



40 años



Open Access



40 años

## Revista Boliviana de Química 40 años

ISSN 0250-5460 Rev. Bol. Quim. Paper edition

ISSN 2078-3949 Rev. boliv. quim. Electronic edition

Received 02 1 2023 Accepted 06 22 2023 Published 06 30 2023

Vol. 40, No.2, pp. 55-60, May./Jun. 2023, Revista Boliviana de Química

Vol. 40, Issue 2, 55-60, May./Jun. 2023, Bolivian Journal of Chemistry

DOI: <https://doi.org/10.34098/2078-3949.40.2.3>

# PIRÓLISIS DE RESIDUOS DE *BERTHOLLETIA EXCELSA*, NUEZ AMAZÓNICA BOLIVIANA

Original article

Peer-reviewed

Ronald M. Lara Prado<sup>1,2,\*</sup>, Brenda Perez Nogales<sup>1</sup>, Andrea Vega Guzmán<sup>1</sup>, Giancarla Martínez<sup>1</sup>, Luis Lopez N.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones Químicas IIQ, Universidad Mayor de San Andrés UMSA, Av. Villazón No.1995, La Paz, Bolivia, <https://iiq.umsa.bo>

<sup>2</sup> Department of Chemical Engineering, KTH Royal Institute of Technology, SE-100 44 Stockholm, Sweden

**Keywords:** Amazon nut residues, Pyrolysis, Biochar, Bio-oils, Biogases. **Palabras clave:** Residuos de castaña, Pirólisis, Biochar, Bioaceite, Biogas.

## ABSTRACT

**Pyrolysis of residues of *Bertholletia excelsa*, Bolivian amazon nut.** The pyrolysis of amazon nut inner shells obtained from Bolivian producers was carried out in two stages. The first stage analyzes the temperature and the time of pyrolysis in three levels. The experiments were performed at atmospheric pressure and 10mL/min of constant nitrogen flow. The second stage analyzes the effect of a drying pretreatment of the inner shells to see the effect over the product properties. The present work evaluates the behavior of the obtained biochar, bio-oils, and biogases with respect to production yield (final mass of each fraction compared to the initial mass), density, pH and other parameters. Under the applied conditions, it was determined that the drying pretreatment does not improve the properties, but on the contrary, it leads to yield losses of the bio-oils, and a considerable viscosity decrease. Finally, with respect to obtaining better products, it was determined that the temperature with the best product distribution, and keeping a balance between the measured properties, is 575°C with a pyrolysis time of 60 minutes. These conditions produced the following yields: 34%, 27%, and 38% for biochar, bio-oils and biogases, respectively. \*Mail to: [ronaldlp@kth.se](mailto:ronaldlp@kth.se)

## RESUMEN

El estudio de pirólisis de cáscara de castaña boliviana se realizó en dos etapas. La primera etapa permitió observar el efecto del tiempo y de la temperatura en tres niveles a presión atmosférica y flujo de gas nitrógeno constante de 10mL/min. La segunda etapa se evaluó en base a un pretratamiento de secado de la cáscara de castaña para ver el efecto que esto provocaría en las propiedades de los productos obtenidos. El trabajo permitió evaluar los comportamientos del biochar, bioaceites y biogases en base a parámetros de rendimiento de obtención, densidad, pH y otros. Bajo las condiciones de estudio aplicadas se determinó que el pretratamiento de secado no mejora las propiedades, sino por el contrario, provoca una pérdida en el rendimiento de bioaceites y la viscosidad disminuye considerablemente. Finalmente, respecto a la obtención de mejores productos, se determinó que la temperatura con una mejor distribución de productos y manteniendo un buen balance entre las propiedades medidas, es a 575°C con un tiempo de pirólisis de 60 minutos. Bajo estas condiciones se obtuvieron los siguientes rendimientos: 34%, 27% y 38% para biochar, bioaceites y biogases, respectivamente.



## INTRODUCCIÓN

Actualmente, el mundo se encuentra en un cambio constante debido a la permanente búsqueda de sostenibilidad y el uso de recursos de manera responsable [1]. En contraste, el incremento de la población se traduce como mayor requerimiento energético [2]. Es así que múltiples equipos de investigación están aunando esfuerzos para encontrar nuevas alternativas que permitan contribuir a la producción de energía limpia, manteniendo la sostenibilidad como uno de los objetivos principales [3-5]. Una de las estrategias es la transformación de biomasa por medio de procesos termoquímicos para la obtención de biocombustibles y productos de valor agregado con un balance entre la generación de energía y las emisiones de carbono [6]. Esto se debe principalmente a que la biomasa representa un problema por sí misma, al tratarse de un material de poca densidad, su transporte y almacenamiento no es sostenible a largo plazo. Dentro de los tratamientos termoquímicos, uno de los más aplicados es el de pirólisis mediante el cual se quema la biomasa en condiciones inertes, con el objetivo de obtener productos líquidos, sólidos y gaseosos con múltiples aplicaciones. Este método aparece como una posible vía para transformar residuos agrícolas en materia prima para la generación de energía de manera sostenible.

Una de las fuentes de ingresos principales de las familias bolivianas es la actividad agrícola [7]. Ésta, genera grandes cantidades de biomasa alrededor de diversas comunidades de Bolivia. El presente trabajo de investigación se centra en el estudio de muestras endémicas de biomasa para la producción de productos de valor agregado como bioaceites (un tipo de crudo de petróleo sintético), biochar (un sólido carbonoso ampliamente utilizado en el mejoramiento de la calidad de tierras de cultivo), y biogases (combinación de gases permanentes que generan energía por medio de la combustión de los mismos). En este caso particular, se trabajó con cáscara de castaña producida en el departamento de Pando. A nuestro conocimiento la conversión de castaña por pirólisis no ha sido publicada.

Debido a que las muestras de biomasa difieren en su comportamiento de pirólisis en función a distintos parámetros como ser composición química, contenido de humedad y otras propiedades, es imperativo desarrollar un diseño experimental con el objetivo de determinar los efectos principales sobre la distribución de productos y las propiedades de los mismos. El presente trabajo se enfoca en el estudio preliminar del efecto del tiempo y la temperatura de pirólisis de cáscara de castaña de la amazonía Boliviana. Estos resultados y una discusión más detallada serán publicados posteriormente.

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

### *Producción de Biochar, bioaceite y biogas sin pre-tratamiento*

La cáscara de castaña fue sometida a distintas condiciones de pirólisis con el fin de estudiar los rendimientos de los productos biochar, bioaceite y biogas. Se modificaron las condiciones de temperatura y tiempo como se detalla en la Tabla 1 donde se puede observar que la modificación de la temperatura produce valores similares en el rendimiento del biochar generado. Estos valores también son similares cuando el tiempo de pirólisis aumenta. Por otro lado, respecto al rendimiento de los bioaceites, se puede observar que un aumento en la temperatura y en el tiempo de pirólisis (650°C, 90 min) provoca un aumento en su rendimiento de producción [10]. En consecuencia, el rendimiento de obtención de biogas es inversamente proporcional al rendimiento de producción de bioaceites. Así, a mayor rendimiento de biogases, menor será el rendimiento de bioaceites y viceversa. Este comportamiento se debe principalmente a un mayor grado de descomposición térmica de los bioaceites al aumentar la temperatura, ya que se favorece la descomposición de sustancias orgánicas que requieren de mayor energía [10]. Complementariamente, se puede mencionar que con un mayor tiempo de pirólisis se tendrá una mayor probabilidad de reacciones secundarias [11].

*Tabla 1. Distribución de productos obtenidos a partir de pirólisis de cáscara de castaña, sin pre-tratamiento.*

Experimento	% Rendimiento Biochar	% Rendimiento Bioaceite	% Rendimiento Biogas
500°C, 30 min	35,5	30,1	34,4
575°C, 60 min	34,7	27,2	38,1
650°C, 90 min	32,2	44,5	23,3
650°C, 30 min	31,5	27,8	40,6



### Producción de biochar, bioaceite y biogas con pre-tratamiento

Durante las pruebas de pirólisis se pudo notar que los bioaceites obtenidos contenían agua lo cual provocaba una separación de fases. De acuerdo con la bibliografía revisada, un pre-tratamiento de secado de la biomasa reduce la cantidad de agua en la fracción de bioaceites, evitando la separación de fases. Sin embargo, se debe tener en cuenta que el tratamiento también puede afectar en la distribución de productos (rendimientos de biochar, bioaceites y biogases) y sus propiedades.

Los rendimientos obtenidos a partir del proceso de pirólisis con pre-tratamiento de secado se hallan resumidos en la tabla 2. Se pudo evidenciar que los bioaceites solo poseían una fase, además de una coloración más oscura (marrón-rojiza), confirmando que se logró reducir la cantidad de agua. Por comparación de los resultados obtenidos, existe un claro efecto en el rendimiento de los bioaceites obtenidos, y en el rendimiento de biochar. Por ejemplo, a 500°C sin tratamiento previo, los rendimientos de biochar y bioaceites son: 35.5% y 30.1% respectivamente, en contraste con los rendimientos de biochar y bioaceites obtenidos luego del proceso de secado: 55.2% y 6.7%, respectivamente. Este comportamiento se repite en las demás condiciones experimentales (575°C y 650°C). Debido al súbito aumento en el rendimiento de biochar (valores cercanos a 55%) se sugiere que la aplicación principal para la cáscara de castaña es su uso en la producción de biochar.

**Tabla 2.** Distribución de productos obtenidos a partir de pirólisis de cáscara de castaña, con pretratamiento. La desviación estándar es el resultado de dos réplicas en cada condición.

Experimento	% Rendimiento Biochar	% Rendimiento Bioaceite	% Rendimiento Biogas
500°C, 30 min	55,2 ± 3,3	6,7 ± 1,1	38,2 ± 2,2
575°C, 60 min	42,7 ± 2,3	19,0 ± 1,4	38,3 ± 0,8
650°C, 90 min	52,6 ± 11,6	13,0 ± 6,1	34,4 ± 9,6

### Propiedades del biochar y de bioaceites

El resumen de las propiedades estudiadas tanto para biochar como para los bioaceites se halla detallado en las Tablas 3 y 4, respectivamente. Se puede observar que las propiedades no son afectadas significativamente cuando se modifican la temperatura (500-650°C), el tiempo (30-90 min) y el pretratamiento de secado.

**Tabla 3.** Resumen de las propiedades de biochar obtenido con y sin pretratamiento.

Propiedad del biochar	del	Sin pretratamiento			Con pretratamiento		
		500°C; 30min	575°C; 60min	650°C; 90min	500°C; 30min	575°C; 60min	650°C; 90min
Densidad real [g/cm <sup>3</sup> ]		0.94	0.99	0.73	0.84	0.93	0.82
Densidad aparente [g/cm <sup>3</sup> ]		0.4	0.4	0.4	0.4	0.3	*
Capacidad de retención de agua [gw/gbc]		1.47	2.76	2.88	3.12	3.15	3.26
pH		*	10.42	10.36	8.67	10.25	10.40

A partir de los resultados presentados en la tabla 4, se puede observar que no existe efecto del tiempo y la temperatura sobre la densidad y el pH. Sin embargo, los cambios más representativos se producen a consecuencia del pre-tratamiento de secado y esto se ve reflejado en los valores de viscosidad. Previo al pre-tratamiento de las muestras los valores de viscosidad se encuentran alrededor de 1.3 cm<sup>2</sup>/s y 1.8 cm<sup>2</sup>/s. Después del tratamiento de secado, la viscosidad se redujo a un rango entre 0.4 cm<sup>2</sup>/s y 0.9 cm<sup>2</sup>/s. Esto muestra que existe una influencia del pre-



40 años



tratamiento en la viscosidad de los bioaceites. Este comportamiento puede ser una consecuencia de reducir la cantidad de agua en el material inicial (pretratamiento a 105°C).

**Tabla 4.** Resumen de las propiedades de los bioaceites obtenidos.

Propiedad	Sin pretratamiento			Pretratamiento de secado a 105°C		
	P1 500°C; 30min	P6 575°C; 60min	P4 650°C; 90min	P13 500°C; 30min	P9 575°C; 60min	A1 650°C; 90min
Densidad real [g/cm <sup>3</sup> ]	1.1	1.0	0.9	1.1	0.9	1.2
pH	2.63	2.67	2.53	2.57	2.45	2.59
Viscosidad [cm <sup>2</sup> /s]	1.8	1.4	1.3	0.4	0.9	0.7

## EXPERIMENTAL

### Colección de muestras

La cáscara de castaña o el pericarpio de la especie *Bertholletia excelsa* fue recolectada en la localidad de “El Choro” en el departamento de Pando, Bolivia. Para poder asegurar una homogeneidad durante el proceso de pirólisis las muestras fueron trituradas en un molino mecánico, y posteriormente tamizadas con una malla de 5mm.

### Pirólisis de la cáscara de Castaña

Se realizaron pirólisis modificando la temperatura y el tiempo y el verificó el rendimiento relativo de biochar, bioaceites y biogases. Las pruebas se realizaron con pre-tratamiento (por triplicado) y sin pre-tratamiento (por duplicado debido a que la variación de los resultados fue muy baja). Las condiciones de pirólisis usadas en el presente estudio se hallan resumidas en la Tabla 1. Resumiendo, se utilizaron temperaturas de 500°C, 575°C, 650°C, y tiempos de pirólisis de 30, 60 y 90 minutos. Las demás condiciones experimentales fueron la rampa de calentamiento de 10 °C/min, con 50 mL/min de flujo de nitrógeno y la presión atmosférica (492mmHg) que se mantuvieron constantes durante todo el desarrollo de las pruebas de pirólisis. Respecto al pre-tratamiento se realizó un secado de las cáscaras de castaña a 100°C hasta obtener peso constante. La recuperación de los gases condensables y bioaceites se realizó con un sistema de condensación acoplado a un sistema de recirculación de agua. Se pesó la fracción sólida (biochar) producido durante la pirólisis, y por diferencia respecto a la masa inicial, se calculó su rendimiento. Se pesaron los bioaceites recuperados junto al sistema de condensación. Para determinar el porcentaje de gases generado durante la pirólisis se calculó la diferencia de masa entre la masa inicial (masa de biomasa introducida al sistema) y las masas reportadas de biochar y bioaceites.

### Caracterización de las propiedades de biochar

Para la caracterización de biochar se realizó un procedimiento previo de tamizado a través de malla N°18 de 0.5 mm de tamaño de partícula [17]. La densidad aparente fue determinada en función a la relación entre la masa observada y el volumen aparente ocupado por la muestra sólida dentro de una probeta graduada [18]. En contraste, la medición de la densidad real del biochar se realizó introduciendo la muestra en un picnómetro de 5mL y posteriormente se aforó con agua destilada. Se determinó la masa del picnómetro en seco y aforado únicamente con agua. Los cálculos se realizaron mediante la Ecuación 1 (Ec. 1) [19].

$$\rho_{char} = \rho_w \{ (W_{char} - W_a) / [(W_{char} - W_a) - (W_{char} - w) - W_w] \} \quad \text{Ec. 1}$$

$\rho_{char}$  = Densidad de biochar;  $\rho_w$  = Densidad del agua;  $W_{char}$  = Masa de biochar;  $W_a$  = Masa de picnómetro con aire;  $w$  = Masa de picnómetro llenado con biochar y aire;  $W_w$  = Masa de picnómetro con agua



La capacidad de retención de agua y la medida del pH se realizaron de manera simultánea. Para esto, 0.5 g de biochar fueron sumergidos en 50mL de agua destilada y se dejaron en agitación constante durante 30 minutos. Posteriormente, el pH fue medido con un pHmetro Oakton de Cole-Parmer. Se procedió a dejar la muestra de biochar sumergida en agua durante 24 horas para finalmente, separar el biochar por filtración en papel filtro con un tamaño de poro de 11µm. Se registró la masa húmeda y se calculó la capacidad de retención por diferencia simple [20].

La determinación de la densidad de los bioaceites se realizó por medición directa con un picnómetro (Glascobol) de 5mL. La medición de pH también fue realizada de manera directa con un pHmetro marca Perkin Elmer. Complementariamente, la medición de la viscosidad se realizó mediante el uso de un viscosímetro de Ostwald (Glascobol) realizando la medición por triplicado de acuerdo a la metodología sugerida por Beléndez [21].

Actualmente la investigación sigue en desarrollo, se esperan tener resultados complementarios y con mayor detalle en un futuro cercano.

## CONCLUSIÓN

Se presentaron los resultados preliminares de la conversión de residuos de cáscara de castaña de la Amazonía Boliviana a través de un proceso de pirólisis. Se obtuvo como productos: biochar, bioaceites y biogas. Se realizaron los experimentos a diferentes condiciones de operación (500 a 650°C de temperatura y 30-90 min de tiempo de pirólisis) y un tratamiento de secado (a 105°C) previo a la pirólisis. En general, las propiedades finales de los productos no sufren cambios significativos en el rango de condiciones de operación estudiado. El cambio más representativo se produjo a consecuencia del pretratamiento de secado y esto se ve reflejado en los valores de viscosidad. Este comportamiento puede ser una consecuencia de reducir la cantidad de agua en el material inicial (pretratamiento a 105°C). De acuerdo a las condiciones de operación estudiadas, 500°C y 30 minutos de pirólisis permiten el mayor rendimiento de biochar (después del tratamiento de secado) y a la vez con las que tienen menor consumo energético. En caso de buscar una distribución más balanceada entre los productos, se puede optar por el uso de biomasa sin pre-secado y realizar la pirólisis a 575°C durante 60 minutos. Actualmente se están realizando mayores investigaciones para comprender mejor el efecto de las condiciones de operación de pirólisis en las propiedades finales de los productos obtenidos a partir de residuos de cáscara de castaña.

## RECONOCIMIENTOS

Los autores agradecen a la empresa Tahuamanu y a los representantes de las familias productoras de la comunidad de El Choro ubicada en Cobija, departamento de Pando, por la provisión de muestras de cáscara de castaña utilizadas en el presente estudio.

## REFERENCIAS

1. UNFCCC, The Paris agreement, Dec. 14, 2022.
2. Yiming He, How population growth impacts energy consumption in Guangdong in China, Dec. 16, 2022.
3. UN - Department of Economic and Social Affairs, United Nations - Sustainable Development Goals, Dec. 16, 2022.
4. Azeta, O., Ayeni, A.O., Agboola, O., Elehinafe, F.B. **2021**, A review on the sustainable energy generation from the pyrolysis of coconut biomass, *Scientific African*, *13*, e00909. DOI: 10.1016/j.sciaf.2021.e00909
5. Zaman, C.Z., Pal, K., Yehye, W.A., Sagadevan, S., Shah, S.T., Adebisi, G.A., Marliana, E., Rafique, R.F., Johan, R.B. Pyrolysis: A Sustainable Way to Generate Energy from Waste, in *Pyrolysis*, InTech, **2017**. DOI: 10.5772/intechopen.69036
6. Mulholland, D.S., Boaventura G.R., Araújo D.F. **2012**, Geological and anthropogenic influences on sediment metal composition in the upper Paracatu River Basin, Brazil, *Environmental Earth Sciences*, *67*, 1307–1317. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12665-012-1574-6>
7. Achi, C.G., Omoniye, A.M., Coker, A.O., Sridhar, M.K.C. **2021**, Multivariate analysis of sediment quality in River Ogbere, Ibadan, South-West Nigeria, *H<sub>2</sub>Open Journal*, *4*(1), 1–11. DOI: <https://doi.org/10.2166/h2oj.2021.057>
8. Hasimuna, O.J., Chibesa, M., Ellender, B.R., Maulu, S. **2021**, Variability of Selected Heavy Metals in Surface Sediments and Ecological Risks in the Solwezi and Kifubwa Rivers, Northwestern Province, Zambia, *Scientific African*, *12*, e00822. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2021.e00822>
9. Pham, L.H., Tran, D.D., Le, H.D.T., Dinh, T.Q., Nguyen, Q.H., Dao, K.N., Thi Nguyen, H.T., Nguyen, A.H. **2021**, Dynamic Multivariate Analysis for Pollution Profiling and Abatement Recommendation in La Buong Watershed of Vietnam, *Research Square*, DOI: <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-367101/v1>
10. Buscaroli, A., Zannoni, D., Dinelli, E. **2021**, Spatial distribution of elements in near surface sediments as a consequence of sediment origin and anthropogenic activities in a coastal area in northern Italy, *Catena*, *196*, 104842. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.catena.2020.104842>
11. Kowalkowski, T., Zbytniewski, R., Szpejna, J., Buszewski, B. **2006**, Application of chemometrics in river water classification, *Water Research*, *40*(4), 744–752. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.11.042>



12. Dejoux, C., Iltis A. **1991**, El Lago Titicaca, síntesis del conocimiento limnológico actual, Región Hidrográfica (Vertiente del Titicaca), ORSTOM.
13. Ccopari R. **2010**, **03**, **10**, Río Suches: Minería informal en la frontera, Cabildo Abierto, N°47, 11. Encontrado en: [https://issuu.com/noticiasser/docs/cabildo\\_abierto\\_nro\\_47\\_pdf](https://issuu.com/noticiasser/docs/cabildo_abierto_nro_47_pdf)
14. Autoridad Nacional del Agua. Protocolo Nacional para el Monitoreo de la Calidad de los Recursos Hídricos Superficiales, Ediciones ANA, **2016**, Perú.
15. Duzgoren-Aydin, N.S., Aydin, A., Malpas, J. **2002**, Re-assessment of chemical weathering indices: Case study on pyroclastic rocks of Hong Kong, *Engineering Geology*, *63*(1–2), 99–119. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0013-7952\(01\)00073-4](https://doi.org/10.1016/S0013-7952(01)00073-4)
16. Salas-Mercado, D., Hermoza-Gutierrez, M., Salas-Ávila, D. **2020**, Distribution of heavy metals and metalloids in surface waters and on sediments of the Crucero river, Perú, *Revista Boliviana de Química*, *37*(4), 185–193. DOI: :10.34098/2078-3949.37.4.1
17. Turekian, K.K., Wedepohl, K.H. **1961**, Distribution of the Elements in Some Major Units of the Earth's Crust, *Geological Society of American Bulletin*, *72*(2), 175–192. DOI: [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1961\)72\[175:DOTEIS\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1961)72[175:DOTEIS]2.0.CO;2)
18. Gonzales Aliaga, R., Lopez Ramirez, A. Informe final del área de geología Región Puno, Gobierno Regional de Puno, Desarrollo de Capacidades para el ordenamiento Territorial de la Región de Puno, **2015**, Perú.
19. Sudhakaran, S., Mahadevan, H., Arun, V., Krishnakumar, A.P., Krishnan, K.A. **2020**, A multivariate statistical approach in assessing the quality of potable and irrigation water environs of the Netravati River basin (India), *Groundwater for Sustainable Development*, *11*, 100462. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2020.100462>
20. Song, J., Liu Q., Sheng Y. **2019**, Distribution and risk assessment of trace metals in riverine surface sediments in gold mining area, *Environmental Monitoring and Assessment*, *191*, 191. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7311-9>
21. The R development Core Team. R: A language and environment for statistical computing, R Foundation for Statistical Computing, **2020**, Vienna, Austria.
22. Canadian Council of Ministers of the Environment. Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life: DDT, DDE, and DDD, In: Canadian environmental quality guidelines, 1999, Canadian Council of Ministers of the Environment, Winnipeg, Canada.
23. Zhang, Z., Lu, Y., Li, H., Tu, Y., Liu, B., Yang, Z. **2018**, Assessment of heavy metal contamination, distribution and source identification in the sediments from the Zijiag River, China, *Science of the Total Environment*, *645*, 235–243. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.026>
24. Binam Mandeng, E.P., Bondjè Bidjeck, L.M., Ekoa Bessa, A.Z., Demonstel Ntomb, Y., Wassouo Wadjou, J., Edjengte Doumo, E.P., Bitom Dieudonné, L. **2019**, Contamination and risk assessment of heavy metals, and uranium of sediments in two watersheds in Abiete-Toko gold district, Southern Cameroon, *Heliyon*, *5*(10), E02591. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02591>
25. Li, R. Tang, X., Guo, W., Lin, L., Zhao, L., Hu, Y., Liu, M. **2020**, Spatiotemporal distribution dynamics of heavy metals in water, sediment, and zoobenthos in mainstream sections of the middle and lower Changjiang River, *Science of the Total Environment*, *714*, 136779. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136779>
26. Wang, Z., Qin, H., Liu, X. **2019**, Health risk assessment of heavy metals in the soil-water-rice system around the Xiazhuang uranium mine, China, *Environmental Science and Pollution Research*, *26*, 5904–5912. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3955-1>
27. Wilson, L. **2018**, Spatial Exploration of Trace Metals in Near-Surface Water and Soil in the Bolivian Altiplano, (MSc Tesis), Civil and Environmental Engineering Theses and Dissertations, Southern Methodist University, Texas, USA.
28. Uren, N.C. **1992**, Forms, reactions, and availability of nickel in soils, *Advances in Agronomy*, *48*, 141–203. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(08\)60937-2](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(08)60937-2)
29. Alloway, B.J. **1990**, Heavy metals in soils, *Environmental Pollution*, 3<sup>rd</sup> Edition, 1990, Springer Dordrecht. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-94-007-4470-7>
30. Pejman, A., Nabi Bidhendi, G., Ardestani, M., Saeedi, M., Baghvand, A. **2015**, A new index for assessing heavy metals contamination in sediments: A case study, *Ecological Indicators*, *58*, 365–373. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2015.06.012>
31. Villegas Flores, K.S., Alfonso Abella, M.P., Higuera Higuera, P.L., Palacios Ubach, S., Esbrí, J.M., García-Noguero, E.M. **2012**, Environmental pollution produced by gold artisanal mining in the Mapiri river basin, Apolobamba, Bolivia, *European Mineralogical Conference*, *1*, EMC2012-721-1. DOI: <http://hdl.handle.net/2117/116747>
32. Zuzolo, D., Cicchella, D., Catani, V., Giaccio, L., Guagliardi, I., Esposito, L., De Vivo, B. **2017**, Assessment of potentially harmful elements pollution in the Calore River basin (Southern Italy), *Environmental Geochemistry and Health*, *39*, 531-548. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10653-016-9832-2>