



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Estudio preliminar del uso de posos de café como ingrediente
de sustratos agrícolas y precursor de electrodos carbonosos

Autor/es

Pedro Joaquín Álvarez Añaños

Director/es

Darío S. Alvira Dobón


Joan J. Manyà Cervelló

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR DE HUESCA

2025

Declaro que el Trabajo de Fin de Grado que presento para su exposición y defensa es original y todas las fuentes utilizadas para su realización han sido debidamente citadas en el mismo.

ALVAREZ
AÑAÑOS PEDRO
JOAQUIN -
73165867S



Firmado digitalmente por
ALVAREZ AÑAÑOS
PEDRO JOAQUIN -
73165867S
Fecha: 2025.05.01
14:30:24 +02'00'

Agradecimientos

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mis directores, Darío S. Alvira Dobón y Joan J. Manyà Cervelló, por su invaluable guía, apoyo y dedicación a lo largo del desarrollo de este Trabajo de Fin de Grado. Su paciencia, conocimiento y orientación han sido fundamentales para que este proyecto pudiera llegar a buen puerto.

Agradezco especialmente su disposición para resolver mis dudas, su exigencia académica que me ha impulsado a dar lo mejor de mí y su constante motivación para enfrentar los retos científicos con rigor y entusiasmo. Su acompañamiento ha sido clave no solo para la realización de este trabajo, sino también para mi crecimiento académico y profesional.

Asimismo, quiero agradecer a todos los profesores de la Escuela Politécnica Superior, quienes, a lo largo de mi formación, han contribuido a mi aprendizaje y desarrollo. En especial, a Clara Martí Dalmau, por su inestimable ayuda, su apoyo y su disposición para orientarme algunas partes de este proyecto. Su colaboración ha sido fundamental.

Finalmente, extiendo mi gratitud a mi familia y amigos por su apoyo incondicional, por alentarme en cada etapa del camino y por brindarme su confianza y ánimo en los momentos de mayor desafío.

Gracias a todos por haber sido parte de este proceso.

Resumen

La creciente problemática ambiental derivada de la inadecuada gestión de los residuos orgánicos, en particular los agroalimentarios, pone de manifiesto la necesidad de implementar estrategias eficaces para evitar impactos negativos en el medioambiente. Este trabajo investiga dos estrategias para la valorización de posos de café (PDC) como (1) sustituto parcial de turba en sustratos agrícolas y como (2) precursor biomásico para la producción de electrodos carbonosos para baterías de iones de sodio (SIBs). Los PDC se presentan como una biomasa con alto contenido en carbono, y por tanto atractivos para la producción mediante procesos termoquímicos de biochar, hidrochar y carbones duros.

Para evaluar la valorización agrícola de esta biomasa, se prepararon diferentes sustratos combinando turba comercial con PDC, hidrochar de PDC o biochar de PDC, evaluando también el efecto del lavado previo de estos materiales con agua caliente. Con las mezclas obtenidas se llevaron a cabo pruebas de germinación y crecimiento vegetal de *Lepidium sativum*, además de determinarse parámetros como el pH y la conductividad eléctrica de los sustratos. El lavado previo de los aditivos resultó ser un tratamiento clave para la elaboración de los sustratos al disminuir sus efectos fitotóxicos. La adición de biochar lavado mejoró las propiedades del sustrato, demostrando que es un material válido para reemplazar parcialmente a la turba en sustratos comerciales, al menos en una proporción del 10% en volumen. La adición de hidrochar también resultó en un medio de cultivo viable, aunque con propiedades ligeramente menos favorables. En contraposición, el uso directo de la biomasa en proporciones superiores a 2,5% mostró efectos fitotóxicos, lo que desaconseja su uso como aditivo en sustratos.

La producción de carbones duros para su uso como ánodos en SIBs se realizó mediante pretratamientos hidrotermales de la biomasa y posterior descomposición termoquímica mediante pirólisis. Además, se estudió la adición de algunos ácidos durante el proceso de carbonización hidrotermal (HTC) con el objetivo de mejorar las propiedades de los carbones resultantes. El análisis de la estructura y propiedades electroquímicas de estos materiales mediante técnicas como SEM, XRD y ciclos de carga/descarga galvanostáticos mostró que los carbones sintetizados a partir de los posos de café pueden ser utilizados como ánodos en SIBs, con capacidades reseñables de en torno a los 250 mAh g⁻¹.

El estudio concluye que los PDC representan un recurso valioso para la economía circular, con aplicaciones tanto en el sector agrícola como en el energético. Sin embargo, resulta necesario optimizar los procesos de producción y realizar estudios a mayor escala para confirmar su viabilidad comercial.

Palabras clave

Posos de café; Biochar; Hidrochar; Sustratos agrícolas; Carbonización hidrotermal; Carbones duros; Baterías de iones de sodio; Electroodos carbonosos; Dopado de carbones; Fitotoxicidad.

Abstract

The growing environmental problem resulting from the inadequate management of organic waste, particularly agri-food waste, highlights the need to implement effective strategies to prevent negative impacts on the environment. This work investigates two strategies for the valorization of spent coffee grounds (SCG): (1) as a partial substitute for peat in agricultural substrates, and (2) as a biomass precursor for the production of carbonaceous electrodes for sodium-ion batteries (SIBs). SCG is presented as a biomass with high carbon content, making it attractive for production through thermochemical processes such as biochar, hydrochar, and hard carbon.

To assess the agricultural valorization of this biomass, different substrates were prepared by combining commercial peat with SCG, SCG-derived hydrochar, or SCG-derived biochar, also evaluating the effect of pre-washing these materials with hot water. Germination and plant growth tests using *Lepidium sativum* were conducted with the obtained mixtures, along with measurements of parameters such as pH and electrical conductivity of the substrates. Pre-washing the additives proved to be a key treatment for substrate preparation, as it reduced their phytotoxic effects. The addition of washed biochar improved substrate properties, demonstrating that it is a suitable material to partially replace peat in commercial substrates, at least at a proportion of 10% by volume. The addition of hydrochar also resulted in a viable growing medium, although with slightly less favorable properties. In contrast, the direct use of the biomass in proportions above 2.5% showed phytotoxic effects, making its use as a substrate additive inadvisable.

The production of hard carbons for use as anodes in SIBs was carried out through hydrothermal pretreatments of the biomass followed by thermochemical decomposition via pyrolysis. Additionally, the addition of certain acids during the hydrothermal carbonization (HTC) process was studied with the aim of improving the properties of the resulting carbons. The analysis of the structure and electrochemical properties of these materials using techniques such as SEM, XRD, and galvanostatic charge/discharge cycles showed that the carbons synthesized from spent coffee grounds can be used as anodes in SIBs, achieving notable capacities of around 250 mAh g⁻¹.

The study concludes that SCG represents a valuable resource for the circular economy, with applications in both the agricultural and energy sectors. However, it is necessary to optimize production processes and conduct larger-scale studies to confirm their commercial viability.

Key words

Coffee grounds; Biochar; Hydrochar; Agricultural substrates; Hydrothermal carbonization; Hard carbons; Sodium-ion batteries; Carbonaceous electrodes; Carbon doping; Phytotoxicity.

Acrónimos y abreviaturas

HTC	Carbonización hidrotermal (Hydrothermal Carbonization)
SIBs	Baterías de ion-sodio (Sodium-Ion Batteries)
LIBs	Baterías de ion-litio (Lithium-Ion Batteries)
GEI	Gases de efecto invernadero (Greenhouse Gases)
XRD	Difracción de rayos X (X-Ray Diffraction)
XPS	Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (X-ray Photoelectron Spectroscopy)
SEM	Microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy)
HR-TEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (High Resolution Transmission Electron Microscopy)
BET	Teoría de Brunauer-Emmett-Teller (Brunauer-Emmett-Teller Theory)
CE	Conductividad eléctrica
pH	Potencial de hidrógeno
PDC	Posos de café
XRF	Fluorescencia de rayos X (X-Ray Fluorescence)
SEI	Interfase de electrolito sólido (Solid Electrolyte Interphase)
EC	Carbonato de etileno (Ethylene Carbonate)
DMC	Dimetil carbonato (Dimethyl Carbonate)
PC	Carbonato de propileno (Propylene Carbonate)

Índice de contenido

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. PROBLEMÁTICA DE LOS RESIDUOS ORGÁNICOS	1
1.1.1. <i>Compostaje aerobio</i>	3
1.1.2. <i>Digestión anaerobia</i>	5
1.1.3. <i>Pirólisis</i>	6
1.2. BIOCHAR COMO SUSTRATO DE CULTIVO	8
1.3. CARBONES PARA BATERÍAS DE IONES DE SODIO	9
1.3.1. <i>Situación energética actual</i>	9
1.3.2. <i>Baterías de iones de litio</i>	10
1.3.3. <i>Baterías de iones de sodio</i>	12
1.3.4. <i>Ánodos carbonosos derivados de biomasa para SIBs</i>	13
1.4. RESIDUO DE CAFÉ COMO PRECURSOR DE MATERIALES CARBONOSOS	16
2. OBJETIVOS	19
3. PROCESO EXPERIMENTAL	21
3.1. BIOMASA DE PARTIDA	21
3.2. PRODUCCIÓN DE HIDROCHAR Y BIOCHAR PARA SUSTRATOS	21
3.2.1. <i>Producción de hidrochar para sustrato</i>	21
3.2.2. <i>Producción de biochar para sustrato</i>	22
3.3. PRODUCCIÓN DE CARBONES DUROS PARA SIBS	23
3.4. ESTUDIO DE SUSTRATOS DE CULTIVO	25
3.4.1. <i>Preparación de sustratos</i>	26
I. Lavado de los carbones y de los posos de café	26
II. Preparación de las mezclas	26
3.4.2. <i>Pruebas de fitotoxicidad</i>	27
3.4.3. <i>Cálculos y análisis de datos</i>	28
3.5. ESTUDIO DE CARBONES DUROS PARA SIBS	28
3.5.1. <i>Caracterización de la biomasa y carbones derivados</i>	28
3.5.2. <i>Preparación de los electrodos</i>	30
3.5.3. <i>Montaje de las SIBs y caracterización electroquímica</i>	32
4. RESULTADOS	35
4.1. SUSTRATOS	35
4.1.1. <i>Características fisicoquímicas de las mezclas</i>	35
4.1.1.1. Análisis del pH	35
4.1.1.2. Análisis de la conductividad eléctrica	37

4.1.2. Efectos sobre el desarrollo vegetal.....	39
4.1.2.1. Índice de germinación.....	39
4.1.2.2. Porcentaje de germinación:.....	40
4.1.2.3. Longitud de las radículas	43
4.1.2.4. Correlaciones:.....	45
4.1.3. Conclusiones.....	46
4.2. ÁNODOS CARBONOSOS	47
4.2.1. Caracterización de la biomasa:.....	47
4.2.2. Caracterización de los carbones.....	48
4.2.2.1. SEM.....	48
4.2.2.2. HR-TEM.....	52
4.2.2.3. Porosidad	54
4.2.2.4. Difracción de rayos X.....	56
4.2.2.5. XPS.....	57
4.2.2.6. Caracterización electroquímica.....	59
4.2.2.7. Conclusiones.....	62
5. CONCLUSIONES GENERALES	63
6. BIBLIOGRAFÍA	65

Índice de figuras

Figura 1: Destinos de los residuos biomásicos en España en % durante el año 2021	2
Figura 2. Estrategias de revalorización de residuos orgánicos.....	3
Figura 3. Ecuación y esquema del proceso de compostaje aerobio	4
Figura 4. Principio de funcionamiento de las SIBs	13
Figura 5. Estructura del grafito, carbones blandos y HCs.....	14
Figura 6. Esquema del reactor HTC	21
Figura 7. Proceso térmico de HTC	22
Figura 8. Proceso de (a) filtrado y (b) secado del hidrochar	22
Figura 9. horno vertical modelo EVA 12/300 de Carbolite Gero	23
Figura 10. Proceso térmico pirólisis para BC_S	23
Figura 11. Esquema de la disposición del dispositivo de pirólisis a alta temperatura	24
Figura 12. Proceso térmico de pirólisis ánodos	24
Figura 13. a) Muestras en cámara de cultivo. b) Muestra durante la toma de medidas.	27
Figura 14. Proceso de la preparación de ánodos.....	31
Figura 15. Películas de nuestros carbones	31
Figura 16. Celda tipo Swagelok utilizada para pruebas electroquímicas.....	32
Figura 17. Comparación del pH en los distintos sustratos	36
Figura 18. Efecto de los diferentes aditivos en el pH.	37
Figura 19. Efecto de diferentes mezclas sobre la CE.....	38
Figura 20. Efecto de lavado y no lavado en la CE.....	38
Figura 21. Índices de germinación de <i>Lepidium sativum</i> en los sustratos preparados.	40
Figura 22. Efecto de las diferentes mezclas en el porcentaje germinación.....	41
Figura 23. Efecto del lavado en el porcentaje de germinación	41
Figura 24. Efecto de las mezclas en la longitud de las radículas en orden de tratamiento.....	44
Figura 25. Efecto del lavado en el porcentaje en la longitud de las radículas.....	44
Figura 26. Matriz de Correlación de Pearson entre Germinación, Longitud Media, CE y pH	46
Figura 27. Imágenes SEM de las muestras PDC (a-b), Piro (c-d) y HTC_agua (e-f).....	50

Figura 28. Imágenes SEM de las muestras HTC_bórico (a-c) y HTC_cítrico (d-f)	51
Figura 29. Imágenes HR-TEM de los materiales Piro (a-b), HTC_agua (c), HTC_bórico (d) y HTC_cítrico (e-f).	53
Figura 30. Imágenes HR-TEM de los materiales Piro (a), HTC_agua (b-c), HTC_bórico (d) y HTC_cítrico (e-f). Porosidad	54
Figura 31. Ultramicro, micro y mesoporosidad de los diferentes carbones estudiados.	56
Figura 32. Espectros XRD de las muestras carbonosas	57
Figura 33. Capacidad de carga de los diferentes carbones a distintas densidades de corriente	60
Figura 34. Retención de la capacidad tras 300 ciclos a 1 A.....	61

Índice de tablas

Tabla 1. Carbones sintetizados en este estudio	25
Tabla 2. Mezclas de los sustratos.....	26
Tabla 3. Análisis inmediato en base seca de los PDC.....	47
Tabla 4. Analisis elemental de los PDC.....	48
Tabla 5. Resultados de Análisis de XRF para Cenizas de Posos de café.....	48
Tabla 6: Superficie específica (SBET) de los carbones determinada con CO ₂ y N ₂	55
Tabla 7. Parámetros calculados a partir de análisis XRD	56
Tabla 8. Composición atómica superficial en % atómico según análisis XPS.....	58
Tabla 9. Composición química superficial según análisis XPS (Región N 1s).....	58
Tabla 10. Composición química superficial de según análisis XPS (Región C 1s)	58
Tabla 11. Eficiencia coulombica inicial (ICE%) de los carbones	60

1. Introducción

1.1. Problemática de los residuos orgánicos

La generación de residuos orgánicos, entre los que se incluyen los residuos agroalimentarios, ha aumentado significativamente como consecuencia del incremento en la producción de alimentos para satisfacer la demanda de una población mundial en constante crecimiento. En un escenario sin cambios, la generación global de residuos sólidos urbanos (RSU) podría crecer un 45% entre 2020 y 2050, alcanzando cifras de 3200 a 3800 millones de toneladas por año (Barteling et al., 2024). Este aumento en la generación de residuos resalta la importancia de implementar estrategias sostenibles para su gestión y valorización, aprovechando su potencial como recursos valiosos y minimizando su impacto ambiental (D. M.-C. Chen et al., 2020). Una incorrecta gestión de los residuos orgánicos agroalimentarios puede generar un impacto significativo en el medio ambiente y la salud humana. Los métodos más utilizados en la actualidad para la gestión de estos residuos en España son la incineración, el almacenamiento en vertederos y el compostaje (INE, 2023).

La principal ventaja de la incineración de residuos es que permite reducir el volumen total de desechos hasta en un 90%, lo que evita en parte el problema de espacio existente en vertederos (Yuganova & Putilina, 2023). Otra ventaja es que permite la generación de energía térmica aprovechable en procesos industriales intensivos en energía o transformable en electricidad mediante turbinas de vapor (Lombardi et al., 2015). Sin embargo, este proceso presenta desafíos ambientales considerables, como la emisión de gases de efecto invernadero (GEI), principalmente dióxido de carbono (CO_2), que contribuyen al cambio climático (Kwon et al., 2023). Aunque existen tecnologías para capturar el CO_2 durante la incineración, su implementación aumenta significativamente los costos operativos (Christensen & Bisinella, 2021). Otro problema importante es la emisión de contaminantes tóxicos y peligrosos para la salud humana y el medio ambiente, como dioxinas y furanos, que pueden liberarse si no se controlan adecuadamente mediante sistemas avanzados de filtración (Domingo et al., 2020). Por tanto, pese a que la incineración es una forma eficaz de gestión de residuos y la generación de energía, no es ideal en el contexto medioambiental actual.

Los vertederos por su parte ofrecen la capacidad de gestionar grandes cantidades de residuos a costos relativamente bajos. Sin embargo, este método de gestión también tiene costes ambientales mayores. La putrefacción de los residuos en los vertederos libera GEI como metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2) y óxido nitroso (N_2O), contribuyendo significativamente al cambio climático (Ritzkowski & Stegmann, 2007). Además, una mala gestión de estos espacios incrementa el riesgo de contaminación de suelos y aguas subterráneas a raíz de la lixiviación de metales pesados y otros contaminantes (Mor et al., 2006).

El compostaje es considerado una opción más sostenible, si bien también puede generar la emisión de GEI (CO_2 , CH_4 y N_2O), así como de gases con olores molestos (amoníaco, ácido sulfhídrico y compuestos orgánicos volátiles), especialmente cuando las plantas de compostaje se encuentran cerca de núcleos de población (Lou & Nair, 2009).

En el año 2021, el 46,9% de los residuos biomásicos en masa generados en España fueron enviados a vertederos, mientras que el 22,4% fue destinado a compostaje. La incineración supuso el 9,2%, aunque no siempre implicó un aprovechamiento de la energía térmica generada (figura 1). Esto evidencia la necesidad urgente de explorar nuevas alternativas que permitan un mayor aprovechamiento de estos residuos biomásicos mediante procesos seguros y respetuosos con el medio ambiente.

Distribución de Residuos por Gestión (%)

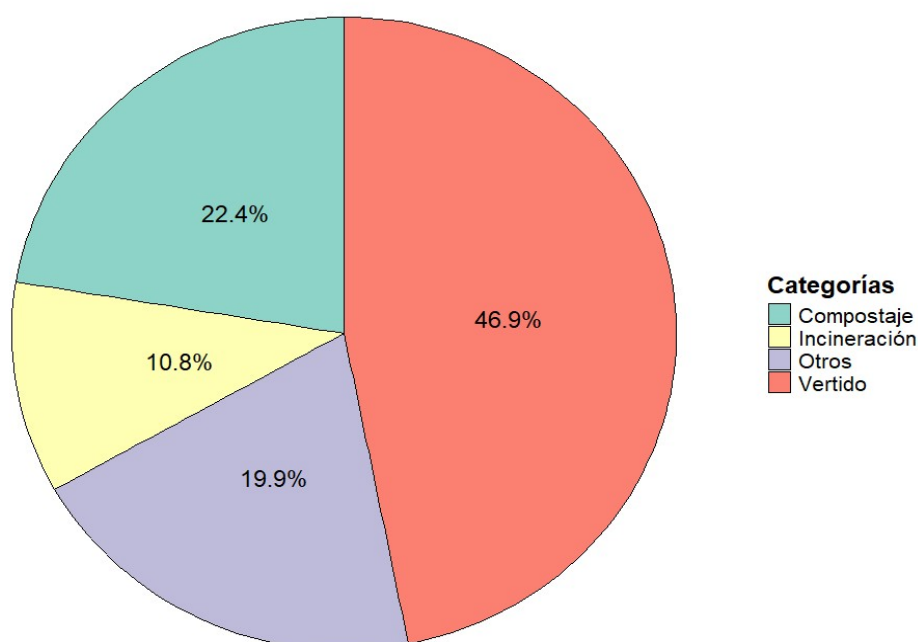


Figura 1: Destinos de los residuos biomásicos en España en % durante el año 2021. (Elaboración propia con datos de MITECO (2021))

La figura 2 presenta las principales estrategias de revalorización de residuos orgánicos mediante tratamientos termoquímicos (incineración, gasificación y pirólisis) y biológicos (compostaje y digestión anaeróbica). Uno de los objetivos principales de este trabajo es la valorización de una biomasa residual para su aplicación en el ámbito de la agricultura, por lo que se profundizará en los procesos que dan lugar a la producción de biochar, compost y digestato, productos de un alto interés desde el punto de vista agronómico.

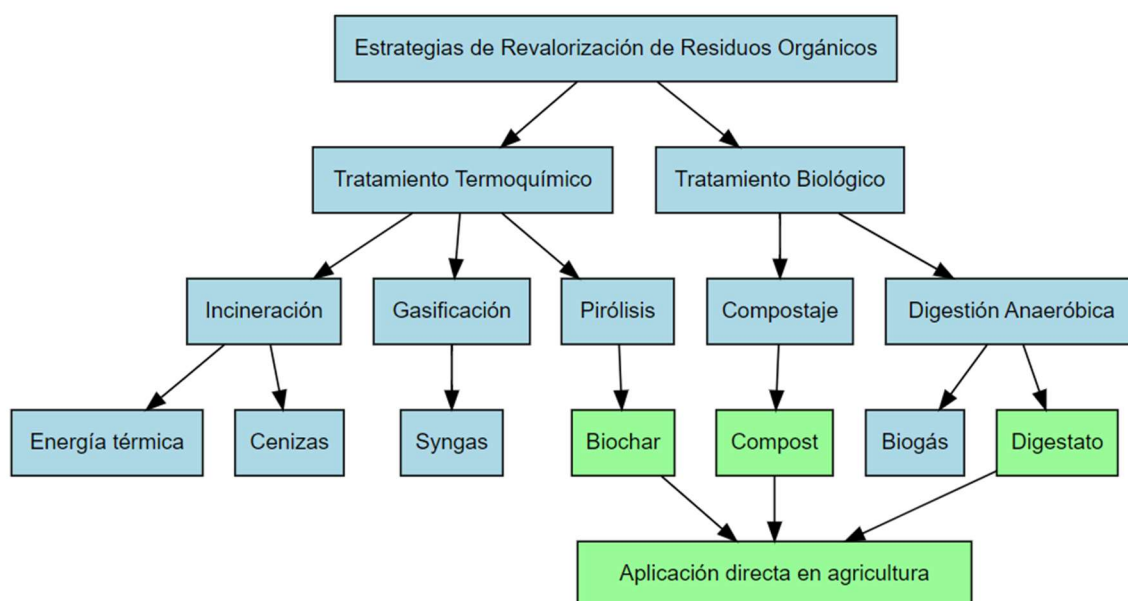


Figura 2. Estrategias de revalorización de residuos orgánicos (Elaboración propia).

1.1.1. Compostaje aerobio

El compostaje aerobio es un proceso biológico mediante el cual los residuos orgánicos agroalimentarios se transforman en un producto estable y libre de patógenos llamado compost, utilizado principalmente en agricultura como enmienda orgánica. Este proceso —ilustrado en la figura 3— ocurre en condiciones controladas de temperatura, humedad y oxígeno mediante la actividad de microorganismos, como bacterias y hongos, que descomponen la materia orgánica en dióxido de carbono (CO_2), agua (H_2O) y macronutrientes, principalmente nitrógeno, fósforo y potasio (Moreno & Moral, 2008). Se trata de una tecnología madura y ampliamente adoptada en agricultura debido a la abundancia de materia orgánica de este sustrato y su aplicabilidad para la recuperación de suelos degradados (De Corato, 2020). Además, el compostaje tiene una alta aceptación por parte de los agricultores a escala global como un método sostenible para mejorar las propiedades del suelo (Majbar et al., 2021).

El compostaje se desarrolla en dos etapas principales: la bio-oxidación y la maduración. Estas etapas son fundamentales para garantizar la estabilidad del compost y su calidad como producto final (Moreno & Moral, 2008). En la etapa de bio-oxidación, los microorganismos descomponen rápidamente los compuestos complejos. La fase mesófila inicia este proceso, con bacterias que actúan a temperaturas moderadas (hasta $45\text{ }^{\circ}\text{C}$) y generan calor al metabolizar compuestos simples, provocando un aumento de temperatura y variaciones en el pH debido a la producción de ácidos orgánicos (Moreno & Moral, 2008; Ryckeboer et al., 2003). A continuación, en la fase termófila, las temperaturas superan los $45\text{ }^{\circ}\text{C}$, favoreciendo el desarrollo de microorganismos especializados como actinomicetos y *Bacillus sp.*,

capaces de degradar compuestos más complejos y eliminar patógenos (Moreno & Moral, 2008). La fase de enfriamiento marca una reducción gradual de la temperatura y una mayor diversidad microbiana, con la aparición de bacterias Gram positivas, hongos (*Ascomycota* y *Basidiomycota*), protozoos y nematodos. Esto prepara el sustrato para la etapa de maduración, donde la actividad de hongos y actinomicetos mesófilos continúa degradando compuestos resistentes como la lignina y la celulosa. Durante esta última etapa, se estabilizan las propiedades del compost y se forman sustancias húmicas, resultando en un producto oscuro, homogéneo y sin malos olores (Moreno & Moral, 2008; Riera et al., 1949).

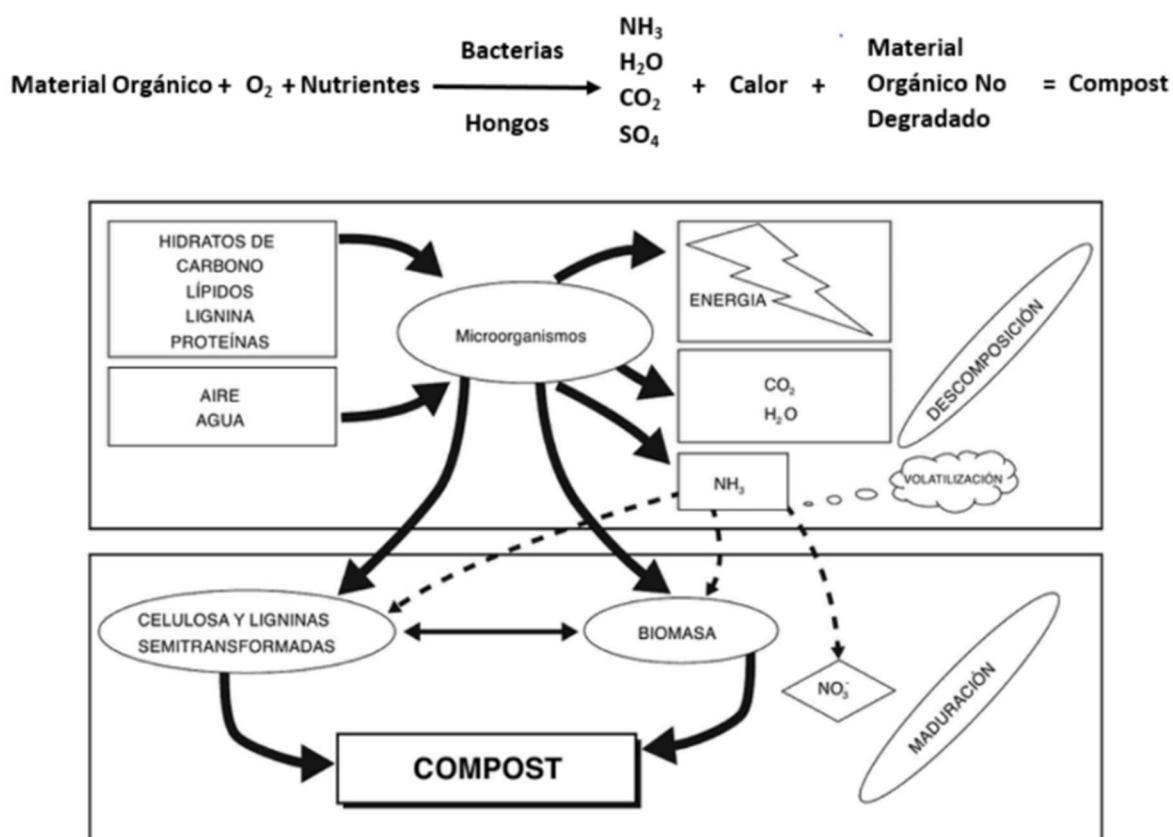


Figura 3. Ecuación y esquema del proceso de compostaje aerobio. Fuente: (Moreno & Moral, 2008).

El compostaje es una solución eficiente y económicamente atractiva para la gestión sostenible de residuos orgánicos. Además, las plantas de compostaje, especialmente aquellas de mediana y gran escala, tienen el potencial de generar ingresos adicionales a través de tarifas de vertido y créditos de carbono, fortaleciendo aún más su viabilidad financiera (Lim et al., 2016). En el ámbito agrícola, el uso de compost aporta ahorros sustanciales al disminuir la dependencia de fertilizantes químicos y al mejorar la salud del suelo, creando una sinergia positiva en pro de la sostenibilidad económica y ambiental (Majbar et al., 2021). En Europa y concretamente en España ya existe un mercado maduro y una

demanda sólida de este tipo de productos, permitiendo el reciclaje de residuos orgánicos de varias industrias agrícolas (Torrijos et al., 2021).

No obstante, este proceso puede generar algunos problemas tanto en los productos obtenidos como por impactos ambientales. Un mal manejo de los parámetros fisicoquímicos durante el compostaje puede resultar en un producto de baja calidad o incluso fitotóxico, afectando a su uso agrícola (Clark & Cavigelli, 2005). Por otro lado, la presencia de plásticos y metales pesados en los materiales de origen puede transmitirse al producto final (Albuquerque et al., 2006). Además, el compostaje genera emisiones de GEI a la atmósfera y puede resultar en la lixiviación de nitrógeno al suelo afectando a las aguas subterráneas (Ayilara et al., 2020; Lou & Nair, 2009).

1.1.2. Digestión anaerobia

La digestión anaerobia consiste en un conjunto de procesos microbiológicos que ocurren en ausencia de oxígeno (Mata-Alvarez, 2015) y que se producen de manera natural en entornos como pantanos, yacimientos subterráneos y el estómago de rumiantes (Mata-Alvarez, 2015; Al Seadi, 2008). Durante este proceso, diversas poblaciones de microorganismos anaerobios trabajan de manera sinérgica para descomponer secuencialmente la materia orgánica. El resultado de esta actividad microbiana es la producción de biogás (interesante por su alto poder calorífico) y de unos residuos sólidos o líquidos, conocidos como “digestato”, que contienen compuestos orgánicos ricos en nitrógeno, fósforo y otros minerales presentes en la biomasa de partida (Mata-Alvarez, 2015).

La digestión anaeróbica sucede a través de cuatro fases principales: hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis (Al Seadi, 2008). En la hidrólisis, enzimas producidas por bacterias anaerobias descomponen polímeros complejos como carbohidratos, lípidos y proteínas en monómeros solubles, esenciales para las etapas siguientes. Esta fase suele ser la más lenta y limitante, influida por factores como la temperatura, el pH y la naturaleza del sustrato (Cazier et al., 2015). Durante la acidogénesis, estos monómeros son fermentados por bacterias acidogénicas, generando ácidos orgánicos de cadena corta, hidrógeno (H_2) y dióxido de carbono (CO_2), a través de rutas como la fermentación alcohólica y heteroláctica (Al Seadi, 2008). En la acetogénesis, los ácidos grasos volátiles se convierten en ácido acético, H_2 y CO_2 por bacterias acetogénicas. Las homoacetogénicas, que consumen hidrógeno, son clave para mantener las condiciones necesarias para la eficiencia del proceso (Al Seadi, 2008). Finalmente, en la metanogénesis, arqueas metanogénicas transforman los productos intermedios en metano (CH_4) mediante rutas acetoclástica e hidrogenotrófica. Además de generar biogás, esta fase ayuda a estabilizar el pH y el potencial redox del sistema (Al Seadi, 2008).

El interés agrícola de este proceso reside en el uso del digestato como fertilizante, fomentando la economía circular. Por ejemplo, estudios han mostrado que el digestato derivado de residuos sólidos del molido de aceitunas tiene un gran potencial como enmienda para cultivos forrajeros, mejorando la tasa

fotosintética y el contenido nutricional de las plantas (Fernández-Hernández et al., 2014). Este enfoque permite recuperar nutrientes esenciales y reducir la dependencia de fertilizantes químicos. Se trata de una tecnología altamente implementada en Europa. Según la Asociación Europea de European Biogas Association (EBA) a finales de 2019 existían en la Unión Europea casi 19.000 plantas de biogás. De estas plantas 2.800 son de lodos de depuradora, 1.600 de basuras del vertedero y 14.600 agroindustriales.

La digestión anaeróbica es una tecnología que destaca no solo por su capacidad de reciclar residuos, sino también por la producción de biogás, una fuente de energía renovable con un alto valor económico. Además, en el ámbito de la gestión de residuos orgánicos, se ha demostrado que este método reduce las emisiones de CO₂ equivalente en un 50%, proporcionando una solución sostenible para industrias como la alimentaria (Morales-Polo et al., 2020). Sin embargo, una incorrecta gestión de este proceso puede generar emisiones de metano a la atmósfera, y el digestato obtenido puede requerir tratamientos para evitar la contaminación del suelo o aguas subterráneas (Paolini et al., 2018). Estos potenciales impactos ambientales, junto con la generación de malos olores ha generado cierta oposición por parte de la población a la construcción de plantas industriales de valorización de residuos con esta tecnología.

1.1.3. Pirólisis

La pirólisis de biomasa es un proceso termoquímico en el que el material orgánico se descompone en condiciones de oxígeno limitado. Durante la pirólisis, la biomasa se calienta en una atmósfera inerte, lo que da lugar a la producción de diversos gases, una fracción volátil orgánica y un producto sólido rico en carbono. Los gases permanentes generados incluyen CO₂, CO, CH₄, H₂ e hidrocarburos ligeros, los cuales pueden utilizarse para proporcionar el calor necesario que sostiene el proceso de pirólisis. Los vapores generados a partir de la descomposición de la celulosa, hemicelulosas y lignina pueden condensarse en bioaceite, que posee aplicaciones industriales potenciales como combustible y materia prima para productos químicos (Lachos-Perez et al., 2023)

Los mecanismos de la pirólisis son complejos debido a la ocurrencia simultánea de numerosas reacciones. Las reacciones primarias incluyen la formación de carbón, la despolimerización de biopolímeros en monómeros que constituyen la fracción líquida, y la producción de gases permanentes mediante interacciones entre unidades monoméricas. Las reacciones secundarias implican la descomposición o recombinación adicional de subproductos volátiles, los cuales pueden condensarse sobre la estructura del carbón para formar un carbón secundario térmicamente más estable (Collard & Blin, 2014).

La pirólisis lenta está diseñada para maximizar la producción de carbón y opera a temperaturas comprendidas entre 400 °C y 700 °C. El proceso se caracteriza por bajas tasas de calentamiento

(inferiores a 10 °C por minuto) y largos tiempos de residencia tanto para los sólidos como para los vapores, que pueden variar desde minutos hasta varios días. Este método produce una cantidad significativa de carbón, generalmente en el rango del 30 al 40 % en masa del material de partida, mientras que las cantidades de bioaceite y gases son menores a las obtenidas mediante pirólisis rápida (Manyà, 2012).

El principal uso de estos carbones es su aplicación como enmienda para suelos, adquiriendo este producto la denominación de biochar (H.-Y. Yuan et al., 2018). Diversas investigaciones han analizado los efectos de aplicar biochar al suelo, siendo eficaz como fertilizante y como agente de fijación de carbono (Glaser et al., 2002; Lehmann & Joseph, 2012; Steinbeiss et al., 2009). El biochar contribuye a mejorar tanto las propiedades físicas como químicas y biológicas del suelo. Uno de los beneficios más documentados es el aumento en la capacidad del suelo para retener agua. Por ejemplo Glaser et al. (2002), reportaron que la adición de biochar incrementó en un 18 % la retención de humedad en suelos tratados, lo cual tuvo efectos positivos en la germinación de semillas, el desarrollo de las plantas y el rendimiento de los cultivos. Además, a su elevada capacidad de intercambio catiónico (CIC) es capaz de intercambiar cationes como potasio (K^+), calcio (Ca^{2+}), magnesio (Mg^{2+}) y amonio (NH_4^+), evitando así que se pierdan por lixiviación a horizontes más profundos del suelo (Sohi et al., 2010).

El biochar representa una herramienta poderosa para combatir el cambio climático, ya que permite capturar y estabilizar el carbono que las plantas extraen de la atmósfera mediante la fotosíntesis, transformándolo en una forma estable que puede permanecer en el suelo durante siglos. La adición de biochar en el suelo evita que este carbono vuelva a liberarse como CO_2 desde el suelo, y al mismo tiempo reduce emisiones de otros gases de efecto invernadero como el metano. Se estima que una estrategia global de uso de biochar podría estabilizar hasta 1 gigatonelada de carbono al año (1 GtC/año), lo que supondría una reducción significativa frente a las 6,3 GtC/año de emisiones antropogénicas actuales y un aporte sustancial al ciclo natural carbono-suelo (Sohi et al., 2010).

El tipo de biomasa utilizada como materia prima es crucial para determinar las características del biochar producido. Biomazas ricas en lignina, como la madera y los residuos vegetales, generan biochares más estables químicamente, con una alta proporción de carbono aromático resistente a la descomposición. Esto significa que, una vez en el suelo, estos biochares se degradan lentamente, liberando menos carbono en forma de CO_2 y siendo más eficaces como sumideros de carbono. En cambio, materiales como el estiércol animal generan biochares con menor contenido en carbono estable y más compuestos fácilmente degradables. Esto favorece su descomposición microbiana y puede liberar carbono y nitrógeno de forma rápida al medio, lo que aumenta la probabilidad de emisiones de GEI, especialmente N_2O , al proporcionar una fuente de nitrógeno mineral fácilmente disponible para los microorganismos desnitrificantes (Cayuela et al., 2014; Lehmann et al., 2006).

La temperatura de pirólisis también influye de forma determinante en las propiedades del biochar. A temperaturas altas (por ejemplo, ≥ 500 °C), el biochar contiene más carbono fijo, es más aromático, tiene menos materia volátil y presenta una mayor superficie específica y porosidad. Estos cambios hacen que el biochar sea más resistente a la degradación, y, además, le otorgan una mayor capacidad para modificar el ambiente del suelo. Por ejemplo, estos biochares suelen tener un pH más alto, lo que alcaliniza el suelo y favorece la conversión del N_2O (un potente GEI) a N_2 (un gas inerte) durante la desnitrificación. También pueden adsorber compuestos orgánicos y formas de nitrógeno, reduciendo la disponibilidad de sustratos que los microorganismos necesitan para producir GEI como N_2O y CH_4 . Por estas razones, los biochares de alta temperatura son más eficaces en la mitigación de emisiones (Cayuela et al., 2014).

La producción de biochar depende de tecnologías avanzadas de pirólisis que requieren equipos especializados y condiciones estrictamente controladas (temperatura, tiempo y atmósfera). Estas exigencias implican altos costos operativos, tanto en términos de capital inicial como de mantenimiento (Nematian et al., 2021). Por ejemplo, un estudio realizado en el Valle Central de California determinó que los costes de producción de biochar a partir de residuos agrícolas oscilan entre \$448.78 y \$1,846.96 por tonelada métrica (Nematian et al., 2021).

De entre las estrategias que ofrecen un producto directamente aplicable a la agricultura, la producción de biochar es la menos implementada, principalmente debido a limitaciones logísticas y económicas. Esto plantea la necesidad de explorar aplicaciones complementarias para los carbones producidos, más allá de incorporación en campos de cultivos, que aporten un mayor valor añadido a estos productos y fomenten su producción a escala industrial. En esta línea, este trabajo explora el uso de estos carbones como sustituto parcial de turba en sustratos de cultivo y como material activo para electrodos carbonosos en baterías de iones de sodio. Estas aplicaciones permitirían aumentar la cadena de valor de estos carbones y facilitar la implementación de una economía circular en torno a los residuos agrarios y agroalimentarios.

1.2. Biochar como sustrato de cultivo

Los sustratos de cultivo tienen un papel crucial en la producción agrícola moderna. El más utilizado es la turba, debido a su estabilidad de pH, alta capacidad de retención de agua y su capacidad de aireación, características que son esenciales para el desarrollo radicular de las plantas (Ferrarezi et al., 2024). En general, los sustratos deben cumplir con propiedades óptimas como baja densidad aparente, alta porosidad y elevada capacidad de amortiguación para garantizar un buen desarrollo vegetal. Además, la estratificación de materiales con diferentes propiedades puede optimizar la gestión del agua y los nutrientes (Fields et al., 2021). La turba suele mezclarse con otros materiales como fibra de coco, fibra de madera, cáscara de arroz, vermiculita, perlita y arena, materiales ampliamente

estudiados por sus propiedades físicas y químicas, aunque su uso porcentual sigue siendo marginal respecto del de la turba (Patil et al., 2020). La turba sigue siendo claramente el sustrato más utilizado en la industria debido a su precio y eficacia para todo tipo de cultivos.

Sin embargo, el uso de turba como sustrato agrícola plantea serios problemas ambientales. Su extracción requiere el drenaje de turberas, ecosistemas ricos en carbono que, al secarse, liberan grandes cantidades GEI. La degradación de las turberas representa hasta el 5% de las emisiones totales de GEI en la Unión Europea, debido a la descomposición del carbono almacenado durante milenios (Tanneberger et al., 2021). Además, esta práctica contribuye a la pérdida de biodiversidad, ya que destruye hábitats únicos adaptados a condiciones anóxicas (Renou-Wilson et al., 2019). Por tanto, reducir el uso de turba en horticultura y sustituirla por materiales más sostenibles es una estrategia clave tanto para la conservación de la biodiversidad como para la mitigación del cambio climático.

El estudio del uso de biochar como sustrato de cultivo resulta atractivo ya que sus propiedades lo hacen apto a ser un buen sustituto parcial de la turba. Este material puede mejorar significativamente las propiedades físicas y químicas del sustrato, como la densidad aparente, la porosidad y la capacidad de retención de nutrientes, lo que se traduce en un mejor desarrollo del sistema radicular y la elongación de brotes en las plantas (Di Lonardo et al., 2013; L. Huang & Gu, 2019). Además, su capacidad para adsorber moléculas como el etileno favorece la organogénesis y el crecimiento general de las plantas (Di Lonardo et al., 2013; L. Huang & Gu, 2019). En cuanto a la actividad microbiana, el biochar actúa facilitando la transferencia directa de electrones entre microorganismos, impulsando procesos anaeróbicos como la metanogénesis y reduciendo genes de resistencia a antibióticos, lo que sugiere un impacto positivo en la salud del suelo (H.-Y. Yuan et al., 2018). Sin embargo, su efectividad depende de la adecuada selección de materias primas y condiciones de producción, ya que la presencia de contaminantes como metales pesados o hidrocarburos aromáticos policíclicos puede afectar negativamente el crecimiento vegetal (L. Huang & Gu, 2019). En conclusión, aunque el biochar ofrece un potencial notable como sustrato de cultivo, su implementación requiere una cuidadosa evaluación de riesgos para garantizar un uso seguro y sostenible.

1.3. Carbones para baterías de iones de sodio

1.3.1. Situación energética actual

La crisis climática y el aumento continuo de la demanda energética son desafíos globales que requieren soluciones urgentes y sostenibles. Según el estudio del World Energy Council analizado por Kober et al. (2020), se espera que el consumo global de energía primaria aumente hasta un 30% para 2060, mientras que la demanda mundial de electricidad se duplicará durante el mismo período. Este crecimiento estará impulsado principalmente por la electrificación de sectores clave como el transporte,

la industria y los usos residenciales, todos ellos en proceso de sustitución progresiva de combustibles fósiles por electricidad de origen renovable. En los tres escenarios propuestos por el estudio, se prevé que la proporción de electricidad generada a partir de fuentes renovables alcance entre el 41% y el 60% del total global en 2060. Estas proyecciones hacen evidente que la electrificación de la demanda energética —especialmente mediante tecnologías de bajas emisiones— y el desarrollo de sistemas de almacenamiento eficientes serán elementos clave para lograr una transición energética sostenible (Kober et al., 2020).

En respuesta a esta situación, la Unión Europea ha implementado el *European Green Deal* (*European Commission, 2019*), una estrategia integral que busca hacer de Europa el primer continente climáticamente neutro para el año 2050. Un pilar central de este acuerdo es la descarbonización completa de la industria y el sistema energético, lo que implica sustituir los combustibles fósiles por fuentes de energía renovable como la solar, la eólica y la hidroeléctrica. Sin embargo, estas fuentes son inherentemente intermitentes, ya que dependen de factores climáticos como la luz solar y el viento, lo que genera una producción de energía variable a lo largo del tiempo (Drouineau et al., 2014).

Para garantizar un suministro energético estable, es crucial desarrollar sistemas avanzados de almacenamiento de energía que permitan acumular la energía generada durante los periodos de alta producción y liberarla cuando la demanda lo requiera. Entre las tecnologías más prometedoras se encuentran los sistemas de almacenamiento electroquímico, especialmente las baterías recargables (Badwal et al., 2014). Estas baterías permiten almacenar grandes cantidades de energía de manera eficiente, desempeñando un papel fundamental en la transición energética. A medida que la electrificación del transporte y el desarrollo de redes eléctricas inteligentes avanzan, el diseño de baterías de mayor capacidad, larga vida útil y bajo impacto ambiental se vuelve más necesario.

1.3.2. Baterías de iones de litio

Hoy en día las baterías de iones de litio (LIBs) son el principal sistema de almacenamiento de energía electroquímica. Debido a su alta densidad de energía, eficiencia y larga vida útil, son la tecnología predominante en dispositivos electrónicos como teléfonos móviles, tabletas y ordenadores portátiles (Manthiram, 2017; Scrosati & Garche, 2010; Zubi et al., 2018). Además son la opción más adoptada para vehículos eléctricos e híbridos, gracias a su capacidad para proporcionar la energía necesaria de manera óptima y con una buena relación peso-potencia (Armand et al., 2020; Scrosati & Garche, 2010; Zeng et al., 2019; Zubi et al., 2018).

Una batería de ion litio está compuesta por una o más celdas electroquímicas, cada una de las cuales contiene un electrodo positivo y uno negativo. El electrodo positivo, que suele ser óxido de cobalto de litio (LCO), óxido de níquel-manganeso-cobalto de litio (NMC), óxido de níquel-cobalto-aluminio de litio (NCA), óxido de manganeso de litio (LMO) o fosfato de hierro y litio (LFP), actúa

como cátodo, mientras que el electrodo negativo, normalmente grafito, funciona como ánodo. Entre los electrodos se encuentra un electrolito, que permite el transporte de iones de litio, y un separador poroso, que impide el paso de electrones, pero permite el movimiento de iones.

Durante el proceso de carga, una fuente externa de corriente eléctrica fuerza la extracción de iones de sodio del cátodo, que migran a través del electrolito hacia el ánodo, donde se intercalan en su estructura. Simultáneamente, los electrones liberados por el cátodo fluyen por el circuito externo hasta el ánodo, donde se combinan con los iones insertados. Este proceso implica la oxidación del material catódico (pérdida de electrones) y la reducción del material anódico (ganancia de electrones). Durante la descarga, el proceso se invierte: los iones de sodio salen del ánodo y regresan al cátodo a través del electrolito, mientras los electrones recorren el circuito externo en sentido contrario, generando así la corriente eléctrica útil para alimentar dispositivos.

En las baterías de iones de litio, la formación de la interfase de electrolito sólido (SEI) en la superficie del ánodo es un fenómeno fundamental que determina la estabilidad y eficiencia de la celda. Esta capa se forma durante los primeros ciclos debido a la reducción del electrolito sobre la superficie del grafito, generando una película pasivadora que evita la descomposición continua del electrolito (Fondard et al., 2020). Si bien la SEI es necesaria, su formación excesiva puede obstaculizar el transporte de iones, atrapar iones de litio y provocar pérdidas irreversibles de capacidad. La porosidad del ánodo influye directamente en la cantidad de SEI generada: una mayor superficie específica favorece su crecimiento, mientras que electrodos más compactos pueden reducirla, aunque a costa de una menor cinética de difusión (M. Liu et al., 2021)

En un escenario donde se espera un incremento sustancial en la demanda de baterías, con tasas de crecimiento anual del 5% al 10% en electrónica de consumo y una proyección de entre 50 y 100 GWh en sistemas de almacenamiento energético para 2030 (Fu et al., 2020), la producción de LIBs enfrenta importantes retos, especialmente por la disponibilidad de materiales críticos para su producción. El litio, grafito natural, níquel y cobalto son materiales esenciales en las LIBs y han sido incluidos en la lista de materias primas críticas de la Unión Europea debido a su importancia estratégica y al riesgo de suministro en el continente (European Commission, 2023).

El litio se extrae principalmente en el conocido “Triángulo del Litio” (Argentina, Bolivia y Chile), donde su producción está asociada a un alto consumo de agua en zonas áridas, contaminación de salmueras y tensiones con comunidades locales que dependen de estos recursos hídricos (Y. Wang et al., 2016). Además, su precio ha mostrado una fuerte volatilidad en los últimos años debido a la creciente demanda global, lo que genera incertidumbre en la cadena de suministro.

Por su parte, otros materiales críticos como el grafito, el cobalto y el níquel también presentan retos significativos. La minería de grafito, concentrada mayoritariamente en China, provoca

contaminación del agua y del aire, además de generar riesgos asociados a la dependencia de un único proveedor dominante. El cobalto, presente en los cátodos de muchas LIBs, se extrae principalmente en la República Democrática del Congo, donde su explotación ha sido criticada por sus impactos éticos (como el trabajo infantil) y ambientales (Murdock et al., 2021). En cuanto al níquel, su extracción en países como Indonesia y Filipinas está relacionada con deforestación, contaminación hídrica y la emisión de dióxido de azufre en explotaciones a cielo abierto, además de depender de un número reducido de productores, lo que puede comprometer la estabilidad del suministro global (Y. Wang et al., 2016).

Los problemas relacionados con las LIBs mencionados anteriormente y la necesidad de cubrir nuevas aplicaciones de almacenamiento de energía han impulsado en los últimos años el desarrollo de nuevas tecnologías post-litio. Entre ellas destacan las baterías de iones de sodio (SIBs), potasio (PIBs), zinc (ZIBs), magnesio (MIBs) y aluminio (AIBs) (Biemolt et al., 2020). Aunque todas estas tecnologías muestran potencial para su futuro uso en diversas aplicaciones de almacenamiento, las SIBs son por ahora las más estudiadas e implementadas para reemplazar parcialmente a las LIBs. Su similitud tecnológica, abundancia y bajo coste del sodio⁺, no uso de materiales críticos y buenos rendimientos, posicionan este sistema como una solución sostenible a corto y medio plazo (Shrivastava, 2023; Walter et al., 2020; Y. Wang et al., 2016).

1.3.3. Baterías de iones de sodio

Las baterías de ion sodio (SIBs) operan bajo el mismo principio fundamental que las baterías de ion litio (LIBs). El sodio y el litio, al ser elementos adyacentes dentro del grupo de los metales alcalinos, presentan características físicas y químicas comparables. Ambos elementos poseen un electrón débilmente enlazado en su capa más externa, lo que facilita la formación de cationes Li^+ y Na^+ . Además, tienen potenciales estándar de electrodo similares: $-2,71 \text{ V}$ frente al electrodo estándar de hidrógeno (SHE) para Na^+/Na y $-3,04 \text{ V}$ para Li^+/Li . La química y los principios operativos similares de las SIBs y las LIBs implican que la infraestructura de fabricación existente para LIBs puede adaptarse a la producción de SIBs con modificaciones mínimas. Esta compatibilidad puede acelerar la comercialización y el despliegue de las SIBs, reduciendo el tiempo y la inversión necesarios para establecer nuevas líneas de producción (Bauer et al., 2018). Además, el sodio es el sexto elemento más abundante en la corteza terrestre (2.36 %), mientras que el litio tan solo representa el 0.0017 % (Carmichael, 2017). Por otro lado, a diferencia de las LIBs, las SIBs no requieren de materiales críticos como el litio, grafito natural, níquel y cobalto que, junto con el uso de sodio, abarata los costes de producción (Hirsh et al., 2020). Por último, en las SIBs es posible usar aluminio como colector de corriente en ambos electros, reemplazando al cobre utilizado en los ánodos de LIBs (T.-E. Fan & Xie, 2019).

Sin embargo, debido al mayor tamaño del ion Na^+ y su menor potencial electroquímico, las SIBs tienen menor densidad energética que las LIBs, lo que implica que almacenan menos energía en el mismo espacio (Tarascon, 2020). Esto dificulta la sustitución de las LIBs en aplicaciones donde el espacio de las baterías sea un factor limitante, como en aparatos electrónicos portátiles, pero si permite su aplicación, por ejemplo, en sistemas de almacenamiento estacionario de respaldo en la red eléctrica.

El principio de funcionamiento de las baterías de ion sodio (SIBs) se representa en la figura 4. Las reacciones ocurren en un sistema cerrado, y por cada electrón generado en una reacción de oxidación en un electrodo, otro electrón es consumido en la reacción de reducción que ocurre en el electrodo opuesto. Durante la carga de la batería, los electrones generados por la oxidación del electrodo positivo viajan a través del circuito externo hacia el ánodo. Para mantener la neutralidad de carga, los iones Na^+ atraviesan el electrolito y se almacenan en el ánodo. Durante la descarga de la batería, ocurre el proceso inverso: la oxidación del ánodo libera iones Na^+ hacia el cátodo y los electrones viajan por el circuito externo, proporcionando corriente a los dispositivos conectados.

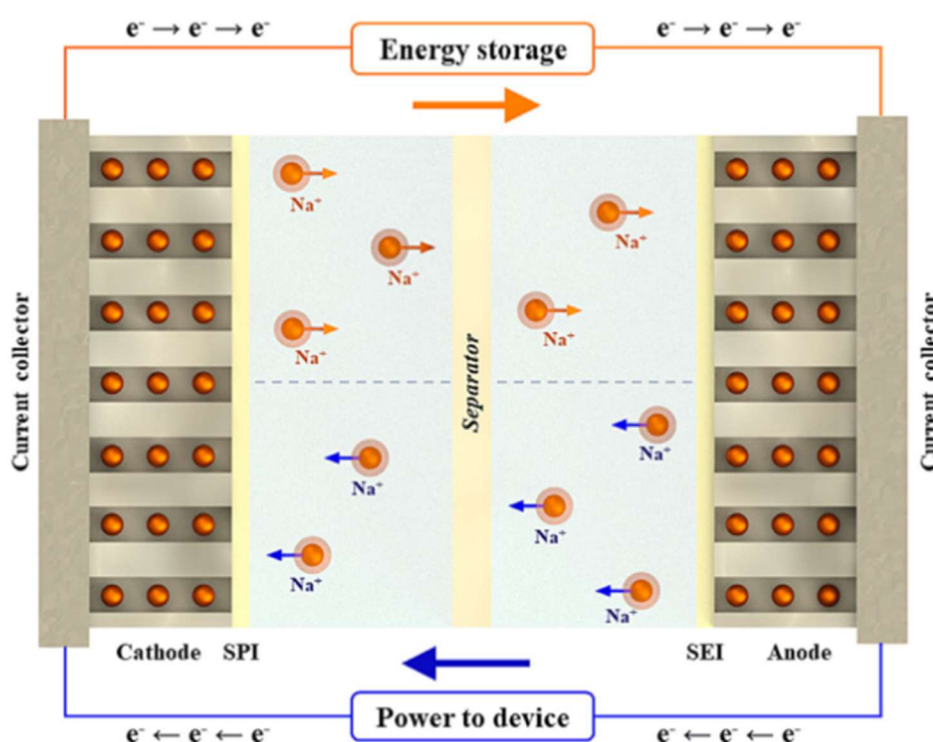


Fig. 1. Working principle of sodium ion batteries.

Figura 4. Principio de funcionamiento de las SIBs (Alvira et al., 2022a).

1.3.4. Ánodos carbonosos derivados de biomasa para SIBs

Uno de los principales desafíos para el desarrollo de SIBs es el diseño de ánodos de alto rendimiento. El material más utilizado para ánodos en LIBs es el grafito, en el cual los iones de litio pueden intercalarse reversiblemente. Desafortunadamente, se ha demostrado que el grafito no es

adecuado para SIBs, ya que apenas permite la formación de compuestos de intercalación con sodio, mostrando capacidades muy bajas (NaC_{186} : 12 mAh g^{-1} , NaC_{64} : 35 mAh g^{-1}) (Stevens & Dahn, 2001), lo cual se atribuye a la debilidad del enlace Na-C y a la falta de fuerzas energéticas suficientes para favorecer la intercalación de sodio (DiVincenzo & Mele, 1985). De hecho, cálculos mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT) demostraron que los compuestos de intercalación de sodio con grafito son termodinámicamente inestables (Lenchuk et al., 2019).

Uno de los principales candidatos para sustituir al grafito en SIBs son los denominados carbones duros (o hard carbons en inglés), carbones amorfos formados por dominios turbostráticos (figura 5). Los carbones blandos (soft carbons) y los carbones duros se diferencian principalmente por su estructura, comportamiento térmico y adecuación como material de ánodo en baterías de ion sodio (SIBs). Los primeros pueden transformarse en grafito tras tratamientos térmicos superiores a $2000 \text{ }^{\circ}\text{C}$, mientras que los segundos mantienen su estructura desordenada incluso a temperaturas de hasta $3000 \text{ }^{\circ}\text{C}$. La naturaleza de la biomasa de partida influye directamente en el grado de grafitización del material final, siendo las biomásas ricas en estructuras aromáticas las que producen carbones más ordenados, mientras que aquellas con enlaces sp^3 generan estructuras turbostráticas más amorfas (Azuma et al., 1999).

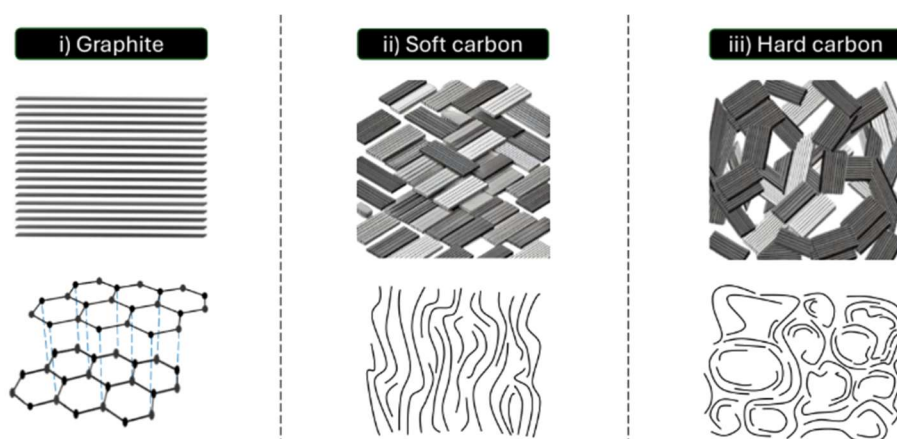


Figura 5. Estructura del grafito, carbones blandos y HCs (Alvira Dobón, 2024).

El almacenamiento de sodio en los HCs es un proceso complejo y todavía requiere de estudio para conocer en profundidad los distintos mecanismos que tienen lugar entre los iones y los materiales carbonosos. Los iones de sodio pueden almacenarse en los HCs mediante tres procesos principales: (i) intercalación entre capas grafénicas, (ii) adsorción en bordes, defectos y grupos funcionales y (iii) llenado de nanoporos (Alvin et al., 2019). Los perfiles de carga-descarga galvanostática de estos carbones generalmente muestran dos regiones características: una de mayor pendiente a altos potenciales asociada con procesos cinéticamente favorecidos de adsorción rápida en la superficie de los carbones y una meseta por debajo de $0,10 \text{ V}$, asociada a fenómenos más lentos, en donde tiene lugar fenómenos de intercalación y de llenado de la microporosidad (Alvira et al., 2022b).

Las propiedades estructurales de los HCs afectan significativamente a su rendimiento como ánodos para SIBs, y un equilibrio en su grado de ordenamiento, distancia entre las capas grafénicas, y presencia de porosidad y grupos funcionales es necesario para maximizar su capacidad de almacenamiento de energía. Para permitir una intercalación eficiente de iones Na^+ , la estructura del carbón debe tener una distancia interlaminar (d_{002}) adecuada: lo suficientemente grande para acomodar al sodio, pero sin perder el orden estructural necesario para mantener una buena conductividad eléctrica. Una d_{002} demasiado pequeña (inferior a 0,37 nm) limita la intercalación (Tian et al., 2019), dando lugar a un ordenamiento excesivo.

La presencia de grupos funcionales superficiales y defectos estructurales en el carbón puede aumentar significativamente la cantidad de sitios activos disponibles para el almacenamiento de iones, aunque un exceso puede dar lugar a reacciones irreversibles con los iones de sodio (C. Chen et al., 2020). La porosidad, por su parte, puede promover una producción excesiva de la SEI, pero también mejorar la cinética de almacenamiento al facilitar el transporte de iones sodio a través del material, especialmente cuando se generan redes de canales interconectados. Finalmente, el dopado con heteroátomos como nitrógeno, fósforo o azufre no solo puede modificar la conductividad del carbón, sino también crear sitios activos adicionales o mejorar la adsorción de iones Na^+ , lo que hace de esta estrategia un enfoque prometedor para optimizar el rendimiento de los ánodos carbonosos en baterías de ion sodio (Du et al., 2023).

Los HCs se obtienen a partir de procesos termoquímicos, principalmente pirólisis, donde las propiedades finales del carbón dependen significativamente de los precursores de biomasa seleccionados y las condiciones operativas empleadas. Para producir carbones con una estructura suficientemente ordenada y conductora para ser utilizados con fines electroquímicos se necesitan generalmente temperaturas superiores a los 1000°C. El proceso de pirólisis lenta hasta dichas temperaturas permite la reorganización de los átomos de carbono, dando lugar a estructuras pseudografíticas (Simone et al., 2016). Como se ha mencionado previamente, estas estructuras pseudografíticas resultan efectivas para el almacenamiento de iones de sodio mediante procesos de intercalación (C. Wang et al., 2017).

La temperatura final y velocidad de calentamiento, junto con otras variables como el tipo de gas inerte (N_2 o Ar) y el tiempo de reacción influyen en el grado de ordenación, la porosidad, presencia de grupos funcionales y, por ende, la capacidad de almacenamiento iones de sodio del carbón producido (Irisarri et al., 2015; Marino et al., 2018; Xu et al., 2019). Investigaciones previas llevadas a cabo en el grupo del Dr. Manyà han determinado que las condiciones óptimas de carbonización de precursores lignocelulósicos para la obtención de carbones duros aplicables en baterías de sodio-ion (SIBs) corresponden a tratamientos térmicos entre 1000 y 1200 °C, con rampas de calentamiento de 5 °C/min y un tiempo de residencia de 2 horas a la temperatura pico (Alvira et al., 2023).

Otra técnica interesante para la producción de carbones duros es la implementación de pretratamientos hidrotermales de la biomasa mediante carbonización hidrotermal (HTC). Este proceso se lleva a cabo a temperaturas de entre 180 y 250 °C, en medio acuoso y en condiciones de presión autógena, simulando el proceso natural de formación de carbón (Funke & Ziegler, 2010). Aunque el hidrochar resultante no cumple con las propiedades necesarias para su uso en baterías, el pretratamiento con HTC seguido de un proceso de pirólisis a 800-1000 °C ha mostrado resultados prometedores (Zheng et al., 2016). La carbonización hidrotermal es una herramienta eficiente para eliminar impurezas de la biomasa y generar estructuras porosas útiles para el almacenamiento de energía. Además, favorece la aparición de estructuras esféricas micrométricas, que mejoran la difusión de los iones de sodio, así como su adsorción. Otro aspecto interesante de este pretratamiento es que se pueden añadir químicos a la solución acuosa con el objetivo de promover reacciones de descomposición o activación de los carbones, así como el dopado de los mismos con heteroátomos u otros elementos de interés (Q. Li et al., 2019).

1.4. Residuo de café como precursor de materiales carbonosos

La biomasa seleccionada para el presente trabajo es el residuo de posos de café (PDC) generado en grandes cantidades tanto en la industria como en el sector de la restauración. Como se ha descrito en los apartados anteriores la selección de la biomasa de partida es fundamental tanto para la producción de biochar como de carbones duros con las propiedades deseadas. Los PDC son un residuo orgánico generado a gran escala debido al consumo masivo de café a nivel mundial (Farah, 2012). Se estima que a escala global se generan aproximadamente 6 millones de toneladas de este residuo al año (Franca & Oliveira, 2022). Este material, rico en carbono, lignina, y compuestos orgánicos, tiene un potencial significativo para ser valorado en aplicaciones sostenibles (Kovalcik et al., 2018). Actualmente, la mayoría de los PDC terminan en vertederos, contribuyendo a la emisión de GEI (Farah, 2012; Kovalcik et al., 2018). Sin embargo, su composición química, que incluye carbohidratos, proteínas, lípidos y minerales, los convierte en una materia prima interesante para la producción de biochar, compost y materiales carbonosos para almacenamiento de energía.

Los posos de café han sido ampliamente estudiados como biomasa residual con elevado potencial de valorización en contextos agrícolas y energéticos. En el ámbito agrícola, diversos estudios han demostrado que el biochar obtenido mediante pirólisis de posos de café presenta propiedades que lo convierten en un enmienda del suelo eficaz. Su aplicación en dosis moderadas (por ejemplo, 2 t/ha) ha sido asociada con mejoras en el desarrollo vegetativo de especies hortícolas como *Eruca sativa* y *Lepidium sativum*, especialmente cuando se combina con compost procedente del mismo residuo (Ciner et al., 2024; Picca et al., 2023). En cultivos de *Solanum lycopersicum*, la combinación de compost y biochar de café ha incrementado de forma significativa la producción de frutos (Picca et al., 2023). Estas mejoras se atribuyen, en parte, a la modificación de las propiedades fisicoquímicas del suelo, en

particular a una mayor capacidad de retención de agua y nutrientes, lo cual ha sido demostrado en suelos tratados con biochar de residuos de café en ensayos con *Zea mays* (Lima et al., 2018).

Paralelamente, se ha descrito la capacidad del biochar de posos de café para adsorber contaminantes orgánicos e inorgánicos, incluyendo especies nitrogenadas como el amonio y fármacos como el norfloxacino (Nguyen et al., 2021, 2022). No obstante, la eficacia del biochar como medio de cultivo no está exenta de limitaciones. Entre ellas, destaca la alta conductividad eléctrica del biochar de café, que puede inducir efectos fitotóxicos en fases tempranas del desarrollo vegetal (Lima et al., 2018). Asimismo, la producción de biochar requiere la optimización de parámetros de pirólisis, particularmente la temperatura, con el fin de maximizar tanto el consumo energético como las propiedades funcionales del producto final (Sunyoto et al., 2022). A pesar de estos condicionantes, el biochar derivado de posos de café se perfila como una alternativa viable a los sustratos convencionales, con potencial para reducir el uso de turba y favorecer una agricultura más sostenible.

En el campo del almacenamiento electroquímico de energía, los posos de café han sido investigados como precursores de materiales carbonosos, principalmente para la fabricación de ánodos en LIBs. Los carbones obtenidos por carbonización directa de posos de café presentan estructuras semi amorfas y porosas con buena accesibilidad iónica, lo que se traduce en capacidades específicas elevadas y buena estabilidad cíclica (Luna-Lama et al., 2019; Vo et al., 2024). Además, el dopado del carbón con nitrógeno proveniente de la propia biomasa, contribuye a mejorar la conductividad eléctrica y la actividad electroquímica del material obtenido (Xie et al., 2021). La convergencia de estos resultados en dos campos tecnológicamente estratégicos —la agricultura sostenible y el almacenamiento de energía— refuerza el interés científico en la valorización integral de los posos de café. Tanto en forma de biochar como de carbones duros, este residuo agroalimentario se presenta como una plataforma versátil para el desarrollo de soluciones innovadoras alineadas con los principios de sostenibilidad y economía circular.

2. Objetivos

Objetivo general

Investigar el uso de posos de café como materia prima en dos aplicaciones clave: la mejora de sustratos de cultivo y la fabricación de carbones duros para baterías de iones de sodio. En ambos casos, se exploran diferentes métodos de tratamiento de los posos de café (procesos de lavado, pirólisis y tratamientos hidrotermales) para evaluar su impacto en la germinación de plantas y en el rendimiento electroquímicos de los electrodos carbonosos.

Preparación de sustratos para cultivo

El objetivo principal de la parte agrícola del trabajo es investigar cómo la incorporación en sustratos de turba de posos de café (frescos, pirolizados y tratados mediante carbonización hidrotermal) afecta a la tasa de germinación y a la generación de biomasa previo a trasplante. Se busca evaluar si estos posos pueden reemplazar parcialmente la turba en proporciones del 2,5%, 5% y 10%. Esto implica analizar los cambios fisicoquímicos en los sustratos, como el pH y el contenido de nutrientes, así como medir el impacto sobre la germinación, la emergencia de las semillas y el desarrollo de las plántulas. Este estudio permitirá identificar las proporciones y tratamientos de posos más adecuados para mejorar el rendimiento de los cultivos de manera sostenible y económica.

Producción de carbones duros para baterías de iones de sodio

El objetivo es explorar el uso de los posos de café como precursor de carbones duros para ánodos de baterías de iones de sodio. Se investigan dos métodos de tratamiento termoquímico: Pirólisis directa a 1000 °C en atmósfera de argón y el uso de un pretratamiento mediante carbonización hidrotermal a 180 °C previo a la pirólisis. Se estudiará también el uso de ácidos como catalizadores del pretratamiento hidrotermal. Los carbones obtenidos serán caracterizados en base a su estructura, composición química y rendimiento electroquímico. Este enfoque busca desarrollar alternativas sostenibles a las baterías de litio, maximizando el valor de los residuos de café.

3. Proceso experimental

3.1. Biomasa de partida

Se utilizaron posos de café (*Coffea arabica* L.) como precursor de los carbones. La biomasa se recuperó de la cafetería de la Escuela Politécnica Superior de Huesca (EPSH).

3.2. Producción de hidrochar y biochar para sustratos

3.2.1. Producción de hidrochar para sustrato

Para la carbonización hidrotermal se introdujeron 6g de PDC y 45 g de agua destilada en un autoclave de acero inoxidable revestido con PTFE de 100 mL (Huanyu ZHT-172C, China) preparado para trabajar bajo presión autógena (figura 6). Una vez sellado correctamente, se colocó en un horno de convección forzada UFE 400 (Memmert, Alemania) programando una rampa de calentamiento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para alcanzar una temperatura pico de $180\text{ }^{\circ}\text{C}$. Una vez alcanzada esta temperatura, se mantuvo durante un período de 12 horas. Posteriormente se llevó a cabo un enfriamiento a una velocidad de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ hasta retornar a la temperatura ambiente (ver figura 7). Una vez finalizado el proceso, el hidrochar generado se separó de la fase líquida mediante filtración con vacío utilizando un matraz Kitasato, un embudo Büchner y papel de filtro de celulosa (ver figura 8a). Por último, el hidrochar obtenido se secó en un horno de convección forzada a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 12 horas obteniendo así el material HTC_S (ver figura 8b). Dada la cantidad de material necesaria para los experimentos con sustratos, este proceso se repitió tres veces.

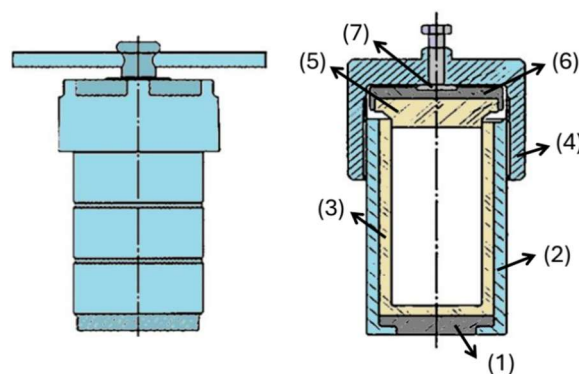


Figura 6. Esquema del reactor HTC: (1) base de acero inoxidable SS304L, (2) carcasa de acero inoxidable SS304L, (3) revestimiento de PTFE, (4) tapa de rosca, (5) cubierta de PTFE, (6) cubierta de acero inoxidable SS304L y (7) prensor de acero inoxidable SS304L (Alvira Dobón, 2024).

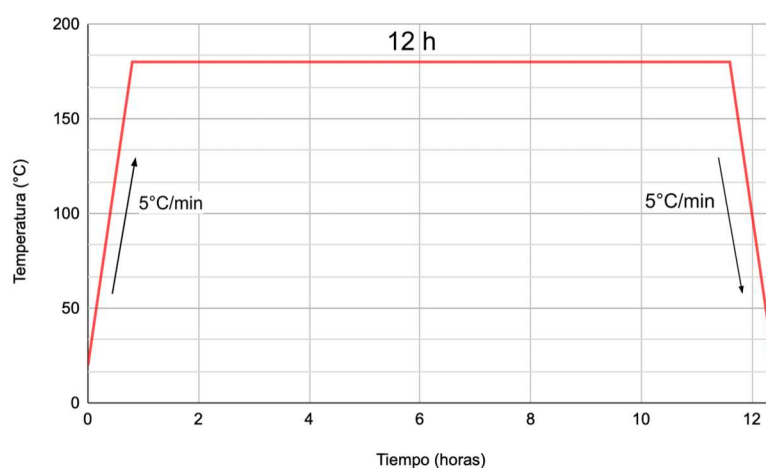


Figura 7. Rampa de temperatura en HTC



Figura 8. Proceso de (a) filtrado y (b) secado del hidrochar.

3.2.2. Producción de biochar para sustrato

Para la producción de biochar, se emplearon 20 g de biomasa, colocados en el interior de un reactor tubular de lecho fijo. La muestra se sostuvo sobre una base compuesta por una capa de algodón y una malla de acero inoxidable 316-L. El reactor, construido en una aleación níquel-cromo UNS N06600, cuenta con un diámetro interno de 28,1 mm y una longitud de 600 mm, y fue introducido en un horno vertical modelo EVA 12/300 de Carbolite Gero. La carbonización se llevó a cabo bajo atmósfera inerte de nitrógeno, con una velocidad espacial horaria del gas (GHSV) de 7000 h^{-1} , asumiendo un factor de huecos en el lecho de 0,5. La planta de pirólisis cuenta también con un sistema de lavado de gases para atrapar los volátiles generados durante el proceso (ver figura 9). Para el control de la temperatura de reacción se utilizó un termopar introducido mediante un termopozo en el interior del lecho, aplicando una rampa de calentamiento de $5 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ hasta alcanzar los $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Esta temperatura se mantuvo durante dos horas antes de proceder al enfriamiento del biochar obtenido.

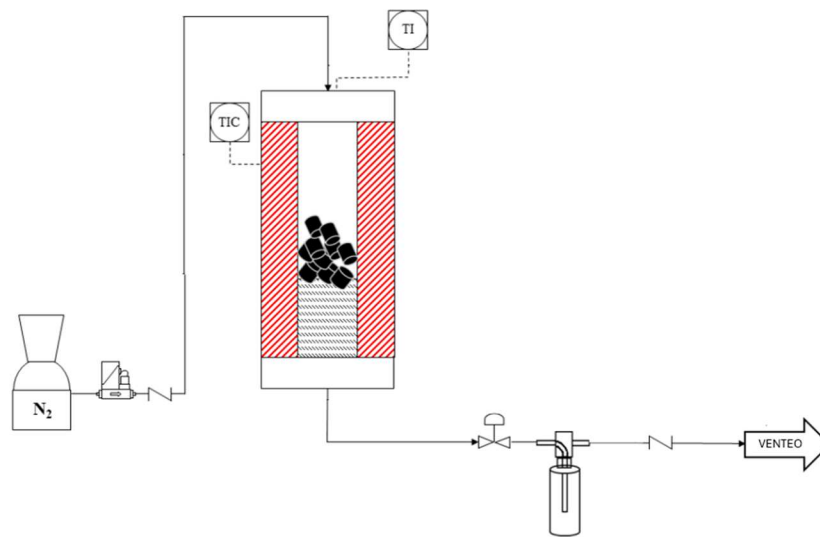


Figura 9. Diagrama de la planta de pirólisis.

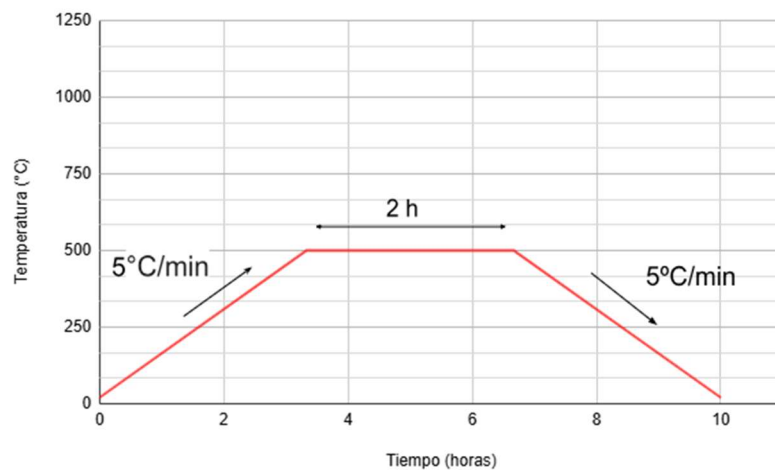


Figura 10. Rampa de temperatura durante el proceso de pirólisis.

Se eligió una temperatura de $500^{\circ}C$, ya que se ha demostrado que los biochars producidos a esta temperatura ofrecen buenos resultados para su uso en sustratos (Banitalebi et al., 2019). Si bien los carbones destinados a aplicaciones electroquímicas requieren de mayores temperaturas, en torno a los $1000^{\circ}C$ (Alvira et al., 2022b), a $500^{\circ}C$ se obtiene una estabilidad y no toxicidad suficiente para su uso en suelos agronómicos, minimizando el coste energético de la producción y aumentando el rendimiento de la fracción carbonosa. El material carbonoso (biochar) obtenido tras este proceso se denominó como BC_S.

3.3. Producción de carbones duros para SIBs

Para la producción de estos carbones se llevó a cabo un proceso de pirólisis de los posos de café en un reactor cerámico tubular hecho de mullita, insertado en un horno Carbolite TF1 16/60/300

(Alemania) (figura 11). Se introdujo un flujo de argón de $0,1 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ utilizando un controlador de flujo másico. Se eligió el argón en lugar del nitrógeno para evitar la formación de óxidos de nitrógeno. Las muestras de carbón se colocaron dentro del reactor utilizando crisoles o barquillas de alúmina, cada una con capacidad para aproximadamente 2 g de carbón. En esta ocasión, y dada la necesidad de obtener carbones con un mayor grado de ordenamiento y conductividad eléctrica, la temperatura de carbonización seleccionada fue de $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$, usando también una rampa de calentamiento de $5 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (figura 12). Para garantizar un control preciso de la temperatura, se incluyó en el sistema un termopar tipo S, que permitió monitorear la temperatura real en la superficie del carbón. La salida de gas del reactor se conectó a un sistema de lavado de gases para capturar los volátiles generados durante el proceso de carbonización. Mediante el proceso aquí descrito de pirólisis directa se obtuvo el carbón denominado como “Piro”.

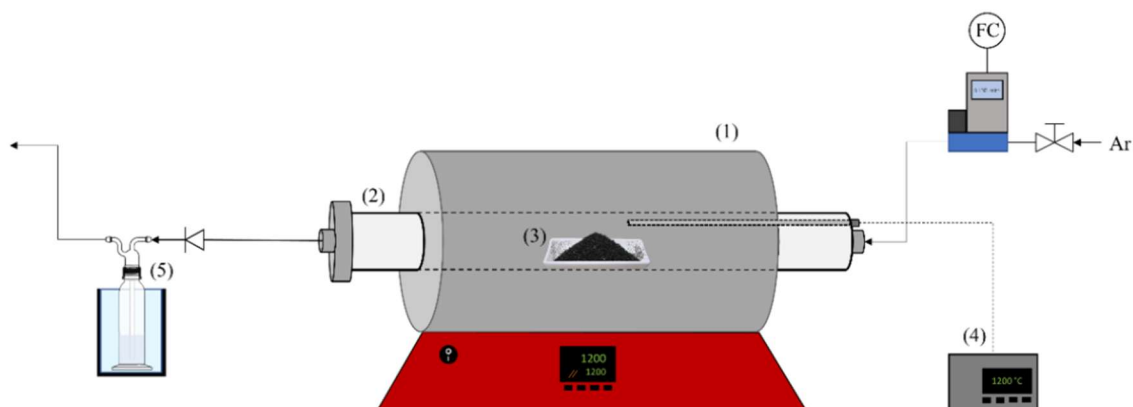


Figura 11. Esquema del dispositivo de pirólisis a alta temperatura (2º paso de carbonización): (1) horno tubular, (2) reactor de cerámica, (3) crisol de alúmina, (4) sistema de adquisición de termopar tipo S y (5) sistema de condensación (Alvira Dobón, 2024).

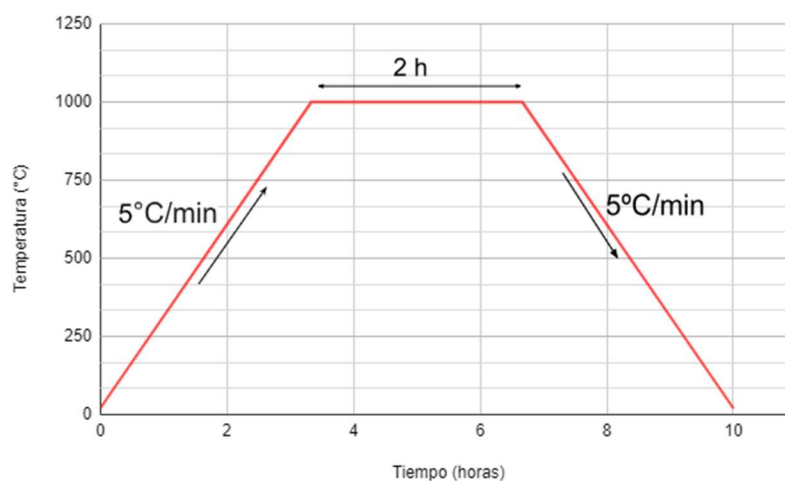


Figura 12. Rampa de calentamiento del proceso de pirólisis a alta temperatura.

Además de la pirólisis directa, se estudió la producción de carbones duros a través de una ruta compuesta de un pretratamiento hidrotermal seguida del proceso de carbonización descrito en el párrafo anterior. El pretratamiento hidrotermal es análogo al expuesto en el apartado 3.2.1, consistiendo en la carbonización hidrotermal de los posos de café a 180 °C durante 12 horas. 3 gramos de este hidrochar, una vez lavado con agua destilada y seco, fueron posteriormente introducidos en el reactor de alta temperatura y carbonizados a 1000 °C, dando lugar al carbón duro denominado como HTC_agua.

Paralelamente, se estudió el efecto de la adición de ácido cítrico o ácido bórico durante dicho pretratamiento hidrotermal, con el objetivo de catalizar algunas reacciones durante el proceso (principalmente la hidrólisis) y la posibilidad de dopar el material con boro. Para ello, en el reactor hidrotermal se introdujeron 6 gramos de PDC, 3 gramos de ácido cítrico o bórico y 45 gramos de agua. Los hidrochares resultantes, una vez filtrados y sometidos a carbonización a 1000 °C, dieron lugar a los materiales HTC_cítrico y HTC_bórico. A modo de resumen, la tabla 1 muestra los métodos de síntesis y nomenclatura de los distintos materiales carbonosos sintetizados en este estudio.

Tabla 1. Carbones sintetizados en este estudio

Nomenclatura	Destino	HTC			Carbonización (pirólisis)	
		Si/No	Temperatura	Aditivo	Si/No	Temperatura
HTC_s	Sustrato	Si	180°C	-	No	-
BC_s		No	-	-	Si	500°C
HTC_agua	Electrodo	Si	180°C	-	Si	1000°C
HTC_cítrico		Si	180°C	C ₆ H ₈ O ₇	Si	1000°C
HTC_bórico		Si	180°C	H ₃ BO ₃	Si	1000°C
Piro		No	-	-	Si	1000°C

3.4. Estudio de sustratos de cultivo

El estudio consistió en preparar mezclas de turba y aditivos (PDC, HTC_S o BC_S) en diferentes proporciones. También se estudió el efecto de un lavado previo de estos aditivos antes de su mezcla con la turba, generando los grupos "Lavado" y "No lavado". Se preparó una disolución de cada una de las mezclas y se tomaron datos fisicoquímicos de ellas. Además, se realizaron pruebas de fitotoxicidad mediante la puesta en germinación de *Lepidium sativum* en extractos acuosos de las distintas mezclas.

3.4.1. Preparación de sustratos

I. Lavado de los carbones y de los posos de café

HTC_S, BC_S y PDC se depositaron durante 1h en un recipiente lleno de agua y a temperatura constante de 90°C. Posteriormente se extrajo la fracción acuosa mediante filtración por vacío.

II. Preparación de las mezclas

En la tabla 2 se muestran las diferentes mezclas de sustrato, divididos en dos grupos: "No lavado" y "lavado", con un total de 19 combinaciones. Los sustratos están compuestos por diferentes proporciones de uno de los aditivos (PDC, HTC_S o BC_S) y turba. Los porcentajes (en volumen) de aditivo escogidos son 2,5%, 5% y 10%. En el grupo "No lavado", las mezclas denominadas como M1-M9 usan PDC (M1-M3), hidrochar (M4-M6), y biochar (M7-M9) como aditivos. En el grupo "Lavado", las mezclas M10-M18 siguen la misma estructura con los mismos aditivos y proporciones que el grupo anterior. Por último, el tratamiento M19 es el testigo y está constituido de turba al 100%, sin aditivos.

Tabla 2. Mezclas de los sustratos

	Mezclas	Aditivo	V% Aditivo / V% Turba
No lavado	M1	PDC	2,5 / 97,5
	M2	PDC	5 / 95
	M3	PDC	10 / 90
	M4	HTC_S	2,5 / 97,5
	M5	HTC_S	5 / 95
	M6	HTC_S	10 / 90
	M7	BC_S	2,5 / 97,5
	M8	BC_S	5 / 95
	M9	BC_S	10 / 90
Lavado	M10	PDC	2,5 / 97,5
	M11	PDC	5 / 95
	M12	PDC	10 / 90
	M13	HTC_S	2,5 / 97,5
	M14	HTC_S	5 / 95
	M15	HTC_S	10 / 90
	M16	BC_S	2,5 / 97,5
	M17	BC_S	5 / 95
	M18	BC_S	10 / 90
	M19 (Testigo)	-	0/100

3.4.2. Pruebas de fitotoxicidad

Estas pruebas se basaron en el método descrito por López et al. (2010), desarrollado en el Laboratori de Caracterització de Residus Orgànics de l'Escola Superior d'Agricultura de Barcelona (UPC), que permite evaluar la fitotoxicidad de un material a través del índice de germinación.

I. Preparación de la disolución

Para la preparación de la disolución, se colocó 1 g de cada sustrato en un tubo de ensayo junto con 5 g de agua destilada. Posteriormente, se agitó la mezcla en una agitadora durante 45 minutos, el tiempo óptimo para asegurar una homogeneización completa. Luego, se centrifugó la disolución durante 10 minutos a 3000 revoluciones por minuto, hasta que la parte sólida se depositó en el fondo del tubo. Se recuperó el extracto líquido de la disolución con una pipeta. Se tomaron datos de pH y CE de cada uno de los extractos.

II. Puesta en germinación

Se introdujeron 4 ml del extracto en una placa de Petri junto con un papel de filtro de celulosa en el fondo. Se prepararon dos repeticiones de cada tratamiento. En cada placa se colocó 25 semillas de *Lepidium sativum*, se cerraron y se guardaron en una cámara a 25°C durante 48h (figura 13a).

III. Toma de datos

Después de 48 horas, se contaron las semillas germinadas y se midieron las longitudes de las radículas de las plantas germinadas con ayuda del software Fiji - ImageJ, versión 2.9.0. (figura 13b).

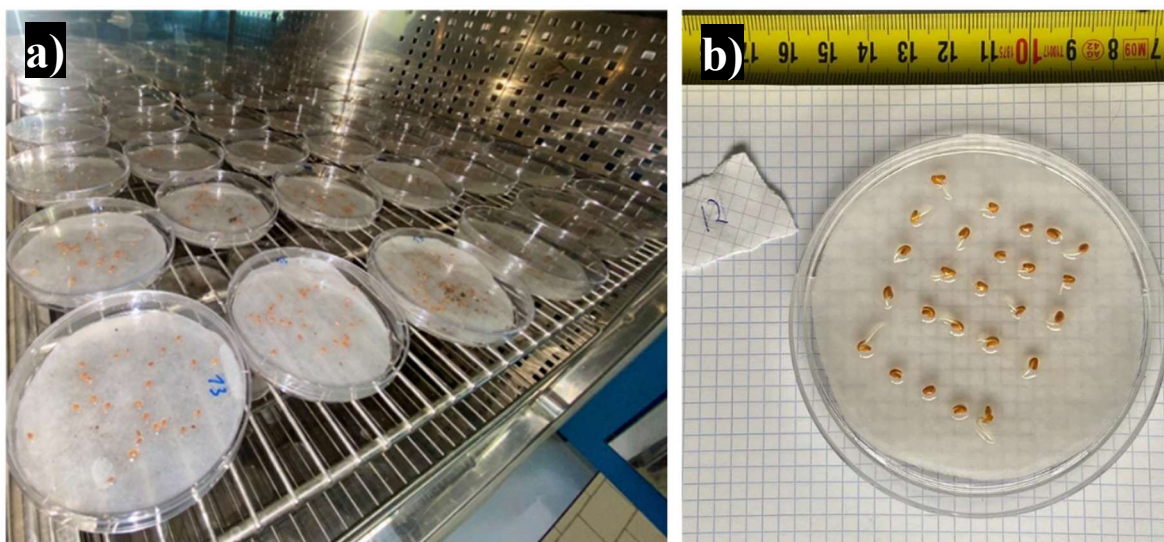


Figura 13. a) Muestras en cámara de cultivo. b) Muestra durante la toma de medidas.

3.4.3. Cálculos y análisis de datos

I. Índice de germinación

El índice de germinación (% IG) cada mezcla se calcula según la siguiente ecuación (Ec.1):

$$\%IG = \left(\frac{\%G \text{ mezcla} \cdot L \text{ mm mezcla}}{\%G \text{ testigo} \cdot L \text{ mm testigo}} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

Donde:

% G mezcla = Promedio de las semillas germinadas en cada repetición de la mezcla.

% G testigo = Promedio de las semillas germinadas en cada repetición del testigo.

L mm mezcla = Promedio de la longitud de las radículas de las semillas germinadas en cada mezcla.

L mm testigo = Promedio de la longitud de las radículas de las semillas germinadas en el testigo.

II. Análisis estadístico

Se realizó un análisis estadístico para comparar las longitudes de radículas y los porcentajes de germinación de las diferentes mezclas. El análisis incluyó un estudio de posibles relaciones entre los parámetros fisicoquímicos analizados y la respuesta vegetal observada en los extractos acuosos de las diferentes mezclas. Para el análisis estadístico y la generación de gráficos se utilizó R Commander (versión 2.9-5, Fox, 2024). Se realizaron distintos análisis estadísticos según la naturaleza de los datos y el cumplimiento de los supuestos de normalidad y homogeneidad de varianzas. En los casos en los que los datos cumplieran con estos supuestos (como el pH), se aplicó un análisis de varianza (ANOVA), seguido de una prueba de comparación múltiple de medias mediante la prueba de Tukey HSD. Para los conjuntos de datos que no cumplieran con los supuestos paramétricos (como la conductividad eléctrica y las longitudes de radículas), se emplearon pruebas no paramétricas como Kruskal-Wallis, complementadas con pruebas post hoc de Dunn con corrección de Bonferroni. Para comparar dos grupos independientes (como los tratamientos lavados vs. no lavados), se utilizó la prueba de Mann-Whitney. Finalmente, se realizó un análisis de correlación de Pearson entre variables numéricas como pH, CE, germinación y longitud media de radículas para explorar relaciones significativas entre ellas.

3.5. Estudio de carbones duros para SIBs

3.5.1. Caracterización de la biomasa y carbones derivados

I. Caracterización de la biomasa:

Para la caracterización de los PDC, se realizaron los siguientes análisis fisicoquímicos.

Análisis inmediato: Se pesó 1 g de PDC en un crisol de cerámica previamente secado y se colocó en una mufla a 105 ± 5 °C durante al menos 4 horas. Luego de pesar la muestra, para calcular el contenido de humedad se devolvió al horno a la misma temperatura hasta alcanzar un peso seco constante. Para estimar el contenido de materia volátil, el crisol que contenía la muestra seca se colocó en la mufla a 925 ± 10 °C durante 7 minutos con la tapa puesta. Finalmente, el contenido de cenizas se determinó colocando el crisol abierto con la muestra libre de volátiles en la mufla a 730 ± 10 °C durante al menos 2 horas.

Análisis elemental (CHNS-O) para determinar la composición química de la biomasa en términos de carbono (C), hidrógeno (H), nitrógeno (N), azufre (S) y oxígeno (O). Básicamente, este análisis consiste en someter la muestra a combustión controlada en un analizador elemental, donde los gases liberados permiten calcular la proporción de cada elemento. Se utilizó un analizador elemental CHN628 de la marca LECO (EE. UU.). Los análisis fueron realizados en el laboratorio del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) en Zaragoza mediante el equipo LECO serie 628.

Análisis por fluorescencia de rayos X (XRF) para identificar y cuantificar los metales presentes en las cenizas tras la combustión. La técnica consiste en excitar los átomos de la muestra con rayos X y analizar la radiación emitida para detectar elementos como potasio (K), calcio (Ca) y magnesio (Mg), entre otros. Estos análisis fueron realizados por parte del Servicio General de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza mediante un equipo Thermo Scientific de la serie ARL.

Análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para observar la morfología de las muestras de PDC. Esta técnica se describe en el siguiente apartado.

II. Caracterización de los carbones:

Los carbones duros (HCs) producidos fueron analizados mediante las siguientes técnicas:

Microscopía electrónica. Las morfologías de los carbones duros fueron observadas mediante un microscopio electrónico de barrido Inspect-F50A combinado con espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (SEM-EDX; FEI, Países Bajos) del Laboratorio de Microscopías Avanzadas de la Universidad de Zaragoza (LMA). Se realizó una evaluación adicional de la estructura de los HCs utilizando un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HR-TEM) Tecnai F30, también de FEI, operado a 300 kV y equipado con una lente SuperTwin, lo que permitió alcanzar una resolución puntual de 0,19 nm. Las distancias interplanares fueron determinadas a partir de imágenes de HR-TEM utilizando el software Digitalmicrograph.

Difracción de rayos X. Las propiedades estructurales fueron investigadas mediante difracción de rayos X en polvo (XRD; instrumento Empyrean de Malvern Panalytical, Reino Unido, $\lambda = 0,154$ nm) en el LMA. La distancia entre capas de grafeno (d_{002}) puede calcularse mediante la ley de Bragg

(Ec. 2), a partir de la posición del pico de difracción correspondiente al plano (002), donde λ es la longitud de onda de los rayos X incidentes y θ es el ángulo de Bragg asociado a dicho pico. Además, el grosor aparente del cristalito a lo largo del eje c (L_c) y del eje a (L_a) pueden estimarse utilizando la ecuación de Scherrer (Ec. 3) con los picos de difracción (002) y (100), respectivamente, donde β representa el ancho del pico a mitad de altura (FWHM) en radianes, y K es un factor de forma, comúnmente tomado como 1,84 para L_a y 0,9 para L_c . Por último, el número de capas apiladas de grafeno (n) puede estimarse mediante la Ec. 4.

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (2)$$

$$L = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

$$n = \frac{L_c}{d_{002}} \quad (4)$$

Análisis XPS. Se llevó a cabo espectroscopía de fotoelectrones de rayos X del LMA (XPS; instrumento AXIS Supra de Kratos Analytical Ltd, Reino Unido) para investigar la presencia de grupos funcionales que contienen oxígeno, nitrógeno, potasio y boro en la superficie. Las regiones C 1s, O 1s, N 1s, K 2p y B 1s fueron deconvolucionadas utilizando el paquete de software CasaXPS.

Isotermas de adsorción de N₂ y CO₂. Las áreas superficiales específicas y las distribuciones de tamaño de poro fueron estimadas a partir de isotermas de adsorción de N₂ y CO₂ a -196 °C y 0 °C, respectivamente, tras someter las muestras a desgasificación al vacío a 150 °C durante 8 horas. Las mediciones se realizaron con un analizador Autosorb-iQ de Quantachrome (Alemania) por parte de los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante. Las áreas superficiales BET (S_{BET}) fueron calculadas utilizando la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET), mientras que las distribuciones de tamaño de poro se determinaron mediante modelos de Teoría de la Funcionalidad de Densidad No Local (NLDFT) para geometrías de poro tipo rendija (slit pore). Todos los cálculos fueron realizados utilizando el software QuadraWin 6.0.

3.5.2. Preparación de los electrodos:

El electrodo carbonoso está compuesto por el carbono duro correspondiente, negro de acetileno como agente conductor y carboximetilcelulosa de sodio (Na-CMC) como aglutinante, en fracciones másicas de 0,9, 0,05 y 0,05, respectivamente. El primer paso consiste en la mezcla de aglutinante y agua desionizada y su mezcla mediante un agitador magnético durante 2 horas. Una vez obtenido un gel uniforme, se añade el material activo (carbón duro) y el carbón conductor,

dejándolo en agitación durante la noche hasta obtener una suspensión o tinta de electrodo homogénea y con la viscosidad deseada.

La fabricación de una película de carbón con un grosor de 100 μm , depositada sobre una lámina de aluminio de alta pureza, se lleva a cabo con la ayuda de un aplicador Baker (ver figura 15). Para ello, el colector de corriente (lámina de aluminio) se extiende sobre una superficie lisa de vidrio previamente humedecida con agua destilada. Posteriormente, la lámina de aluminio se limpia con acetona y la ayuda de un algodón, eliminando así posibles residuos de grasas o aceites de su superficie. Por último, se vierte sobre esta superficie la cantidad de suspensión carbonosa deseada y se extiende uniformemente con el aplicador, obteniendo así las películas carbonosas ilustradas en la figura 15. Estas láminas son secadas en una placa calefactora y con la ayuda de un sacabocados se extraen los electrodos carbonosos circulares de 12 mm de diámetro. Previo a su introducción en una caja de guantes para su almacenamiento, estos electrodos son secados en una estufa de vacío a 120 $^{\circ}\text{C}$ durante 12 horas.

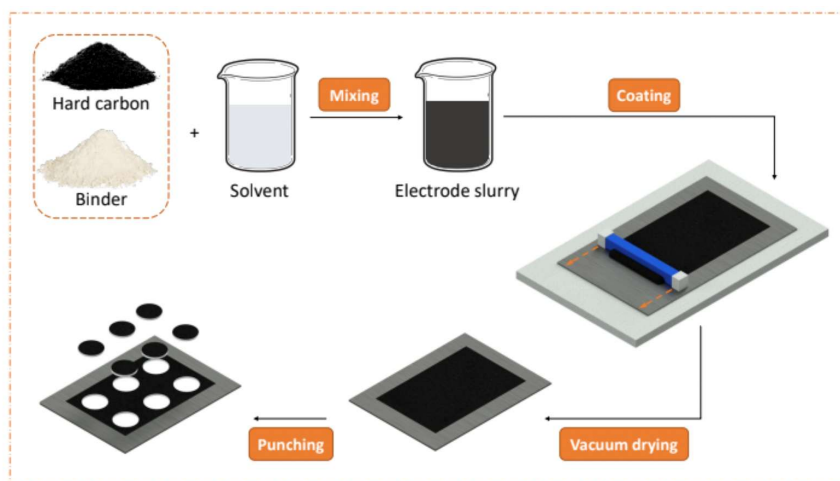


Figura 14. Proceso de la preparación de ánodos (Alvira et al., 2022a).



Figura 15. Películas carbonosas.

3.5.3. Montaje de las SIBs y caracterización electroquímica

I. Montaje de las SIBs

En nuestro experimento utilizamos celdas de tres electrodos tipo Swagelok (Heliumetech, China) con un funcionamiento análogo a lo observado en la figura 16. Estas celdas están formadas por una carcasa tipo T, tres colectores de corriente de acero inoxidable 316L, y un muelle interno que garantiza una presión uniforme entre los electrodos de trabajo. La celda se cierra mediante el uso de férulas de PTFE, que cubre los émbolos y evita tanto la entrada de aire al interior como posibles cortocircuitos por contacto entre las partes metálicas. Las celdas electroquímicas se ensamblaron en el interior de una caja de guantes llena de argón (MBraun, Alemania) con contenido de O_2 y H_2O inferiores a 0.5 ppm, condiciones necesarias para evitar la oxidación/degradación de los materiales activos y electrolito. Además del electrodo carbonoso (ánodo), en este caso el electrodo de trabajo (WE), dos discos de sodio metálico de 12 mm y 5 mm de diámetro se utilizaron como contraelectrodo (CE) y electrodo de referencia (RE), respectivamente. Como separadores, se utilizaron dos filtros de fibra de vidrio de 190 μm de grosor (Prat Dumas, Francia). El electrolito empleado fue una disolución de NaTFSI (1 mol dm^{-3}) en una mezcla (1:1 vol.) de carbonato de dimetilo (DMC) y carbonato de etileno (EC), añadiendo en la celda un volumen total de electrolito de 200 μL . Una vez ensambladas y selladas, las celdas se trasladaron al exterior de la caja de guantes para ser caracterizadas electroquímicamente con la ayuda de un potenciostato/galvanostato.

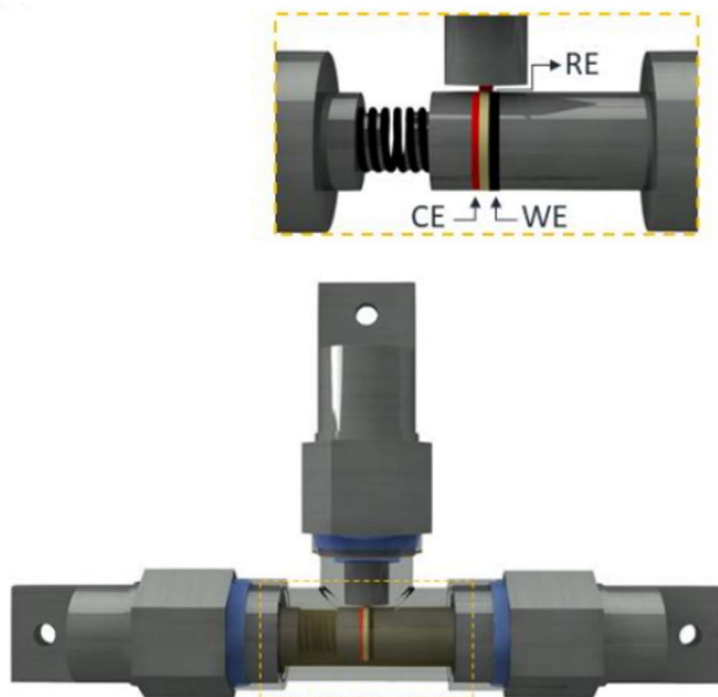


Figura 16. Celda tipo Swagelok utilizada para pruebas electroquímicas (Alvira et al., 2022a).

II. Pruebas electroquímicas

Las mediciones electroquímicas se realizaron con un potenciostato/galvanostato SP-200 (Bio-Logic, Francia), en condiciones de temperatura controladas entre 19 y 22 °C. Se realizaron ciclos de carga/descarga galvanostáticos (GCD) dentro de un rango de potencial de 0.01–2.5 V frente a Na^+/Na , aplicando distintas intensidades de corriente desde 0.1 A g⁻¹ a 2 A g⁻¹. También se estudió la estabilidad de los electrodos fabricados sometiendo dichos materiales a 300 ciclos galvanostáticos consecutivos a 1 A g⁻¹.

4. Resultados

4.1. Sustratos

4.1.1. Características fisicoquímicas de las mezclas:

Se estudió el efecto del tipo de aditivo y la proporción utilizada en las mezclas, así como la influencia del lavado sobre el pH y la conductividad eléctrica.

4.1.1.1. Análisis del pH

La figura 17 muestra el efecto de los posos de café (PDC), hidrochar (HTC_S) y biochar (BC_S), en proporciones de 2,5%, 5% y 10% y en versiones lavadas y no lavadas sobre el pH de las mezclas. Si consideramos el valor de pH de la turba comercial (T), próximo a 7, como valor de referencia, se observa que algunas mezclas, especialmente las que contienen PDC, acidifican ligeramente el medio, con un pH de hasta una unidad inferior al del control. Por otro lado, el biochar, especialmente al 10% en su versión no lavada, presenta valores de pH más altos, de hasta 0,5 unidades superior al Testigo (T), y alcanzando valores básicos. Además, observamos un patrón de incremento del pH con el aumento del porcentaje de aditivo en el caso del biochar tanto en las versiones lavadas como en las no lavadas. Esto último es importante porque este aumento del pH sería un factor limitante a la hora de aumentar la dosis de biochar en el sustrato. El efecto basificante que hemos observado en el biochar ha sido ampliamente descrito en otros estudios (Aamer et al., 2020; Chintala et al., 2014; Shi et al., 2017). Aamer et al. (2020) mostró que el biochar permite modificar el pH de suelos ácidos (pH 5,5) para reducir la emisión de N₂O cuando se cultivan y fertilizan con abonos nitrogenados.

Por otro lado, Chintala et al. (2014) encontraron que los biocharres de rastrojo de maíz y de pasto varilla (*Panicum virgatum*) aumentaron el pH de un suelo ácido. Asimismo Shi et al. (2017), demostraron que la incorporación de biocharres derivados de residuos de cultivos tiene una capacidad de amortiguación del pH en un Ultisol ácido, principalmente debido a la liberación de cationes resultante de la protonación de grupos carboxilo en la superficie del biochar. Otros estudios también han mostrado como el efecto del biochar sobre el pH puede controlarse con las temperaturas a las que se fabrica de manera que a mayor temperatura mayor alcalinidad (J.-H. Yuan et al., 2011).

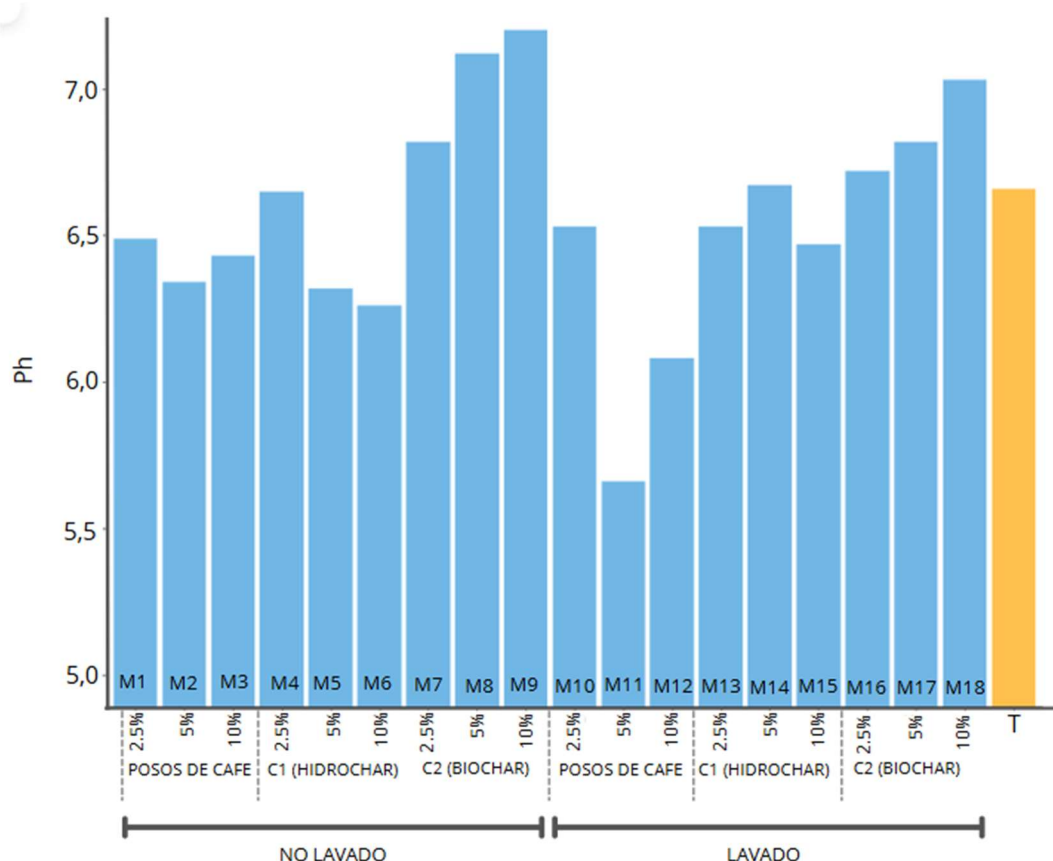


Figura 17. Comparación del pH en los distintos sustratos.

Los datos obtenidos de pH cumplen con los supuestos de normalidad, independencia y homogeneidad de varianza, lo que permite la aplicación de un ANOVA. La figura 18 muestra los resultados de este análisis en el que se ha evaluado el efecto conjunto de la combinación del tipo de aditivo y el proceso de lavado en el valor de pH de los distintos grupos. Para identificar las diferencias significativas entre las mezclas se utilizó en test de Tukey HSD. En este análisis no se incluyó la influencia de los porcentajes de aditivo debido a la falta de datos. En la gráfica, letras diferentes indican diferencias significativas entre los distintos aditivos y tratamientos de lavado/no lavado. Se muestran los resultados de la prueba de Tukey ($\alpha = 0,05$).

El pH de las muestras en las que se utilizan PDC lavado es significativamente inferior al valor de pH de todas las demás mezclas. Biochar lavado y biochar no lavado son estadísticamente iguales entre sí, pero presentan diferencias significativas con PDC no lavado y con hidrochar no lavado. Parece que el biochar tiende a aumentar el pH, aunque en las dosis utilizadas no presenta limitaciones biológicas para usarlo como sustrato, ya que está en el rango de 6,5-7,5, adecuado para en el cultivo la mayoría de las especies (Islam et al., 1980; Odutola Oshunsanya, 2019; J.-H. Yuan et al., 2011). Sin embargo, con este ensayo no podemos confirmar si un aumento de la dosis superior al 10% resultaría en valores de pH fuera de este rango.

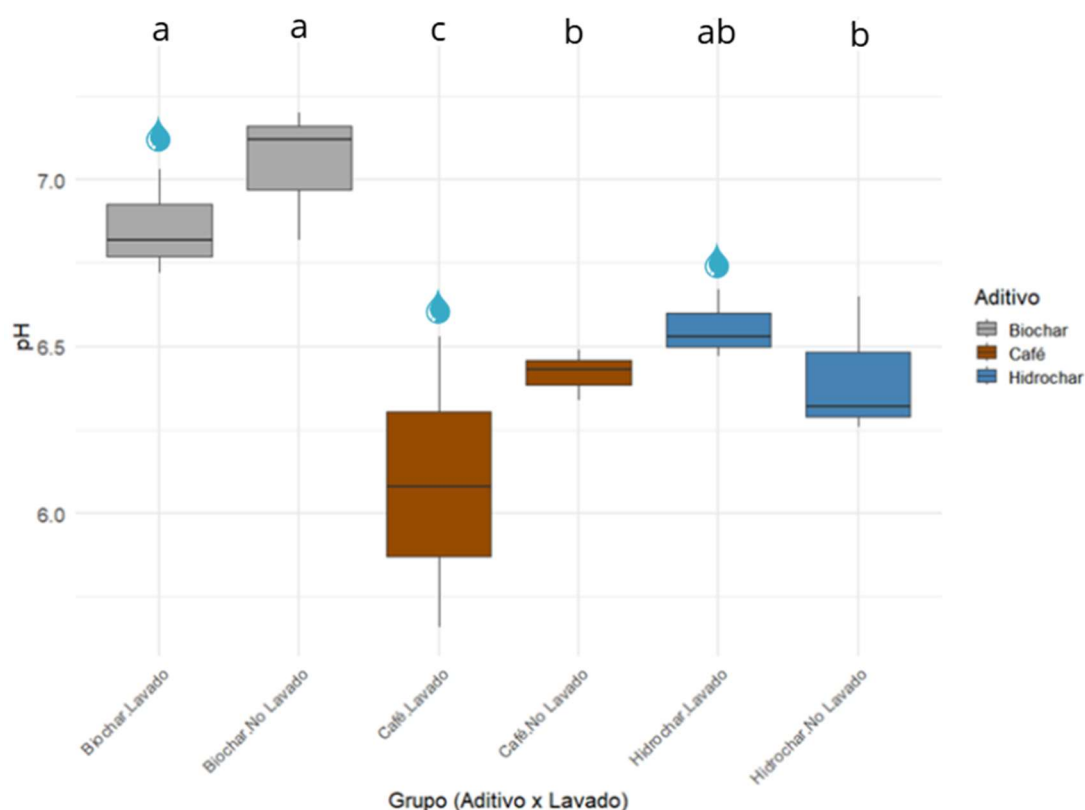


Figura 18. Efecto de los diferentes aditivos en el pH.

4.1.1.2. Análisis de la conductividad eléctrica

La figura 19 muestra el efecto de los aditivos estudiados sobre la CE de las mezclas. Si consideramos el valor de la CE de la turba comercial (T), próximo a 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, como valor de referencia, se observa que todas las mezclas, excepto M16, aumentan la CE respecto del sustrato control (T). También, se observa que los aumentos de CE no son superiores a 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ salvo el caso de M1 que alcanza $\pm 740 \mu\text{S}/\text{cm}$.

Los datos de conductividad eléctrica (CE) no cumplen con los supuestos de normalidad, por lo que se empleó el análisis no paramétrico de Kruskal-Wallis. La figura 20 muestra los resultados de este análisis en el que se ha evaluado el efecto conjunto de la combinación del tipo de aditivo y el proceso de lavado, en el valor de la CE de los distintos grupos. Para identificar las diferencias significativas entre los grupos, se aplicó la prueba de Dunn con corrección de Bonferroni, lo que permitió determinar qué comparaciones presentaban diferencias estadísticamente significativas. Los resultados indican que el lavado influye significativamente en la CE de las mezclas en las que se ha utilizado PDC, donde el tratamiento de lavado presenta valores significativamente mayores en comparación con los PDC no lavado. Sin embargo, en el caso del biochar y el hidrochar, el lavado no produce diferencias significativas, ya que sus valores de CE se mantienen similares en ambos

tratamientos. Esto sugiere que el PDC es el aditivo más susceptible a la extracción de compuestos solubles durante el proceso de lavado, disminuyendo así la conductividad del sustrato.

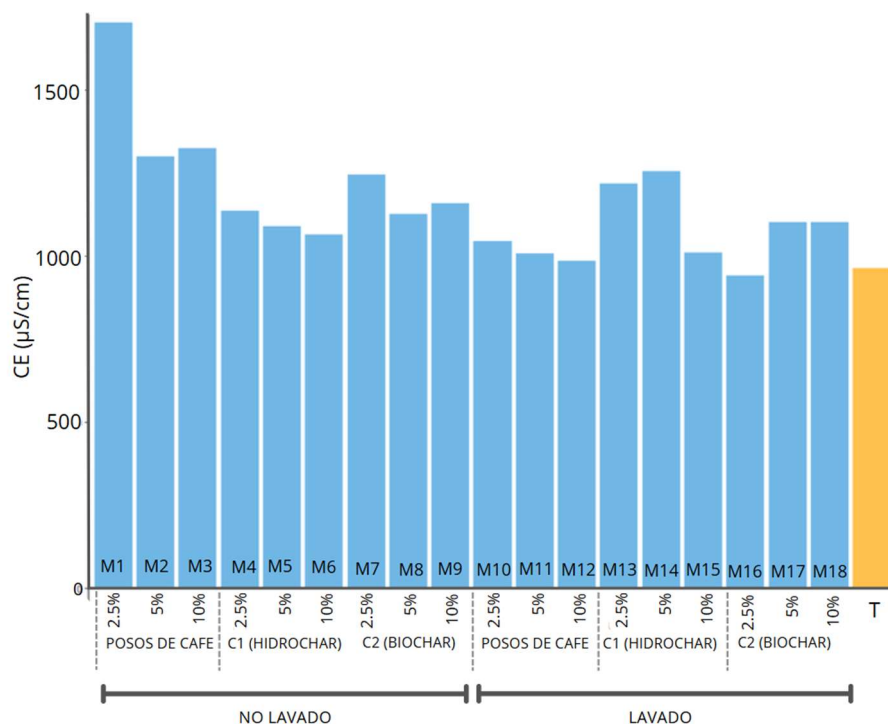


Figura 19. Efecto de diferentes mezclas sobre la CE.

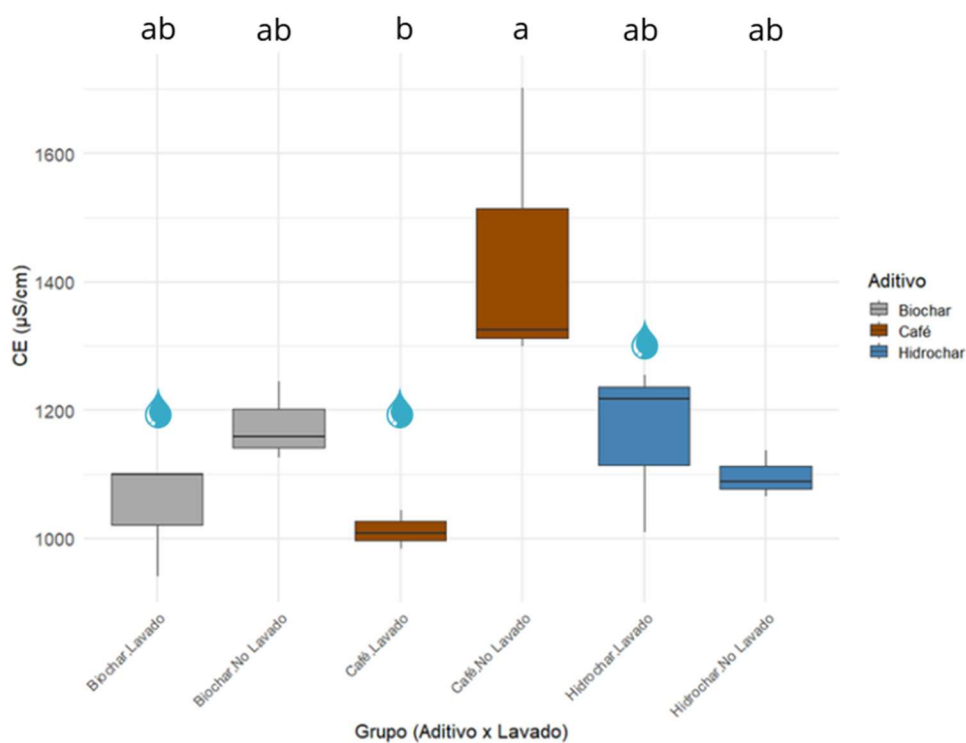


Figura 20. Efecto de lavado y no lavado en la CE..

Según Gohardoust et al., (2020), las especies vegetales se clasifican según su tolerancia a la salinidad en tres categorías principales basadas en su sensibilidad a los valores de conductividad eléctrica (CE) de la solución del suelo o agua de riego. Las especies sensibles viven y se desarrollan en medios con una CE inferior a 1 dS/m, ya que necesitan condiciones de baja salinidad para un crecimiento óptimo. Por otro lado, las especies moderadamente sensibles toleran valores de CE entre 1 y 1,5 dS/m sin un efecto negativo y significativo en su desarrollo, mientras que las especies tolerantes prosperan en ambientes con CE superior a 3 dS/m. En este contexto, los valores de CE obtenidos en los sustratos evaluados no superan el umbral de tolerancia (>4 dS/m). En particular, el grupo de PDC sin lavar alcanzó valores superiores al límite superior de tolerancia para especies moderadamente sensibles (1,6 dS/m), lo que podría representar una limitación para cultivos sensibles. En contraste, los PDC lavados y los otros aditivos presentaron valores de CE más adecuados para especies sensibles o moderadamente sensibles.

4.1.2. Efectos sobre el desarrollo vegetal

4.1.2.1. Índice de germinación

El índice de germinación (IG) permite evaluar los efectos de las diferentes mezclas en las primeras etapas del desarrollo vegetal de *Lepidium sativum*, considerando tanto la tasa de germinación como la longitud de las radículas a las 48 horas desde el inicio del proceso, según el método descrito por (López et al., 2010). La Figura 21 muestra los valores del IG obtenidos para cada mezcla, proporcionando una indicación de su posible efecto fitotóxico sobre la capacidad germinativa de las semillas. Sin embargo, al contar con un único valor del IG por tratamiento, no es posible realizar un análisis estadístico significativo. Las barras de color marrón representan las mezclas con PDC; las de color azul, indican las mezclas con hidrochar; mientras que los colores negros y grises corresponden a las mezclas que contienen biochar. La barra de color amarillo representa el sustrato testigo sin aditivos, compuesta al 100% por turba. Las intensidades de los colores reflejan el porcentaje de aditivo presente: el tono claro corresponde al 2.5%, el tono medio al 5% y el tono oscuro al 10%. Las gotas de agua sobre las barras indican que la mezcla fue lavada antes de su uso.

El sustrato testigo (M19) representa el índice de germinación en un sustrato comercial típico de turba. Como se puede observar se encuentra en el centro de la gráfica, y se puede asumir que las mezclas situadas a la derecha de este han afectado negativamente a la germinación, mientras que, las que se encuentra a la izquierda han estimulado este proceso. Destacan el efecto estimulante de las mezclas M18 (10% Biochar), M10 (2.5% PDC) y M11 (5% PDC), todas ellas muestras sometidas al proceso de lavado. En contraposición, hay que destacar los notables efectos fitotóxicos de las muestras no lavadas M5 (5% hidrochar), M6 (10% hidrochar) y M3 (10% PDC). En líneas generales,

las mezclas en las que los aditivos fueron previamente lavados (ver la gota de agua encima en la figura), muestran mejores resultados, sugiriendo que el proceso de lavado estudiado es capaz de eliminar algunos compuestos que resultan fitotóxicos, tal y como se ha observado en otros trabajos (Sant'Anna et al., 2017). Por otro lado, sorprende los buenos resultados obtenidos en algunas de las muestras en las que se utilizaron los PDC sin ser sometidos a ningún tratamiento térmico (M1, M10 y M11) ya que en otros estudios incluso en bajas concentraciones, los PDC en crudo han mostrado efectos fitotóxicos (Cervera-Mata et al., 2020; Sant'Anna et al., 2017).

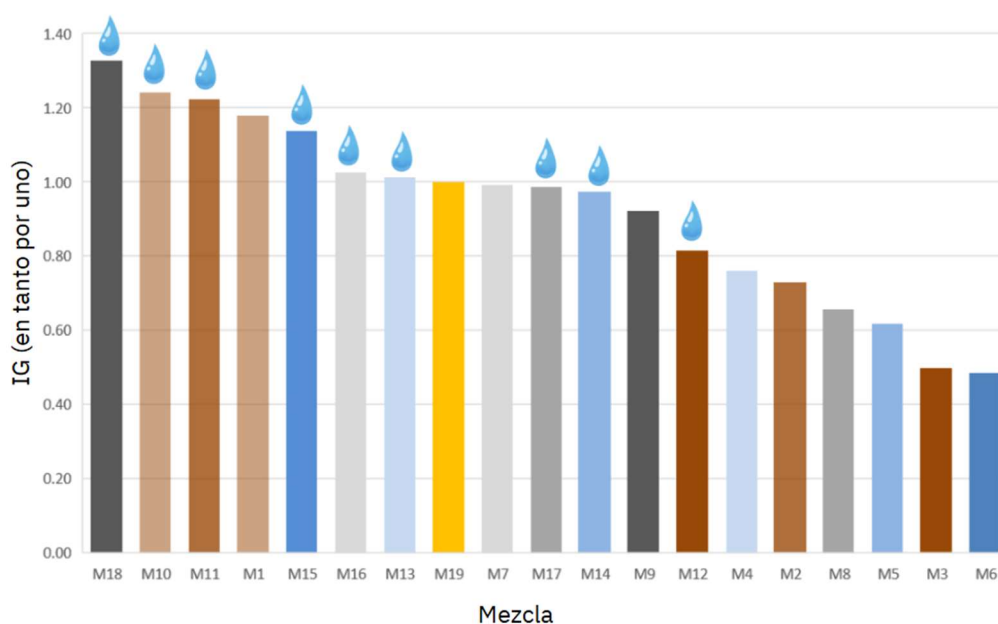


Figura 21. Índices de germinación de *Lepidium sativum* en los sustratos preparados.

4.1.2.2. Porcentaje de germinación:

La figura 22 muestra los porcentajes de germinación a las 48h para las diferentes mezclas de sustrato, ordenadas de menor a mayor tasa. Al igual que en el apartado anterior observamos que existe una tendencia a que las muestras no lavadas (M1-M9) presenten porcentajes de germinación inferiores que aquellas lavadas (M10-M18). Al realizar una prueba de Kruskal-Wallis, se encontraron diferencias significativas ($\alpha = 0,05$) entre los grupos lavado y no lavado (figura 23).

Las muestras no lavadas parecen tener un efecto negativo y significativo sobre la capacidad germinativa de las semillas, reduciéndola. Como excepción en la mezcla M1 (PDC, no lavado, 2,5%) se registró un número de semillas germinadas parecidas a las del testigo. El sustrato testigo (T) se encuentra hacia la parte media-alta del gráfico, con una germinación superior a la mayoría de las otras mezclas estudiadas, pero sin llegar a los valores máximos. Las mezclas con menor porcentaje de germinación son M3 (PDC, no lavado, 10%) y M4 (hidrochar, no lavado, 2,5%), mientras que las

mezclas que registran una germinación mayor son M15 (10% hidrochar, lavado) y M11 (10% PDC, lavado). La mezcla M3 (PDC, no lavado, 10%) destaca por una germinación media de 12 semillas, muy inferior al testigo y 6 puntos por debajo de la segunda mezcla que menos germinó, lo que contrasta con M11(PDC, lavado, 5%) que fue la mezcla en la que más semillas germinaron. Sorprende que tratándose ambas muestras del mismo aditivo los resultados sean tan diferentes, resaltando aquí la importancia de un correcto lavado del aditivo para evitar sus efectos fitotóxicos.

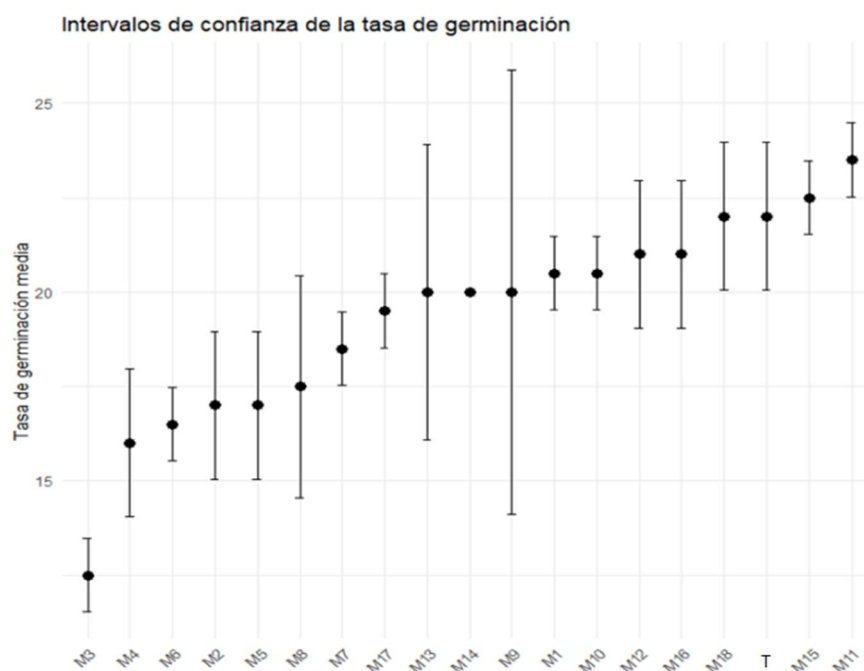


Figura 22. Efecto de las diferentes mezclas en el porcentaje germinación.

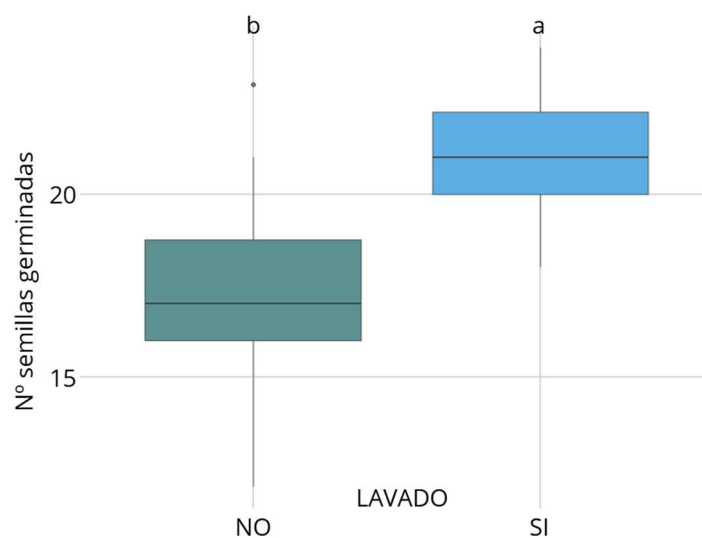


Figura 23. Efecto del lavado en el porcentaje de germinación. Las letras encima de cada barra muestran diferencias significativas ($\alpha = 0,05$).

Los sustratos que incluyeron hidrochar lavado obtuvieron buenos resultados, con M15 (hidrochar, lavado, 10%) superando los índices del sustrato testigo. Por último, los sustratos con biochar lavado (M16, M17, M18) mostraron tasas de germinación cercanas o iguales al testigo, mientras que su versión no lavada obtuvo germinaciones más bajas, aunque mayores que el resto de las mezclas no lavadas con excepción de M1.

Los residuos de PDC no lavados contienen compuestos fenólicos, como el ácido clorogénico, y cafeína, ambos conocidos por su fitotoxicidad, que inhiben procesos clave para la germinación, como la división celular. Estudios previos, como los de Gammoudi et al (2021) y Cruz & Marques dos Santos Cordovil (2015) confirman que estas sustancias interfieren en la germinación, particularmente cuando se usan en concentraciones altas, como en el caso de la mezcla M3 (10% PDC, no lavado), que presentó una de las menores tasas de germinación. Por ello, el lavado de los residuos de PDC es un paso fundamental, ya que permite eliminar parcialmente estas sustancias tóxicas, disminuyendo significativamente su efecto negativo. Esto explica las mayores tasas de germinación registradas en mezclas lavadas, como M11 (5%, lavado).

Hardgrove & Livesley (2016), señalan que la alta relación C:N de los residuos de PDC no tratados térmicamente pueden limitar la disponibilidad de nutrientes esenciales para las semillas. En el presente estudio no se ha realizado este tipo de análisis, por lo que no es posible establecer una comparación directa. En conjunto, los resultados indican que el pretratamiento mediante lavado es esencial para minimizar la fitotoxicidad, especialmente en mezclas con proporciones altas de residuos de PDC, mientras que las concentraciones bajas, como en M1 (2.5%, no lavado), pueden evitar efectos adversos significativos al no superar el umbral tóxico. (Cervera-Mata et al., 2021; Sant'Anna et al., 2017)

Los resultados obtenidos en los tratamientos con hidrochar no lavado (M4, M5 y M6) mostraron una germinación inferior al testigo en todas las proporciones analizadas. Este comportamiento coincide con lo observado en el estudio de (Puccini et al., (2018), donde el hidrochar no lavado presentó alta fitotoxicidad, inhibiendo significativamente la germinación de *Lactuca sativa*. Esta inhibición se atribuye principalmente a la presencia de compuestos tóxicos como ácidos grasos volátiles (VFAs), polifenoles y taninos generados durante el proceso hidrotermal. Por otro lado, las mezclas con hidrochar lavado (M13, M14 y M15) presentaron una mejora significativa en la germinación respecto de sus versiones no lavadas. En el caso del tratamiento M15 (10% lavado), se logró una germinación superior a la del sustrato testigo. Estos resultados coinciden con lo descrito en el estudio de Puccini et al. (2018), que indica que el lavado puede eliminar parcialmente estas sustancias fitotóxicas como cloruros, sodio, polifenoles y taninos. Además, investigaciones previas como la de (Bargmann et al., 2013; Busch et al., 2012) confirman que el lavado del hidrochar seguido

de secado mejora significativamente las tasas de germinación al reducir inhibidores presentes en el material fresco.

Por último, los buenos resultados obtenidos en los sustratos que contienen Biochar coinciden con estudios previos como el de Bu et al. (2020), que observaron un aumento significativo en la tasa de germinación de semillas de *Robinia pseudoacacia* L. mediante el uso de biochar de cáscara de arroz y astillas de madera. Otros estudios llegaron a resultados parecidos con biochars de residuos de poda de olivo, cáscaras de nuez, residuos de cultivos lignocelulósicos (miscanthus y pasto varilla) y lodos de depuradora (Chen et al., 2021; Jabborova et al., 2021; Liu et al., 2021; Song et al., 2020;). Por otro lado, el efecto inhibitorio del biochar no lavado en la germinación puede deberse a la presencia de compuestos fenólicos (K. Zhang et al., 2020).

4.1.2.3. Longitud de las radículas

Se realizó un análisis estadístico no paramétrico debido a que los datos no cumplían con los supuestos de normalidad requeridos para un ANOVA. Se aplicó la prueba de Kruskal-Wallis para evaluar si existían diferencias significativas en la longitud de las radículas entre los tratamientos. Al resultar significativa, se llevó a cabo una prueba de Dunn con corrección de Bonferroni para identificar comparaciones significativas de los distintos sustratos. Como puede observarse en la figura 24, cuatro mezclas aumentaron significativamente la longitud de las radículas respecto al sustrato control. Se trata de mezclas lavadas cuyos aditivos son PDC (M10, M11) y biochar (M18) en proporciones de aditivo de 2,5%, 5% y 10% respectivamente y también la mezcla M1 de PDC no lavados al 5% (M1).

Por el contrario, cuatro mezclas, influyeron de manera negativa y significativa sobre la longitud de las radículas respecto de T. Tres son no lavadas, hidrochar (M5, M6) y biochar (M8) al 5%, 10% y 5% respectivamente, y una lavada, PDC al 10% (M12). También se realizó una prueba de Kruskal-Wallis entre los grupos Lavado y No Lavado donde se observamos diferencias significativas entre ambos (figura 24). La longitud promedio en el grupo lavado fue 0,864 mm mayor que en el grupo no lavado con un intervalo de confianza al 95% de entre 0,553mm y 1,176mm.

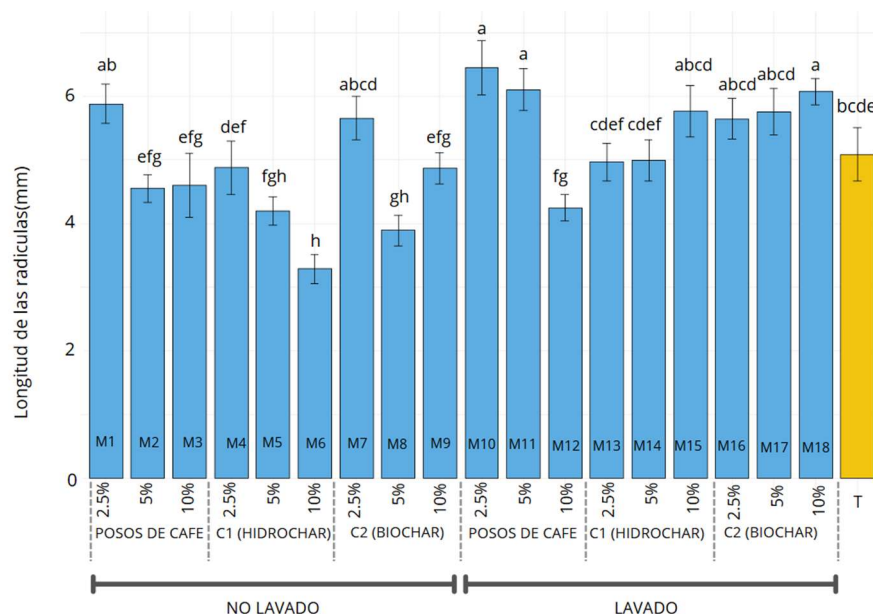


Figura 24. Efecto de las mezclas en la longitud de las radículas en orden de tratamiento.

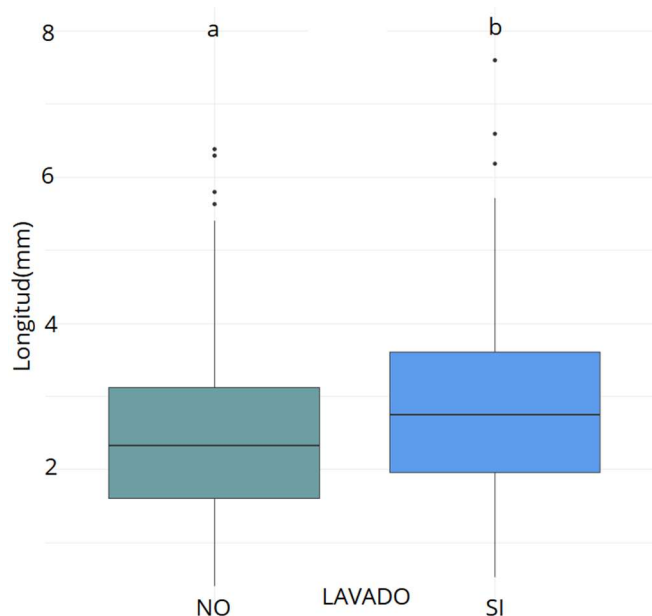


Figura 25. Efecto del lavado en el porcentaje en la longitud de las radículas.

Los efectos inhibitorios de los posos de café no lavados son consistentes con numerosos estudios previos, que los atribuyen a la presencia de compuestos fitotóxicos como polifenoles (Cruz & Marques dos Santos Cordovil, 2015; Hardgrove & Livesley, 2016; Pérez-Burillo et al., 2022). No obstante, las mezclas M1, M10 y M11 estimularon el crecimiento radicular respecto al testigo. En el caso de M1, esto puede explicarse por la baja concentración aplicada (2,5%) (Gammoudi et al., 2021). En cuanto a las mezclas lavadas (M10 y M11), se plantea la posibilidad de que el proceso de lavado haya reducido la concentración de compuestos fitotóxicos solubles, sin embargo, no se ha encontrado una evidencia específica que respalde esta hipótesis.

El hidrochar afectó significativamente a la longitud de las radículas. Las mezclas con hidrochar no lavado M5 y M6, mostraron una marcada inhibición del crecimiento radicular respecto al sustrato control. Esto es coherente con estudios previos que identifican compuestos fitotóxicos como polifenoles y ácidos grasos volátiles (VFAs), factores que limitan el desarrollo de las raíces (Puccini et al., 2018). Por otro lado, en las mezclas con hidrochar lavado (M13, M14 y M15), no se encontraron diferencias significativas con el testigo. Este resultado indica que el lavado fue efectivo para eliminar parcialmente los compuestos inhibidores (Busch et al., 2012; Bargmann et al., 2013).

Por último, el estímulo en el crecimiento radicular observado con el biochar lavado al 10% (M18) coincide con lo descrito en otros estudios (H. Chen et al., 2021; Jabborova et al., 2021; B. Liu et al., 2021; Song et al., 2020). Sin embargo, al igual que en los ensayos de germinación, el biochar no lavado mostró un efecto inhibitorio sobre el crecimiento de las radículas en concentraciones del 5%. Aunque nuestro estudio no midió directamente los radicales libres ni los compuestos fenólicos, investigaciones como la de Liao et al., (2014) sugieren que el biochar producido a 500 °C (misma temperatura utilizada en el presente trabajo) puede contener radicales libres persistentes generados durante la pirólisis. Estos radicales podrían inducir la formación de especies reactivas de oxígeno (ROS), provocando estrés oxidativo y daño en las membranas celulares de las raíces. Además, la falta de lavado facilita que compuestos fenólicos y otros contaminantes permanezcan en el biochar, aumentando su potencial fitotóxico. Por tanto, es plausible que la combinación de estos factores explique el efecto inhibitorio observado.

4.1.2.4. Correlaciones:

Se realizó un análisis de correlación de Pearson entre las variables Germinación Media, Longitud Media, Conductividad Eléctrica (CE) y pH para evaluar la relación entre ellas. Para determinar la significancia estadística de las correlaciones, se calculó el valor crítico de r para $n = 18$ y $p = 0,05$, obteniéndose r crítico = 0,468.

Los resultados de la figura 26 indican una correlación significativa entre el porcentaje medio de germinación y la longitud media de la radícula ($r = 0,59$), lo que sugiere que a medida que aumenta la germinación de las semillas, también se incrementa la longitud de la radícula. Sin embargo, las correlaciones entre CE y Germinación Media ($r = -0,29$), CE y Longitud Media ($r = 0,19$), así como pH con cualquier otra variable ($r < 0,20$ en todos los casos), no alcanzan el umbral de significancia, indicando que no hay evidencia estadística para afirmar que la CE o el pH influyan en la germinación o en el crecimiento radicular.

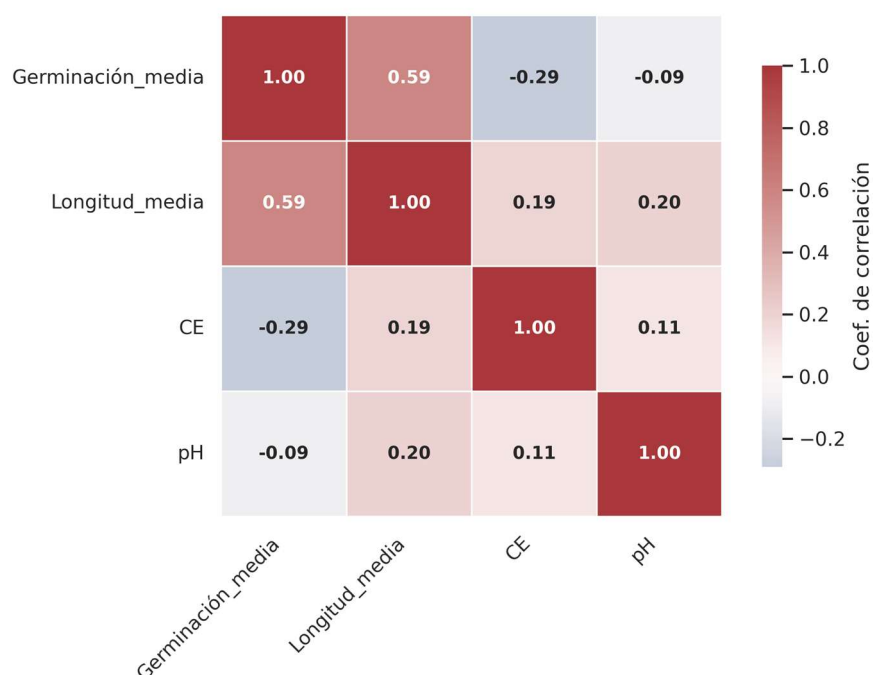


Figura 26. Matriz de Correlación de Pearson entre Germinación, Longitud Media, CE y pH.

4.1.3. Conclusiones

Los resultados indican que el biochar lavado es la mejor alternativa para sustituir parcialmente la turba sin afectar negativamente la germinación ni el crecimiento radicular. El hidrochar lavado también mostró un buen desempeño, aunque con menor efectividad. Por otro lado, los PDC, especialmente sin lavar, presentaron efectos fitotóxicos en altas proporciones, pero en bajas concentraciones (2,5%) no afectaron negativamente el desarrollo de las plantas. En cuanto a las propiedades fisicoquímicas, el biochar aumentó el pH, mientras que el PDC acidificó el sustrato, efectos que deben considerarse en función de los cultivos y tipos de suelos o sustratos. Estos hallazgos destacan la importancia del tratamiento previo de lavado y la elección de una dosis adecuada de los aditivos en la formulación de los sustratos.

4.2. Ánodos carbonosos

4.2.1. Caracterización de la biomasa:

El rendimiento electroquímico de los carbones duros derivados de biomasa está fuertemente influenciado por la morfología y las propiedades fisicoquímicas del precursor (Dou et al., 2017). Se ha sugerido que un precursor rico en lignina, con un contenido superior al 25 % en peso, garantiza la formación de capas grafiticas ordenadas y una buena conductividad electrónica, al tiempo que evita una grafitización excesiva (del Mar Saavedra Rios et al., 2022; Dou et al., 2017; Nita et al., 2021). Por otro lado, se ha determinado que para un buen comportamiento electroquímico la biomasa de partida requiere un bajo contenido de cenizas, ya que los elementos inorgánicos (por ejemplo, Mg, Ca, K y Si) pueden ocupar algunos sitios activos de almacenamiento de sodio y desencadenar reacciones parasitarias durante la sodiación (T. Zhang et al., 2017). El bajo contenido en cenizas del $1,79 \pm 0,12\%$ determinado de su análisis inmediato (tabla 3) lo hace adecuado como precursor de carbón duro. Por otro lado, los PDC tienen un contenido relativamente alto de lignina del 22,45% (Afriliana et al., 2020). Además, este residuo contiene todavía una importante cantidad de aceites (lípidos) sin extraer, en torno al 10-15% en peso (Somnuk et al., 2017; Loyao et al., 2018), lo que puede jugar un rol importante en el proceso de carbonización.

Tabla 3. Análisis inmediato en base seca de los PDC

Repeticiones	Volátiles (% en masa)	Carbono fijo (% en masa)	Cenizas (% en masa)
1	82,66	15,48	1,86
2	83,09	15,26	1,65
3	83,63	14,52	1,85
Promedio	$83,13 \pm 0,48$	$15,09 \pm 0,5$	$1,79 \pm 0,12$

El contenido de carbono y oxígeno obtenido en el análisis elemental (tabla 4) refleja una composición típica de materiales biomásicos. Sin embargo, el contenido de nitrógeno es especialmente alto comparado con el de otras biomásas como sarmientos de vid (Alvira Dobón, 2024), pino, madera de fresno, miscanthus y paja de trigo (Saavedra Rios et al., 2018). Parte de este nitrógeno presente en el material de partida podría permanecer en el carbón final, lo que, si se mantiene en cantidades significativas, podría contribuir a mejorar sus propiedades electroquímicas. En particular, estudios previos sobre dopaje con nitrógeno han reportado beneficios como un aumento en la capacidad de almacenamiento, una mejora en la conductividad eléctrica y un incremento en la generación de defectos estructurales y porosidad, factores clave para su rendimiento como ánodo en SIBs (Agrawal et al., 2019; G. Huang et al., 2023; Zhong et al., 2019).

Tabla 4. Analisis elemental de los PDC

	C	H	N	S	O
Rep 1	50,89	7,743	2,305	0,132	38,930
Rep 2	50,97	7,381	2,301	0,136	39,212

En el análisis de la composición de cenizas realizado mediante XRF (Tabla 5) destaca la presencia de altos niveles de potasio. Altos contenidos de potasio durante el fenómeno de carbonización se han relacionado con la expansión de las capas grafénicas, lo que facilita la intercalación de iones de sodio y mejora la capacidad reversible y estabilidad de los electrodos carbonosos (Wu et al., 2018). El segundo elemento más abundante es el calcio, elemento que también puede ampliar el espacio entre dichas capas grafénicas (Yu et al., 2020). Sin embargo, aunque la presencia de potasio y calcio durante el proceso de carbonización puede ser beneficiosa, resulta necesario eliminar estos elementos del carbón obtenido mediante procesos de lavado, por ejemplo, con HCl, ya que su permanencia en el material puede inducir reacciones parasitarias con los iones de sodio, afectando al rendimiento del electrodo. Además, es importante considerar que, durante el proceso hidrotermal, parte de estos metales alcalinos y alcalinotérreos pueden disolverse en la fase acuosa y ser eliminados del material, mientras que en una pirólisis directa gran parte de estos metales permanecerán en la estructura carbonosa.

Tabla 5. Resultados de Análisis de XRF para Cenizas de Posos de café

Elemento	% en masa	Elemento	% en masa
K	46,51 ± 0,48	Cu	0,291 ± 0,015
Ca	21,03 ± 0,2	I	0,253 ± 0,07
Mg	12,13 ± 0,05	Al	0,241 ± 0,027
Px	11,78 ± 0,16	Te	0,118 ± 0,06
Sx	2,53 ± 0,08	Sr	0,107 ± 0,011
Na	1,77 ± 0,15	Cl	0,0936 ± 0,01
Fe	0,761 ± 0,037	Ag	0,0818 ± 0,03
Ba	0,644 ± 0,14	Ar	0,0655 ± 0,0063
Si	0,451 ± 0,022	Zr	0,051 ± 0,013
Cs	0,403 ± 0,11	Pt	0,0358 ± 0,017
Mn	0,327 ± 0,016	Ni	0,0288 ± 0,0068
Zn	0,299 ± 0,009		

4.2.2. Caracterización de los carbones

4.2.2.1. SEM

La figura 27 muestra las imágenes SEM de los posos de café (a-b), del carbón derivado de pirólisis directa (c-d) y del carbón sometido a un pretratamiento hidrotermal en agua (e-f). Estas imágenes revelan que los posos de café están formados por partículas de hasta 200 µm con estructuras reticuladas y contornos suaves, que dan lugar a una superficie macroporosa e irregular (ver figura 27b). Tras el proceso de carbonización directa, estas estructuras permanecen, si bien el proceso de

pirólisis genera morfologías más compactas y con contornos menos suavizados. Por otro lado, el pretratamiento hidrotermal, que favorece una mayor degradación de los polímeros lignocelulósicos, da lugar a contornos redondeados y a la aparición de agregados de microesferas, en conformidad con lo expuesto en el apartado de introducción.

La formación de esferas puede ser interpretado mediante el modelo de LaMer, que describe la formación de esferas de carbono a través de dos etapas clave: nucleación y crecimiento. Según este modelo, la nucleación ocurre cuando compuestos intermedios, como furanos, ácidos orgánicos y aldehídos, se generan a partir de la deshidratación de azúcares en el entorno hidrotermal. A medida que estos compuestos alcanzan una concentración crítica, se forman núcleos cristalinos que, bajo condiciones de alta temperatura y presión, se enlazan y polimerizan, desarrollando así estructuras esféricas (LaMer & Dinegar, 1950). Estas reacciones de polimerización y los posteriores procesos de nucleación son el origen de las microesferas típicas observadas en los hidrocarburos (Sanchez-Sanchez et al., 2020), las cuales son atractivas para el campo de las SIBs, ya que los carbonos esféricos pueden acortar la ruta de difusión de los iones Na^+ en comparación con los HCs porosos tridimensionales convencionales (Fan et al., 2021).

En la figura 28 se recogen las imágenes SEM de los carbones duros producidos a partir de un pretratamiento hidrotermal en presencia de ácido bórico (a-c) y ácido cítrico (d-f). En ambos casos se observa como el uso de un pH ácido durante el proceso hidrotermal dio lugar a una mayor transformación de las estructuras biomásicas gracias al efecto catalítico de estos ácidos en las reacciones de hidrólisis. De este modo, la descomposición de parte de los polímeros más estables –principalmente lignina– dio lugar a nuevas morfologías y una mayor exfoliación del material. Por último, mencionar con el uso de ácido cítrico, la cantidad de microesferas producidas parece ser mayor (ver figura 28d). Esto puede deberse a que el ácido cítrico, a diferencia del bórico, es un compuesto orgánico rico en carbono, por lo que durante el proceso hidrotermal es susceptible de generar microesferas mediante reacciones de polimerización.

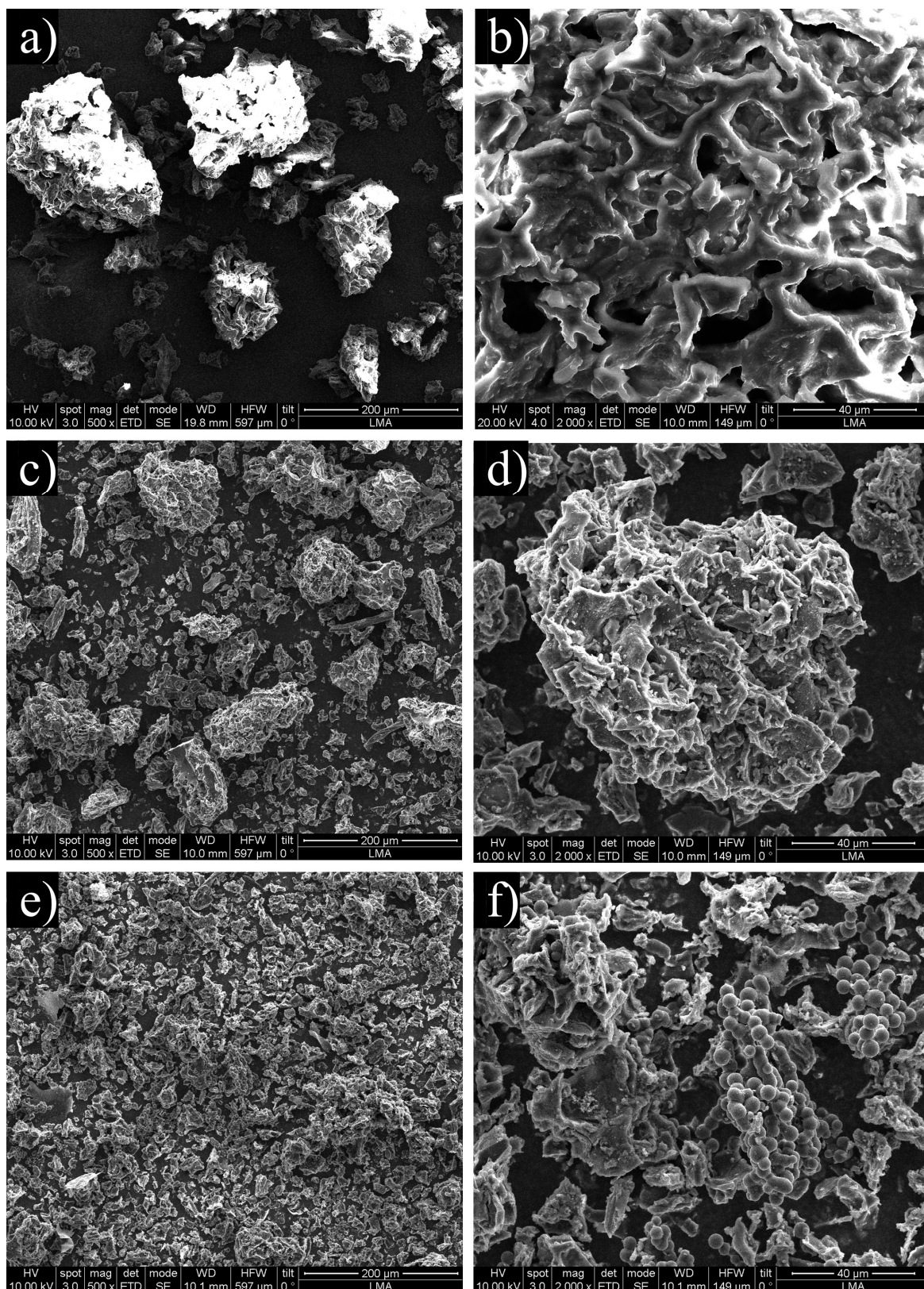


Figura 27. Imágenes SEM de las muestras PDC (a-b), Piro (c-d) y HTC_agua (e-f).

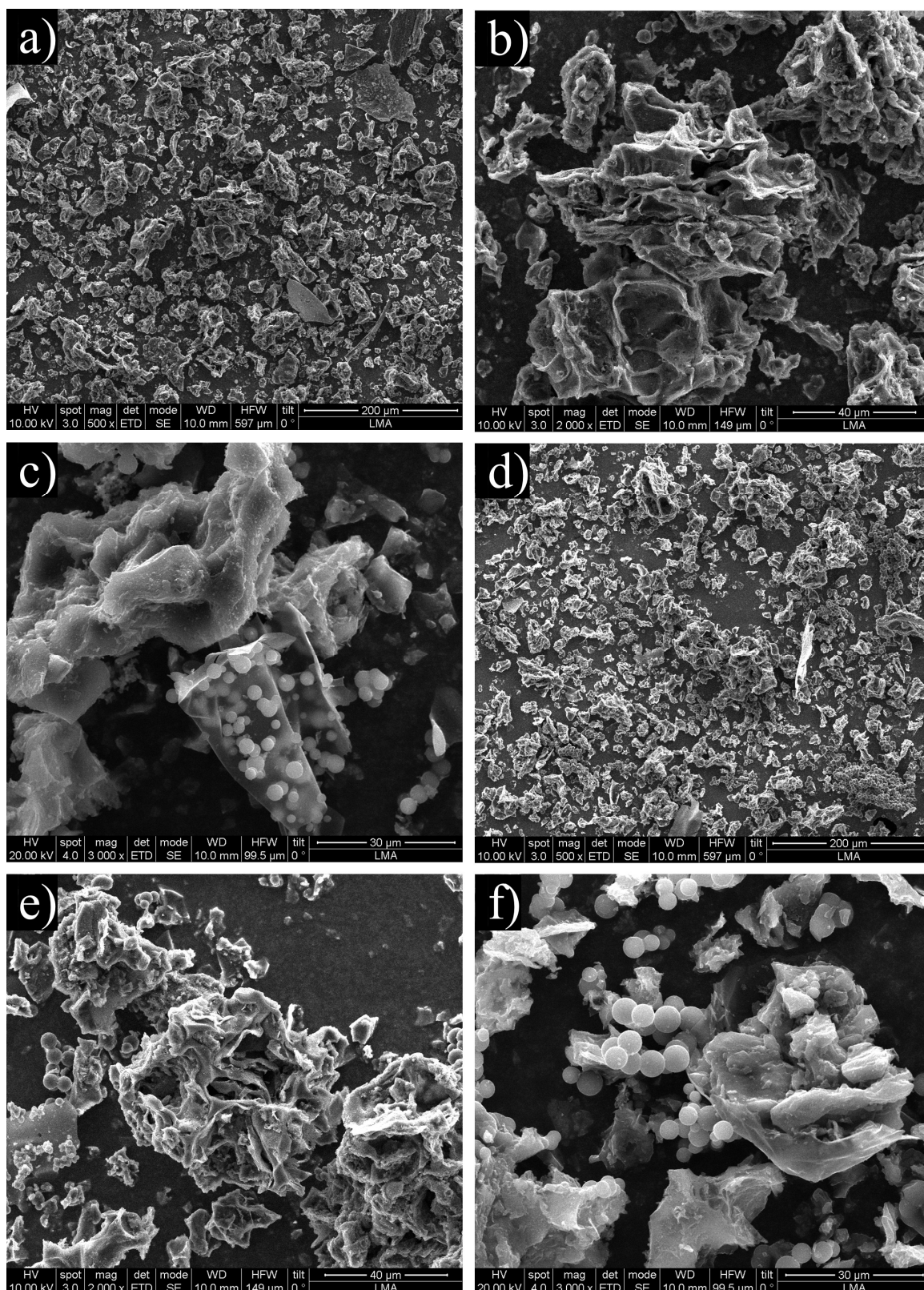


Figura 28. Imágenes SEM de las muestras HTC_bórico (a-c) y HTC_cítrico (d-f).

4.2.2.2. HR-TEM

Las imágenes HR-TEM, una vez procesadas con el software Digitalmicrograph® para la determinación de algunas distancias d_{002} , se encuentran recogidas en la figura 29. El carbón Piro presenta tanto zonas amorfas con dominios turbostráticos (figura 29a) como áreas completamente ordenadas y grafitizadas (figura 29b), grados de ordenamiento inusuales para carbones obtenidos a partir de biomásas lignocelulósicas tras un tratamiento térmico a 1000 °C (Alvira et al., 2022b). Sin embargo, resultados similares se han obtenido en otros estudios que trabajaban con PDC (Oh et al., 2018), lo que sugiere que la presencia en esta biomasa de compuestos fácilmente grafitizables, como lípidos o grasas, pueden actuar como precursores de “carbones blandos” dando lugar a zonas completamente grafiticas en el carbón resultante.

Con el uso del pretratamiento hidrotermal en agua (HTC_agua), estas zonas más ordenadas no aparecen, predominando las áreas amorfas típicas de los carbones duros. Se identifican dominios pseudografiticos con distancias intercapa d_{002} entre 0,37 nm y 0,39 nm (figura 29c), adecuadas para la intercalación de iones de sodio. Además, se observan microesferas y una superficie hidrolizada de las partículas carbonosas (figura 30b-c), lo que podría traducirse en una mejora en la accesibilidad de los poros para el almacenamiento de iones. La muestra tratada con ácido bórico exhibe dominios pseudografiticos más expandidos, con d_{002} de 0,38 nm a 0,43 nm (figura 29c). En estas zonas pseudografiticas destaca también la abundante presencia de porosidad cerrada generada entre las capas grafénicas curvas. En la figura 30d, se observa también cómo la presencia de ácido bórico durante el pretratamiento hidrotermal, gracias a la catálisis de reacciones de hidrólisis, es capaz de generar partículas carbonosas con superficies mucho más porosas.

Finalmente, en la figura 29e y 29f se evidencia cómo el uso de ácido cítrico durante la etapa HTC genera zonas tanto amorfas (con distancias d_{002} entre 0,37 nm y 0,40 nm), como áreas completamente exfoliadas y ordenadas con una distancia intercapa de 0,28 nm. Ambos tipos de morfologías también se observan en la figura 30e y 30f, con superficies hidrolizadas y láminas lisas y exfoliadas, respectivamente. Como se ha mencionado previamente, la aparición de estas zonas completamente grafitizadas podría resultar de la polimerización del carbono presente en el ácido cítrico, así como por un mayor efecto catalítico del ácido cítrico al actuar como un ácido protónico clásico, promoviendo la hidrólisis de enlaces glucosídicos. En este sentido, el trabajo de Chen et al. sugiere que el ácido cítrico actúa como precursor en la generación de carbón amorfo hidrogenado con una mezcla de hibridaciones sp^2 y sp^3 (F. Chen et al., 2002), mientras Volpe et al. (2023) demuestra cómo el ácido cítrico actúa como catalizador promoviendo la formación de un carbón secundario más ordenado a través de reacciones de retro-polimerización (Volpe et al., 2023).

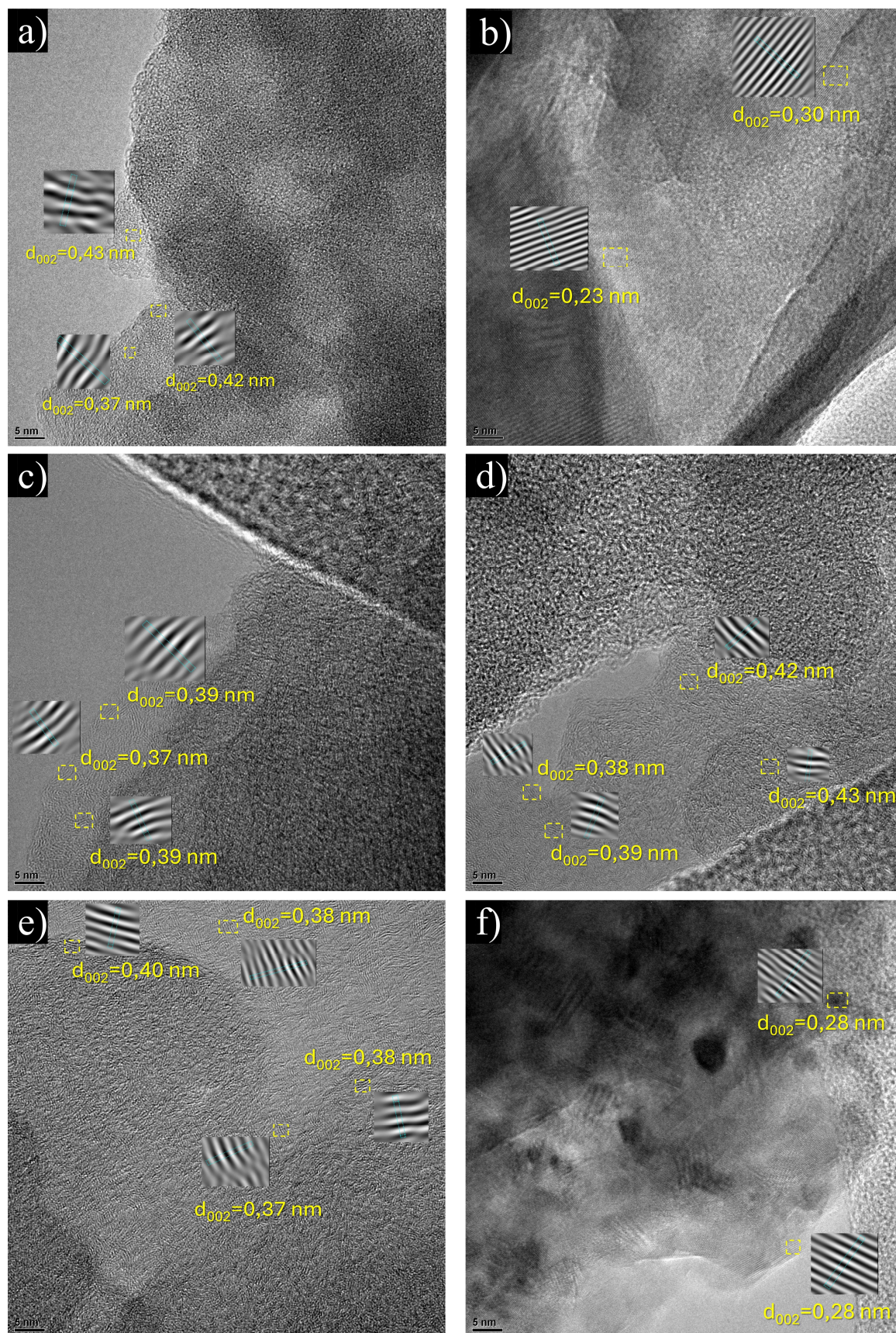


Figura 29. Imágenes HR-TEM de los materiales Piro (a-b), HTC_agua (c), HTC_bórico (d) y HTC_cítrico (e-f).

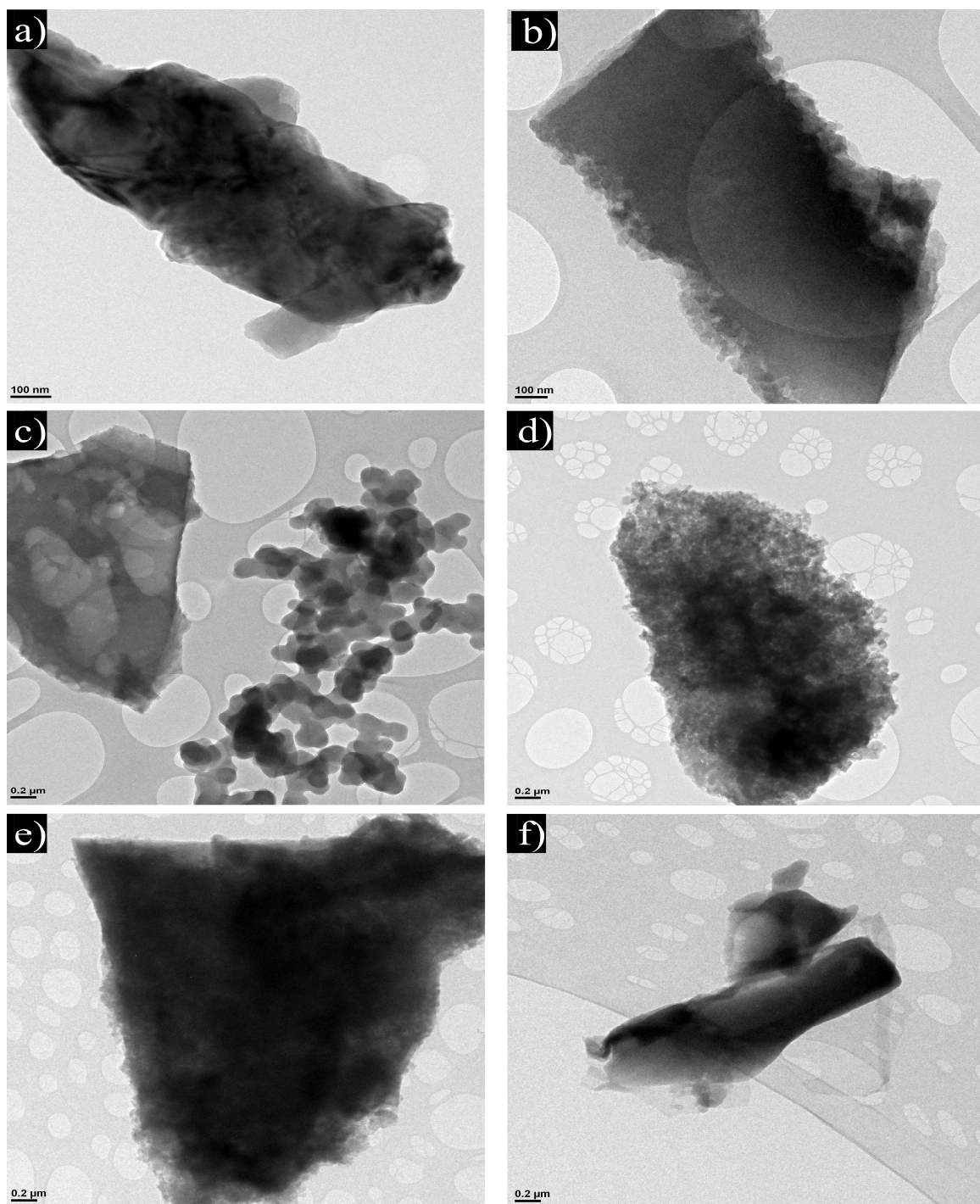


Figura 30. Imágenes HR-TEM de los materiales Piro (a), HTC_agua (b-c), HTC_bórico (d) y HTC_cítrico (e-f).

4.2.2.3. Porosidad

La tabla 6 muestra la superficie específica BET de los 4 carbones producidos, calculada tanto a partir de las isothermas de CO₂ como de N₂. A partir ambas isothermas, y del análisis de la distribución del tamaño de poro, se graficó la figura 31, con el volumen de ultramicroporo ($\varnothing < 0,7$ nm), microporo (\varnothing entre 0,7–2 nm) y mesoporo ($\varnothing > 2$ nm) de los distintos materiales.

En primer lugar, destaca una relativamente alta micro y ultramicroporosidad del carbón pirolítico (ver Figura 31). La presencia de esta porosidad, superior a la observada en otras biomásas lignocelulósicas, puede deberse a la degradación durante la carbonización de los lípidos presentes en los posos de café, dejando atrás porosidad adicional y contribuyendo al desarrollo de porosidad. Los tres tratamientos hidrotermales realizados impulsaron significativamente la formación de ultramicroporosidad en los materiales carbonosos finales, gracias al fomento de varias reacciones de descomposición de la biomasa, especialmente de la hidrólisis. La existencia de abundante ultramicroporosidad —en torno a $0,12 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ — permite el almacenamiento de iones de sodio en estado metálico, mejorando la capacidad de almacenamiento de energía (Alvira et al., 2022b).

El uso de ácido bórico activa el material mediante la creación de mesoporos ($0,1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), pues como se ha documentado previamente, los solventes hidrotermales ácidos catalizan reacciones de descomposición, promoviendo una mayor porosidad en el material (Alvira et al., 2022b). La mesoporosidad es especialmente beneficiosa para facilitar la difusión de iones de sodio, un factor crucial para mejorar el rendimiento de la celdas, especialmente para trabajar con intensidades de corriente altas (Alvira et al., 2022b). Sin embargo, la adición de ácido cítrico parece tener el efecto contrario, reduciendo la mesoporosidad del material. Esto puede estar relacionado con la aparición de partículas carbonosas derivadas del propio ácido orgánico que obstruyan parcialmente la mesoporosidad del carbón biomásico.

Tabla 6: Superficie específica (SBET) de los carbones determinada con CO_2 y N_2

	$\text{S}_{\text{BET}} \text{ CO}_2 (\text{m}_2 \text{ g}^{-1})$	$\text{S}_{\text{BET}} \text{ N}_2 (\text{m}_2 \text{ g}^{-1})$
Piro	281,79	42,88
HTC_agua	386,18	7,41
HTC_bórico	415,17	30,41
HTC_cítrico	385,56	10,97

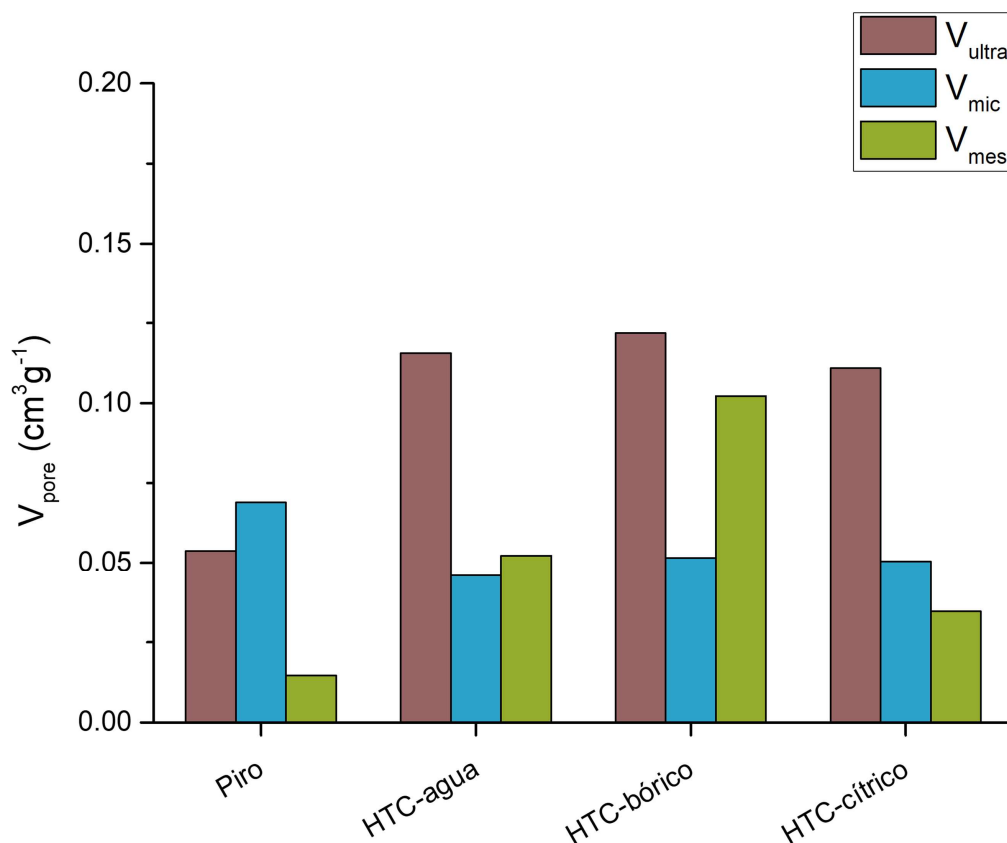


Figura 31. Ultramicro, micro y mesoporosidad de los diferentes carbones estudiados.

4.2.2.4. Difracción de rayos X

Los espectros de XRD (ver figura 32) muestran dos picos anchos alrededor de 23° y 44° , correspondientes a los planos (002) y (100 y 101), respectivamente. Además, puede observarse como en el caso del carbón pirolítico, aparece una serie de pequeños picos derivados de la presencia de metales. La tabla 7 recoge los parámetros calculados a partir de la ley de Bragg y la ecuación de Scherrer. Destaca, como se ha indicado previamente, el alto grado de grafitización del carbón pirolítico, reflejado en sus mayores valores de L_a (dimensión lateral del cristalito). También se ratifica la expansión de la distancia intercapa promedio (d_{002}) con el uso de ácido bórico (0,38 nm), y en menor medida con el ácido cítrico (0,377 nm), lo que a priori debería facilitar la intercalación de los iones de sodio.

Tabla 7. Parámetros calculados a partir de análisis XRD

	d_{002}	L_c	L_a	n
Piro	0,370	0,925	3,962	2,504
HTC_agua	0,370	1,055	3,791	2,853
HTC_bórico	0,380	0,905	3,473	2,379
HTC_cítrico	0,377	0,883	3,660	2,343

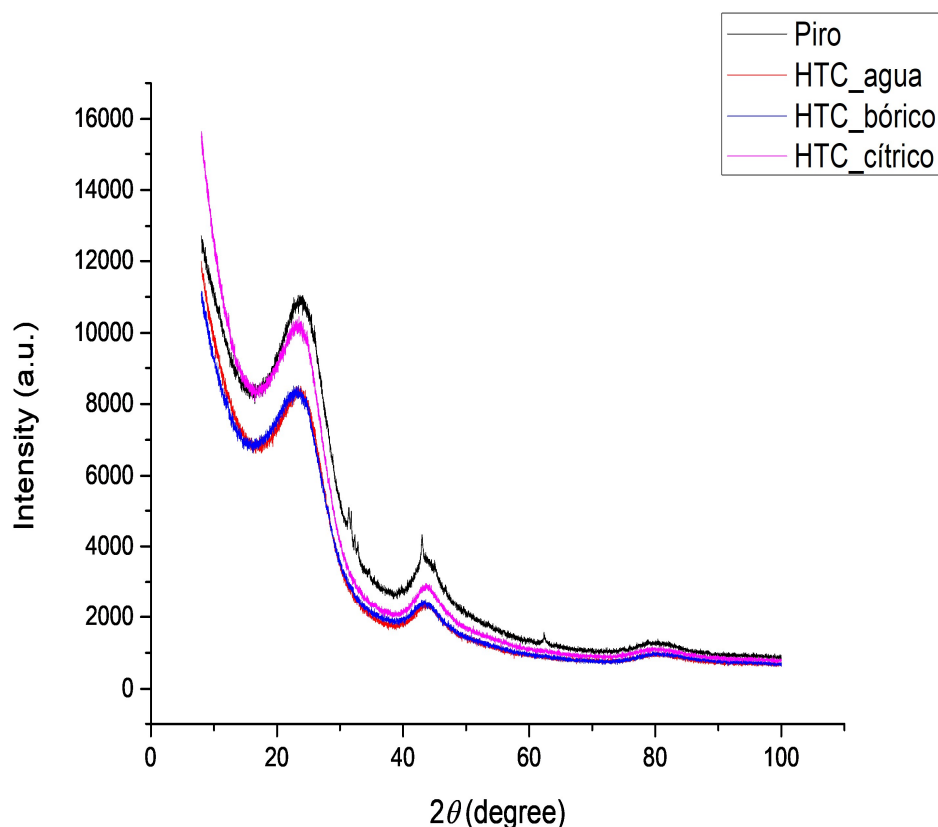


Figura 32. Espectros XRD de las muestras carbonosas.

4.2.2.5. XPS

A partir de los espectros XPS de las cuatro muestras se ha determinado la composición atómica en superficie (ver tabla 8). En primer lugar, resaltar un contenido en nitrógeno superior al 1 at% en los cuatro carbones. Este nitrógeno, intrínseco de la biomasa, proviene de proteínas, aminoácidos y alcaloides como la cafeína y trigonelina, todos ellos presentes en el café. Además, tal y como se muestra en la tabla 9, gran parte de este nitrógeno se encuentra en forma pirrólica o piridínica, nitrógeno que ha demostrado mejorar la adsorción reversible de los iones Na^+ en la superficie del carbono debido a su naturaleza deficiente en electrones (Y. Li et al., 2020). También destaca la alta concentración de potasio (13,9 at%) en el carbón piro (tabla 8), en concordancia con los altos valores mostrados en los análisis XRF de las cenizas de la biomasa.

La implementación del pretratamiento hidrotérmal (HTC) permitió la extracción de este potasio al favorecer su movilización desde la fase sólida hacia la fase líquida del proceso. Esto demuestra que el tratamiento hidrotérmal en agua es una estrategia eficaz para eliminar metales alcalinos y alcalinotérreos, cuya presencia es indeseada debido a su posible reactividad con el sodio en baterías. Este enfoque permite evitar el uso de lavados ácidos posteriores, una práctica habitual en la preparación de carbones para aplicaciones electroquímicas. Destaca también la amplia

diferencia en el contenido de oxígeno superficial entre el carbón Piro (10,65 at%) y el la muestra HTC_agua (4.62 at%). Mientras que la pirólisis directa retiene una mayor proporción de grupos funcionales oxigenados ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{C}=\text{O}$) procedentes de la biomasa original, el pretratamiento hidrotermal promueve la hidrólisis y descomposición de estos grupos, que se transfieren mayoritariamente a la fase líquida. Además, el entorno HTC favorece la aromatización parcial del sólido, reduciendo la funcionalización superficial (Marinovic et al. (2015)). Dado que la técnica XPS analiza únicamente los primeros 5–10 nm, es especialmente sensible a la presencia de grupos funcionales en la superficie del material. Por tanto, la reducción significativa del contenido de oxígeno medida por XPS pone de manifiesto la eficacia del pretratamiento hidrotermal para obtener carbones con superficies menos oxigenadas y, potencialmente, con mayor estabilidad y reversibilidad en aplicaciones electroquímicas.

En lo relativo al carbono, también llama la atención el alto contenido de enlaces grafiticos C-C (sp^2) en el carbón pirolítico, reflejando de nuevo el alto grado de ordenamiento obtenido con el proceso de pirólisis directa. En los carbones HTC_bórico y HTC_cítrico la concentración de carbono se ve aumentada con respecto al carbón HTC_agua (tabla 10), gracias a la actividad catalítica de estos ácidos sobre las reacciones de hidrólisis, deshidratación y condensación de los polímeros biomásicos (C.-C. Wang & Su, 2021). Por último, el análisis mediante XPS reveló que el tratamiento con ácido bórico es capaz de fijar en la superficie del carbón final un 0,78 at% de boro.

Tabla 8. Composición atómica superficial en % atómico según análisis XPS

	O 1s	C 1s	N 1s	Ca 2P	K 2p	P 2p	B 1s	S 2p
Piro	10,65	73,31	1,1	0,6	13,9	0,44		
HTC_agua	4,62	93,59	1,59					0,2
HTC_bórico	3,81	94,03	1,39				0,78	
HTC_cítrico	3,67	95,21	1,12					

Tabla 9. Composición química superficial según análisis XPS (Región N 1s)

	N piridínico	N pirrólico	N cuaternario
HTC_Cítrico	35,89	54,52	9,58
HTC_agua	23,83	50,88	25,29
HTC_bórico	51,32	41,09	7,59
HTC_cítrico	50,12	18,23	31,65

Tabla 10. Composición química superficial de según análisis XPS (Región C 1s)

	C-C (sp^2)	C-C (sp^3)	C-O	C=O
Piro	46,63	23,00	13,94	16,43
HTC_agua	43,77	26,72	15,38	14,13
HTC_bórico	43,39	27,35	13,78	15,47
HTC_cítrico	36,13	31,74	14,51	17,1

4.2.2.6. Caracterización electroquímica

En este apartado se analiza el rendimiento electroquímico de los cuatro carbones sintetizados como ánodos para baterías de iones de sodio. La figura 31 muestra las capacidades obtenidas en las cargas de los electrodos tras someterlos a distintas intensidades de corriente. El carbón producido a partir de pirólisis directa presenta el peor rendimiento electroquímico, con capacidades en torno a los 50 mAh g⁻¹ a una densidad de 0,1 mAh g⁻¹, probablemente debido a su estructura excesivamente ordenada. Además, la alta concentración de potasio detectada pudo haber provocado reacciones irreversibles con los iones de sodio, especialmente durante los primeros ciclo. A este respecto, destacar la baja ICE obtenida, de tan solo un 27,48 % (ver tabla 12). Parte de esta alta irreversibilidad también puede estar relacionada con la abundancia de grupos funcionales oxigenados susceptibles de generar reacciones irreversibles (C. Chen et al., 2020; Shao et al., 2021).

Gracias a la inclusión del pretratamiento hidrotermal, el carbón HTC_agua ofrece resultados muy superiores, con capacidades de carga de 251 y 76 mAh g⁻¹ a densidades de corriente de 0,1 y 2 A g⁻¹ respectivamente. También se observa un incremento de la ICE desde el 27,48 % al 64,24 % como consecuencia de la mencionada extracción de metales y menor presencia de grupos oxigenados. Con base a la caracterización previa, el mejor comportamiento de este carbón duro se basa en una estructura formada por dominios pseudografíticos que permiten el almacenamiento reversible de iones de sodio (C. Wang et al., 2017), además de la abundancia de ultramicroporosidad, presencia de grupos nitrogenados y estructuras esféricas que mejoran la difusión de los iones de sodio y aportan sitios adicionales para su almacenamiento (L. Fan et al., 2021). Su buen comportamiento a altas intensidades de corriente está relacionado con la existencia de una porosidad jerarquizada en el material, siendo los mesoporos determinantes para una rápida difusión de los iones hasta los centros activos.

La adición de ácido bórico durante el pretratamiento hidrotermal si bien parece no afectar en los primeros ciclos, si mejora el rendimiento electroquímico de HTC_bórico al aplicar altas intensidades de corriente, con una capacidad de 90 mAh g⁻¹ a 2 A g⁻¹. Esto puede deberse a la suma de varios factores. El primero, la mayor presencia de mesoporosidad, también relacionada con una menor ICE del 55,48 % a causa de la formación más extensa de la interfase de electrolito sólido. La expansión de las distancias intercapa d_{002} también facilita que los iones de sodio puedan intercalarse más rápidamente y por tanto tolerar mejor intensidades de corriente altas. En tercer lugar, la presencia de boro, al ser un dopante tipo p, mejora la adsorción de sodio en superficie y da lugar a sitios de adsorción de Na⁺ estables, donde cada átomo de B puede adsorber hasta tres átomos de sodio (Y. Li et al., 2020). Estos fenómenos superficiales, asociado a cinéticas rápidas de almacenamiento, contribuyen a una mejor tolerancia del material frente al aumento de la densidad de corriente.

Por último, el uso de ácido cítrico parece empeorar la capacidad del material HTC_cítrico en comparación con lo mostrado para HTC_agua y HTC_bórico, con capacidades de 204 y 59 mAh g⁻¹ a 0,1 y 2 A g⁻¹ respectivamente. El principal argumento para este fenómeno es la formación de zonas con un excesivo grado de ordenamiento, tal y como se ha descrito en el apartado anterior. Los iones de sodio, en un electrolito basado en carbonatos como el utilizado en el presente estudio, no pueden intercalarse en dominios grafiticos con distancias d_{002} inferiores a 0.37nm. Por tanto, la aparición de zonas completamente grafiticas con distancias interplanares inferiores a 0.30 nm resultan inservibles en el sistema electrolítico implementado. Adicionalmente, la menor presencia de mesoporosidad en el material también puede generar mayores resistencias difusionales a intensidades de corriente altas.

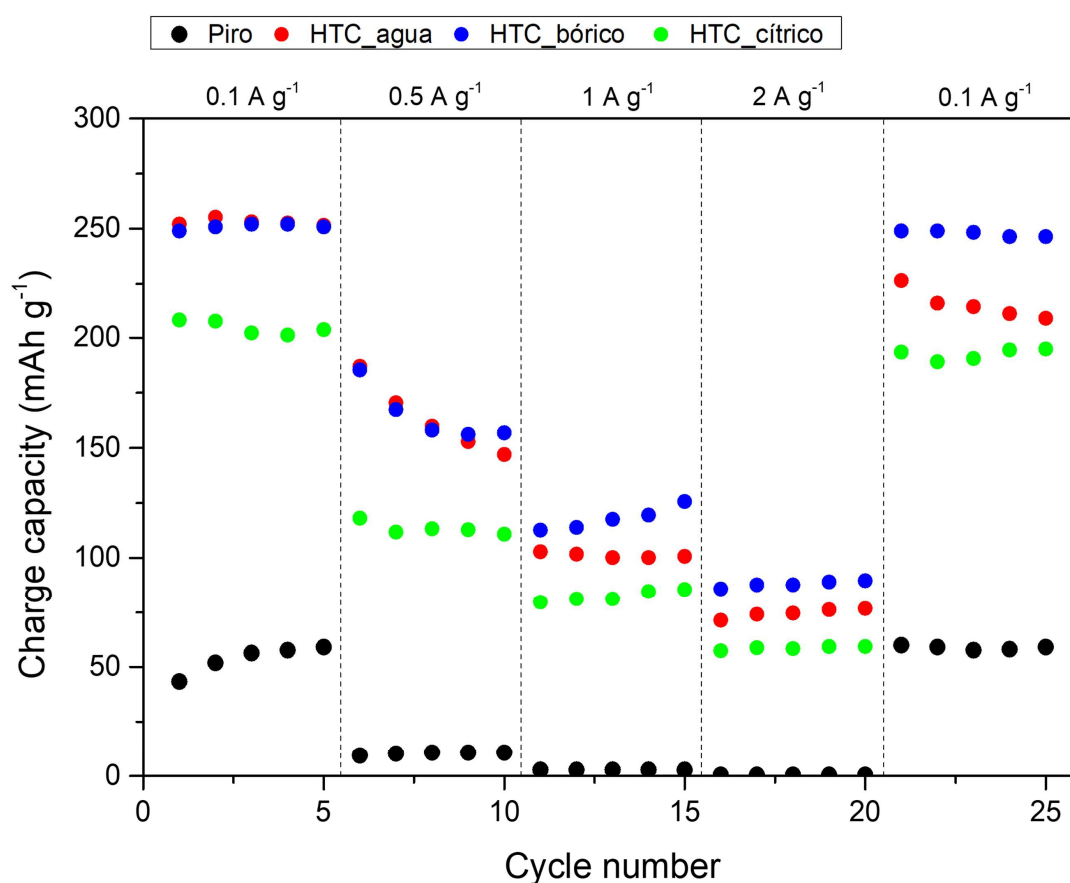


Figura 33. Capacidad de carga de los carbones a distintas densidades de corriente.

Tabla 11. Eficiencia coulombica inicial (ICE%) de los carbones

	ICE (%)
Piro	27,48%
HTC_agua	64,24%
HTC_bórico	55,48%
HTC_cítrico	63,3%

Para determinar la estabilidad de los carbones duros sintetizados, tras los 25 ciclos iniciales (figura 32), se han realizado otros 310 ciclos (figura 33), incluyendo 300 ciclos a 1 A g^{-1} . De entre los distintos materiales destaca la estabilidad del carbón HTC_bórico, con una capacidad de 242 mAh g^{-1} en el último ciclo, muy similar a los 249 mAh g^{-1} iniciales. En el lado opuesto, el carbón HTC_agua sufre una caída desde los 251 mAh g^{-1} a los 195 mAh g^{-1} (retención del 78 %). La hidrólisis ácida da lugar a una mayor extracción de impurezas y una disminución de los grupos oxigenados superficiales, lo que puede disminuir la presencia de reacciones parasitarias o menos reversibles durante los ciclos. También puede deberse a que la mayor expansión de los espacios d_{002} en el carbón HTC_bórico permite que los iones, durante los ciclos, puedan intercalarse y desintercalarse más fácilmente, dando lugar a una menor variación en el volumen del electrodo y por tanto a menores potenciales fracturas en el material.

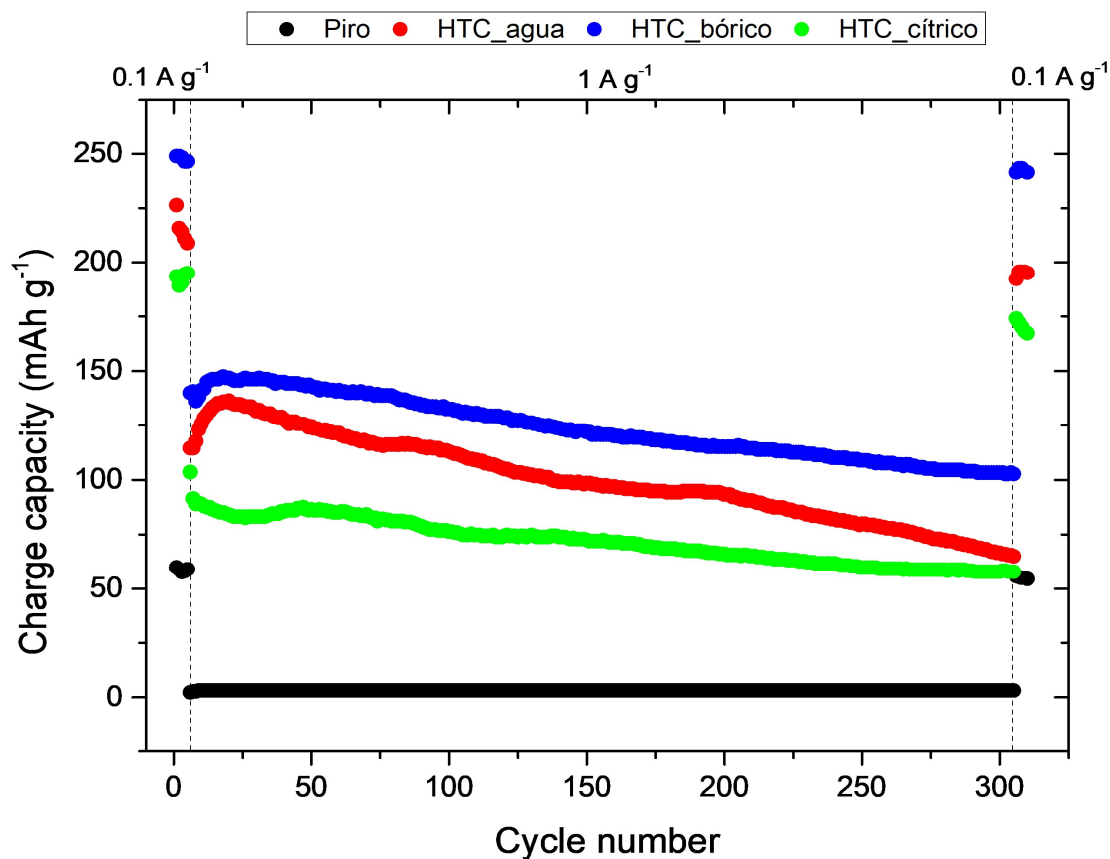


Figura 34. Retención de la capacidad tras 300 ciclos a 1 A g^{-1} .

4.2.2.7. Conclusiones

La carbonización hidrotermal (HTC) seguida de un proceso de pirólisis a 1000 °C se presenta como una estrategia eficaz para la producción de carbones duros de alto valor añadido a partir de posos de café. Debido al elevado contenido de extractivos y potasio presente en esta biomasa, su pirólisis directa genera un carbón duro con propiedades estructurales y químicas inadecuadas para su uso como electrodo en SIBs. En este contexto, el presente estudio evalúa la viabilidad de incorporar un pretratamiento hidrotermal, ya sea en medio acuoso puro o mediante la adición de ácido bórico o ácido cítrico, con el fin de modificar la evolución del precursor y mejorar las características estructurales y superficiales del carbón duro obtenido.

La aplicación del pretratamiento hidrotermal con agua resultó efectiva para la extracción de impurezas inorgánicas, especialmente metales alcalinos y alcalinotérreos, y evitar una ordenación excesiva de la estructura carbonosa durante la posterior pirólisis. Además, promovió el desarrollo de una morfología favorable, caracterizada por la presencia de dominios turbostráticos, microesferas y una porosidad jerarquizada, características favorables para su uso en dispositivos electroquímicos como baterías o supercondensadores. En el sistema electroquímico estudiado, la capacidad mostrada por este material resultó muy atractiva en base a un proceso de fabricación sencillo, económico y fácilmente escalable, si bien existe cierto margen de mejora en términos de retención de la capacidad.

En este sentido, la incorporación de ácido bórico durante la etapa hidrotermal condujo a la obtención de un carbón duro con mayor estabilidad estructural y mejor rendimiento a altas densidades de corriente, poniendo de manifiesto el efecto beneficioso del dopaje con boro. No obstante, este proceso debe optimizarse con el objetivo de incrementar el contenido en boro y, especialmente, mejorar la eficiencia coulúmbica inicial. Opuestamente, el uso de ácido cítrico no ha resultado beneficioso de cara la producción de carbones duros para SIBs, al menos en el sistema electrolítico utilizado, ya que ha conducido a una estructura excesivamente ordenada en la que los iones de sodio no pueden acomodarse fácilmente.

En resumen, este estudio preliminar abre nuevas perspectivas para la valorización de posos de café como precursores sostenibles en la producción de carbones duros para aplicaciones electroquímicas. Los resultados obtenidos son prometedores y demuestran que la incorporación de ácidos en la etapa hidrotermal permite modular tanto la estructura como la composición superficial del carbón resultante. La adición de ácido bórico o ácido cítrico dio lugar a materiales con propiedades diferenciadas, lo que podría ser de interés no solo para baterías de sodio, sino también para otras tecnologías de almacenamiento electroquímico.

5. Conclusiones generales

Este trabajo ha explorado el uso de posos de café como un recurso versátil para aplicaciones agrícolas y electroquímicas, demostrando su potencial tanto en la formulación de sustratos agrícolas como en la síntesis de electrodos carbonosos.

Desde el punto de vista agrícola, los resultados han demostrado que el biochar lavado de PDC es la mejor alternativa para reemplazar parcialmente a la turba sin comprometer la germinación ni el crecimiento radicular. Por otro lado, el hidrochar de PDC lavado mostró un desempeño aceptable, aunque con menor eficacia. Los PDC sin tratar térmicamente, especialmente en altas concentraciones, evidenciaron efectos fitotóxicos, mientras que en bajas proporciones ($\leq 2.5\%$) no afectaron significativamente el desarrollo vegetal. Se ha identificado que el tratamiento previo, en particular el lavado, es fundamental para reducir la fitotoxicidad y mejorar la eficiencia de estos materiales como aditivos en sustratos agrícolas.

En lo que respecta a la producción de electrodos carbonosos, la carbonización hidrotermal (HTC) previo al proceso de pirólisis se postula como una técnica viable para la obtención de carbones duros con una estructura y capacidad de almacenamiento de iones de sodio adecuada. Se ha observado que el dopado con ácido bórico durante el pretratamiento hidrotermal mejora las propiedades del carbón obtenido, aunque su baja incorporación sugiere la necesidad de optimizar este proceso. En contraste, el uso de ácido cítrico generó estructuras excesivamente ordenadas, lo que limitó su aplicabilidad en baterías de ion sodio con electrolitos convencionales basados en carbonatos.

Este estudio contribuye al conocimiento sobre la revalorización de residuos de biomasa, alineándose con estrategias de economía circular y sostenibilidad. No obstante, previo al estudio de la viabilidad técnica y económica de estas aplicaciones, es necesaria la realización de estudios a mayor escala, así como optimizar los tratamientos de lavado de los sustratos y explorar el impacto de electrolitos alternativos en distintos sistemas electroquímicos. La comercialización de productos de mayor valor añadido, como aditivo para sustratos o materiales para almacenamiento de energía, podría impulsar la viabilidad económica de la implantación a gran escala de plantas dedicadas a la producción de carbones a partir de biomasa residual. De este modo, se complementaría su uso más extendido como biochar para enmienda de suelos y captura de CO₂, aplicaciones que, por sí solas, no resultan suficientemente rentables en el contexto actual.

6. Bibliografía

Aamer, M., Shaaban, M., Hassan, M. U., Guoqin, H., Ying, L., Hai Ying, T., Rasul, F., Qiaoying, M., Zhuanling, L., Rasheed, A., & Peng, Z. (2020). Biochar mitigates the N₂O emissions from acidic soil by increasing the *nosZ* and *nirK* gene abundance and soil pH. *Journal of Environmental Management*, 255, 109891. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109891>

Afriliana, A., Hidayat, E., Yoshiharu, M., Taizo, M., & Harada, H. (2020). Evaluation of potency spent coffee grounds for make black compost. *E3S Web of Conferences*, 142, 04002. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202014204002>

Agrawal, A., Janakiraman, S., Biswas, K., Venimadhav, A., Srivastava, S. K., & Ghosh, S. (2019). Understanding the improved electrochemical performance of nitrogen-doped hard carbons as an anode for sodium ion battery. *Electrochimica Acta*, 317, 164–172. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.05.158>

Al Seadi, T., Drosch, B., Fuchs, W., Rutz, D., & Janssen, R. (2008). *Biogas handbook*. University of Southern Denmark.

Albuquerque, J. A., González, J., García, D., & Cegarra, J. (2006). Composting of a solid olive-mill by-product (“alperujo”) and the potential of the resulting compost for cultivating pepper under commercial conditions. *Waste Management*, 26(6), 620–626. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2005.04.008>

Alvin, S., Yoon, D., Chandra, C., Cahyadi, H. S., Park, J.-H., Chang, W., Chung, K. Y., & Kim, J. (2019). Revealing sodium ion storage mechanism in hard carbon. *Carbon*, 145, 67–81. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.12.112>

Alvira, D., Antorán, D., & Manyà, J. J. (2022a). Assembly and electrochemical testing of renewable carbon-based anodes in SIBs: A practical guide. *Journal of Energy Chemistry*, 75, 457–477. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2022.09.002>

Alvira, D., Antorán, D., & Manyà, J. J. (2022b). Plant-derived hard carbon as anode for sodium-ion batteries: A comprehensive review to guide interdisciplinary research. *Chemical Engineering Journal*, 447, 137468. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137468>

Alvira, D., Antorán, D., Vidal, M., Sebastian, V., & Manyà, J. J. (2023). Vine shoots-derived hard carbons as anodes for sodium-ion batteries: Role of annealing temperature in regulating their structure and morphology. *Batteries & Supercaps*, 6(10). <https://doi.org/10.1002/batt.202300233>

Alvira Dobón, D. S. (2024). *Production of engineered vine shoots derived hard carbons as anodes for sodium-ion batteries* [Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza].

Armand, M., Axmann, P., Bresser, D., Copley, M., Edström, K., Ekberg, C., Guyomard, D., Lestriez, B., Novák, P., Petranikova, M., Porcher, W., Trabesinger, S., Wohlfahrt-Mehrens, M., & Zhang, H. (2020). Lithium-ion batteries – Current state of the art and anticipated developments. *Journal of Power Sources*, 479, 228708. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228708>

Ayilara, M., Olanrewaju, O., Babalola, O., & Odeyemi, O. (2020). Waste management through composting: Challenges and potentials. *Sustainability*, 12(11), 4456. <https://doi.org/10.3390/su12114456>

Azuma, H., Imoto, H., Yamada, S., & Sekai, K. (1999). Advanced carbon anode materials for lithium ion cells. *Journal of Power Sources*, 81–82, 1–7. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00122-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00122-6)

Badwal, S. P. S., Giddey, S. S., Munnings, C., Bhatt, A. I., & Hollenkamp, A. F. (2014). Emerging electrochemical energy conversion and storage technologies. *Frontiers in Chemistry*, 2. <https://doi.org/10.3389/fchem.2014.00079>

Banitalebi, G., Mosaddeghi, M. R., & Shariatmadari, H. (2019). Feasibility of agricultural residues and their biochars for plant growing media: Physical and hydraulic properties. *Waste Management*, 87, 577–589. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.02.034>

Bargmann, I., Rillig, M. C., Buss, W., Kruse, A., & Kuecke, M. (2013). Hydrochar and biochar effects on germination of spring barley. *Journal of Agronomy and Crop Science*, 199(5), 360–373. <https://doi.org/10.1111/jac.12024>

Barteling, H., Verma, M., & van Meijl, H. (2024). Introducing municipal solid waste streams in a CGE framework: A step in the direction of circular economy analysis. *Journal of Global Economic Analysis*, 9(1), 1–44. <https://doi.org/10.21642/JGEA.090101AF>

Bauer, A., Song, J., Vail, S., Pan, W., Barker, J., & Lu, Y. (2018). The scale-up and commercialization of nonaqueous Na-ion battery technologies. *Advanced Energy Materials*, 8(17). <https://doi.org/10.1002/aenm.201702869>

Biemolt, J., Jungbacker, P., van Teijlingen, T., Yan, N., & Rothenberg, G. (2020). Beyond lithium-based batteries. *Materials*, 13(2), 425. <https://doi.org/10.3390/ma13020425>

Bu, X., Xue, J., Wu, Y., & Ma, W. (2020). Effect of biochar on seed germination and seedling growth of *Robinia pseudoacacia* L. in Karst calcareous soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 51(3), 352–363. <https://doi.org/10.1080/00103624.2019.1709484>

Busch, D., Kammann, C., Grünhage, L., & Müller, C. (2012). Simple biotoxicity tests for evaluation of carbonaceous soil additives: Establishment and reproducibility of four test procedures. *Journal of Environmental Quality*, 41(4), 1023–1032. <https://doi.org/10.2134/jeq2011.0122>

Carmichael, R. S. (2017). *Practical handbook of physical properties of rocks and minerals* (Original work published 1988). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9780203710968>

Cayuela, M. L., van Zwieten, L., Singh, B. P., Jeffery, S., Roig, A., & Sánchez-Monedero, M. A. (2014). Biochar's role in mitigating soil nitrous oxide emissions: A review and meta-analysis. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 191, 5–16. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2013.10.009>

Cazier, E. A., Trably, E., Steyer, J. P., & Escudie, R. (2015). Biomass hydrolysis inhibition at high hydrogen partial pressure in solid-state anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, 190, 106–113. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.04.055>

Cervera-Mata, A., Navarro-Alarcón, M., Rufián-Henares, J. Á., Pastoriza, S., Montilla-Gómez, J., & Delgado, G. (2020). Phytotoxicity and chelating capacity of spent coffee grounds: Two contrasting faces in its use as soil organic amendment. *Science of The Total Environment*, 717, 137247. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137247>

Chen, C., Huang, Y., Zhu, Y., Zhang, Z., Guang, Z., Meng, Z., & Liu, P. (2020). Nonignorable influence of oxygen in hard carbon for sodium ion storage. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(3), 1497–1506. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b05948>

Chen, D. M.-C., Bodirsky, B. L., Krueger, T., Mishra, A., & Popp, A. (2020). The world's growing municipal solid waste: Trends and impacts. *Environmental Research Letters*, 15(7), 074021. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/ab8659>

Chen, F., Liu, L., Shen, Z., Xu, G. Q., & Hor, T. S. A. (2002). Formation of hydrogenated amorphous carbon films from polymer pyrolysis. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 74(2), 317–319. <https://doi.org/10.1007/s003390101011>

Chen, H., Chen, C., & Yu, F. (2021). Biochar improves root growth of *Sapium sebiferum* (L.) Roxb. container seedlings. *Agronomy*, 11(6), 1242. <https://doi.org/10.3390/agronomy11061242>

Chintala, R., Mollinedo, J., Schumacher, T. E., Malo, D. D., & Julson, J. L. (2014). Effect of biochar on chemical properties of acidic soil. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 60(3), 393–404. <https://doi.org/10.1080/03650340.2013.789870>

Christensen, T. H., & Bisinella, V. (2021). Climate change impacts of introducing carbon capture and utilisation (CCU) in waste incineration. *Waste Management*, 126, 754–770. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.03.046>

Ciner, M. N., Elmaslar Özbaş, E., Savuk, H., Günay, Ş., Özcan, H. K., & Öngen, A. (2024). The effect of biochar obtained from waste filter coffee grounds on plant germination. *International Journal of Agriculture Environment and Food Sciences*, 8(3), 561–570. <https://doi.org/10.31015/jaefs.2024.3.9>

Clark, S., & Cavigelli, M. (2005). Suitability of composts as potting media for production of organic vegetable transplants. *Compost Science & Utilization*, 13(2), 150–155. <https://doi.org/10.1080/1065657X.2005.10702232>

Collard, F.-X., & Blin, J. (2014). A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 594–608. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.06.013>

Cruz, S., & Marques dos Santos Cordovil, C. S. (2015). Espresso coffee residues as a nitrogen amendment for small-scale vegetable production. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 95(15), 3059–3066. <https://doi.org/10.1002/jsfa.7325>

De Corato, U. (2020). Agricultural waste recycling in horticultural intensive farming systems by on-farm composting and compost-based tea application improves soil quality and plant health: A review under the perspective of a circular economy. *Science of The Total Environment*, 738, 139840. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139840>

Del Mar Saavedra Rios, C., Simonin, L., Ghimbeu, C. M., Vaulot, C., da Silva Perez, D., & Dupont, C. (2022). Impact of the biomass precursor composition in the hard carbon properties and performance for application in a Na-ion battery. *Fuel Processing Technology*, 231, 107223. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107223>

Di Lonardo, S., Vaccari, F. P., Baronti, S., Capuana, M., Bacci, L., Sabatini, F., Lambardi, M., & Miglietta, F. (2013). Biochar successfully replaces activated charcoal for in vitro culture of two white poplar clones reducing ethylene concentration. *Plant Growth Regulation*, 69(1), 43–50. <https://doi.org/10.1007/s10725-012-9745-8>

DiVincenzo, D. P., & Mele, E. J. (1985). Cohesion and structure in stage-I graphite intercalation compounds. *Physical Review B*, 32(4), 2538–2553. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.32.2538>

Domingo, J. L., Marquès, M., Mari, M., & Schuhmacher, M. (2020). Adverse health effects for populations living near waste incinerators with special attention to hazardous waste incinerators: A review of the scientific literature. *Environmental Research*, 187, 109631. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109631>

Dou, X., Hasa, I., Hekmatfar, M., Diemant, T., Behm, R. J., Buchholz, D., & Passerini, S. (2017). Pectin, hemicellulose, or lignin? Impact of the biowaste source on the performance of hard carbons for sodium-ion batteries. *ChemSusChem*, 10(12), 2668–2676. <https://doi.org/10.1002/cssc.201700628>

Drouineau, M., Maïzi, N., & Mazaauric, V. (2014). Impacts of intermittent sources on the quality of power supply: The key role of reliability indicators. *Applied Energy*, 116, 333–343. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.11.069>

Du, W.-S., Sun, C., & Sun, Q. (2023). The recent progress of pitch nanoengineering to obtain the carbon anode for high-performance sodium ion batteries. *Materials*, 16(13), 4871. <https://doi.org/10.3390/ma16134871>

European Commission. (2019). *The European Green Deal*. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A52019DC0640>

European Commission. (2023). *Critical raw materials for the EU*. https://commission.europa.eu/publications/critical-raw-materials_en

Fan, L., Shi, Z., Ren, Q., Yan, L., Zhang, F., & Fan, L. (2021). Nitrogen-doped lignin-based carbon microspheres as anode material for high performance sodium ion batteries. *Green Energy & Environment*, 6(2), 220–228. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2020.06.005>

Fan, T.-E., & Xie, H.-F. (2019). Sb₂S₃-rGO for high-performance sodium-ion battery anodes on Al and Cu foil current collector. *Journal of Alloys and Compounds*, 775, 549–553. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.103>

Farah, A. (2012). Coffee constituents. In *Coffee* (pp. 21–58). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9781119949893.ch2>

Fernández-Hernández, A., Roig, A., Serramiá, N., Civantos, C. G.-O., & Sánchez-Monedero, M. A. (2014). Application of compost of two-phase olive mill waste on olive grove: Effects on soil, olive fruit and olive oil quality. *Waste Management*, 34(7), 1139–1147. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.03.027>

Ferrarezi, R. S., Qin, K., Nguyen, L. X., Poole, S. D., Cárdenas-Gallegos, J. S., de Oliveira, H. F. E., & Housley, M. J. (2024). Multi-season evaluation of substrates for optimized arugula and lettuce production in hydroponics. *HortScience*, 59(3), 403–411. <https://doi.org/10.21273/HORTSCI17606-23>

Fields, J. S., Owen, J. S., & Altland, J. E. (2021). Substrate stratification: Layering unique substrates within a container increases resource efficiency without impacting growth of shrub rose. *Agronomy*, 11(8), 1454. <https://doi.org/10.3390/agronomy11081454>

Fondard, J., Irisarri, E., Courrèges, C., Palacin, M. R., Ponrouch, A., & Dedryvère, R. (2020). SEI composition on hard carbon in Na-ion batteries after long cycling: Influence of salts (NaPF₆, NaTFSI) and additives (FEC, DMCF). *Journal of The Electrochemical Society*, 167(7), 070526. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab75fd>

Franca, A. S., & Oliveira, L. S. (2022). Potential uses of spent coffee grounds in the food industry. *Foods*, 11(14), 2064. <https://doi.org/10.3390/foods11142064>

Fu, X., Beatty, D. N., Gaustad, G. G., Ceder, G., Roth, R., Kirchain, R. E., Bustamante, M., Babbitt, C., & Olivetti, E. A. (2020). Perspectives on cobalt supply through 2030 in the face of changing demand. *Environmental Science & Technology*, 54(5), 2985–2993. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b04975>

Funke, A., & Ziegler, F. (2010). Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 4(2), 160–177. <https://doi.org/10.1002/bbb.198>

Gammoudi, N., Nagaz, K., & Ferchichi, A. (2021). Potential use of spent coffee grounds and spent tea leaves extracts in priming treatment to promote in vitro early growth of salt- and drought-stressed seedlings of *Capsicum annuum* L. *Waste and Biomass Valorization*, 12(6), 3341–3353. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01216-w>

Glaser, B., Lehmann, J., & Zech, W. (2002). Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal: A review. *Biology and Fertility of Soils*, 35(4), 219–230. <https://doi.org/10.1007/s00374-002-0466-4>

Gohardoust, M. R., Bar-Tal, A., Effati, M., & Tuller, M. (2020). Characterization of physicochemical and hydraulic properties of organic and mineral soilless culture substrates and mixtures. *Agronomy*, 10(9), 1403. <https://doi.org/10.3390/agronomy10091403>

Hardgrove, S. J., & Livesley, S. J. (2016). Applying spent coffee grounds directly to urban agriculture soils greatly reduces plant growth. *Urban Forestry & Urban Greening*, 18, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.ufug.2016.02.015>

Hirsh, H. S., Li, Y., Tan, D. H. S., Zhang, M., Zhao, E., & Meng, Y. S. (2020). Sodium-ion batteries paving the way for grid energy storage. *Advanced Energy Materials*, 10(32). <https://doi.org/10.1002/aenm.202001274>

Huang, G., Kong, Q., Yao, W., & Wang, Q. (2023). High proportion of active nitrogen-doped hard carbon based on Mannich reaction as anode material for high-performance sodium-ion batteries. *ChemSusChem*, 16(7). <https://doi.org/10.1002/cssc.202202070>

Huang, L., & Gu, M. (2019). Effects of biochar on container substrate properties and growth of plants—A review. *Horticulturae*, 5(1), 14. <https://doi.org/10.3390/horticulturae5010014>

INE. (n.d.). *Cantidad de residuos no peligrosos y peligrosos gestionados, por tipo de residuo, tipo de tratamiento y clase de peligrosidad*. Retrieved November 4, 2024, from <https://www.ine.es/jaxi/Datos.htm?tpx=33000>

Irisarri, E., Ponrouch, A., & Palacin, M. R. (2015). Review—Hard carbon negative electrode materials for sodium-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(14), A2476–A2482. <https://doi.org/10.1149/2.0091514jes>

Islam, A. K. M. S., Edwards, D. G., & Asher, C. J. (1980). pH optima for crop growth. *Plant and Soil*, 54(3), 339–357. <https://doi.org/10.1007/BF02181830>

Jabborova, D., Ma, H., Bellingrath-Kimura, S. D., & Wirth, S. (2021). Impacts of biochar on basil (*Ocimum basilicum*) growth, root morphological traits, plant biochemical and physiological properties and soil enzymatic activities. *Scientia Horticulturae*, 290, 110518. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2021.110518>

Kober, T., Schiffer, H.-W., Densing, M., & Panos, E. (2020). Global energy perspectives to 2060 – WEC’s World Energy Scenarios 2019. *Energy Strategy Reviews*, 31, 100523. <https://doi.org/10.1016/j.esr.2020.100523>

Kovalcik, A., Obruca, S., & Marova, I. (2018). Valorization of spent coffee grounds: A review. *Food and Bioproducts Processing*, 110, 104–119. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2018.05.002>

Kwon, Y., Choi, K., & Jang, Y.-C. (2023). Greenhouse gas emissions from incineration of municipal solid waste in Seoul, South Korea. *Energies*, 16(12), 4791. <https://doi.org/10.3390/en16124791>

Lachos-Perez, D., Martins-Vieira, J. C., Missau, J., Anshu, K., Siakpebru, O. K., Thengane, S. K., Morais, A. R. C., Tanabe, E. H., & Bertuol, D. A. (2023). Review on biomass pyrolysis with a focus on bio-oil upgrading techniques. *Analytica*, 4(2), 182–205. <https://doi.org/10.3390/analytica4020015>

LaMer, V. K., & Dinegar, R. H. (1950). Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *Journal of the American Chemical Society*, 72(11), 4847–4854. <https://doi.org/10.1021/ja01167a001>

Lehmann, J., Gaunt, J., & Rondon, M. (2006). Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems – A review. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*, 11(2), 403–427. <https://doi.org/10.1007/s11027-005-9006-5>

Lehmann, J., & Joseph, S. (Eds.). (2012). *Biochar for environmental management*. Routledge. <https://doi.org/10.4324/9781849770552>

Lenchuk, O., Adelhelm, P., & Mollenhauer, D. (2019). New insights into the origin of unstable sodium graphite intercalation compounds. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21(35), 19378–19390. <https://doi.org/10.1039/C9CP03453F>

Li, Q., Huang, J., Cao, L., He, J., Wang, Y., Wu, W., He, Y., & Li, J. (2019). Revealing the sodium storage of surface C=O structure in high performance Na-ion battery. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 854, 113554. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113554>

Li, Y., Chen, M., Liu, B., Zhang, Y., Liang, X., & Xia, X. (2020). Heteroatom doping: An effective way to boost sodium ion storage. *Advanced Energy Materials*, 10(27). <https://doi.org/10.1002/aenm.202000927>

Liao, S., Pan, B., Li, H., Zhang, D., & Xing, B. (2014). Detecting free radicals in biochars and determining their ability to inhibit the germination and growth of corn, wheat and rice seedlings. *Environmental Science & Technology*, 48(15), 8581–8587. <https://doi.org/10.1021/es404250a>

Lim, S. L., Lee, L. H., & Wu, T. Y. (2016). Sustainability of using composting and vermicomposting technologies for organic solid waste biotransformation: Recent overview, greenhouse gases emissions and economic analysis. *Journal of Cleaner Production*, 111, 262–278. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.08.083>

Lima, J. R. de S., de Moraes Silva, W., de Medeiros, E. V., Duda, G. P., Corrêa, M. M., Martins Filho, A. P., Clermont-Dauphin, C., Antonino, A. C. D., & Hammecker, C. (2018). Effect of biochar on physicochemical properties of a sandy soil and maize growth in a greenhouse experiment. *Geoderma*, 319, 14–23. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.12.033>

Liu, B., Li, H., Li, H., Zhang, A., & Rengel, Z. (2021). Long-term biochar application promotes rice productivity by regulating root dynamic development and reducing nitrogen leaching. *GCB Bioenergy*, 13(1), 257–268. <https://doi.org/10.1111/gcbb.12766>

Liu, M., Wu, F., Bai, Y., Li, Y., Ren, H., Zhao, R., Feng, X., Song, T., & Wu, C. (2021). Boosting sodium storage performance of hard carbon anodes by pore architecture engineering. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(40), 47671–47683. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c14738>

Lombardi, L., Carnevale, E., & Corti, A. (2015). A review of technologies and performances of thermal treatment systems for energy recovery from waste. *Waste Management*, 37, 26–44. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.11.010>

López, M., Soliva, M., & Huerta, Ò. (2010). *Procés de compostatge: Caracterització de mostres*. Diputació de Barcelona.

Lou, X. F., & Nair, J. (2009). The impact of landfilling and composting on greenhouse gas emissions – A review. *Bioresource Technology*, 100(16), 3792–3798. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.12.006>

Loyao, A. S., Villasica, S. L. G., Dela Peña, P. L. L., & Go, A. W. (2018). Extraction of lipids from spent coffee grounds with non-polar renewable solvents as alternative. *Industrial Crops and Products*, 119, 152–161. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.04.017>

Luna-Lama, F., Rodríguez-Padrón, D., Puente-Santiago, A. R., Muñoz-Batista, M. J., Caballero, A., Balu, A. M., Romero, A. A., & Luque, R. (2019). Non-porous carbonaceous materials derived from coffee waste grounds as highly sustainable anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Cleaner Production*, 207, 411–417. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.024>

Majbar, Z., El Madani, F.-Z., Khalis, M., Lahlou, K., Ben Abbou, M., Majbar, E. B., Bourhia, M., Al-Huqail, A. A., El Askary, A., Khalifa, A. S., Ouahmane, L., Taleb, M., El Haji, M., & Rais, Z. (2021). Farmers' perceptions and willingness of compost production and use to contribute to environmental sustainability. *Sustainability*, 13(23), 13335. <https://doi.org/10.3390/su132313335>

Manthiram, A. (2017). An outlook on lithium ion battery technology. *ACS Central Science*, 3(10), 1063–1069. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.7b00288>

Manyà, J. J. (2012). Pyrolysis for biochar purposes: A review to establish current knowledge gaps and research needs. *Environmental Science & Technology*, 46(15), 7939–7954. <https://doi.org/10.1021/es301029g>

Marino, C., Cabanero, J., Povia, M., & Villevieille, C. (2018). Biowaste lignin-based carbonaceous materials as anodes for Na-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(7), A1400–A1408. <https://doi.org/10.1149/2.0681807jes>

Marinovic, A., Pileidis, F. D., & Titirici, M.-M. (2015). Hydrothermal carbonisation (HTC): History, state-of-the-art and chemistry. In *Porous carbon materials from sustainable precursors* (pp. 129–155). The Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/9781782622277-00129>

Mata-Alvarez, J. (2015). *Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes*. *Water Intelligence Online*, 4(0), 9781780402994–9781780402994. <https://doi.org/10.2166/9781780402994>

MITECO. (2021). *Memoria anual de generación y gestión de residuos: Residuos de competencia municipal 2021*.

Mor, S., Ravindra, K., Dahiya, R. P., & Chandra, A. (2006). Leachate characterization and assessment of groundwater pollution near municipal solid waste landfill site. *Environmental Monitoring and Assessment*, 118(1–3), 435–456. <https://doi.org/10.1007/s10661-006-1505-7>

Morales-Polo, C., Cledera-Castro, M. del M., Hueso-Kortekaas, K., & Revuelta-Aramburu, M. (2020). Anaerobic digestion in wastewater reactors of separated organic fractions from wholesale markets waste: Compositional and batch characterization. Energy and environmental feasibility. *Science of The Total Environment*, 726, 138567. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138567>

Moreno, J., & Moral, R. (2008). *Compostaje*. Mundiprensa.

Murdock, B. E., Toghil, K. E., & Tapia-Ruiz, N. (2021). A perspective on the sustainability of cathode materials used in lithium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 11(39). <https://doi.org/10.1002/aenm.202102028>

Nematian, M., Keske, C., & Ng'ombe, J. N. (2021a). A techno-economic analysis of biochar production and the bioeconomy for orchard biomass. *Waste Management*, 135, 467–477. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.09.014>

Nguyen, V.-T., Vo, T.-D.-H., Nguyen, T.-B., Dat, N. D., Huu, B. T., Nguyen, X.-C., Tran, T., Le, T.-N.-C., Duong, T.-G.-H., Bui, M.-H., Dong, C.-D., & Bui, X.-T. (2022). Adsorption of norfloxacin from aqueous solution on biochar derived from spent coffee ground: Master variables and response surface method optimized adsorption process. *Chemosphere*, 288, 132577. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132577>

Nguyen, V.-T., Vo, T.-D.-H., Tran, T., Nguyen, T.-N., Le, T.-N.-C., Bui, X.-T., & Bach, L.-G. (2021). Biochar derived from the spent coffee ground for ammonium adsorption from aqueous solution. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 4, 100141. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2021.100141>

Nita, C., Zhang, B., Dentzer, J., & Matei Ghimbeu, C. (2021). Hard carbon derived from coconut shells, walnut shells, and corn silk biomass waste exhibiting high capacity for Na-ion batteries. *Journal of Energy Chemistry*, 58, 207–218. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.08.065>

Odutola Oshunsanya, S. (2019). Introductory chapter: Relevance of soil pH to agriculture. In *Soil pH for nutrient availability and crop performance*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.82551>

Oh, W.-D., Lisak, G., Webster, R. D., Liang, Y.-N., Veksha, A., Giannis, A., Moo, J. G. S., Lim, J.-W., & Lim, T.-T. (2018). Insights into the thermolytic transformation of lignocellulosic biomass waste to redox-active carbocatalyst: Durability of surface active sites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 233, 120–129. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.03.106>

Paolini, V., Petracchini, F., Segreto, M., Tomassetti, L., Naja, N., & Cecinato, A. (2018). Environmental impact of biogas: A short review of current knowledge. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 53(10), 899–906. <https://doi.org/10.1080/10934529.2018.1459076>

Patil, S. T., Kadam, U. S., Mane, M. S., Mahale, D. M., & Dhekale, J. S. (2020). Hydroponic growth media (substrate): A review. *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry*, 106–113. <https://doi.org/10.9734/irjpac/2020/v21i2330307>

Pérez-Burillo, S., Cervera-Mata, A., Fernández-Arteaga, A., Pastoriza, S., Rufián-Henares, J. Á., & Delgado, G. (2022). Why should we be concerned with the use of spent coffee grounds as an organic amendment of soils? A narrative review. *Agronomy*, 12(11), 2771. <https://doi.org/10.3390/agronomy12112771>

Picca, G., Goñi-Urtiaga, A., Gomez-Ruano, C., Plaza, C., & Panettieri, M. (2023). Suitability of co-composted biochar with spent coffee grounds substrate for tomato (*Solanum lycopersicum*) fruiting stage. *Horticulturae*, 9(1), 89. <https://doi.org/10.3390/horticulturae9010089>

Puccini, M., Ceccarini, L., Antichi, D., Seggiani, M., Tavarini, S., Hernandez Latorre, M., & Vitolo, S. (2018). Hydrothermal carbonization of municipal woody and herbaceous prunings: Hydrochar valorisation as soil amendment and growth medium for horticulture. *Sustainability*, 10(3), 846. <https://doi.org/10.3390/su10030846>

Renou-Wilson, F., Moser, G., Fallon, D., Farrell, C. A., Müller, C., & Wilson, D. (2019). Rewetting degraded peatlands for climate and biodiversity benefits: Results from two raised bogs. *Ecological Engineering*, 127, 547–560. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2018.02.014>

Riera, N. I., Della Torre, V., Rizzo, P. F., Butti, M., Bressan, F. M., Zarate, N., Weigandt, C., & Crespo, D. E. C. (1949). Revista de la Facultad de Ciencias Agrarias. Universidad Nacional de Cuyo, 46(1), 0–0. https://www.scielo.org.ar/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1853-86652014000100014&lng=es&nrm=iso&tlng=en

Ritzkowski, M., & Stegmann, R. (2007). Controlling greenhouse gas emissions through landfill in situ aeration. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 1(3), 281–288. [https://doi.org/10.1016/S1750-5836\(07\)00029-1](https://doi.org/10.1016/S1750-5836(07)00029-1)

Ryckeboer, J., Mergaert, J., Coosemans, J., Deprins, K., & Swings, J. (2003). Microbiological aspects of biowaste during composting in a monitored compost bin. *Journal of Applied Microbiology*, 94(1), 127–137. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2672.2003.01800.x>

Saavedra Rios, C. del M., Simone, V., Simonin, L., Martinet, S., & Dupont, C. (2018). Biochars from various biomass types as precursors for hard carbon anodes in sodium-ion batteries. *Biomass and Bioenergy*, 117, 32–37. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.07.001>

Sanchez-Sanchez, A., Braghiroli, F. L., Izquierdo, M. T., Parmentier, J., Celzard, A., & Fierro, V. (2020). Synthesis and properties of carbon microspheres based on tannin–sucrose mixtures treated in hydrothermal conditions. *Industrial Crops and Products*, 154, 112564. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112564>

Sant’Anna, V., Biondo, E., Kolchinski, E. M., da Silva, L. F. S., Corrêa, A. P. F., Bach, E., & Brandelli, A. (2017). Total polyphenols, antioxidant, antimicrobial and allelopathic activities of spent coffee ground aqueous extract. *Waste and Biomass Valorization*, 8(2), 439–442. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9575-4>

Scrosati, B., & Garche, J. (2010). Lithium batteries: Status, prospects and future. *Journal of Power Sources*, 195(9), 2419–2430. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.048>

Shao, W., Hu, F., Zhang, T., Liu, S., Song, C., Li, N., Weng, Z., Wang, J., & Jian, X. (2021). Engineering ultramicroporous carbon with abundant C=O as extended “slope-dominated” sodium ion battery anodes. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9(29), 9727–9739. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c01885>

Shi, R., Hong, Z., Li, J., Jiang, J., Baquy, M. A.-A., Xu, R., & Qian, W. (2017). Mechanisms for increasing the pH buffering capacity of an acidic Ultisol by crop residue-derived biochars. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 65(37), 8111–8119. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b02266>

Shrivastava, H. (2023). Viable alternatives to lithium-based batteries. *Scholars Journal of Engineering and Technology*, 11(05), 111–114. <https://doi.org/10.36347/sjet.2023.v11i05.001>

Simone, V., Boulineau, A., de Geyer, A., Rouchon, D., Simonin, L., & Martinet, S. (2016). Hard carbon derived from cellulose as anode for sodium ion batteries: Dependence of electrochemical properties on structure. *Journal of Energy Chemistry*, 25(5), 761–768. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2016.04.016>

Sohi, S. P., Krull, E., Lopez-Capel, E., & Bol, R. (2010). A review of biochar and its use and function in soil. In *Advances in Agronomy* (Vol. 105, pp. 47–82). Academic Press. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(10\)05002-9](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(10)05002-9)

Somnuk, K., Eawlex, P., & Prateepchaikul, G. (2017). Optimization of coffee oil extraction from spent coffee grounds using four solvents and prototype-scale extraction using circulation process. *Agriculture and Natural Resources*, 51(3), 181–189. <https://doi.org/10.1016/j.anres.2017.01.003>

Song, X., Razavi, B. S., Ludwig, B., Zamanian, K., Zang, H., Kuzyakov, Y., Dippold, M. A., & Gunina, A. (2020). Combined biochar and nitrogen application stimulates enzyme activity and root plasticity. *Science of The Total Environment*, 735, 139393. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139393>

Steinbeiss, S., Gleixner, G., & Antonietti, M. (2009). Effect of biochar amendment on soil carbon balance and soil microbial activity. *Soil Biology and Biochemistry*, 41(6), 1301–1310. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2009.03.016>

Stevens, D. A., & Dahn, J. R. (2001). The mechanisms of lithium and sodium insertion in carbon materials. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(8), A803. <https://doi.org/10.1149/1.1379565>

Sunyoto, N. M. S., Setyawan, H. Y., Dewi, I. A., Widyasari, Y. E., Putri, M. R., & Santoso, R. A. M. (2022). Coffee spent ground-based biochar's properties and application: A systematic review. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 1018(1), 012036. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1018/1/012036>

Tanneberger, F., Appulo, L., Ewert, S., Lakner, S., Ó Brolcháin, N., Peters, J., & Wichtmann, W. (2021). The power of nature-based solutions: How peatlands can help us to achieve key EU sustainability objectives. *Advanced Sustainable Systems*, 5(1). <https://doi.org/10.1002/adsu.202000146>

Tarascon, J.-M. (2020). Na-ion versus Li-ion batteries: Complementarity rather than competitiveness. *Joule*, 4(8), 1616–1620. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.06.003>

Tian, W., Wang, L., Huo, K., & He, X. (2019). Red phosphorus filled biomass carbon as high-capacity and long-life anode for sodium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 430, 60–66. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.04.086>

Torrijos, V., Calvo Dopico, D., & Soto, M. (2021). Integration of food waste composting and vegetable gardens in a university campus. *Journal of Cleaner Production*, 315, 128175. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128175>

Vo, T. N., Le, V. T., Dang, N. K., Le, M. L. P., Nguyen, V. H., Tran, V. M., Nguyen, M. T., Tran, N. H. T., Nguyen, T. L., & Kim, I. T. (2024). ZnCl₂-based activation for converting spent coffee grounds into a robust anode for Li-ion batteries. *Biomass and Bioenergy*, 181, 107058. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2024.107058>

Volpe, M., Luz, F. C., Saha, N., Reza, M. T., Mosonik, M. C., Volpe, R., & Messineo, A. (2023). Enhancement of energy and combustion properties of hydrochar via citric acid catalysed secondary char production. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 13(12), 10527–10538. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01816-z>

Walter, M., Kovalenko, M. V., & Kravchyk, K. V. (2020). Challenges and benefits of post-lithium-ion batteries. *New Journal of Chemistry*, 44(5), 1677–1683. <https://doi.org/10.1039/C9NJ05682C>

Wang, C., Huang, J., Qi, H., Cao, L., Xu, Z., Cheng, Y., Zhao, X., & Li, J. (2017). Controlling pseudographitic domain dimension of dandelion derived biomass carbon for excellent sodium-ion storage. *Journal of Power Sources*, 358, 85–92. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.05.011>

Wang, C.-C., & Su, W.-L. (2021). Understanding acid pretreatment of lotus leaves to prepare hard carbons as anodes for sodium ion batteries. *Surface and Coatings Technology*, 415, 127125. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127125>

Wang, Y., Chen, R., Chen, T., Lv, H., Zhu, G., Ma, L., Wang, C., Jin, Z., & Liu, J. (2016). Emerging non-lithium ion batteries. *Energy Storage Materials*, 4, 103–129. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2016.04.001>

Wu, F., Liu, L., Yuan, Y., Li, Y., Bai, Y., Li, T., Lu, J., & Wu, C. (2018). Expanding interlayer spacing of hard carbon by natural K⁺ doping to boost Na-ion storage. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(32), 27030–27038. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b08380>

Xie, Q., Qu, S., Zhang, Y., & Zhao, P. (2021). Nitrogen-enriched graphene-like carbon architecture with tunable porosity derived from coffee ground as high performance anodes for lithium ion batteries. *Applied Surface Science*, 537, 148092. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148092>

Xu, Z., Chen, J., Wu, M., Chen, C., Song, Y., & Wang, Y. (2019). Effects of different atmosphere on electrochemical performance of hard carbon electrode in sodium ion battery. *Electronic Materials Letters*, 15(4), 428–436. <https://doi.org/10.1007/s13391-019-00143-w>

Yu, K., Zhao, H., Wang, X., Zhang, M., Dong, R., Li, Y., Bai, Y., Xu, H., & Wu, C. (2020). Hyperaccumulation route to Ca-rich hard carbon materials with cation self-incorporation and interlayer spacing optimization for high-performance sodium-ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(9), 10544–10553. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b22745>

Yuan, H.-Y., Ding, L.-J., Zama, E. F., Liu, P.-P., Hozzein, W. N., & Zhu, Y.-G. (2018). Biochar modulates methanogenesis through electron syntrophy of microorganisms with ethanol as a substrate. *Environmental Science & Technology*, 52(21), 12198–12207. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b04121>

Yuan, J.-H., Xu, R.-K., & Zhang, H. (2011). The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. *Bioresource Technology*, 102(3), 3488–3497. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.11.018>

Yuganova, T. I., & Putilina, V. S. (2023). Residues from municipal solid waste incineration: Composition, groundwater pollutant leaching, treatment to reduce environmental impact. *Геоэкология. Инженерная Геология. Гидрогеология. Геокриология*, 5, 65–78. <https://doi.org/10.31857/S0869780923040094>

Zeng, X., Li, M., Abd El-Hady, D., Alshitari, W., Al-Bogami, A. S., Lu, J., & Amine, K. (2019). Commercialization of lithium battery technologies for electric vehicles. *Advanced Energy Materials*, 9(27). <https://doi.org/10.1002/aenm.201900161>

Zhang, K., Wang, Y., Mao, J., & Chen, B. (2020). Effects of biochar nanoparticles on seed germination and seedling growth. *Environmental Pollution*, 256, 113409. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113409>

Zhang, T., Mao, J., Liu, X., Xuan, M., Bi, K., Zhang, X. L., Hu, J., Fan, J., Chen, S., & Shao, G. (2017). Pinecone biomass-derived hard carbon anodes for high-performance sodium-ion batteries. *RSC Advances*, 7(66), 41504–41511. <https://doi.org/10.1039/C7RA07231G>

Zheng, P., Liu, T., Yuan, X., Zhang, L., Liu, Y., Huang, J., & Guo, S. (2016). Enhanced performance by enlarged nano-pores of holly leaf-derived lamellar carbon for sodium-ion battery anode. *Scientific Reports*, 6(1), 26246. <https://doi.org/10.1038/srep26246>

Zhong, X., Li, Y., Zhang, L., Tang, J., Li, X., Liu, C., Shao, M., Lu, Z., Pan, H., & Xu, B. (2019). High-performance sodium-ion batteries based on nitrogen-doped mesoporous carbon spheres with ultrathin nanosheets. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(3), 2970–2977. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b17473>

Zubi, G., Dufo-López, R., Carvalho, M., & Pasaoglu, G. (2018). The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 89, 292–308. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.002>