

Síntesis de Carbón Activado a Partir de Cáscara de Cacao Para la Remoción de
Mercurio (Hg^{2+}) en Soluciones Acuosas

Maria Cecilia Oñate Gutiérrez

Trabajo de Grado para Optar el Título de Química

Director

Adan Yovani León Bermúdez
Químico, Ingeniero Químico, *Ph.D*

Codirector

Daniel Ricardo Molina Velasco
Químico, *Ph.D*

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2025

Tabla de contenido

Introducción.....	10
1. Objetivos.....	12
1.1 Objetivo General.....	12
1.2 Objetivos Específicos	12
2. Marco Teórico	13
2.1 Cáscara de Cacao	13
2.2 Síntesis de Carbón Activado.....	14
2.3 Mercurio en Aguas	18
2.4 Adsorción de Hg^{2+}	19
2.5 Adsorción y Desorción de N_2 – Método BET	19
2.6 Espectroscopia Infrarroja – FTIR	20
2.7 Espectroscopía Raman.....	22
2.8 Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP – OES)	23
2.9 Isotermas de Adsorción	25
3. Metodología.....	25
3.1 Materiales	25
3.2 Síntesis del Carbón Activado	26
3.2.1 Pretratamiento Mecánico	26
3.2.2 Primer Diseño de Experimentos	26
3.2.3 Segundo Diseño de Experimentos	27
3.3 Diseño de Experimentos	28

SÍNTESIS DE CARBÓN ACTIVADO PARA REMOVER MERCURIO	3
3.4 Caracterización	28
3.4.1 Contenido de Cenizas	28
3.4.2 Determinación del Área Superficial	28
3.4.3 Espectroscopía Infrarroja ATR – FTIR	29
3.4.4 Espectroscopia Raman.....	29
3.5 Evaluación de la Capacidad de Adsorción	29
3.5.1 Determinación de Hg^{2+} por Espectroscopía ICP – OES.....	29
3.5.2 Determinación del Modelo de Adsorción.....	31
4. Resultados y Discusión.....	33
4.1 Análisis del Experimento Factorial 2^3	33
4.2 Superficie BET	43
4.3 Análisis de Espectros FTIR	44
4.4 Análisis de Espectros Raman	46
4.5 Tratamiento de Datos Para la Determinación de la Capacidad de Adsorción	49
4.6 Evaluación de la Capacidad de Adsorción	51
5. Conclusiones.....	54
6. Recomendaciones	55
Referencias Bibliográficas.....	56

Lista de Figuras

Figura 1 Estructuras de los principales monómeros de la lignina	14
Figura 2 Proceso de producción de carbones activados.	15
Figura 3 Termograma de cáscara de cacao.....	17
Figura 4 Cambio en el momento dipolar de una molécula diatómica heteronuclear.	21
Figura 5 Diagrama de Pareto para el análisis de los factores que influyen en la formación de sólidos de acuerdo con el diseño factorial 2^2	34
Figura 6 Diagrama de efectos principales en el rendimiento de sólidos para el diseño factorial 2^2	35
Figura 7 Diagrama de Pareto para el análisis de los factores que influyen en el área superficial de los carbones activados.....	36
Figura 8 Diagrama de efectos principales para el área superficial de carbones activados..	37
Figura 9 Gráfica de interacción entre factores para el área superficial de carbones activados.	38
Figura 10 Diagrama de Pareto para el análisis de los factores que influyen en el contenido de cenizas de los carbones activados.	40
Figura 11 Diagrama de efectos principales para el contenido de cenizas de carbones activados.	40
Figura 12 Gráfica de interacción entre factores para el contenido de cenizas de carbones activados.	40
Figura 13 Isoterma de adsorción/desorción de N_2 para carbón activado 1 (600 °C/30 min/IR 3:1).....	42
Figura 14 Espectro FTIR de la cáscara de cacao y de los carbones activados.	44

Figura 15 Espectro Raman de los carbones activados.....	46
Figura 16 Gráfica concentración inicial Vs el porcentaje de remoción	48
Figura 17 Gráfica concentración inicial del Hg^{2+} Vs la cantidad del analito en el adsorbente q_e	49
Figura 18 Isoterma de Freundlich.....	51
Figura 19 Isoterma de adsorción/desorción de N_2 del carbón activado 2.	61
Figura 20 Isoterma de adsorción/desorción de N_2 del carbón activado 3.	62
Figura 21 Isoterma de adsorción/desorción de N_2 del carbón activado 4.	62
Figura 22 Isoterma de adsorción/desorción de N_2 del carbón activado 5.	63
Figura 23 Isotermas de adsorción/desorción de N_2 del carbón activado 6.....	63
Figura 24 Isoterma de adsorción/desorción de N_2 del carbón activado 7.	64
Figura 25 Isoterma de adsorción/desorción de N_2 del carbón activado 8.	64
Figura 26 Curva de calibración para la determinación de Hg^{2+} a una longitud de onda 194,168 nm.	65
Figura 27 Gráfica isoterma de Langmuir	66
Figura 28 Gráfica isoterma de Temkin.....	67

Lista de Tablas

Tabla 1 Composición química de la cáscara, cascarilla y del mucílago de cacao.	13
Tabla 2 Matriz del diseño experimental 2^2 para la pirólisis de cáscara de cacao.	26
Tabla 3 Diseño experimental con tres factores y dos variables	27
Tabla 4 Rendimiento de los productos de pirólisis obtenidos de la cáscara de cacao.	34
Tabla 5 Caracterización de carbones activados a partir de cáscara de cacao.	36
Tabla 6 Análisis de varianza para el área superficial	40
Tabla 7 Relación de las bandas D y G de Raman	49
Tabla 8 Valores de la concentraciones inicial y final de la solución después de la adsorción del Hg^{2+} con el CA	49
Tabla 9 Parámetros cinéticos de adsorción de las isothermas de adsorción.	52
Tabla 10 Valores de concentración e intensidad para la obtención de la curva de calibración.	65
Tabla 11 Datos para la construcción de la isoterma de Langmuir	66
Tabla 12 Datos para la construcción de la isoterma de Freundlich.	67
Tabla 13 Datos para la construcción de la isoterma de Temkin.	67

Tabla de Anexos

Anexo A Isotermas de adsorción/desorción de N ₂	62
Anexo B Curvas de Calibración mediante ICP - OES	65
Anexo C Datos y gráficas de las isotermas de adsorción.....	66

Resumen

Título: Síntesis de carbón activado a partir de cáscara de cacao para la remoción de mercurio (Hg^{2+}) en soluciones acuosas *

Autor: Maria Cecilia Oñate Gutiérrez **

Palabras Clave: Carbón activado, Cáscara de cacao, Relación de impregnación, Temperatura de activación, Tiempo de activación, Área superficial, $\text{Hg}(\text{II})$, Isotermas de adsorción.

Descripción: La presencia del ión mercurio (Hg^{2+}) en ecosistemas acuáticos, producto de procesos de minería artesanales, es un grave problema ambiental y de salud que insta a implementar estrategias que permitan remover este catión. Una forma viable, económica y eficaz es por medio de carbones activados (CA) sintetizados a partir de residuos agroindustriales. Esto conlleva un doble beneficio, generar productos de valor agregado aprovechando residuos agroindustriales y eliminar Hg^{2+} en cuerpos de agua.

El propósito principal de esta investigación fue sintetizar CA a partir de cáscara de cacao para la remoción de $\text{Hg}(\text{II})$ en soluciones acuosas. Para esto, se llevó a cabo la síntesis de los CA utilizando un diseño experimental 2^3 , con tres variables de estudio: relación de impregnación, temperatura y tiempo de activación, evaluadas en dos niveles y como variables respuesta se determinaron: el área superficial y el contenido de ceniza. La caracterización textural y estructural de los carbones activados, se realizó a partir de adsorción/desorción de N_2 para la obtención del área superficial por el método BET y, se tomaron espectros IR y Raman, para confirmar los grupos funcionales y el grado de ordenamiento. Por último, se evaluó la capacidad de adsorción del Hg^{2+} por parte del CA mediante isotermas de adsorción de Langmuir, Freundlich y Temkin y la cuantificación del Hg^{2+} en agua se realizó por espectroscopia ICP-OES.

Se determinó que la temperatura de activación y la relación de impregnación son variables significativas sobre el área superficial. El CA sintetizado a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante 60 min y una relación de impregnación de 4:1 obtuvo la mayor área superficial ($815\text{ m}^2/\text{g}$). Se confirmó la presencia de grupos funcionales como grupos alcoxi y carbonilos. Los CA sintetizados presentaron un comportamiento de adsorción que corresponde al modelo de Freundlich, por lo que presenta una adsorción multicapa en sitios heterogéneos.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Adan Yovani León Bermúdez. Químico, Ingeniero Químico, Ph.D. Codirector: Daniel Ricardo Molina Velasco. Químico, Ph.D.

Abstract

Title: Synthesis of activation carbon from cacao pod husk for mercury (Hg^{2+}) removal in aqueous solutions*

Author: Maria Cecilia Oñate Gutiérrez¹

Key Words: Activated carbon, Cacao pod husk, Impregnation ratio, Activation temperature, Activation time, Surface area, $\text{Hg}(\text{II})$, Adsorption isotherms.

Description: The presence of mercury ion (Hg^{2+}) in aquatic ecosystems, resulting from artisanal mining processes, it is a serious environmental and health problem and urges the implementation of strategies to eliminate or remove this cation. A viable, cost-effective, and efficient approach is through activated carbons (AC) synthesized from agro-industrial waste. This would yield a dual benefit: generating value-added products by utilizing agro-industrial waste and removing Hg^{2+} in water bodies.

The main purpose of this research was to synthesize AC from cacao pod husk for the removal of Hg^{2+} in aqueous solutions. For this, the AC synthesis was carried out using a 2^3 experimental design, with three independent variables: impregnation ratio, activation temperature, and activation time, evaluated at two levels (-1 and +1) and as response variables determined were surface area and ash content. The textural and structural characterization of activated carbons, it was performed from nitrogen adsorption/desorption to obtain the surface area using the BET method. IR and Raman spectra were analyzed, to confirm the functional groups and their degree of ordering. Finally, the adsorption capacity of the AC was evaluated using ICP-OES spectroscopy and using Langmuir, Freundlich, and Temkin adsorption isotherms to assess the type of adsorption behavior of the AC in removing Hg^{2+} .

The activation temperature and impregnation ratio were identified as the significant variables affecting the surface area. The AC synthesized at of 600 °C, for 60 minutes, and an impregnation ratio of 4:1 achieved the highest surface area (815 m^2/g). Functional groups such as alkoxy and carbonyls. The AC synthesized with KOH an adsorption behavior corresponding to the Freundlich model, indicating multilayer adsorption on heterogeneous sites.

* Degree Work

¹ Faculty of Science. School of Chemistry. Director: Adan Yovani León Bermúdez. Chemist, Chemical Engineer, PhD. Co-Director: Daniel Ricardo Molina Velasco. Chemist, PhD.

Introducción

Típicamente, el procesamiento del grano de cacao para la elaboración de chocolates emplea el 10% del peso de la fruta. No obstante, la vaina de cacao (fruta) genera otros subproductos como el mucílago y la cáscara de cacao que representan entre el 75,7 y el 85,9% del fruto total en base húmeda (Emmanuel et al., 2011)(Rocio Campos, 2018). En este contexto, es importante aprovechar estos residuos agroindustriales como materia prima para generar productos de valor agregado, como por ejemplo carbones activados para descontaminar aguas con metales pesados, como el Hg^{2+} . La presencia del ión mercurio en ecosistemas acuáticos, producto de procesos de minería artesanales, es un grave problema para el ambiente y para la salud humana que insta a implementar estrategias que permitan eliminar o remover este catión.

Los metales pesados son muy perjudiciales para el ser humano puesto que no son biodegradables y tienen una naturaleza tóxica y cancerígena. Entre los metales pesados, el mercurio es altamente tóxico incluso en pequeñas cantidades. El mercurio puede producirse por fenómenos naturales (por ejemplo, la actividad volcánica), pero sobre todo por actividades antropogénicas (como lo son la minería, la fundición de metales, etc) (Farideh Gheitasi, 2022). La guía de la OMS para el mercurio mineral en el agua potable es de 0,006 mg/L, y su ingesta diaria total es de 2 $\mu\text{g/kg}$ de peso corporal y su efecto mínimo observado es de 0,23 $\mu\text{g/kg}$ de peso corporal (Mohamed Khalid, 2017).

Con el propósito de eliminar el mercurio en los medios acuosos se han utilizado diversos métodos, como lo son la oxidación, el intercambio iónico, la ósmosis inversa, la precipitación y la purificación de la membrana (Reza Jazini, 2021). Entre estos métodos existe la adsorción por medio de un carbón activado, que es una técnica muy viable debido a

la disponibilidad del precursor del carbón activado, la preparación de bajo costo, área superficial, porosidad y la fácil modificación. El carbón activado se utiliza en diferentes campos de aplicación y uno de ellos es la eliminación de contaminantes orgánicos e inorgánicos en aguas residuales (Agnieszka Tomczyk, 2020).

En este trabajo se buscó obtener las mejores condiciones para la síntesis de carbones activados a partir de la cáscara de cacao teniendo como variables independientes la relación de impregnación con KOH, la temperatura y el tiempo de pirolisis y, estos materiales se evaluaron como adsorbentes del Hg^{2+} presente en soluciones acuosas. Para esto se realizó un diseño factorial 2^3 en el que la variable de respuesta fue el área superficial. Los carbones activados se caracterizaron estructuralmente por espectroscopia de FTIR–ATR, Raman y texturalmente determinando el área superficial BET. Adicionalmente, se analizó la capacidad de remoción del Hg^{2+} que tenían los carbones activados sintetizados por medio de espectroscopia ICP-OES. El comportamiento de adsorción del Hg^{2+} se determinó con base en los modelos de isothermas de adsorción de Langmuir, de Freundlich y de Temkin.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Sintetizar carbones activados a partir de cáscara de cacao para la remoción de mercurio (Hg^{2+}) en soluciones acuosas.

1.2 Objetivos Específicos

1. Estudiar la metodología de síntesis de carbones activados a partir de cáscara de cacao para la remoción de mercurio (Hg^{2+}) presente en soluciones acuosas.
2. Analizar la caracterización de los carbones activados mediante espectroscopia de infrarrojo FTIR-ATR, Raman y análisis de superficie específica con el método BET.
3. Determinar el comportamiento de adsorción de los carbones activados sintetizados para el Hg^{2+} empleando soluciones acuosas sintéticas e isothermas de adsorción.

2. Marco Teórico

2.1 Cáscara de Cacao

En el año 2023 en Colombia, se registró una producción de aproximadamente 73.000 toneladas de cacao, que al comparar con el año anterior tuvo un incremento del 2,3% (Cámara de comercio de Bucaramanga, 2024). La producción de chocolate al utilizar como materia prima los granos de cacao, deja valiosos subproductos como lo es la cáscara de cacao, ocupando grandes espacios y causando problemas ambientales. Por esto es esencial encontrar una solución a las grandes cantidades de biomasa residual vegetal proveniente de desechos del cacao.

En la literatura se han registrado diversas investigaciones sobre la composición química de las diferentes partes de la mazorca de cacao, como la cáscara, el mucílago y la cascarilla. En la Tabla 1 se puede observar que la cáscara de cacao es la que mayor contenido de ceniza tiene, sin embargo, el contenido fenólico es mucho más alto que las otras partes de la fruta (R. Martínez a, P. 2012).

Tabla 1

Composición química de la cáscara, cascarilla y del mucílago de cacao.

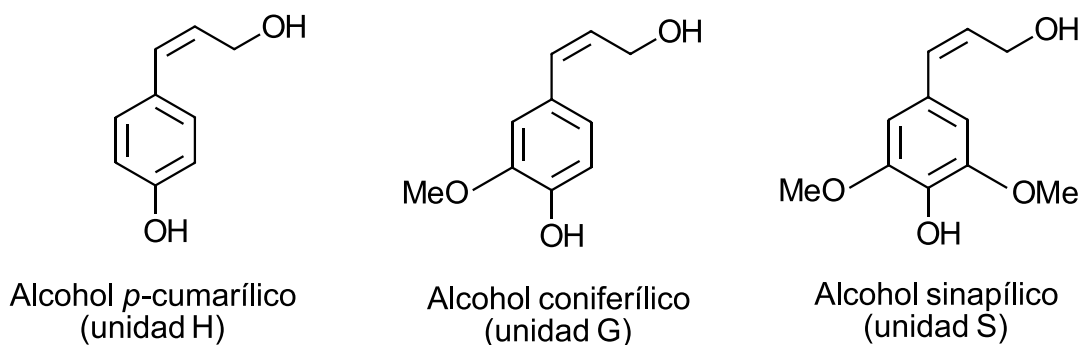
<i>Componentes ^a</i>	<i>Cáscara de cacao</i>	<i>Cascarilla de cacao</i>	<i>Mucílago de cacao</i>
Humedad	6,53 ± 0,13	7,11 ± 0,12	9,64 ± 0,17
Cenizas	8,42 ± 0,10	7,35 ± 0,15	7,51 ± 0,14
Proteína	4,21 ± 0,16	15,85 ± 0,17	5,47 ± 0,12
Grasa	2,34 ± 0,08	2,02 ± 0,03	1,92 ± 0,06
Carbohidratos	29,04 ± 0,18	1,8 ± 0,09	68,35 ± 0,16
Contenido fenólico^b	365,66	154,43	173,67

^a Contenido en g/100 g de muestra seca. ^b (mg de ácido gálico/100 g de muestra) en extracción con mezcla metanol:acetona

La cáscara de cacao está compuesta de lignina (28,35 % en peso), de hemicelulosa (23,85% en peso) y de celulosa (30,84% en peso) (A. Y. León, J. R. Rincón, 2022), en donde el contenido de lignina es el compuesto orgánico que presenta un mayor rendimiento de carbono debido a su composición de anillos fenólicos (Emmanuel et al., 2011). En la Figura 1 se observa la estructura química del coniferilo (G), p-cumaril (H) y sinapyl (S) los principales monómeros de la lignina, puesto que la estructura química de la lignina varía según la especie de la planta. Al sintetizar un carbón activado se debe tener en cuenta el contenido de lignocelulosico que tiene la materia prima, por lo que la cáscara de cacao sería un buen precursor.

Figura 1

Estructuras de los principales monómeros de la lignina



Nota. Adaptado de “Structure and Characteristics of Lignin - Springer Series on Polymer and Composite Materials” por Yong-Chao Lu, 2020,

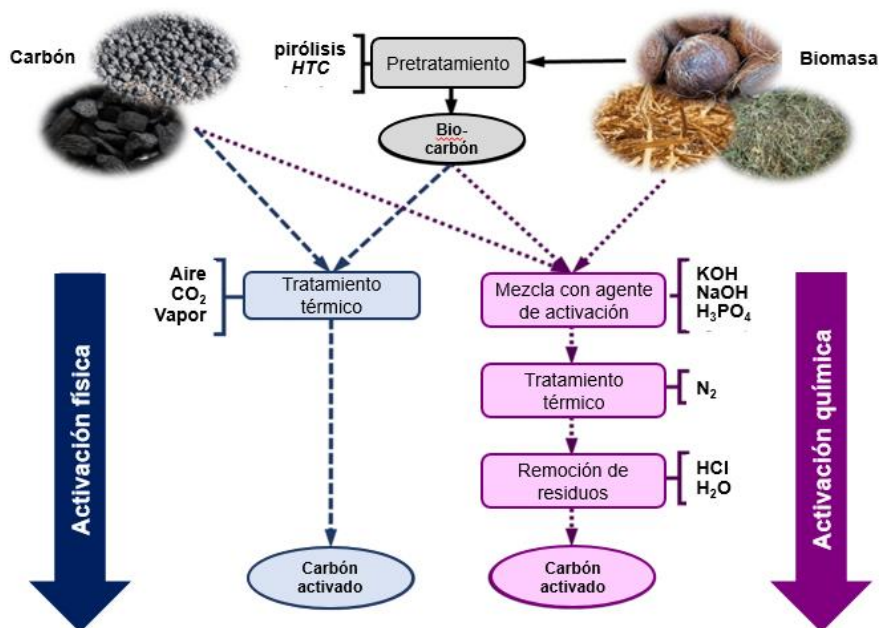
2.2 Síntesis de Carbón Activado

La síntesis de carbón activado a partir de la biomasa se lleva a cabo en dos procesos; primero se realiza una carbonización o pirólisis, en la cual se libera la humedad y la materia volátil y se debe tener en cuenta el control de la temperatura y el tiempo de pirólisis. En segundo lugar, se realiza una activación ya sea física o química. La activación física es con

vapor de agua o CO_2 . Mientras que la activación química realiza una impregnación del carbonizado con un agente químico. Las diversas modificaciones que se realizan al sintetizar los carbones activados se ven reflejados en las propiedades texturales y estructura química del biocarbón como lo son el área de la superficie, el tipo de porosidad (microporos (<2 nm), mesoporo (2-50 nm) y macroporos (>50 nm)), el volumen de los poros y los grupos funcionales de la superficie (Treichel, 2022). CO_2

Para mejorar la afinidad de adsorción de los carbones activados se puede realizar una activación química o física; la elección del método se hace en función de la aplicación del material. La activación química es un método más viable puesto que proporciona área superficial y porosidad ajustable, debido a factores que se pueden variar a la hora de sintetizar un biocarbón. Uno de esos factores como se ve en la Figura 2 es el agente activante, por su efecto en las características fisicoquímicas (área superficial, tipo de porosidad, grupos funcionales) para la preparación de carbón activado.

En la literatura se registran dos técnicas de activación química, en una etapa y en dos etapas. La activación química de dos etapas genera simultáneamente una alta superficie BET, un bajo contenido de cenizas, y un mayor rendimiento de carbono, ya que el agente activante reacciona en mayor medida con la materia lignocelulósica que con el carbonizado (A.H. Basta, 2009).

Figura 2*Proceso de producción de carbones activados.*

Nota. Adaptado de “Energy Storage in Supercapacitors: Focus on Tannin-Derived Carbon Electrodes” por Jimena Castro, 2020.

A medida que el carbón activado se utiliza para aplicaciones más específicas, entonces se requiere tener un mejor control de la distribución del tamaño de poro; una forma de poder realizar este control es por medio del agente o los agentes activantes. Por ejemplo, se reporta que, aunque los carbones activados que utilizan como agente activante hidróxido de potasio, cloruro de zinc y ácido fosfórico producen microporosidad, aun así, existen claras diferencias entre ellos a la hora de aumentar el grado de activación. Así, mientras que el KOH solo produce un ensachamiento de los microporos, el ZnCl₂ desarrolla una microporosidad y una pequeña mesoporosidad. El H₃PO₄ conduce a grandes mesoporos e incluso macroporos (M. Molina-Sabio, 2004). Sin embargo, se tiene registro del uso de una mezcla de hidróxidos

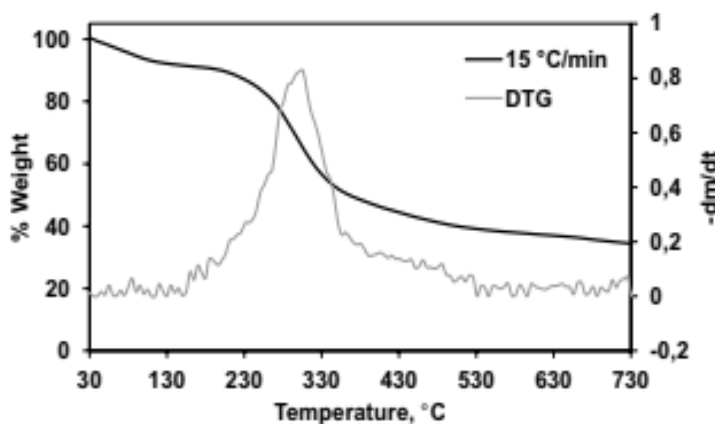
(KOH/NaOH) como agente activante para la captación de Hg^{2+} en el cual se desarrolló una micromesoporosidad (Tata Alfatah a, 2021).

Se han reportado los efectos de la relación de impregnación y la temperatura de pirólisis sobre las propiedades del carbón activado en las que se incluyen el área superficial BET, la superficie de micromesoporosidad y el tamaño promedio de los poros, utilizando como biomasa algas marinas *Enteromorpha prolifera* (Yuan Gao, 2015). Las relaciones de impregnación fueron desde 1:1 hasta 5:1 (agente activante:carga de biomasa ; g o g/g), en donde la relación de impregnación de 3:1 logró la mayor área superficial, de $1445 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, siendo estos resultados consistentes con algunos otros informes en los que se utilizan agentes activantes con diferentes biomasas lignocelulosicas (Wimonrat, 2011)(Gao et al., 2013) (Qing Cao, 2006)(Su Shiung Lam, 2017).

En el caso de la temperatura de activación, al utilizar diferentes temperaturas de pirólisis en un rango de 500 a 900 °C para la misma biomasa, se tuvo la mayor área superficial a 800 °C que fue de $1445 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Así mismo, se ha logrado determinar que a elevadas temperaturas de pirólisis el carbón activado exhibe una naturaleza hidrofóbica con capas de carbono más ordenadas (Agnieszka Tomczyk, 2020). Sin embargo, se deben tener en cuenta los resultados de caracterización de termogravimetría TGA de la materia prima para seleccionar la temperatura de pirólisis, y de esta manera lograr obtener rendimientos representativos de carbón activado. Por ejemplo (A. Y. León, J. R. Rincón, 2022) aplicaron la técnica de TGA en la cáscara de cacao, mostrando que a temperaturas alrededor de 700 °C se tiene una pérdida de masa de aproximadamente el 65%, como se muestra en la Figura 3. Sin embargo, para la obtención de carbones activados con adecuadas propiedades texturales (áreas superficiales de 969 a $1217 \text{ m}^2/\text{g}$) encontraron un intervalo de temperatura en el intervalo de 430 a 480 °C.

Figura 3

Termograma de cáscara de cacao.



Nota. Adaptado de “Optimization of the preparation conditions for cocoa shell-based activated carbon and its evaluation as salts adsorbent material” por J. R. Rincón, 2022.

2.3 Mercurio en Aguas

La presencia de trazas de mercurio en aguas se debe principalmente a actividades antropogénicas y en particular a los residuos de actividades productivas como la minería de mercurio, oro y otros metales y a la industria. Sin embargo, debido a que este metal se tiene presente en la corteza terrestre también se libera por fenómenos geológicos como la meteorización, la erosión de las rocas y la lixiviación (World Health Organization (WHO), 2024).

En Colombia, la principal causa de contaminación de los cuerpos de aguas por mercurio radica en el uso intensivo de este metal en la extracción de oro aluvial, especialmente por medio de minería artesanal e informal. Una vez el mercurio elemental se encuentra en los ecosistemas acuáticos y en presencia de oxígeno se puede ionizar, oxidar y de esa forma transformar en Hg^{2+} . Por medio de esta especie iónica, se puede formar una variedad de compuestos como nuevamente mercurio metálico por actividad de bacterias del

género *Pseudomonas*, en aguas continentales puede ocurrir la transformación del Hg^{2+} a metilmercurio y dimetilmercurio. La metilación del metilmercurio puede ocurrir tanto por vías anaerobias como aerobias a través de bacterias (INVIMA, 2014).

Para el año 2022, según el AMB (Acueducto Metropolitano de Bucaramanga) los registros de mercurio en aguas del río Suratá debido a la minería ilegal en Santurbán, en el departamento de Santander han llegado a detectar hasta $163 \mu\text{g/L}$, donde la cantidad de mercurio máxima en el agua permitida por la normatividad colombiana es de $2 \mu\text{g/L}$ (María Isabel Ortiz, 2023). El río Suratá es la principal fuente de captación del Acueducto Metropolitano de Bucaramanga (AMB). Y estos niveles de concentración de mercurio pueden generar desde problemas intestinales, dolores de cabeza hasta enfermedades más graves en los riñones o el sistema nervioso (Galvis Ramírez & Cia S.A, 2023).

2.4 Adsorción de Hg^{2+}

Se han realizado estudios informando sobre la adsorción de Hg^{2+} en soluciones acuosas, aguas residuales y subterráneas utilizando carbón activado (CA) sintetizado a partir de diversas materias primas de biomasa lignocelulósica, como el bagazo (Yao Li, 2019), la escoba española (Fabian E., 2017), la paja de maíz (Guangcai Tan, 2016), la madera de pistacho (Seyed-Ali Sajjadi, 2018), *Xanthoceras sorbifolia* (Xiaotao Zhang, 2016), la paja de arroz (Somaye Mashhadi, 2016), *bambusa vulgaris striata* (Tata Alfatah, 2021) y la palma de nipa (Mariana Mariana, 2023).

2.5 Adsorción y Desorción de N_2 – Método BET

La teoría de Brunauer-Emmett-Teller (BET) tiene como objetivo explicar la adsorción física de moléculas de gas en una superficie sólida y sirve como base para una técnica de análisis importante para la medición del área superficial específica de los materiales. La teoría BET se aplica a sistemas de adsorción multicapa, es decir la adsorción

de moléculas de gas donde no es necesario completar una capa antes de que comience la formación de la capa superior. Esta técnica, por lo general, utiliza gases de sondeo que no reaccionan químicamente con las superficies del material como adsorbatos para cuantificar el área superficial específica. El nitrógeno es el adsorbato gaseoso empleado con más frecuencia para el sondeo de superficies mediante métodos BET. También se utilizan otros adsorbatos de sondeo, aunque con frecuencias más bajas, como lo son argón, dióxido de carbono y agua, lo que permite la medición del área superficial a diferentes temperaturas y escalas de medición (Nasrollahzadeh et al., 2019). Para calcular el área superficial específica sobre la base de mediciones de isothermas de adsorción de nitrógeno se utiliza la temperatura de ebullición del N_2 77,4 K y, por lo general, se utilizan datos en el rango de presión relativa P/P_0 de 0,0025 a 0,99 (Jaroniec et al., 1998).

2.6 Espectroscopia Infrarroja – FTIR

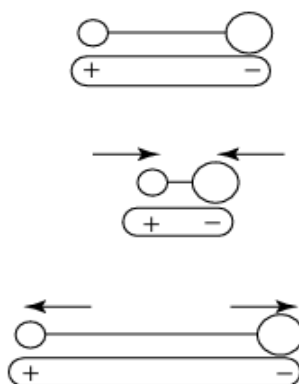
En el espectro de radiación electromagnética se tiene la radiación infrarroja, la cual se ubica en la zona de baja energía, respecto al espectro visible. La región más útil para analizar compuestos orgánicos es el espectro del infrarrojo medio, el cual tiene un rango de número de onda de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

La energía de la radiación infrarroja no es suficiente para causar una excitación electrónica en las moléculas. En su lugar, esta energía solo es capaz de inducir excitaciones vibracionales en los átomos. Esto ocurre porque los enlaces covalentes actúan como resortes rígidos, permitiendo que se estiren, doblen y roten, dando lugar a modos de vibración característicos. Sin embargo, para que una molécula sea activa en el infrarrojo (es decir, para que absorba esta radiación), debe experimentar un cambio en su momento dipolar eléctrico durante la vibración (como se ilustra en la Figura 4). Si la vibración no produce este cambio

neto, la molécula será transparente a la luz infrarroja en esa longitud de onda. Esta es la regla de selección en la espectroscopia infrarroja.

Figura 4

Cambio en el momento dipolar de una molécula diatómica heteronuclear.



Nota. Adaptado de “*Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*” por Barbara Stuart, 2004, Wiley.

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se basa en la idea de que la interferencia de la radiación entre dos haces produce un interferograma. La radiación que emerge de la fuente pasa a través de un interferómetro hasta la muestra antes de llegar a un detector. Los dos dominios de distancia y frecuencia son interconvertibles mediante el método matemático de la transformada de Fourier (Barbara H Stuart, 2004).

Las regiones del espectro infrarrojo se generalizan de la siguiente manera: la región de estiramiento X–H ($4000 - 2500 \text{ cm}^{-1}$), la región de triple enlace ($2500 - 2000 \text{ cm}^{-1}$), la región de doble enlace ($2000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$) y la región de huella digital ($1500 - 600 \text{ cm}^{-1}$) (Barbara H Stuart, 2004). En donde la región de ($4000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$) se le llama frecuencia de grupo.

La espectroscopía FTIR es un método comúnmente utilizado para la caracterización estructural de biocarbones, sin embargo, este análisis está restringido al análisis de superficie

externa del biocarbón, mientras que la caracterización estructural para los poros internos no es accesible para esta técnica cualquiera sea el método. (Bläker et al., 2019) En artículos anteriores se ha visto en los análisis de los espectros FTIR que la hemicelulosa y celulosa se descompone a temperaturas bajas (230 – 400 °C) entre tanto que la lignina lo hace en un rango de temperatura más amplio (160 – 900 °C), esto debido al análisis de los grupos funcionales presentes en biocarbones sintetizados a diferentes temperaturas de activación (Keiluweit et al., 2010).

2.7 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman (RS) es un tipo de espectroscopía de dispersión, en el cual la luz interactúa con la molécula y distorsiona (polariza) la nube de electrones alrededor de los núcleos para formar un estado de corta duración llamado estado virtual. Este estado no es estable y el fotón se vuelve a irradiar rápidamente. Si se distorsiona la nube de electrones en el proceso de dispersión y se induce movimiento nuclear durante el proceso de dispersión, la energía se transferirá del fotón incidente a la molécula o de la molécula al fotón dispersado, el proceso es inelástico y la energía del fotón dispersado es diferente de la del fotón incidente en una unidad vibracional. (Ewen Smith, 2019) La espectroscopía Raman puede proporcionar información detallada de las vibraciones específicas de los átomos de una molécula y conocer sobre la estructura química, la forma polimórfica, la cristalinidad y las interacciones moleculares de una muestra.

Tanto los espectros Raman como los IR involucran información vibro-rotacional de las moléculas, sin embargo, estos no proporcionan la misma información, sino que en cambio presentan un carácter complementario. Esto debido a que la dispersión Raman surge de un cambio en la polarizabilidad de la molécula, por lo tanto, las vibraciones simétricas darán la dispersión Raman más intensa. Esto contrasta con la absorción infrarroja, donde un cambio

dipolar da intensidad y esto significa que las vibraciones asimétricas en lugar de las simétricas serán intensas (Ewen Smith, 2019).

La espectroscopia Raman ayuda a comprender la variedad de formas estructurales del carbono. En el espectro Raman de CA se tiene parámetros de señal, como las posiciones de señal, la intensidad de señal y el ancho de señal y la asimetría, estos están estrechamente relacionados con la estructura en consideración (Vali et al., 2024). Estos parámetros de señal darían una mejor comprensión de sus propiedades estructurales (Ferrari & Robertson, 2000)(Ferrari & Robertson, 2004). En los espectros Raman de los carbones activados dominan tres bandas banda D ($1200 - 1400 \text{ cm}^{-1}$), banda G ($1500 - 1600 \text{ cm}^{-1}$) y banda 2D ($2500 - 2800 \text{ cm}^{-1}$), en donde las tres bandas muestran el ordenamiento estructural del carbón activado. Además, la relación de intensidad de señal entre el pico D a G es una medida cuantitativa del desorden, su mayor valor indica una estructura amorfa bien desarrollada de carbón activado (Vali et al., 2024).

Es importante mencionar que bajo excitación visible los espectros Raman son altamente sensibles a los sitios de carbono sp^2 y a su ordenamiento ya que los fotones visibles excitan los enlaces π , debido a la intensificación de las vibraciones por la estructura resonante. De esta manera, los espectros Raman están relacionadas más con los enlaces sp^2 que con los enlaces sp^3 . (Vali et al., 2024) Las vibraciones relacionadas a C-C sp^3 solo aparecen en la excitación UV y a este se le llama señal T (Andrea Carlo Ferrari, 2001).

2.8 Espectroscopia de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP – OES)

La espectroscopia de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) es una técnica analítica que se utiliza para determinar la cantidad de ciertos elementos presentes en una muestra en concentraciones muy bajas. El principio de la ICP-OES se basa

en el hecho de que los átomos y los iones pueden absorber energía para mover electrones del estado fundamental al estado excitado para que después esos átomos excitados liberen luz en longitudes de onda específicas a medida que pasan a un nivel de energía más bajo (Agilent Technologies, n.d.).

En la ICP-OES, la fuente de energía para excitar los átomos de la muestra es el calor de un plasma de argón. Un generador suministra gas argón con la energía suficiente para que pase al siguiente estado físico. El plasma se forma sembrando electrones en el gas argón que pasa a través de una antorcha de plasma. Estos electrones se aceleran y colisionan con átomos de argón, liberando más electrones y formando iones argón. Con una alta densidad de partículas, el plasma alcanza temperaturas de 5000 a 10 000 K (analitikjena, n.d.), (ThermoFisher, n.d.). A continuación, se inyecta la solución de medición en el plasma. Se introducen elementos, en forma de átomos, en el plasma. Una parte de estos átomos se ioniza dentro del plasma. De esta manera se excitan dentro del plasma y sus electrones pasan de un nivel de energía inferior a uno superior. Al relajarse estos electrones a su estado fundamental inicial, emiten la radiación electromagnética (en forma de fotones) que se utiliza para el análisis (ThermoFisher, n.d.). Los fotones emitidos poseen longitudes de onda características de sus respectivos elementos. La óptica de transferencia dirige la radiación a otro componente óptico que puede separar las distintas longitudes de onda. Tras la división de las ondas, un detector registra la intensidad de cada longitud de onda, que es proporcional a la concentración del analito correspondiente (analitikjena, n.d.).

Una de las aplicaciones más importantes del ICP-OES es el análisis de muestras ambientales como agua, suelo, sedimentos y partículas en suspensión. El ICP-OES es una técnica analítica sofisticada y precisa para detectar metales pesados (Bhalodia & Desai, 2025). ICP-OES permite la identificación y cuantificación simultánea de múltiples

elementos de metales pesados con alta sensibilidad y precisión (Erdiwansyah et al., 2025) como lo son el cadmio (Cd), el plomo (Pb) y el mercurio (Hg) (Bhalodia & Desai, 2025).

2.9 Isotermas de Adsorción

Una isoterma de adsorción describe el equilibrio de adsorción de una sustancia en una superficie a una temperatura constante. Representa la cantidad de material unido a la superficie en función del material presente en la solución. En el proceso de adsorción, el compuesto que se va a eliminar se denomina adsorbato y el sólido en el que se adsorbe el compuesto se denomina adsorbente. La afinidad del adsorbato por el adsorbente se cuantifica mediante isotermas de adsorción. Las isotermas de adsorción son ecuaciones matemáticas que describen la relación entre la cantidad de adsorbato adsorbido en un adsorbente y la concentración de adsorbato en la solución cuando se ha alcanzado el equilibrio a temperatura constante (Abin-Bazaine et al., 2022). Con la información de las isotermas se busca correlacionar utilizando una variedad de modelos de isotermas, y así utilizar el modelo que mejor se ajusta para examinar el comportamiento de absorción (Saleh, 2022).

3. Metodología

3.1 Materiales

La biomasa lignocelulósica seleccionada fue cáscara de la vaina de cacao. Inicialmente a la cáscara de cacao se le realizó una molienda en un molino TRAPP TRF 300 y de forma consecutiva se llevó a secado durante 72h. Posteriormente se tamizó la cáscara molida en un equipo Gran Test-Pinzuar tamiz, en un rango de malla 10 – 80 (mesh). La cáscara molida, seca y tamizada a 80 Mesh fue la utilizada para la síntesis de carbón activado.

3.2 Síntesis del Carbón Activado

3.2.1 *Pretratamiento Mecánico*

Con el propósito de establecer cuáles condiciones de pirólisis generan un mayor efecto en la preparación de carbones activados con altos valores de área superficial a partir de cáscara de cacao, se realizaron dos diseños de experimentos: el primer diseño factorial 2^2 para determinar la temperatura y el tiempo para obtener mayor rendimiento de cáscara de cacao pirolizada. Luego, en el segundo diseño experimental 2^3 se determinaron las condiciones de la relación de impregnación, la temperatura de activación y el tiempo de activación para aumentar el área superficial de los carbones activados. Cada uno de los diseños factoriales propuestos en este trabajo fueron analizados usando el programa de análisis estadístico *Statgraphics Centurion XVII*.

3.2.2 *Primer Diseño de Experimentos*

Se utilizaron 100 g de cáscara de cacao molida, seca y tamizada a 80 mesh (punto 3.1), las cuales se pirolizaron a diferentes condiciones de temperatura y tiempo bajo atmósfera de nitrógeno (A.H. Basta, 2009). En la Tabla 2 se muestran los factores y sus niveles del diseño factorial 2^2 , en donde la variable de respuesta fue el rendimiento de los carbones activados.

Tabla 2

Matriz del diseño experimental 2^2 para la pirólisis de cáscara de cacao.

<i>Variable</i>	<i>Nivel (-1)</i>	<i>Nivel (+1)</i>
<i>Temperatura, °C</i>	600	800
<i>Tiempo, min</i>	30	60

3.2.3 Segundo Diseño de Experimentos

Para la obtención del carbón activado con la mayor área superficial, primero se impregnó la cáscara de cacao pirolizada con KOH y luego se pirolizó nuevamente. Las condiciones de impregnación, temperatura y tiempo de pirolisis se reportan en la Tabla 3 del Diseño de Experimentos. En resumen, ~10 g de cáscara de cacao pirolizada se mezclaron con 100 ml de solución de KOH manteniendo una relación de impregnación (IR) de 3:1 o 4:1 (KOH:cáscara pirolizada, g/g). Posteriormente, la mezcla se agitó a 100 rpm durante 120 minutos y las muestras se secaron en una estufa Memmert UN 110 a 130 °C, hasta que el agua se evaporó completamente (Tata Alfatah, 2021). Luego, la muestra se pirolizó con flujo de N₂ de 10 ml/min a las temperaturas y tiempo reportadas en la Tabla 3.

Finalmente, a las muestras obtenidas y a temperatura ambiente (25 °C), se lavaron con gotas de HCl (37% m/m) para eliminar los residuos de hidróxido de potasio y otras sustancias inorgánicas que resultan de la activación, hasta obtener pH ~ 6,5) (A.H. Basta, 2009), seguidamente se lavó con agua destilada caliente. Por último, los carbones activados se decantaron, se retiró el agua, se secaron a 110°C en la estufa durante 24 horas para eliminación de las trazas de agua. A los carbones activados se les determinó contenido de cenizas y área superficial.

Tabla 3

Diseño experimental con tres factores y dos variables

Factores	Nivel (-1)	Nivel (1+)
Temperatura (°C)	600	800
Relación de impregnación (<i>KOH g/Cáscara g</i>)	3:1	4:1
Tiempo (h)	0,5	1

3.3 Diseño de Experimentos

Un diseño factorial consta de dos o más factores o variables, cada uno con diferentes niveles o valores, en donde cada una de las unidades experimentales abarcan todas las posibles combinaciones de los dichos valores en cada factor. Permite evaluar el efecto individual de cada factor y de interacción entre los factores sobre las variables de respuesta. El diseño factorial 2^k consta de dos niveles o valores para cada factor (variable) a evaluar. Para determinar el orden de importancia de las variables se debe realizar un diagrama de Pareto (Montgomery, 1996).

3.4 Caracterización

3.4.1 *Contenido de Cenizas*

El contenido de cenizas se determinó pesando las muestras de los carbones activados antes y después del proceso de calentamiento en una mufla (Horno CARBOLITE CWF 1200) a 800 °C, manteniendo esta temperatura durante 45 minutos. La determinación de la masa se repitió hasta registrar peso constante (A. Sluiter, 2005).

3.4.2 *Determinación del Área Superficial*

Las características texturales de los carbones activados como lo son el área superficial específica, el volumen de poros V_T y el tamaño de poro se determinaron mediante isothermas de absorción-desorción con nitrógeno a 77 K (-196 °C) aplicando el método BET (Brunauer–Emmett–Teller).

Las muestras se pesaron en celdas de 9 mm de diámetro fabricadas en vidrio borosilicato, Micromeritics. Después, se desgasificaron a 200°C y 6 Pa por 8h en un equipo Vac Prep 061, Micromeritics. La captura de las isothermas de adsorción de nitrógeno se realizó a -196°C en un equipo 3FLEXTM de Micromeritics, en un intervalo de presión relativa

$\left(\frac{p}{p^o}\right)$ entre 0.0025 y 0.9999, en donde p^o es la presión de saturación de la sustancia. El análisis de los datos fue realizado con el programa 3FLEX V.4.03.

Las áreas específicas de las muestras se calcularon por el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) cuyo intervalo de aplicación fue ajustado de acuerdo con el criterio de consistencia de la transformada de Rouquerol. El método BET se encuentra incluido en el programa del equipo.

3.4.3 Espectroscopía Infrarroja ATR – FTIR

Por medio de espectroscopia infrarroja FTIR de reflectancia total atenuada se realizó un análisis cualitativo para determinar los grupos funcionales que se encuentran presentes en los carbones activados con KOH. El espectrofotómetro con el cual se realizó el análisis fue el Thermo Scientific Nicolet Summit X FTIR Spectrometer con un número de scans de 32 y una resolución de 4 cm^{-1} . Los espectros se tomaron en un rango de número de onda de 600 a 4000 cm^{-1} .

3.4.4 Espectroscopia Raman

Para la obtención de la información estructural sobre la mayor parte de los materiales de carbono se utiliza la espectroscopia Raman. Para este análisis se utilizó un láser con una radiación de excitación de 532 nm . La potencia del láser con la que se iluminó la muestra fue de $882\text{ }\mu\text{W}$. Se utilizó una rejilla de 600 planos/mm ; el aumento de la óptica del microscopio para la colección se fijó en $50\times$. Se usó un tiempo de integración de 1 s/1 s . El espectrómetro Raman utilizado para los análisis fue un LabRAM HR Evolution HORIBA.

3.5 Evaluación de la Capacidad de Adsorción

3.5.1 Determinación de Hg^{2+} por Espectroscopía ICP – OES

El equipo utilizado para la detección de Hg^{2+} fue un espectrómetro de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) PerkinElmer Avio 220 Max. Los parámetros del equipo que se utilizaron para la detección fueron los siguientes: modo de lectura axial, se utilizó gas Argón al 99.999%, un flujo de plasma de 8–10 L/min, un nebulizador de 0.5–0.8 L/min, se tuvo un tiempo de lectura de 3 repeticiones por muestra, se utilizó un software de adquisición Syngistix™.

3.5.1.1 Preparación de la Curva de Calibración. Se preparó una solución madre de HgCl_2 (1000 mg/L) (certificada, grado analítico) para realizar la curva de calibración con concentraciones de 0.0048 ppm, 0.06 ppm, 0.2 ppm, 0.5 ppm, 1 ppm y 100 ppm con una matriz de agua ultrapura acidificada con HNO_3 al 2%.

3.5.1.2 Preparación de soluciones de Hg^{2+} . A partir de la solución madre de 1000 ppm se tomaron alícuotas para preparar seis soluciones en un rango de concentración de 100 – 200 ppm. A 5 ml de cada solución de Hg^{2+} se agregó 0,1 g de carbón activado en tubos de falcon (centrifuga) tapados de 15 ml. Posteriormente, estos tubos se agitaron en un agitador horizontal Thermo Scientific, a 150 rpm, durante 24 h. Luego se separó el carbón activado de la solución por centrifugación, en un equipo Hettich Zentrifugen EBA 21 a 6000 rpm por 10 min, para después tomar alícuotas del sobrenadante y pasar estos por filtros con tamaño de poro de 15 μm . Esas alícuotas se prepararon para su cuantificación por el espectrómetro ICP –OES. Para esto, primero se acidificó a $\text{pH} = 2$ con una solución de HNO_3 al 1% v/v y se almacenaron en frascos de polietileno limpios. Luego se utilizaron 10 mL de cada muestra de agua sintética y se agitaron manualmente antes de la preparación. Las muestras se filtraron con membrana de 0.45 μm .

3.5.2 Determinación del Modelo de Adsorción

Se utilizaron tres modelos de ecuaciones cinéticas para ajustar los valores experimentales. El coeficiente de correlación (R^2) se utilizó para determinar el modelo que mejor se ajustaba a un modelo particular. En este trabajo se usaron como modelos las isothermas de absorción de Langmuir, de Freundlich y de Temkin para evaluar el tipo de comportamiento de adsorción que tiene el biocarbón al absorber Hg^{2+} .

3.5.1.1 Modelo de Langmuir (modelo de adsorción química). Los modelos de adsorción química se relacionan con la formación de enlaces químicos (Bhandari & Ranade, 2014) . Este modelo se basa en adsorción en monocapas, sitios homogéneos, energía de adsorción constante y existencia de no interacción entre las moléculas adsorbidas en los sitios de adsorción vecinos. Al hablar de monocapa se requieren sitios de adsorción iguales, en donde una vez ocurrido la absorción del adsorbato en un sitio no se sigue absorbiendo más en ese sitio (Kalam et al., 2021).

La ecuación matemática de Langmuir es

$$q_e = \left(\frac{q_{max} \cdot b \cdot C_e}{1 + bC_e} \right) (1)$$

donde q_e es la cantidad adsorbida en el equilibrio en mg/g, q_{max} es la máxima capacidad de adsorción en mg/g del adsorbente y b es la constante de Langmuir en L/mg, y C_e es la concentración de equilibrio del adsorbato en mg/L. La forma linealizada de la ecuación anterior es (Ec. 2)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max} \cdot b} (2)$$

Un gráfico entre $\frac{C_e}{q_e}$ versus C_e genera una línea recta con una pendiente de $\frac{1}{q_{max}}$ y una intersección igual a $\frac{1}{b \cdot q_{max}}$.

3.5.1.2 Modelo de Freundlich (modelo de adsorción empírica). Supone que los sitios de unión más fuertes se ocupan primero y que la fuerza de adsorción disminuye con el grado de ocupación. La ecuación de Freundlich (Ec.3) es una ecuación empírica basada en la adsorción multicapa en sitios heterogéneos.

$$q_e = kC_e^{1/n} \quad (3)$$

donde q_e es la cantidad adsorbida en el equilibrio en mg/g, C_e es la concentración de equilibrio del adsorbato en mg/L, k es la capacidad de adsorción en L/mg y la constante $1/n$ es función de la fuerza de adsorción e indica la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato. Cuando el valor de $1/n$ esta entre $0 < 1/n < 1$ indica que el proceso de absorción es químico y la adsorción se considera favorable y un valor de $1/n > 1$ indica que el proceso de adsorción es más físico y desfavorable y es irreversible cuando $1/n = 1$. Por tanto, cuanto más heterogénea es la superficie, más se acerca a cero el valor de $1/n$ (Bhandari & Ranade, 2014) (Kalam et al., 2021).

La forma linealizada se obtienen con la siguiente ecuación:

$$\ln(q_e) = \ln(k_f) + \frac{1}{n_f} \ln(C_e) \quad (4)$$

donde k_f es la constante de equilibrio y n_f es la constante relacionada con la afinidad entre analito o adsorbato y el adsorbente (biocarbón)(A. Y. León, J. R. Rincón, 2022) Una gráfica de $\ln(q_e)$ versus $\ln(C_e)$ produce una línea recta con una pendiente igual a $\frac{1}{n}$ y una intersección igual a $\ln(k_f)$ (Kalam et al., 2021).

3.5.1.3 Modelo de Temkin (modelo de adsorción empírica). Este modelo igual que el de Freundlich supone una absorción de multicapa, con interacción entre el adsorbente y el adsorbato, pero no tiene en cuenta valores de concentración muy pequeños y muy grandes. Su expresión matemática se muestra en la ecuación 5.

$$q_e = n_T \ln(k_T C_e) \quad (5)$$

donde q_e es la capacidad de adsorción en equilibrio en mg/g, C_e es la concentración del adsorbato en equilibrio en mg/L, n_T es la constante de equilibrio de unión a la máxima energía de enlace y k_T es la constante de isoterma de Temkin en L/g. La forma linealizada se representa con la ecuación 6.

$$q_e = n_T \ln(C_e) + n_T \ln(k_T) \quad (6)$$

Si se realiza una gráfica de q_e versus $\ln(C_e)$ se produce una línea recta con pendiente igual a n_T e intersección $n_T \ln(k_T)$ (Basha et al., 2008) (Ndi Nsami, 2013) (Salahudeen, 2014) (Wahid et al., 2017).

4. Resultados y Discusión

4.1 Análisis del Experimento Factorial 2^3

Como se mostró en la Tabla 2 los factores y sus niveles considerados para el planteamiento del diseño factorial 2^2 , en donde la variable de respuesta utilizada fue el rendimiento de los carbones activados.

En la Tabla 4 se reportan los rendimientos de las muestras sólidas obtenidas de acuerdo con el ajuste de los valores máximos y mínimos de las variables del diseño experimental 2^2 .

Tabla 4

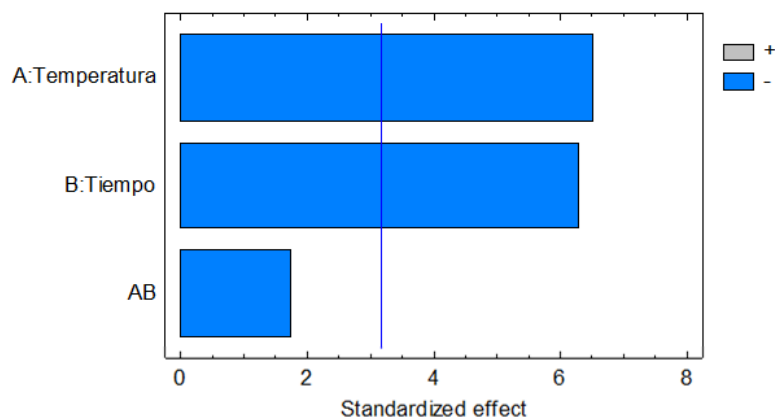
Rendimiento de los productos de pirólisis obtenidos de la cáscara de cacao.

<i>Temperatura, °C</i>	<i>Tiempo, min</i>	<i>Rendimiento, % peso</i>
600	30	30.24
800	30	20.73
600	60	30.9
800	60	29.81
600	30	31.83
800	30	29.94
600	60	30.51
800	60	28.19

Para poder establecer la incidencia de los factores considerados, se realizó un análisis estadístico. En la Figura 5 se observa en el diagrama de Pareto que la temperatura tiene mayor incidencia en comparación con el tiempo. Sin embargo, las barras muestran que las dos variables presentan una contribución significativa en las pruebas de pirólisis.

Figura 5

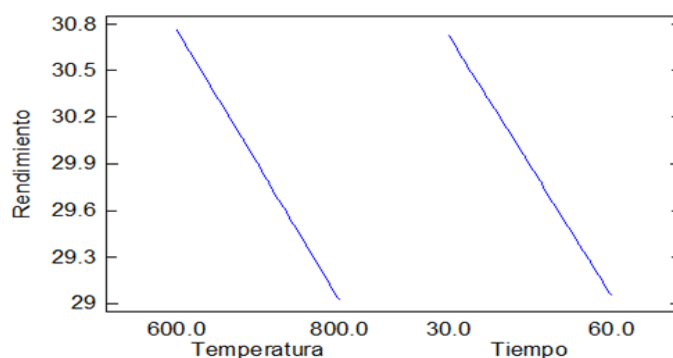
Diagrama de Pareto para el análisis de los factores que influyen en la formación de sólidos de acuerdo con el diseño factorial 2²



En la Figura 6 se muestran las medias de respuesta de los niveles de cada factor conectado por una línea. Mediante esta gráfica se pueden corroborar los resultados obtenidos por el diagrama de Pareto ya que, como se observa, las variables de temperatura y tiempo poseen las líneas con pendientes similares, y por tanto los dos factores son influyentes. La influencia de la temperatura en el rendimiento del carbón se debe que a mayor temperatura mayor degradación o rompimiento de enlaces se tendrá y el tiempo es debido a que si se tiene una prolongación del tiempo de exposición se puede penetrar más profundamente en el interior de las partículas.

Figura 6

Diagrama de efectos principales en el rendimiento de sólidos para el diseño factorial 2^2 .



Para el diseño factorial 2^3 las variables seleccionadas fueron Temperatura (T), tiempo (t) y relación de impregnación (RI) con KOH. Los factores y sus niveles se presentan en la Tabla 2.

Las pruebas de caracterización de área superficial y contenido de cenizas de los carbones activados fueron realizadas de manera aleatoria y los resultados se pueden observar en la Tabla 5.

Tabla 5

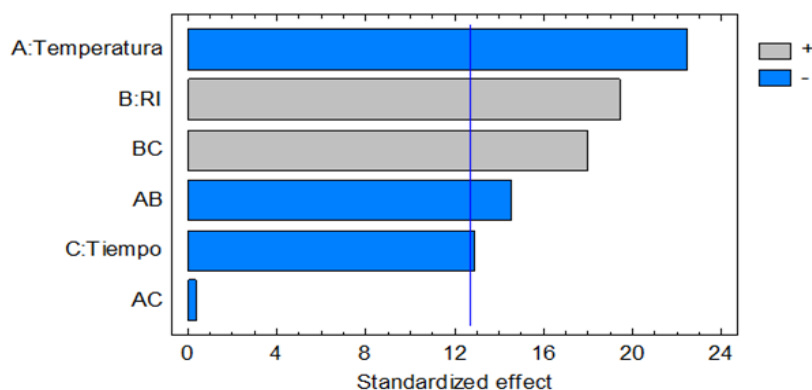
Caracterización de carbones activados a partir de cáscara de cacao.

<i>Muestra</i>	<i>Temperatura (T), °C</i>	<i>Tiempo (t), min</i>	<i>Relación de impregnación (RI)</i>	<i>Área Superficial, m²/g</i>	<i>Cenizas, % P/P</i>
1	600	30	3	670	5.3
2	600	60	3	471	8.0
3	600	30	4	785	15.7
4	600	60	4	815	6.1
5	800	30	3	626	16.3
6	800	60	3	408	28.9
7	800	30	4	531	8.9
8	800	60	4	569	7.6

En el nuevo diagrama de Pareto de la Figura 7 se observa que la temperatura (A) es el factor que más incide sobre el área superficial durante la preparación de los carbones activados, seguida por la relación de impregnación (B). En cuanto al tiempo de reacción, si bien es un factor que incide sobre el proceso de pirolisis, no logró realizar cambios significativos en el área superficial. Por otra parte, la interacción de efectos BC y AB también causan un efecto importante sobre la variable de respuesta. En el diagrama de Pareto se observa como la temperatura y la relación de impregnación tienen un efecto negativo y positivo, respectivamente.

Figura 7

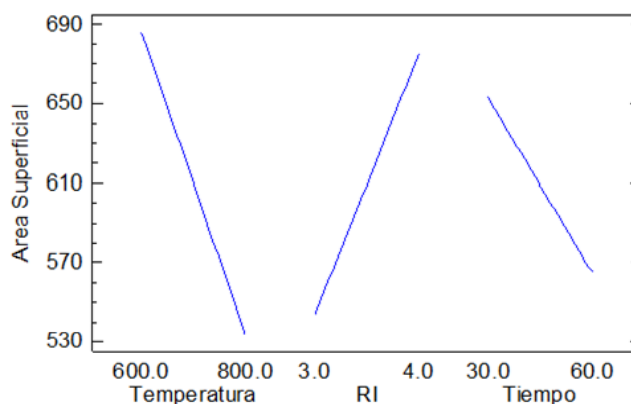
Diagrama de Pareto para el análisis de los factores que influyen en el área superficial de los carbones activados.



En la Figura 8 se observa la gráfica de efectos principales con la media de respuesta para cada nivel de cada factor. Mediante esta gráfica se pueden corroborar los resultados obtenidos por el diagrama de Pareto. La temperatura posee la línea con la pendiente más alta con valor negativo, y por tanto es el factor con el efecto más influyente, lo cual indica que el aumento de temperatura disminuye el área superficial en los carbones activados. Por otra parte, el incremento de la relación de impregnación favorece el aumento del área superficial. Finalmente, el tiempo presenta un efecto negativo, pero con menor efecto como se indicó en el diagrama de Pareto.

Figura 8

Diagrama de efectos principales para el área superficial de carbones activados.



De acuerdo con el diagrama de Pareto la interacción entre los factores de temperatura (A) y tiempo (C) no tiene efecto sobre el área superficial. Para observar el efecto de las interacciones BC y AB se grafican por separado las interacciones entre los factores, tal y como se observa en la Figura 9. En las gráficas de interacciones se pueden observar las siguientes interpretaciones:

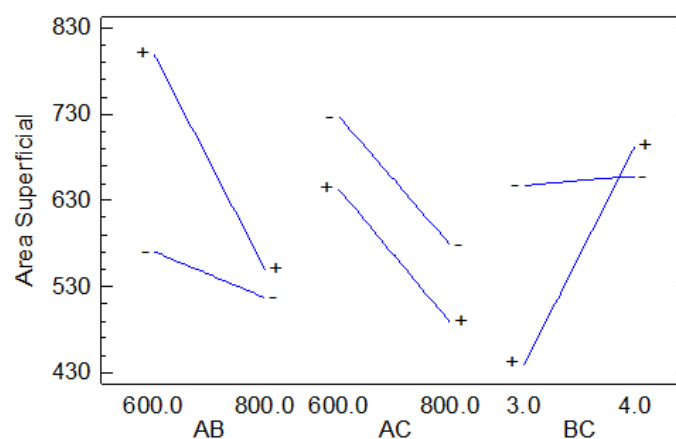
- Si se trabaja en el nivel bajo de la relación de impregnación (B) y se cambia del nivel bajo al nivel alto en la temperatura (A), se puede observar que no hay un cambio significativo en el área superficial. Para un nivel alto de la relación de impregnación (B) cuando se pasa de nivel bajo a nivel alto en la temperatura (A) se observa una disminución en el área superficial. Por tanto, para maximizar el área superficial se recomienda usar el nivel alto de la relación de impregnación (B) y nivel bajo de temperatura (A).

- Las gráficas de interacción entre los factores de relación de impregnación (B) y tiempo (C) los resultados muestran que si se trabaja en el nivel bajo de tiempo (C) y se cambia de nivel bajo a nivel alto en la relación de impregnación (B), se observa que no hay cambio

significativo en el área superficial. Por otra parte, cuando se trabaja en el nivel alto del tiempo (C) y se cambia del nivel bajo a nivel alto en la relación de impregnación (B) se observa un mayor incremento en la variable de respuesta, sin embargo, para maximizar el área superficial se sugiere usar el nivel alto de la relación de impregnación y nivel alto de tiempo.

Figura 9

Gráfica de interacción entre factores para el área superficial de carbones activados.



- A partir de los resultados reportados en el tratamiento de los datos por el software Statgraphics, se logró establecer que las condiciones óptimas para maximizar el área superficial en los carbones activados corresponden a los valores de 600 °C, 4 y 60 min para las variables de temperatura (T), relación de impregnación (RI) y tiempo (t), respectivamente.

En la Tabla 6 se observa en análisis de varianza para el área superficial de los carbones activados obtenidos a partir de cáscara de cacao. De los resultados se puede observar que cinco (5) efectos presentan valores de P menor al nivel de confianza dado a $\alpha=0.05$, con lo que se puede indicar que los efectos que son significativos son la temperatura, la relación de impregnación, la interacción de la temperatura con la relación de impregnación y, la interacción entre la relación de impregnación con el tiempo, lo que indica que son

significativamente diferentes de cero en el nivel de confianza del 95.0%. A su vez, los resultados coinciden con la información reportada del diagrama de Pareto.

Tabla 6

Análisis de varianza para el área superficial

Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón F	Valor-p
A: Temperatura	46056.1	1	46056.1	505.42	0.0283
B: RI	34453.1	1	34453.1	378.09	0.0327
C: Tiempo	15225.1	1	15225.1	167.08	0.0492
AB	19306.1	1	19306.1	211.86	0.0437
AC	15.125	1	15.125	0.17	0.7537
BC	29403.1	1	29403.1	322.67	0.0354
Total error	91.125	1	91.125		

A partir de los resultados los datos fueron ajustados a la siguiente ecuación de regresión:

$$\begin{aligned} \text{Área superf} = & -350,875 + 2,72125 * \text{Temperatura} + 455,25 * \text{RI} \\ & - 30,5583 \text{ Tiempo} - 0,9825 * \text{Temperatura} * \text{RI} - 0,000916667 \\ & * \text{Temperatura} * \text{Tiempo} + 8,08333 * \text{RI} * \text{Tiempo} \end{aligned}$$

El coeficiente de correlación R^2 indica que la correlación tal como se ajustó explica el 99,94% de la variabilidad en Área Superficial. Además, el coeficiente de correlación R^2 ajustado, que es más adecuada para comparar modelos con diferentes cantidades de variables independientes, fue 99,56%. Finalmente, el error estándar de la estimación muestra que la desviación estándar de los residuos es 9,54.

Para complementar los análisis de resultados en esta sección se analizó el contenido de cenizas formada durante las pruebas planteadas en la Tabla 2. Por tanto, en la Figura 10 se muestra el diagrama de Pareto, los efectos principales y la interacción entre factores.

Figura 10

Diagrama de Pareto para el análisis de los factores que influyen en el contenido de cenizas de los carbones activados.

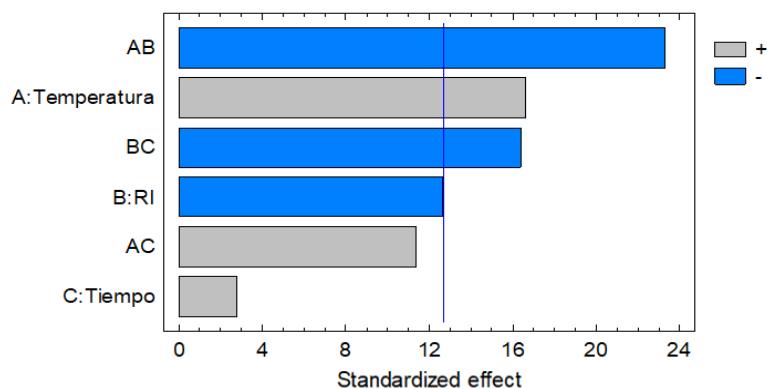
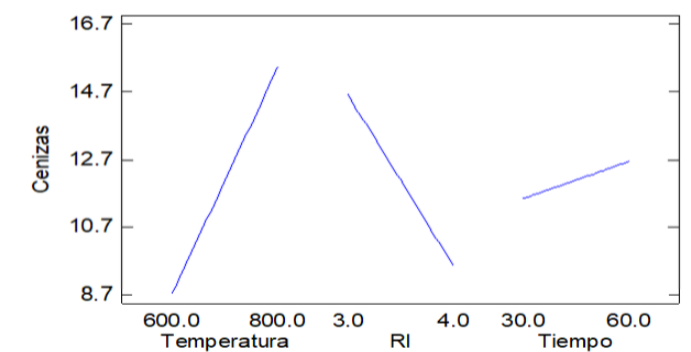
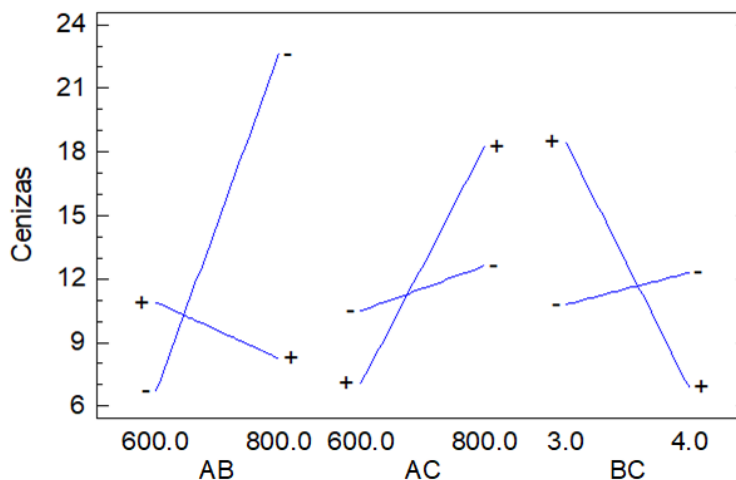
**Figura 11**

Diagrama de efectos principales para el contenido de cenizas de carbones activados.

**Figura 12**

Gráfica de interacción entre factores para el contenido de cenizas de carbones activados.



En el diagrama de Pareto se observa que la interacción de la temperatura con la relación de impregnación, la interacción de la relación de impregnación con el tiempo y la temperatura son los factores con mayor influencia sobre el contenido de cenizas.

Por otra parte, en la Figura 11, en relación con los efectos principales se puede indicar que la temperatura posee la línea con mayor pendiente, lo cual indica que el aumento de temperatura aumenta el contenido de cenizas, ya que al aumentar la temperatura se descompone la materia orgánica o rompen los enlaces orgánicos, teniendo de esa forma una mayor cantidad de compuestos inorgánicos lo que resulta en una mayor cantidad de cenizas. Por otro lado, el incremento de la relación de impregnación con KOH disminuye el contenido de cenizas, debido a que entre mayor cantidad de KOH se tenga en el carbonizado impregnado al llevarlo a altas temperaturas, el KOH presente reaccionará con mayor cantidad de cenizas, de este modo reduciendo la cantidad de esta última en el producto final (A.H. Basta, 2009). En la Figura 12 con el diagrama de interacción entre factores se confirma que para un nivel bajo de temperatura (T) y un nivel bajo de relación de impregnación (RI) se produce una menor cantidad de cenizas. Así mismo, en la interacción entre los factores BC se puede indicar que el menor contenido de cenizas se obtiene para los niveles superiores de

relación de impregnación y tiempo. La importancia de poder determinar las condiciones en las que se puede obtener una menor cantidad de ceniza radica en el hecho de que al tener una menor presencia de esta en el carbón activado se tendrá una menor obstrucción en los poros, lo que induce a que haya una mayor área superficial.

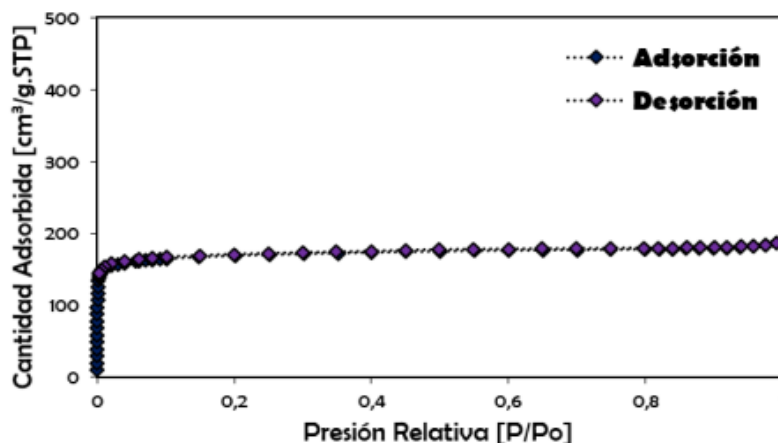
Es importante indicar que la biomasa residual de cascara de cacao en base seca seleccionada en este trabajo presenta un contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina con valores de 30,84, 23,85 y 28,35 % en peso, respectivamente. Adicionalmente cabe mencionar que, entre los componentes de la biomasa en general, la lignina es el compuesto que presenta mayor participación en la formación de carbón debido a su naturaleza fenólica (León et al., 2022). Los resultados son comparables a los resultados reportados por otros autores, los cuales han logrado determinar que la activación con KOH de dos pasos aumenta el rendimiento de los carbones activados con un contenido moderado de cenizas (Basta et al., 2009). Adicionalmente, la formación del contenido de cenizas está ampliamente relacionado por la interacción de los factores de temperatura y relación de impregnación.

4.2 Superficie BET

Las propiedades texturales de los CA se identificaron por medio de isothermas de adsorción/desorción de N₂ a una temperatura de 77 K (-196 °C). En la Figura 13 y en el Anexo 1 se pueden observar las isothermas. Los resultados muestran que todos los carbones activados preparados mediante activaciones de dos pasos y utilizando KOH presentan isothermas tipo I según la clasificación IUPAC.

Figura 13

Isoterma de adsorción/desorción de N_2 para carbón activado 1 (600 °C/30 min/IR 3:1)



Otros estudios de síntesis con activación alcalina han reportado el mismo tipo de isothermas de fisisorción (Tata Alfatah, 2021). Este tipo de isothermas ya sean curvadas hacia arriba u horizontales, se presentan en sólidos microporosos. Ninguna de las isothermas presenta bucles de histéresis por lo que son completamente reversibles.

4.3 Análisis de Espectros FTIR

El espectro FTIR de la cáscara de cacao en la Figura 14 muestra una banda ancha a 3200 cm^{-1} que está asociada a la vibración de estiramiento de los grupos funcionales hidroxilo ($-\text{OH}$) contenidos en la celulosa, hemicelulosa y lignina. El señal débil en 2950 cm^{-1} aproximadamente se debe al estiramiento del grupo C-H de cadenas alquílicas. La banda a 1600 cm^{-1} corresponde al estiramiento C=C de los anillos aromáticos pertenecientes a la lignina. La banda aproximadamente a 1150 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento del grupo C-O en alcohol, fenol, éter o éster (Saka, 2012). También podría atribuirse a grupos carboxílicos (Gao et al., 2013) y el grupo fenólico $-\text{OH}$. Por último,

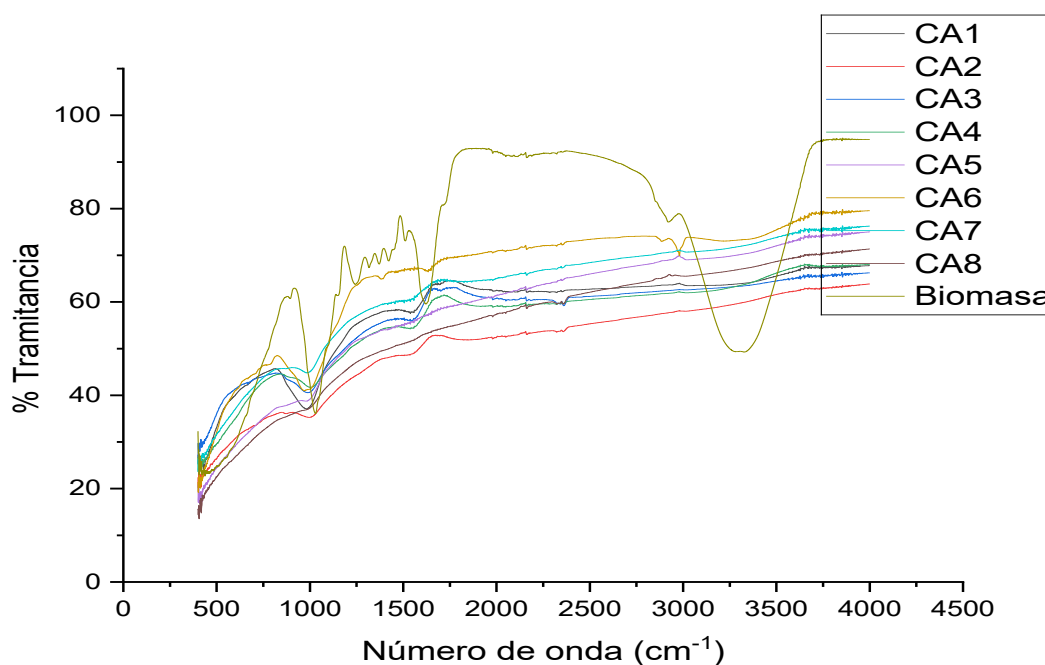
la banda que se encuentra entre $600 - 800\text{ cm}^{-1}$ aproximadamente se debe a las vibraciones de flexión (deformación) de los alcoholes y fenoles, es decir a las vibraciones de flexión fuera del plano del grupo hidroxilo -OH .

Al analizar los espectros FTIR de los biocarbones se observa una banda en todos los carbones en 1100 cm^{-1} la cual puede atribuirse a vibraciones de estiramiento del grupo alcoxi (C-O) y del grupo C-C. En los espectros de los carbones sintetizados a una temperatura de pirolisis de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ se ve un señal en $1600 - 1700\text{ cm}^{-1}$ perteneciente a las vibraciones de estiramiento de grupos carbonilos (C=O) o también al estiramiento de grupos C=C de anillos aromáticos; en uno de los CA a una temperatura de pirolisis de 800°C también se observa el señal pero un poco más débil, lo que indica que a mayor temperatura de pirólisis se volatilizará o romperá los grupos carbonilos y se generan reacciones de descomposición. El contenido de grupos carbonilos y alcoxi en los carbones se deben a la activación de los carbones con el KOH, sin embargo, debido a las altas temperaturas, se da la volatilización de estos grupos generando una menor presencia de estos.

Comparando los espectros de la cáscara de cacao y los biocarbones sintetizados se observa la volatilización o ruptura de grupos funcionales, como lo son los grupos hidroxilo, los dobles enlaces de los anillos aromáticos y los grupos C-H, indicando de esa forma la descomposición de los hidratos de carbono de celulosa y hemicelulosa y del polímero fenólico lignina al llevar la biomasa a altas temperatura de pirólisis. Como ya se hace mención los grupos C=O y C-O se deben a la activación con KOH y no a la presencia de estos en la biomasa (Mopoung et al., 2015).

Figura 14

Espectro FTIR de la cáscara de cacao y de los carbones activados.



4.4 Análisis de Espectros Raman

Los carbones activados están principalmente compuestos por carbonos, los cuales presentan cantidades relativas de carbonos con hibridación sp^3 y sp^2 , de igual manera estos CA presenta estructuras tanto cristalinas (grafíticas) como amorfas.

En la Figura 15 se muestra los espectros de los diferentes CA preparados a diferentes niveles de temperatura de activación, relación de impregnación y tiempo de activación. Los espectros Raman de materiales de carbono generalmente muestran pocas características relevantes en las regiones espectrales de $\sim 1000 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ que son de primer orden y en las de segundo orden que va desde $\sim 2200 - 3500 \text{ cm}^{-1}$. Sin embargo, los compuestos carbonados amorfos con cierto grado de cristalinidad como lo son los CA, presentan una

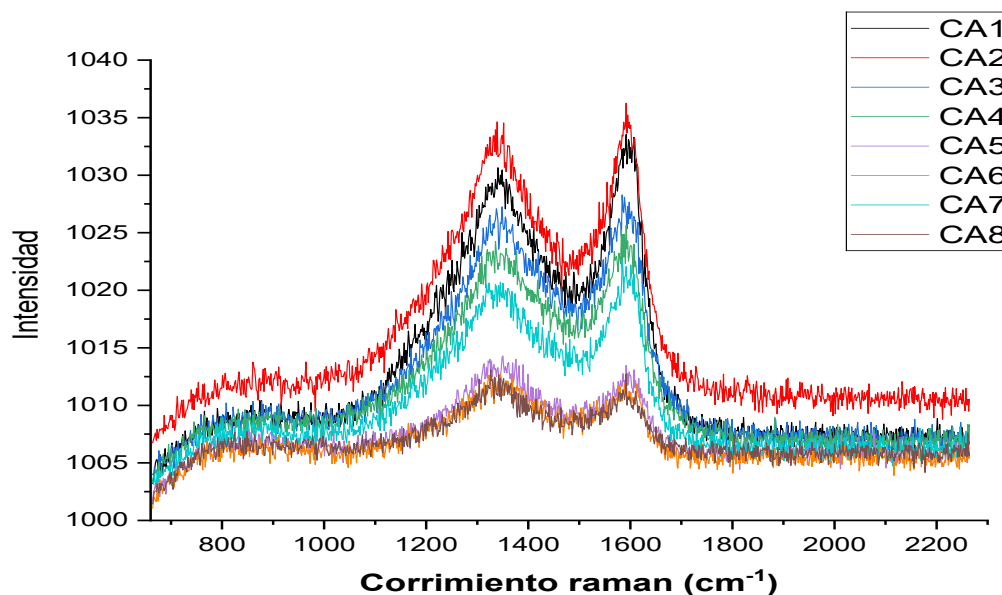
característica en común, como lo son la presencia de dos bandas en la región de primer orden como se observa en la figura 18, las cuales se denominan banda D (desorden) y banda G (grafítico), estas bandas presenta sus señal aproximadamente en 1350 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} respectivamente.

La banda D está relacionado con los modos de flexión (flexiones asimétricas fuera del plano, modo vibratorio A'_1) de los átomos de C-C sp^2 de los anillos, esta banda indica que la estructura del CA presenta defectos o desorden en los CA o también que el modo vibracional está cerca de un borde. Mientras que la banda G está relacionada con el estiramiento del enlace C-C de todos los pares de átomos sp^2 tanto en anillos como en cadenas (estiramientos asimétricos en el plano molecular, modo vibratorio E_{2g}), esta banda es producida por los fotones dispersados por la red de carbonos grafíticos, además se debe mencionar que tiende a ser una banda más intensa de lo que se esperaría debido a ser resonante.

En la Figura 15 también se observa diversas tendencias. La primera es que los carbones a la misma temperatura mostraron diferentes parámetros de señal sobretodo en el ancho y la intensidad, esto se aplica a las diferencias que se presentan en los CA con respecto a los anillos de enlaces sp^2 distorsionados, debido a las demás variables (relación de impregnación y tiempo de pirólisis) que se utilizaron para sintetizar el biocarbón. También se puede observar que el ancho de la banda del señal D es casi el doble del ancho de la banda del señal G, se ha encontrado que esto indica que el carbono amorfo contiene una estructura de anillos con enlaces sp^2 y trastornos del ángulo de enlace entre estos (Vali et al., 2024).

Figura 15

Espectro Raman de los carbones activados.



Por último se puede observar en la tabla 7 que la relación de intensidad entre el señal de la banda D y el señal de la banda G, I_D/I_G es menor a uno para los CA a 600°C y mayor que uno para los CA a 800°C lo que sugiere que a mayor temperatura se tendrá una mayor estructura amorfa en el CA y a menor temperatura de pirólisis se tendrá un mayor ordenamiento en el CA.

Tabla 7*Relación de las bandas D y G de Raman*

	Banda D	Banda G	D/G
Muestra CA	Intensidad (u.a)	Intensidad (u.a)	Intensidad (u.a)
1	1029.33	1031.46	0.9979
2	1032.72	1034.04	0.9987
3	1025.72	1027.66	0.9981
4	1022.36	1024.88	0.9975
5	1014.20	1013.48	1.0007
6	1012.00	1011.88	1.0001
7	1020.41	1021.19	0.9992
8	1011.78	1010.71	1.0011

4.5 Tratamiento de Datos Para la Determinación de la Capacidad de Adsorción

Los datos de concentración que se obtuvieron por medio del análisis ICP - OES se muestran en la tabla 8, donde C_e es la concentración que se tiene de Hg(II) en la solución después de la adsorción.

Tabla 8

Valores de la concentración inicial y final de la solución después de la adsorción del Hg^{2+} con el CA

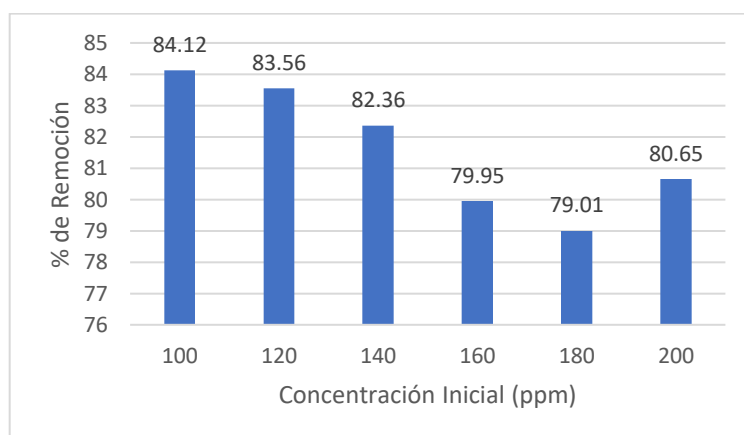
C_i (ppm)	C_e (ppm)
100	15.88
120	19.73
140	24.69
160	32.08
180	37.79
200	38.71

En la figura 16 observamos los porcentajes de remoción calculados con la información anterior del CA sintetizado a 600 °C durante 30 min con una relación de

impregnación de 4:1, que corresponde al CA con la segunda mayor área superficial, donde podemos observar que a medida que aumenta la concentración inicial del analito disminuye su porcentaje de remoción, debido a que la relación entre la cantidad de analito adsorbido por el CA y la cantidad de analito contenido en la solución inicialmente disminuirá, puesto que los sitios de adsorción serán ocupados y presentaran una capacidad máxima de adsorción, sin embargo, se observa que en la última concentración se tiene un aumento del porcentaje de remoción, esto se puede deber a que el carbón activado presenta una adsorción multicapa.

Figura 16

Gráfica concentración inicial Vs el porcentaje de remoción



Con la concentración inicial y con la concentración final del Hg^{2+} luego de la adsorción también se busca encontrar q_e que representa la cantidad del analito en el adsorbente, para este último se utiliza la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (9)$$

donde V es el volumen de la solución que se agregó en los tubos de Falcon con el CA en L y m es la masa del adsorbente que se agregó. De esta manera se obtuvo los valores

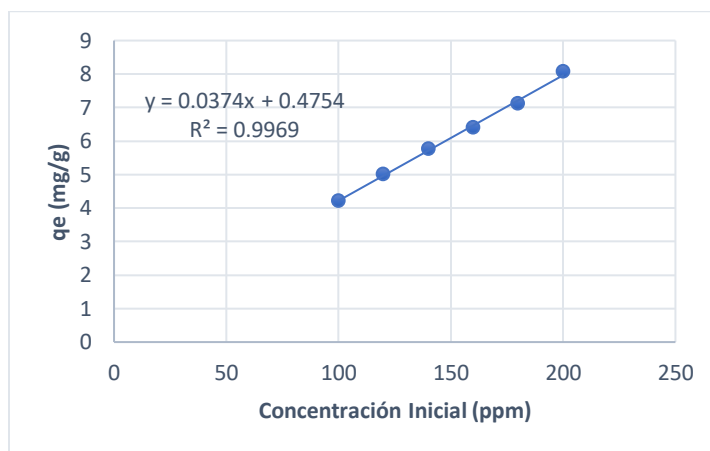
contenidos en el Anexo 2 las Tablas 10, 11 y 12. Utilizando las ecuaciones (2), (4) y (6) se graficaron las isothermas de Langmuir, Freundlich, y Temkin, como se puede observar en las Figuras 26, 18 y 27, respectivamente.

4.6 Evaluación de la Capacidad de Adsorción

En la Figura 17 se puede mirar que el CA sintetizado a 600 °C durante 30 min con una relación de impregnación de 4:1, el cual obtuvo la segunda mayor área superficial, presenta una alta capacidad de adsorción o remoción del Hg^{2+} , ya que a medida que aumenta la concentración del analito en solución aumenta la cantidad de analito en el adsorbente.

Figura 17

Gráfica concentración inicial del Hg^{2+} Vs la cantidad del analito en el adsorbente q_e .



Los modelos de adsorción para ajustar el comportamiento de adsorción del mercurio a las isothermas de Langmuir, Freundlich y Temkin se calcularon mediante regresión lineal como se muestra en las ecuaciones (2), (4) y (6). En la Tabla 9 se muestra que el coeficiente de determinación (R^2) para la isoterma de Freundlich es cercano a 1 y mayor que los reportados para las isothermas de Langmuir y Temkin. Por lo tanto, se puede indicar que

los datos experimentales para la adsorción de Hg(II) se ajustan en mayor medida al modelo de adsorción empírico de Freundlich. Por lo que se puede decir que los CA tienen una adsorción multicapa en sitios heterogéneos, es decir el analito fue adsorbido tanto en la capa superficial como en otras capas internas del CA en donde estas superficies presentan sitios heterogéneos de adsorción. Por tanto, es posible indicar que las superficies presentan sitios que tiene diferentes energías de adsorción, dependiendo de la interacción entre las especies involucradas y la fuerza de la interacción. Para este modelo se supone que los sitios que presentan una mayor energía de adsorción se ocupan primero y que a medida que se ocupa los sitios en el CA, la fuerza de adsorción disminuye.

Tabla 9

Parámetros cinéticos de adsorción de las isothermas de adsorción.

Langmuir			Freundlich			Temkin		
$q_{\max}$	b	R^2	n_F	k_f	R^2	n_T	k_T	R^2
16.52	0.021	0.87	1.56	14.53	0.97	74.98	0.19	0.94

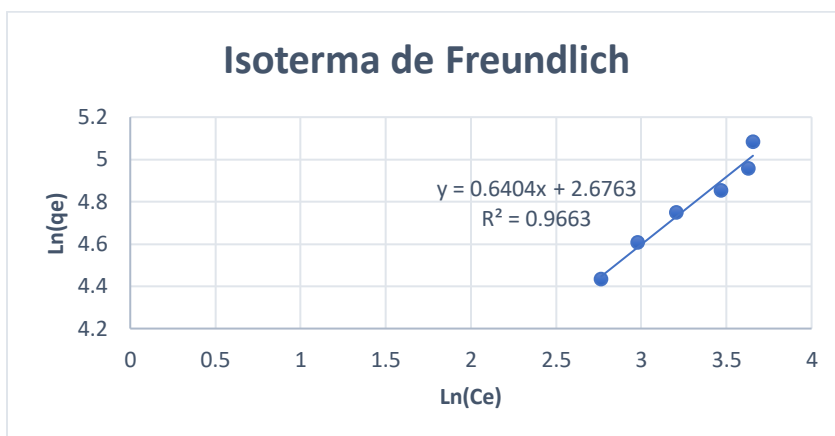
En la Figura 18 se observa que para los resultados de la isoterma de Freundlich a bajas concentraciones de Hg(II) 100-160 mg/L, se presenta una mayor remoción, mientras que para valores de concentración de Hg(II) de 160-200 mg/L se observa que la capacidad de remoción se reduce, lo que muestra que los sitios disponibles se ocupan a medida que aumenta la concentración.

La pendiente de la recta es igual a $1/n$ en donde esta constante es función de la fuerza de adsorción e indica la afinidad entre el adsorbente y el adsorbato. El valor de $1/n$ en este caso se encuentra entre $0 < 1/n < 1$ lo que permite evidenciar que el proceso de adsorción es más químico que físico, es decir se tiende más a generar un enlace electrónico (covalente,

iónico) entre el adsorbato y el adsorbente, que generan interacciones (Van Der Waals), por lo que la adsorción se considera favorable. Por tanto, los biocarbones contienen grupos como alcoxi y carbonilos que generan enlaces con el Hg(II). Debido a este valor de $1/n$ también se puede mencionar que la superficie presenta un grado medio de heterogeneidad en sus sitios de adsorción, lo que indica que se tienen sitios de adsorción con diferentes energías de adsorción, aunque como ya se mencionó presenta una mayor adsorción química.

Figura 18

Isoterma de Freundlich.



Los resultados que se muestran en esta sección ayudan a la evidencia de la modificación estructural o química de los CA utilizando el KOH, en donde se tiene la presencia de grupos funcionales como carbonilos y alcoxi como ya se mencionó, los cuales presentan electrones disponibles lo que hace posible un enlazamiento con el mercurio, de esa forma contribuyendo específicamente en la capacidad de remoción del Hg(II). La capacidad de un carbón activado para adsorber un analito depende en gran medida de la naturaleza de los grupos funcionales que se tienen en la superficie de estos. El carbón activado utilizado para las adsorciones es el que presentó una mayor área superficial, puesto que lo reportado

en la literatura (Alsulaili et al., 2023) (A. Y. León, J. R. Rincón, 2022) muestra que el CA que muestra una mayor capacidad de adsorción es aquel que presenta una mayor área superficial. Sin embargo, de forma general la capacidad de adsorción dependerá de las propiedades texturales como área superficial, volumen, y tamaño de poro, de los grupos funcionales y de la naturaleza del adsorbato (Yuan Gao, 2015)(Tata Alfatah, 2021).

5. Conclusiones

Las mejores condiciones para la síntesis de carbones activados a partir de biomasa residual de cáscara de cacao fue una temperatura de pirólisis a 600 °C, una relación de impregnación con KOH de 4:1 y un tiempo de pirólisis de 60 min, puesto que presentó la mayor área superficial de 815 m²/g.

De acuerdo al análisis estadístico del diseño factorial 2³ se logró determinar que las variables que presentan mayor efecto sobre el área superficial fueron la temperatura y relación de impregnación, donde la temperatura fue la variable más influyente.

Los CA sintetizados utilizando KOH presentaron grupos funcionales C-C y grupos alcoxi C-O, pero también grupos carbonilos C=O y grupos C=C en los carbones activados sintetizados a 600 °C, lo que indica que a mayor temperatura de pirólisis se volatilizará o romperán los grupos carbonilos y se eliminan los enlaces dobles debido a múltiples reacciones. Comparando los espectros de la cáscara de cacao con los carbones activados sintetizados se observa la volatilización o ruptura de grupos funcionales, como lo son los grupos hidroxilo, los dobles enlaces de los anillos aromáticos y los grupos C-H, indicando de esa forma la degradación de los carbohidratos y polímero de la biomasa. Los carbones activados también muestran un mayor ordenamiento a menores temperatura de pirólisis.

El CA sintetizado que presentó la segunda mayor área superficial mostró una alta capacidad de adsorción o remoción del Hg^{2+} . Mostrando un comportamiento de adsorción que corresponde al modelo de Freundlich, de esa forma presentando una adsorción multicapa en sitios heterogéneos y una adsorción más química que física y favorable.

6. Recomendaciones

Para futuras investigaciones, se sugiere utilizar diversos rangos de mallas o generación de pretratamientos mecánicos, químicos o ambos, para observar su influencia en las propiedades texturales de los carbones activados, rendimiento de carbón activado producido y contenido de ceniza.

Se recomienda utilizar una caracterización más detallada del CA sintetizado utilizando técnicas como DRX de polvo, RMN de sólidos y SEM, para obtener una comprensión mayor de la estructura del CA.

Con el objetivo de hacer más funcional y mejorar las propiedades de los carbones activados en el momento de adsorber Hg^{2+} , se sugiere evaluar la capacidad de adsorción o remoción de este analito en condiciones dinámicas representativas a ecosistemas acuáticos contaminados o aguas residuales.

Referencias Bibliográficas

- E. O. A. & J. Q., & J. T. & A. S. B., & Saalia, F. K. (2011). Chemical composition and physical quality characteristics of Ghanaian cocoa beans as affected by pulp pre-conditioning and fermentation. *Journal of Food Science and Technology*. <https://doi.org/10.1007/s13197-011-0446-5>
- A. Sluiter, B. H. R. R. C. S. J. S. and D. T. (2005). *Determination of Ash in Biomass*.
- A. Y. León, J. R. Rincón, N. R. & D. R. M. (2022). Optimization of the preparation conditions for cocoa shell-based activated carbon and its evaluation as salts adsorbent material. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 7777–7790. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03687-3>
- Abin-Bazaine, A., Campos Trujillo, A., & Olmos-Marquez, M. (2022). Adsorption Isotherms: Enlightenment of the Phenomenon of Adsorption. In *Wastewater Treatment*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.104260>
- Agilent Technologies. (n.d.). *An Introduction to the Principles of Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES)*.
- Agnieszka Tomczyk, Z. S. & P. B. (2020). Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 191–215. <https://doi.org/10.1007/s11157-020-09523-3>
- A.H. Basta a, V. Fierro b, H. El-Saied a, A. C. b c. (2009). 2-Steps KOH activation of rice straw: An efficient method for preparing high-performance activated carbons. *Bioresource Technology*, 100(17), 3941–3947. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.02.028>

- Alsulaili, A. D., Refaie, A. A., & Garcia, H. A. (2023). Adsorption capacity of activated carbon derived from date seeds: Characterization, optimization, kinetic and equilibrium studies. *Chemosphere*, 313, 137554. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137554>
- nalitikjena. (n.d.). *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)*.
- Andrea Carlo Ferrari. (2001). *A MODEL TO INTERPRET THE RAMAN SPECTRA OF DISORDERED, AMORPHOUS AND NANOSTRUCTURED CARBONS*.
- Barbara H Stuart. (2004). *INFRARED SPECTROSCOPY: FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS* (John Wiley & Sons Ltd, Ed.).
- Basha, S., Murthy, Z. V. P., & Jha, B. (2008). Sorption of Hg(II) from Aqueous Solutions onto *Carica papaya* : Application of Isotherms. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(3), 980–986. <https://doi.org/10.1021/ie071210o>
- Bhalodia, A., & Desai, S. (2025). Comprehensive assessment of greenness of ICP-OES methods for determination of metals. *Green Analytical Chemistry*, 12, 100222. <https://doi.org/10.1016/j.greeac.2025.100222>
- Bhandari, V. M., & Ranade, V. V. (2014). Advanced Physico-chemical Methods of Treatment for Industrial Wastewaters. In *Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse* (pp. 81–140). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-099968-5.00002-7>
- Bläker, C., Muthmann, J., Pasel, C., & Bathen, D. (2019). Characterization of Activated Carbon Adsorbents – State of the Art and Novel Approaches. *ChemBioEng Reviews*, 6(4), 119–138. <https://doi.org/10.1002/cben.201900008>
- Cámara de comercio de Bucaramanga. (2024). *SECTOR CACAO 2024*.
- Erdiwansyah, Gani, A., Desvita, H., Mahidin, Bahagia, Mamat, R., & Rosdi, S. M. (2025). Investigation of heavy metal concentrations for biocoke by using ICP-OES. *Results in Engineering*, 25, 103717. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2024.103717>

“Ewen Smith” “Geoffrey Dent.” (2019). *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach* (Segunda). Wiley.

Farideh Gheitasi a, Shahriar Ghammamy b, Mojgan Zendehtdel c, F. B. S. d. (2022). Removal of mercury (II) from aqueous solution by powdered activated carbon nanoparticles prepared from beer barley husk modified with Thiol/ Fe₃O₄. *Journal of Molecular Structure*, 1267. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133555>

Ferrari, A. C., & Robertson, J. (2000). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 61(20), 14095–14107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>

Ferrari, A. C., & Robertson, J. (2004). Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 362(1824), 2477–2512. <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1452>

Galvis Ramírez & Cia S.A. (2023, July 20). Contaminación con mercurio Páramo de Santurbán. *Vanguardia*.

Gao, Y., Yue, Q., Gao, B., Sun, Y., Wang, W., Li, Q., & Wang, Y. (2013). Comparisons of porous, surface chemistry and adsorption properties of carbon derived from *Enteromorpha prolifera* activated by H₄P₂O₇ and KOH. *Chemical Engineering Journal*, 232, 582–590. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.08.011>

INVIMA. (2014). *Programa análisis de mercurio total en bocachico y bagre*.

Jaroniec, M., Kruk, M., & Sayari, A. (1998). Adsorption methods for characterization of surface and structural properties of mesoporous molecular sieves. In *Studies in Surface Science and Catalysis* (pp. 325–332). [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(98\)81008-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(98)81008-2)

- Kalam, S., Abu-Khamsin, S. A., Kamal, M. S., & Patil, S. (2021). Surfactant Adsorption Isotherms: A Review. *ACS Omega*, 6(48), 32342–32348. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04661>
- Keiluweit, M., Nico, P. S., Johnson, M. G., & Kleber, M. (2010). Dynamic Molecular Structure of Plant Biomass-Derived Black Carbon (Biochar). *Environmental Science & Technology*, 44(4), 1247–1253. <https://doi.org/10.1021/es9031419>
- M. Molina-Sabio, F. R.-R. (2004). Role of chemical activation in the development of carbon porosity. *Colloids and Surfaces*, 15–25. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.04.007>
- María Isabel Ortiz. (2023). Alerta por alta presencia de mercurio en importante río de Santander. *Periódico EL TIEMPO*.
- Mohamed Khalid AlOmar a b, Mohammed Abdulhakim Alsaadi b c d, Taha M. Jassam e, Shatirah Akib f, M. A. H. b. (2017). Novel deep eutectic solvent-functionalized carbon nanotubes adsorbent for mercury removal from water. *Journal of Colloid and Interface Science*, 497, 413–421. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.03.014>
- Montgomery, R. M. (1996). *Probabilidad y estadística aplicadas a la ingeniería* (Vol. 1). McGraw-Hill.
- Mopoung, S., Moonsri, P., Palas, W., & Khumpai, S. (2015). Characterization and Properties of Activated Carbon Prepared from Tamarind Seeds by KOH Activation for Fe(III) Adsorption from Aqueous Solution. *The Scientific World Journal*, 2015(1). <https://doi.org/10.1155/2015/415961>
- Nasrollahzadeh, M., Atarod, M., Sajjadi, M., Sajadi, S. M., & Issaabadi, Z. (2019). Plant-Mediated Green Synthesis of Nanostructures: Mechanisms, Characterization, and Applications. In *Interface Science and Technology* (pp. 199–322). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813586-0.00006-7>

- Ndi Nsami, J., & Ketcha Mbadcam, J. (2013). The Adsorption Efficiency of Chemically Prepared Activated Carbon from Cola Nut Shells by ZnCl_2 on Methylene Blue. *Journal of Chemistry*, 2013(1). <https://doi.org/10.1155/2013/469170>
- Qing Cao a b, Ke-Chang Xie a, Yong-Kang Lv a, W.-R. B. (2006). Process effects on activated carbon with large specific surface area from corn cob. *Bioresource Technology*, 97(1), 110–115. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.02.026>
- R. Martínez a, P. Torres a, M.A. Meneses a, J.G. Figueroa a, J.A. Pérez-Álvarez b, M. V.-M. b. (2012). Chemical, technological and in vitro antioxidant properties of cocoa (*Theobroma cacao* L.) co-products. *Food Research International*, 49(1), 39–45. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2012.08.005>
- Reza Jazini Zadeh a, Mohammad Hossein Sayadi a b, M. R. R. a. (2021). Synthesis of Thiol modified magMCM-41 nanoparticles with rice husk ash as a robust, high effective, and recycling magnetic sorbent for the removal of herbicides. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104804>
- Rocio Campos-Vega a, Karen H. Nieto-Figueroa a, B. D. O. b. (2018). Cocoa (*Theobroma cacao* L.) pod husk: Renewable source of bioactive compounds. *Trends in Food Science & Technology*, 81, 172–184. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.09.022>
- Saka, C. (2012). BET, TG–DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl_2 . *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 95, 21–24. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.12.020>
- Salahudeen, N. A. C. S. N. S. (2014).). Adsorption Isotherm Study for Activated Carbon Produced from Cassava Peel. *Journal of Materials and Metallurgical Engineering*, 4(3).
- Saleh, T. A. (2022). *Isotherm models of adsorption processes on adsorbents and nanoadsorbents* (pp. 99–126). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-849876-7.00009-9>

- Su Shiung Lam a d, Rock Keey Liew a, Yee Mun Wong a, Peter Nai Yuh Yek a b, Nyuk Ling Ma c, Chern Leing Lee d, H. A. C. e. (2017). Microwave-assisted pyrolysis with chemical activation, an innovative method to convert orange peel into activated carbon with improved properties as dye adsorbent. *Journal of Cleaner Production*, 162, 1376–1387. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.131>
- Tata Alfatah a, Eka Marya Mistar b, M. D. S. c. (2021). Porous structure and adsorptive properties of activated carbon derived from *Bambusa vulgaris striata* by two-stage KOH/NaOH mixture activation for Hg^{2+} removal. *Journal of Water Process Engineering*, 43. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102294>
- ThermoFisher. (n.d.). *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) Information*.
- Treichel, R. T. K. H., & Shah, M. P. (2022). *Biochar and its Application in Bioremediation* (R. T. Kapoor, A. I. of B. A. University, & I. Noida, Uttar Pradesh, Eds.). <https://doi.org/10.1007/978-981-16-4059-9>
- Vali, I. P., Anusha, B. S., Pruthvija, M., Savitha, S., Ravindra, S., Nagaveni, M., Poojitha, P. S., & Swathi, N. (2024). Bamboo and coconut shell based activated carbon: A Raman spectroscopic study. *Materials Chemistry and Physics*, 318, 129240. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129240>
- Wahid, F., Mohammadzai, I. U., Khan, A., Shah, Z., Hassan, W., & Ali, N. (2017). Removal of toxic metals with activated carbon prepared from *Salvadora persica*. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S2205–S2212. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.07.054>
- Wimonrat Tongpoothorn, Manop Sriuttha, Phunsiri Homchan, Saksit Chanthai, C. R. (2011). Preparation of activated carbon derived from *Jatropha curcas* fruit shell by simple thermo-

chemical activation and characterization of their physico-chemical properties. *Chemical Engineering Research and Design*, 89, 335–340. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.06.012>

World Health Organization (WHO). (2024, September 24). *Mercury*. World Health Organization (WHO).

Yuan Gao, Qinyan Yue, Shiping Xu, Baoyu Gao, Qian Li, H. Y. (2015). Preparation and evaluation of adsorptive properties of micro-mesoporous activated carbon via sodium aluminate activation. *Chemical Engineering Journal*, 274, 76–83. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.055>