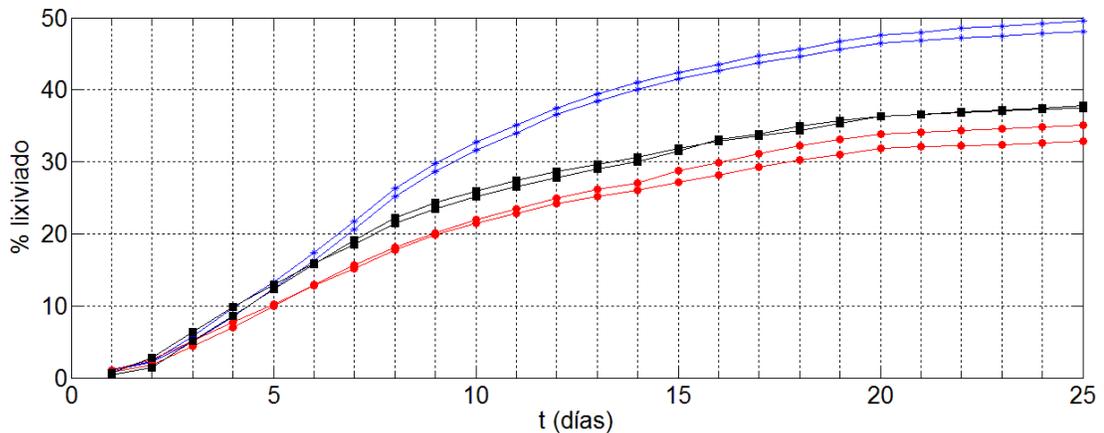


B2 (Azul). B2 precipitado (Rojo). B2 adsorbido (Verde).

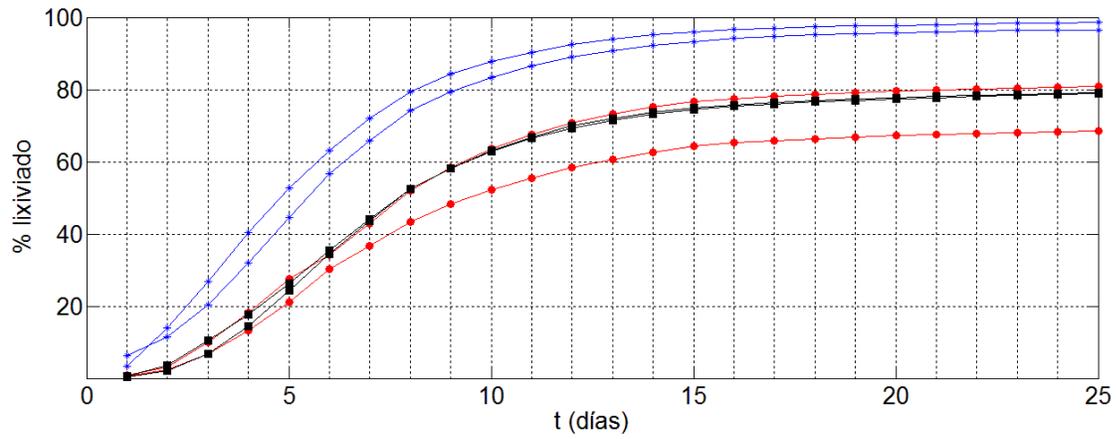
**Figura 3-8:** SEM B1 formulación con Nitrógeno**Figura 3-9:** SEM B2 formulación con Nitrógeno

De los ensayos de lixiviación se obtuvieron graficas del porcentaje lixiviado en función del tiempo (**Figura 3-10**, **Figura 3-11** y **Figura 3-12**) para evaluar el efecto de la borra de café como formulación de liberación controlada. Para los tres nutrientes existe un efecto positivo en cuanto a la lenta liberación de la fase activa. No obstante, respecto a la sustancia referencia la formulación de menor retención fue la correspondiente a la sal de potasio, esto se le atribuye a que la sal que está más expuesta en la superficie es el KCl como se observó en el SEM para esta formulación **Figura 3-2** y **Figura 3-3**. La formulación que más cantidad de nutrientes liberó en total fue la formulación con sales nitrogenadas, esto porque la solubilidad en agua del  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  es de 1,9 g/mL, del KCl es 0,34 g/mL y del  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  es de 1,4 g/mL. La formulación con mayor capacidad de retención fue la formulación de fosfato, esto, por el tratamiento térmico que se realizó con ácido fosfórico, el cual genera grupos funcionales fosfatados [41, 42].

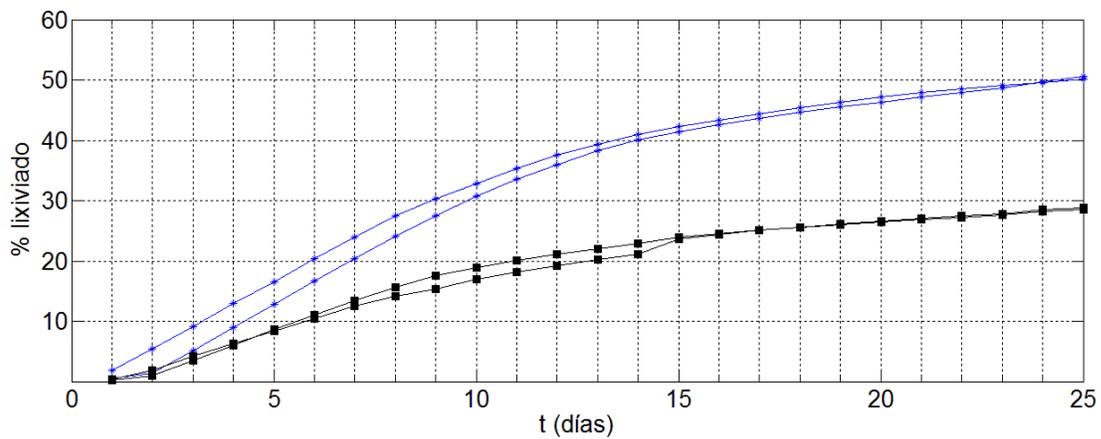
**Figura 3-10:** Lixiviación columnas con KCl.



B1+KCl (Rojo). B2 + KCl (Negro). Fertilizante de referencia KCl (Azul)

**Figura 3-11:** Lixiviación columnas con  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

B1+ $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (Rojo). B2+ $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (Negro). Fertilizante de referencia  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (Azul).

**Figura 3-12:** Lixiviación columnas con  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .

B2+ $\text{HPO}_4$  (Negro). Fertilizante de referencia  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (Azul)

## CONCLUSIONES

La diferencia entre los resultados presentados en este trabajo y los encontrados en la literatura, radica en que ningún tratamiento o pretratamiento previo fue realizado sobre las muestras de borra para homogenizar la superficie y/o tamaño de partícula, debido a que se buscaba darle una aplicación lo menos costosa posible. Dentro de la revisión bibliográfica se encontró que el pretratamiento de menor complejidad consistía en lavar la borra de café con agua de ionizada hasta remover toda sustancia soluble hasta dejar la estructura completamente “limpia”; sin embargo, la cantidad de agua utilizada en estos procedimientos hacen inviable la aplicación de la borra como adsorbente. Otros tipos de tratamientos (térmicos o químicos) aumentan el valor del producto final a base de borra además del impacto ambiental por el uso de ácidos y/o las temperaturas utilizadas para hacer un carbón activado. Por esta razón se utilizó borra de café procedente del procesamiento industrial del grano de café, donde los rendimientos en masa de las extracciones alcanzan hasta el 50%, además, para darle una aplicación real es mucho más viable logística y económicamente procesar un desecho que se produce por toneladas en un solo punto geográfico.

De los resultados de lixiviación se concluye que utilizando procesos relativamente sencillos con borra de café (precipitación de sales sobre la borra y funcionalización), pueden sintetizarse formulaciones para la fertilización de suelos agrícolas con un bajo impacto ambiental, ya que no solo se disminuye la lixiviación de los nutrientes, sino que se estaría introduciendo materia orgánica que estabiliza el pH en el suelo e incorpora micronutrientes, como se ha demostrado para los biocarbonizados que se entierran en los suelos. Asimismo, luego de la liberación de los nutrientes que están precipitados sobre la borra de café, existe una cantidad de la fase activa que esta adsorbida sobre la superficie y su liberación es más tardía, por lo que habría dos mecanismos diferentes de liberación. La

retención de los nutrientes puede mejorarse con procesos relativamente económicos como la compresión de las formulaciones en pellets. Una mezcla de la misma masa de cada una de las formulaciones sería un fertilizante N 19,32 K 19 para B1 y N 15,68 P 7,9 K18 para B2.

En principio no existe diferenciación entre un fertilizante de liberación controlada y un fertilizante de liberación lenta, sin embargo, para algunos autores un fertilizante de liberación controlada es aquel cuyos mecanismos, tasas y patrones de liberación son conocidos y un fertilizante de lenta liberación es aquel cuyo propósito y características son similares al FLC pero no se conoce el mecanismo, tasa y patrón de liberación, pero los mecanismos, tasa y patrones de liberación son dependientes de las condiciones y naturaleza del suelo donde sean aplicadas las formulaciones. Lo anterior refleja la no estandarización de las metodologías y parámetros de evaluación para que una formulación se considerada un FLC.

---

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Langmuir, I. "THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM." *Journal of the American Chemical Society*. (1918).
- [2] W. Rudzinski D. Everett. "Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces" Elsevier Ltd. 1991.
- [3] Ioannis Anastopoulos, George Z. Kyzas. "Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena?" *Journal of Molecular Liquids*. 218 (2016): 174–185.
- [4] L. Martínez, A. Arteaga, E. Hernández, C. Márquez "Applicability of the Gibbs Adsorption Isotherm to the analysis of experimental surface-tension data for ionic and nonionic surfactants" *Advances in Colloid and Interface Science*. 247 (2017): 178–184.
- [5] S. Rangabhashiyam, N. Anu, M.S. Giri Nandagopal, N. Selvaraju "Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural Byproducts." *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2 (2014): 398–414.
- [6] G. Limousin, J. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthe`s, M. Krimissa. "Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement." *Applied Geochemistry*. 22 (2007): 249–275.
- [7] Nimibofa Ayawei, Augustus Newton Ebelegi, and Donbebe Wankasi. "Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms." *Journal of Chemistry*. 2017.
- [8] Giles, C.H., MacEwan, T.H., Nakhwa, S.N. and Smith, D. "Studies in Adsorption: Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms and Its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Area Solids." *Journal of the Chemical Society*. 14 (1960): 3973-3993.
- [9] C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson, "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm" *Journal of Colloid and Interface Science*. 47 (1974): 755–765.
- [10] Christoph Hinz. "Description of sorption data with isotherm equations" *Geoderma*. 99 (2001): 225–243.

- [11] Association of American Plant Food Control Officials (AAPFCO). "Official Publication No. 57". Association of American Plant Food Control Officials, Inc., West Lafayette, Indiana, USA. 1997.
- [12] Avi Shaviv. "Advances in controlled-release fertilizers." *Advances in Agronomy*. 71 (2001): 1-49.
- [13] Jiajia Fu, Chenyi Wang, Xianxian Chen, Zhaowei Huang, Daomin Chen. "Classification research and types of slow controlled release fertilizers (SRFs) used - a review" *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 2018.
- [14] Babar Azeem, KuZilati KuShaari, Zakaria B. Man, Abdul Basit, Trinh H. Thanh "Review on materials & methods to produce controlled release coated urea fertilizer." *Journal of Controlled Release*. 181 (2014): 11–21.
- [15] market research future (2019). "Controlled Release Fertilizers Market Research Report – Forecast to 2023".
- [16] markets and markets (2018). "Controlled-Release Fertilizers Market by Type (Slow-release, Coated & Encapsulated, N-Stabilizers), Crop Type (Cereal & Grain, Oilseed & Pulse, Fruit & Vegetable, Plantation, Turf & Ornamental), Application Method, and Region - Global Forecast to 2022".
- [17] Guodong Liu, Lincoln Zotarelli, Yuncong Li, David Dinkins, Qingren Wang, and Monica Ozores-Hampton. "Controlled-Release and Slow-Release Fertilizers as Nutrient Management Tools". Horticultural Sciences Department, UF/IFLA, (2014).
- [18] Y. J. Dong, M.R. He, Z.L. Wang, W.F. Chen, J. Hou, X.K. Qiu, J.W. Zhang. "Effects of new coated release fertilizer on the growth of maize." *Journal of soil science and plant nutrition*. (2016).
- [19] K. Mohd, F. Babadi, RobiahYunus. "Comparative performance of different urea coating materials for slow release" *Particuology*. 17 (2014): 165-172.
- [20] M. Yasin Naz, S. A. Sulaiman "Slow release coating remedy for nitrogen loss from conventional urea: a review". *Journal of Controlled Release*. 225 (2016): 109–120.
- [21] André M. Senna, J. Carmo, J. Santana, V. Botaro "Synthesis, characterization and application of hydrogel derived from cellulose acetate as a substrate for slow-release NPK fertilizer and water retention in soil." *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 3 (2015): 996-1002.
- [22] M.E. González, M. Cea, J. Medina, A. González, M.C. Diez, P. Cartes, C. Monreal, R. Navia. "Evaluation of biodegradable polymers as encapsulating agents for the development

of a urea controlled-release fertilizer using biochar as support material”. *Science of the Total Environment*. 505 (2015): 446–453.

**[23]** Standard de ASTM D3860, 2014 “Standard Practice for Determination of Adsorptive Capacity of Activated Carbon by Aqueous Phase Isotherm Technique”.

**[24]** Toshimitsu Tokimoto, Naohito Kawasaki, Takeo Nakamura, Jyunichi Akutagawa, Seiki Tanada. «Removal of lead ions in drinking water by coffee grounds as vegetable biomass». *Journal of Colloid and Interface Science*. 281 (2005): 56-61.

**[25]** F. J. Cerino Cordova P. E. Díaz Flores R. B. Garcia-Reyes, y E. Soto Regalado R. Gomez Gonzalez M. T. Garza Gonzalez. «Biosorption of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions by chemically modified spent coffee grains». *International Journal of Environmental Science and Technology*. 10 (2013): 611-22.

**[26]** Nancy Elizabeth Davila Guzman, Felipe de Jesus Cerino Cordova, Eduardo Soto Regalado<sup>1</sup>, Jose Rene Rangel Mendez, Paola Elizabeth Diaz Flores, Maria Teresa Garza Gonzalez, y Jose Angel Loredo Medrano. «Copper Biosorption by Spent Coffee Ground: Equilibrium, Kinetics, and Mechanism». *CLEAN Soil Air Water*. 41 (2013): 557-64.

**[27]** American Public Health Association, American Water Works Association and the Water Environment Federation. *Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater*, 2012.

**[28]** Norma tecnica colombiana “Calidad del suelo. Determinacion de fosforo total” NTC 6259. 2018.

**[29]** Dada, A.O, Olalekan, A.P, Olatunya, A.M., DADA, O. «Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn<sup>2+</sup> Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk». *Journal of Applied Chemistry*, (2012): 2278-5736.

**[30]** OCDE. “Guidelines for chemical testing: leaching in soils columns”. 312 adapted: (2004) April 13.

**[31]** K.Y. Foo, B.H. Hameed. “Insights into the modeling of adsorption isotherm systems” *Chemical Engineering Journal*. 156 (2010): 2–10.

**[32]** S. Rangabhashiyam, N. Anu, M.S. Giri Nandagopal, N. Selvaraju. “Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts” *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2 (2014): 398–414.

**[33]** Slobodan K.Milonjić. “Comments on: factors influencing the removal of divalent cations by hydroxyapatite” *Journal of Hazardous Materials*.162 (2009): 1588-1589.

- [34] Hai Nguyen Tran, Sheng-Jie You, Ahmad Hosseini-Bandegharai, Huan-Ping Chao. "Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review" *Water Research*. 120 (2017): 88-116.
- [35] G. Limousin, J.-P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthe`s, M. Krimissa. "Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement" *Applied Geochemistry*. 22 (2007): 249–275.
- [34] A. Naga Babu, D. Srinivasa Reddy, G. Suresh Kumar, K. Ravindhranath, G.V. Krishna Mohan. "Removal of lead and fluoride from contaminated water using exhausted coffee grounds based bio-sorbent" *Journal of Environmental Management*. 218 (2018): 602-612.
- [37] Ioannis Anastopoulos, Mina Karamesouti, C. Mitropoulos, Z. Kyzas. "A review for coffee adsorbents" *Journal of Molecular Liquids*. 229 (2017): 555–565.
- [38] Adriana S. Franca a, Leandro S. Oliveira, Mauro E. Ferreira. "Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds" *Desalination*. 249 (2009): 267–272.
- [39] Hamza Laksaci , Aissa Khelifi, Mohamed Trari, Abdelhamid Addoun, "Synthesis and characterization of microporous activated carbon from coffee grounds using potassium hydroxides" *Journal of Cleaner Production*. 147 (2017): 254-262.
- [40] Hongbo Li , Xiaoling Dong , Evandro B. da Silva, Letuzia M. de Oliveira, Yanshan Chen , Lena Q. Ma. "Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications" *Chemosphere*. 178 (2017): 466-478.
- [41] Hongbo Peng, Peng Gao, Gang Chu, Bo Pan, Jinhui Peng , Baoshan Xing. "Enhanced adsorption of Cu(II) and Cd(II) by phosphoric acid-modified biochars" *Environmental Pollution*. 229 (2017): 846-853.
- [42] Gang Chu, Jing Zhao, Yu Huang, Dandan Zhou, Yang Liu, Min Wu, Hongbo Peng, Qing Zhao, Bo Pan, Christian E.W. Steinberg. "Phosphoric acid pretreatment enhances the specific surface areas of biochars by generation of micropores" *Environmental Pollution*. 240 (2018): 1-9.
- [43] N. E. Davila-Guzman, F. J. Cerino-Córdova, M. Loredó-Cancino, J. R. Rangel-Mendez, and R. Gómez-González, E. Soto-Regalado. "Studies of Adsorption of Heavy Metals onto Spent Coffee Ground: Equilibrium, Regeneration, and Dynamic Performance in a Fixed-Bed Column." *International Journal of Chemical Engineering*. 2016.
- [44] F. J. Cerino Cordova P. E. Diaz Flores R. B. Garcia-Reyes, E. Soto Regalado R. Gomez Gonzalez M. T. Garza Gonzalez, and E. Bustamante Alcantara. "Biosorption of

---

Cu(II) and Pb(II) from Aqueous Solutions by Chemically Modified Spent Coffee Grains.”  
International Journal of Environmental Science and Technology. 10 (2013): 611–22.

## 4. CONCLUSIONES GENERALES

Las condiciones a las que es sometido el grano de café durante su procesamiento industrial le confieren a la borra de café características de un biocarbonizado.

Se evidencia una disminución en la tasa de lixiviación de nutrientes para las formulaciones a base de borra de café respecto a los fertilizantes convencionales.

La eficiencia en la retención de nutrientes de las formulaciones a base de borra de café respecto a los fertilizantes convencionales, de mayor a menor es: B2+HPO<sub>4</sub><sup>-</sup>, B1+NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, B2+NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, B1+KCl, B2+KCl.

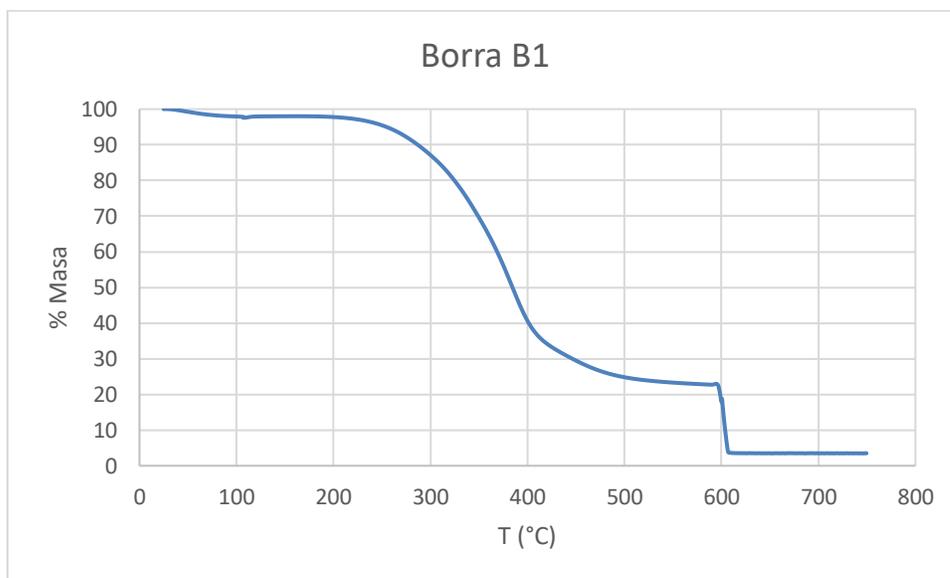
Por su composición y características, las formulaciones agrícolas a base de borra de café pueden clasificarse como abonos orgánicos, de acuerdo con la norma técnica colombiana: *NTC 5167: productos orgánicos usados como abonos o fertilizantes y enmiendas de suelo.*

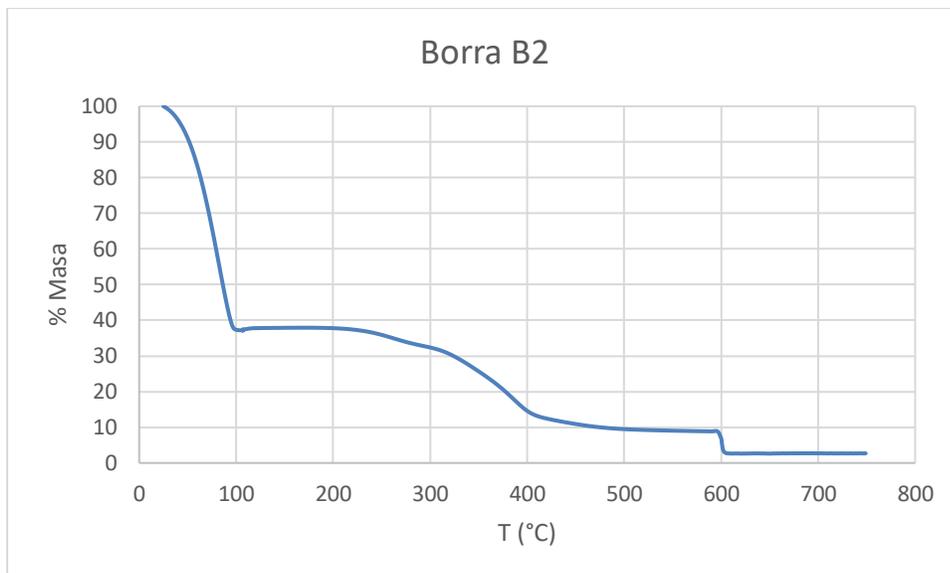
La definición de un fertilizante de liberación controlada de nutrientes establece que un FLC es una formulación que pasados 28 días de su aplicación ha liberado máximo el 75% de la fase activa del fertilizante, sin embargo, esta definición es ambigua, debido a que la liberación de los nutrientes depende de múltiples variables como: humedad, temperatura precipitaciones, entre otras. Si la definición convencional se interpreta como un FLC es aquel que pasados 28 días no ha liberado más del 75% de los nutrientes respecto a los nutrientes que liberaría un fertilizante convencional con la misma fase activa, bajo las mismas condiciones, entonces la formulación B2+HPO<sub>4</sub><sup>-</sup> puede considerarse como un FLC; mientras las otras formulaciones con un 80% de la fase activa liberada respecto a los fertilizantes convencionales usados como referencia, se les puede considerar fertilizantes de baja velocidad de liberación de nutrientes.

El potencial de retención y la calidad de fertilizante de liberación controlada a basa de borra de café puede mejorarse al aplicar barreras físicas en la síntesis de las formulaciones, como la peletización de las formulaciones.

## A. Anexo: Resultados numéricos de los experimentos reportados en el capítulo 2

Evaluación del contenido de humedad y cenizas de las muestras B1 y B2, recibidas de la planta de liofilización.





Datos recopilados para determinar la capacidad de intercambio catiónico.

Titulación blanco		
Volumen NaCl (mL)	Volumen CH <sub>2</sub> O (mL)	Volumen NaOH
50	20	0,2

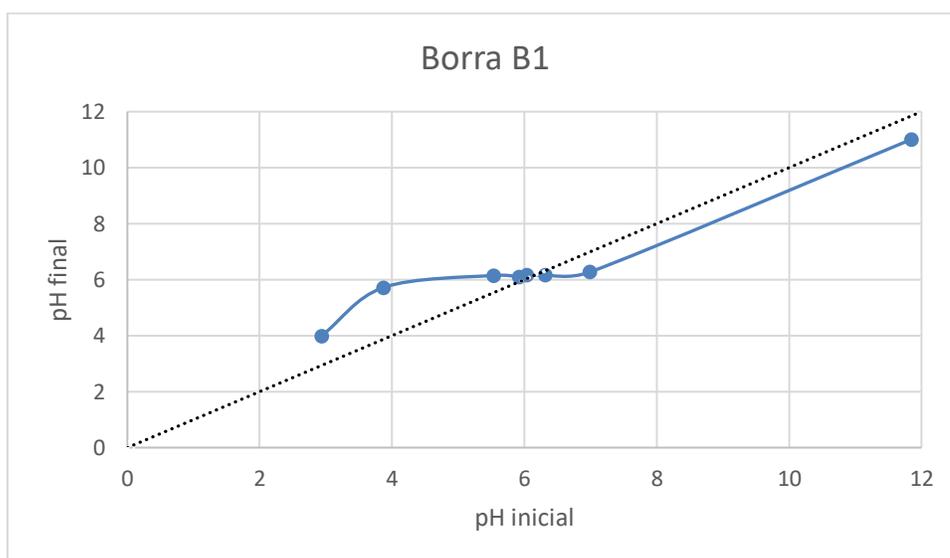
Estandarización NaOH		
Biftalato (g)	Volumen NaOH (mL)	[NaOH] M
0,6596	18,6	0,1736

Borra B1					
Muestra	Masa (g)	Vol. Formol (mL)	Vol. Preipitado (mL)	Vol. NaOH (mL)	CIC (cmol+/Kg muestra)
1	5	20	46	12,9	44,09
2	5	20	48	13,4	45,83
3	5	20	47	13,1	44,79

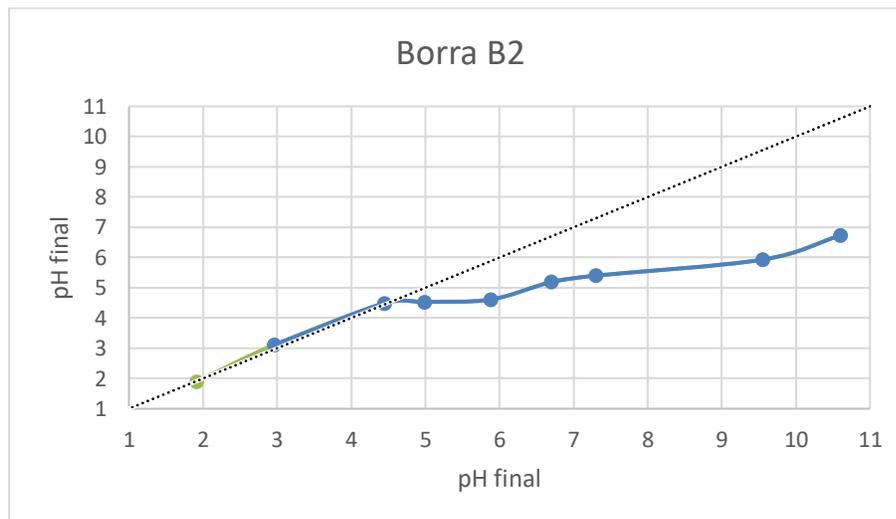
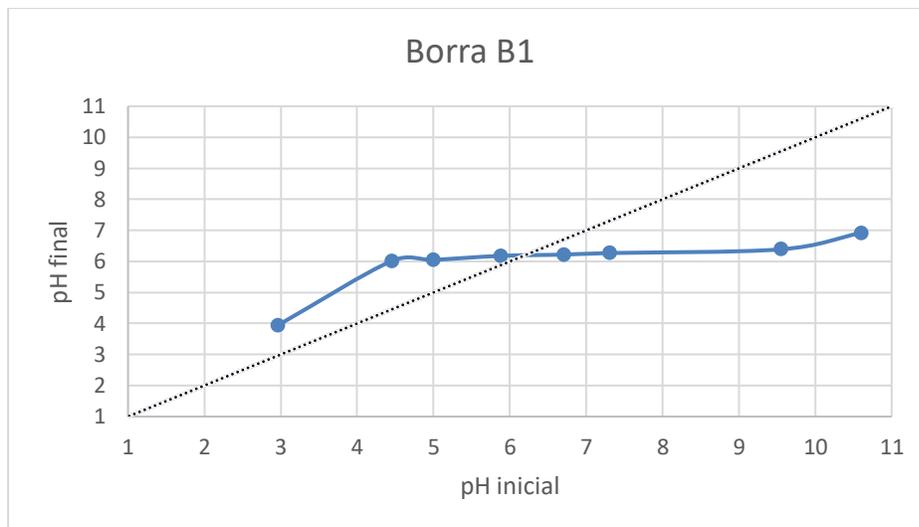
Borra B2					
Muestra	Masa (g)	Vol. Formol (mL)	Vol. Preipitado (mL)	Vol. NaOH (mL)	CIC (cmol+/Kg muestra)
1	5	20	45	10,9	37,15
2	5	20	46,5	11,2	38,19
3	5	20	46	11	37,50

Datos recopilados para determinar el punto de carga cero

# vial	Prueba # 1		
	masa (g)	pH inicial	pH final
1	0,2028	2,93	3,98
2	0,2015	3,87	5,72
3	0,2044	5,53	6,15
4	0,202	5,92	6,11
5	0,2042	6,03	6,16
6	0,2011	6,31	6,17
7	0,2044	6,99	6,27
8	0,2028	11,85	11,01



# vial	pH inicial	Prueba # 2 -			
		B 1		B 2	
		pH final	masa (g)	pH final	masa (g)
1	1,91	1,96	0,2061	1,89	0,203
2	2,96	3,94	0,2017	3,11	0,2023
3	4,45	6,01	0,2055	4,49	0,2038
4	4,99	6,05	0,2012	4,53	0,202
5	5,88	6,18	0,2037	4,61	0,2027
6	6,7	6,22	0,2016	5,19	0,2017
7	7,3	6,27	0,2025	5,4	0,2029
8	9,55	6,39	0,2027	5,93	0,2026
9	10,6	6,92	0,2027	6,73	0,202



Prueba # 3 -						
# vial	pH inicial	B1		B2		masa (g)
		pH final	masa (g)	pH inicial	pH final	
1	2,98	4,94	-	2,97	3,21	-
2	4,1	5,83	-	3,87	4,39	-
3	5,16	5,84	-	5,24	4,73	-
4	5,84	6,03	-	5,96	4,88	-
5	6,87	6,11	-	6,26	4,72	-
6	9,3	6,12	-	9,33	4,92	-
7	9,65	6,12	-	9,56	5,39	-

Datos recopilados para establecer el punto isoelectrico, evaluados en el área próxima al punto.

Experimento # 1 en la región cercana al punto isoelectrico

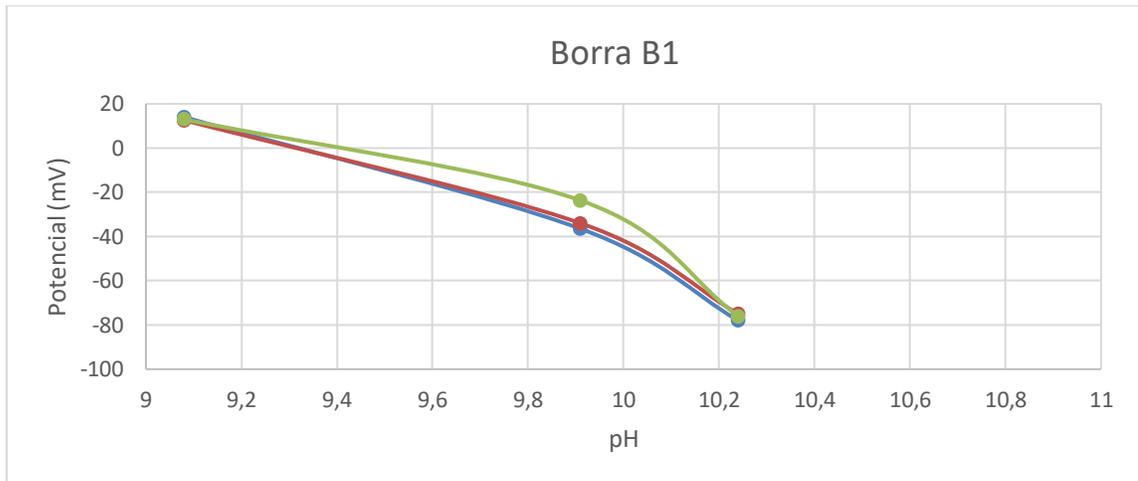
pH Inicial	Potencial (mV)	
9,08	14	28
9,91	-36,5	-58
10,24	-78	-100
	<b>B1</b>	<b>B2</b>

Experimento # 2 en la región cercana al punto isoelectrico

pH Inicial	Potencial (mV)	
9,08	12,6	25
9,91	-34	-63
10,24	-75	-92
	<b>B1</b>	<b>B2</b>

Experimento # 3 en la región cercana al punto isoelectrico

pH Inicial	Potencial (mV)	
9,08	13	27
9,91	-23,7	-49
10,24	-76	-103
	<b>B1</b>	<b>B2</b>



Datos numéricos de las isotermas, para la adsorción de nitrógeno a 77 K.

Borra B1				Borra B2			
Adsorción		Desorción		Adsorción		Desorción	
P/Po [cc/g]	Volumen STP	P/Po [cc/g]	Volumen STP	P/Po [cc/g]	Volumen STP	P/Po [cc/g]	Volumen STP
0,0545	0,1142	0,9682	5,3080	0,0531	0,5078	0,9407	16,1896
0,0829	0,1700	0,9381	3,5091	0,0827	0,6989	0,9077	13,9982
0,1132	0,2065	0,9081	2,8107	0,1128	0,8492	0,8891	12,6541
0,1431	0,2564	0,8866	2,5876	0,1433	0,9699	0,8600	10,5858
0,1733	0,2982	0,8583	2,3373	0,1729	1,1128	0,8288	8,9071
0,2032	0,3296	0,8279	2,1635	0,2028	1,2492	0,7996	7,1355
0,2331	0,3577	0,7975	2,0621	0,2334	1,3473	0,7682	5,8436
0,2629	0,4102	0,7672	1,9538	0,2628	1,5060	0,7393	5,1180
0,2931	0,4367	0,7350	1,9659	0,2932	1,6098	0,7089	4,5723
0,3229	0,4593	0,7072	1,9092	0,3035	1,6192	0,6758	4,4868
0,3529	0,4773	0,6770	1,8405	0,3236	1,6579	0,6478	4,2263
0,3830	0,5161	0,6469	1,7890	0,3525	1,8868	0,6174	3,9496
0,4123	0,5942	0,6168	1,7200	0,3833	1,9861	0,5882	3,7059
0,4430	0,6318	0,5859	1,7146	0,4134	2,0613	0,5576	3,4912
0,4731	0,6652	0,5565	1,7050	0,4437	2,1262	0,5271	3,2668
0,5031	0,7043	0,5266	1,6542	0,4734	2,1972	0,4958	3,2472
0,5331	0,7442	0,4970	1,6306	0,5019	2,4290	0,4675	3,0697
0,5623	0,8254	0,4671	1,5963	0,5332	2,5403	0,4373	2,8704
0,5927	0,8929	0,4370	1,5621	0,5632	2,6655	0,4072	2,6652
0,6231	0,9450	0,4062	1,5614	0,5935	2,8083	0,3771	2,4854
0,6530	0,9894	0,3771	1,5028	0,6207	3,2353	0,3471	2,2867
0,6827	1,0656	0,3472	1,4450	0,6530	3,3921	0,3163	2,2290
0,7108	1,1967	0,3170	1,4058	0,6827	3,5507	0,2870	2,0540
0,7426	1,2648	0,2870	1,3109	0,7127	3,7648	0,2571	1,8729
0,7727	1,3393	0,2564	1,2942	0,7429	4,0163	0,2272	1,6876
0,8027	1,4123	0,2270	1,2602	0,7692	4,6996		
0,8320	1,5263	0,1970	1,2157	0,8009	5,2583		
0,8595	1,7648			0,8308	5,8826		
0,8912	1,9745			0,8630	7,0204		
0,9117	2,1764			0,8916	8,6377		
0,9425	2,7254			0,9116	10,7863		
0,9713	4,3458			0,9413	13,5199		
0,9994	19,9063			0,9706	16,4099		

Datos experimentales titulación Boehm para cuantificar sitios básicos.

Borra 1								
Ensayo	Frasco	masa (g)	Alicuota (mL)	Titulante (mL)	[final]	grupos básicos	mol/g B1	mmol/g B1
1	1	1	10	0,9	7,79E-05	3,95E-05	3,96E-05	3,96E-02
	2		10	0,9	7,79E-05	3,95E-05		
	3		10	0,85	7,35E-05	3,97E-05		
2	1	1	10	0,9	7,79E-05	3,95E-05	3,96E-05	3,96E-02
	2		10	0,9	7,79E-05	3,95E-05		
	3		10	0,85	7,35E-05	3,97E-05		
3	1	1	10	0,89	7,70E-05	3,96E-05	3,96E-05	3,96E-02
	2		10	0,9	7,79E-05	3,95E-05		
	3		10	0,87	7,53E-05	3,97E-05		

Borra 2								
Ensayo	Frasco	Masa (g)	Alícuota (mL)	Titulante (mL)	[final]	Grupos básicos	mol/g B2	mmol/g B2
1	1	1	10	2,6	7,36E-04	6,63E-06	6,15E-06	6,15E-03
	2		10	2,7	7,64E-04	5,21E-06		
	3		10	2,6	7,36E-04	6,63E-06		
2	1	1	10	2,5	7,08E-04	8,04E-06	7,57E-06	7,57E-03
	2		10	2,5	7,08E-04	8,04E-06		
	3		10	2,6	7,36E-04	6,63E-06		
3	1	1	10	2,6	7,36E-04	6,63E-06	5,68E-06	5,68E-03
	2		10	2,7	7,64E-04	5,21E-06		
	3		10	2,7	7,64E-04	5,21E-06		

Experimento B1		Experimento B1	
[NaOH]	8,65E-04	[NaOH]	2,83E-03
[HCl]	8,68E-04	[HCl]	8,68E-04

## B. Anexo: Resultados numéricos de los experimentos reportados en el capítulo 3.

Datos experimentales de los ensayos de lixiviación

Día	KCl		Día	B1_K <sup>+</sup>		Día	B2_K <sup>+</sup>	
	% Lixiviado	% Lixiviado		% Lixiviado	% Lixiviado		% Lixiviado	% Lixiviado
1	1,05E+00	1,15E+00	1	1,01E+00	7,54E-01	1	6,46E-01	4,45E-01
2	2,17E+00	2,25E+00	2	2,53E+00	1,83E+00	2	2,81E+00	1,39E+00
3	4,96E+00	5,81E+00	3	5,10E+00	4,46E+00	3	6,43E+00	5,10E+00
4	8,47E+00	9,65E+00	4	7,71E+00	6,96E+00	4	9,87E+00	8,60E+00
5	1,24E+01	1,33E+01	5	1,02E+01	9,93E+00	5	1,29E+01	1,24E+01
6	1,63E+01	1,74E+01	6	1,28E+01	1,30E+01	6	1,59E+01	1,58E+01
7	2,06E+01	2,17E+01	7	1,51E+01	1,56E+01	7	1,86E+01	1,91E+01
8	2,52E+01	2,63E+01	8	1,78E+01	1,81E+01	8	2,15E+01	2,22E+01
9	2,86E+01	2,98E+01	9	1,98E+01	2,01E+01	9	2,34E+01	2,43E+01
10	3,16E+01	3,27E+01	10	2,15E+01	2,19E+01	10	2,51E+01	2,60E+01
11	3,40E+01	3,51E+01	11	2,29E+01	2,35E+01	11	2,65E+01	2,74E+01
12	3,65E+01	3,75E+01	12	2,42E+01	2,50E+01	12	2,78E+01	2,87E+01
13	3,85E+01	3,94E+01	13	2,52E+01	2,61E+01	13	2,90E+01	2,97E+01
14	4,00E+01	4,10E+01	14	2,61E+01	2,71E+01	14	3,00E+01	3,06E+01
15	4,15E+01	4,23E+01	15	2,71E+01	2,88E+01	15	3,15E+01	3,19E+01
16	4,26E+01	4,35E+01	16	2,82E+01	2,99E+01	16	3,32E+01	3,29E+01
17	4,38E+01	4,47E+01	17	2,93E+01	3,11E+01	17	3,38E+01	3,36E+01
18	4,46E+01	4,56E+01	18	3,03E+01	3,23E+01	18	3,49E+01	3,43E+01
19	4,56E+01	4,67E+01	19	3,10E+01	3,32E+01	19	3,57E+01	3,53E+01
20	4,65E+01	4,76E+01	20	3,19E+01	3,38E+01	20	3,64E+01	3,63E+01
21	4,69E+01	4,79E+01	21	3,21E+01	3,41E+01	21	3,66E+01	3,66E+01
22	4,72E+01	4,85E+01	22	3,22E+01	3,43E+01	22	3,68E+01	3,69E+01
23	4,75E+01	4,89E+01	23	3,24E+01	3,45E+01	23	3,70E+01	3,72E+01
24	4,78E+01	4,92E+01	24	3,26E+01	3,48E+01	24	3,73E+01	3,75E+01
25	4,81E+01	4,95E+01	25	3,29E+01	3,51E+01	25	3,74E+01	3,78E+01

NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>			B1_NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>			B2_NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		
Día	% Lixiviado	% Lixiviado	Día	% Lixiviado	% Lixiviado	Día	% Lixiviado	% Lixiviado
1	6,18E+00	3,43E+00	1	5,34E-01	8,81E-01	1	4,59E-01	6,29E-01
2	1,14E+01	1,39E+01	2	2,42E+00	3,04E+00	2	1,99E+00	3,70E+00
3	2,04E+01	2,67E+01	3	6,90E+00	1,01E+01	3	6,78E+00	1,04E+01
4	3,21E+01	4,03E+01	4	1,33E+01	1,81E+01	4	1,44E+01	1,76E+01
5	4,46E+01	5,28E+01	5	2,10E+01	2,74E+01	5	2,43E+01	2,63E+01
6	5,66E+01	6,32E+01	6	3,01E+01	3,42E+01	6	3,44E+01	3,55E+01
7	6,59E+01	7,19E+01	7	3,66E+01	4,27E+01	7	4,35E+01	4,40E+01
8	7,42E+01	7,94E+01	8	4,33E+01	5,19E+01	8	5,24E+01	5,24E+01
9	7,93E+01	8,43E+01	9	4,82E+01	5,85E+01	9	5,80E+01	5,82E+01
10	8,34E+01	8,78E+01	10	5,22E+01	6,36E+01	10	6,27E+01	6,31E+01
11	8,65E+01	9,02E+01	11	5,55E+01	6,74E+01	11	6,64E+01	6,68E+01
12	8,91E+01	9,24E+01	12	5,84E+01	7,08E+01	12	6,93E+01	6,99E+01
13	9,09E+01	9,40E+01	13	6,07E+01	7,32E+01	13	7,16E+01	7,20E+01
14	9,23E+01	9,52E+01	14	6,27E+01	7,51E+01	14	7,32E+01	7,37E+01
15	9,33E+01	9,60E+01	15	6,43E+01	7,67E+01	15	7,44E+01	7,48E+01
16	9,41E+01	9,66E+01	16	6,52E+01	7,75E+01	16	7,53E+01	7,57E+01
17	9,48E+01	9,70E+01	17	6,59E+01	7,82E+01	17	7,60E+01	7,64E+01
18	9,52E+01	9,74E+01	18	6,64E+01	7,88E+01	18	7,66E+01	7,69E+01
19	9,55E+01	9,76E+01	19	6,68E+01	7,92E+01	19	7,70E+01	7,74E+01
20	9,58E+01	9,78E+01	20	6,72E+01	7,95E+01	20	7,74E+01	7,78E+01
21	9,60E+01	9,79E+01	21	6,76E+01	7,99E+01	21	7,78E+01	7,81E+01
22	9,62E+01	9,82E+01	22	6,79E+01	8,01E+01	22	7,81E+01	7,84E+01
23	9,63E+01	9,84E+01	23	6,81E+01	8,04E+01	23	7,83E+01	7,86E+01
24	9,64E+01	9,85E+01	24	6,83E+01	8,06E+01	24	7,85E+01	7,89E+01
25	9,65E+01	9,87E+01	25	6,86E+01	8,09E+01	25	7,88E+01	7,92E+01

KHPO <sub>4</sub>			B2_HPO <sub>4</sub> <sup>-</sup>		
Día	% Lixiviado	% Lixiviado	Día	% Lixiviado	% Lixiviado
1	4,87E-01	1,88E+00	1	4,32E-01	1,68E-01
2	1,45E+00	5,36E+00	2	1,87E+00	1,02E+00
3	5,15E+00	9,17E+00	3	4,22E+00	3,48E+00
4	8,98E+00	1,30E+01	4	6,36E+00	6,04E+00
5	1,28E+01	1,66E+01	5	8,44E+00	8,63E+00
6	1,66E+01	2,03E+01	6	1,05E+01	1,11E+01
7	2,04E+01	2,40E+01	7	1,25E+01	1,35E+01
8	2,40E+01	2,75E+01	8	1,42E+01	1,57E+01
9	2,75E+01	3,03E+01	9	1,54E+01	1,75E+01
10	3,08E+01	3,29E+01	10	1,69E+01	1,89E+01
11	3,36E+01	3,54E+01	11	1,81E+01	2,01E+01
12	3,60E+01	3,75E+01	12	1,92E+01	2,11E+01
13	3,83E+01	3,93E+01	13	2,02E+01	2,20E+01
14	4,00E+01	4,10E+01	14	2,12E+01	2,28E+01
15	4,14E+01	4,22E+01	15	2,37E+01	2,40E+01
16	4,26E+01	4,34E+01	16	2,44E+01	2,46E+01
17	4,37E+01	4,44E+01	17	2,51E+01	2,51E+01
18	4,47E+01	4,54E+01	18	2,56E+01	2,56E+01
19	4,56E+01	4,63E+01	19	2,62E+01	2,61E+01
20	4,64E+01	4,71E+01	20	2,66E+01	2,65E+01
21	4,71E+01	4,79E+01	21	2,70E+01	2,69E+01
22	4,79E+01	4,85E+01	22	2,74E+01	2,72E+01
23	4,86E+01	4,91E+01	23	2,78E+01	2,76E+01
24	4,92E+01	4,96E+01	24	2,82E+01	2,79E+01
25	4,98E+01	5,00E+01	25	2,85E+01	2,82E+01