

**PRODUCCIÓN DE UN MATERIAL ADSORBENTE A PARTIR DE LA CÁSCARA
DE LA MAZORCA DE CACAO PARA LA REMOCIÓN DE COLORANTE AZUL
DE METILENO CONTENIDO EN AGUAS DE RESIDUO.**

**DIANA CAROLINA DELGADO BLANCO
ADRIANA MARTÍNEZ ROA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

**PRODUCCIÓN DE UN MATERIAL ADSORBENTE A PARTIR DE LA CÁSCARA
DE LA MAZORCA DE CACAO PARA LA REMOCIÓN DE COLORANTE AZUL
DE METILENO CONTENIDO EN AGUAS DE RESIDUO.**

**DIANA CAROLINA DELGADO BLANCO
ADRIANA MARTÍNEZ ROA**

**Trabajo de grado para optar al título de
Ingeniero Químico**

Director

**Gustavo Emilio Ramírez Caballero
Ingeniero Químico, PhD**

Codirector

**Carolina Ardila Suárez
Ingeniera Química, Msc**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

DEDICATORIA

“Hay un momento para todo y un tiempo para cada cosa bajo el sol “Eclesiastés 3:1

Gracias primeramente a Dios porque sin su bendición nada de esto hubiera sido posible.

A mi motor, mi vida y mi impulso mi hijo Santiago, que cada paso que he dado en la vida desde que está conmigo ha sido por él.

A mis padres y hermanas, que siempre me han acompañado y apoyado a lo largo de mi carrera, gracias por esa unidad familiar que siempre he encontrado.

A mis amigos y compañeros, Lucí, Darwin, Linda, Laura, Beto, Yeni, Lina, Alejandro, Cami, Kelly, que me han enseñado que se pueden encontrar personas únicas en la vida, gracias por cada uno de los momentos, las risas y las palabras que siempre he encontrado en ustedes

A mi amiga y hermana del alma Viviana, por siempre estar ahí cuando la he necesitado, por ser tan especial con mi hijo y por compartir juntas grandes experiencias de la vida.

A Cristian, quien con su amor y paciencia me ha apoyado y llenado de fuerzas en los momentos más críticos. Gracias por compartir cada instante conmigo, por ser más que la persona que me ama. “Al infinito y más allá”.

A mi amiga y compañera de tesis Adriana, a quien siempre recordaré con cariño, por cada momento de lucha y persistencia, que cada tropiezo solo era un momento para levantarse y seguir adelante para alcanzar nuestra más preciada meta.

A todos los que a lo largo de mi carrera vieron que con esfuerzo y dedicación se pueden alcanzar los sueños.

DIANA CAROLINA DELGADO BLANCO

DEDICATORIA

“No vayas por donde guía el camino. Ve, en cambio, donde no hay camino y deja rastro”.-Ralph Waldo

Emerson.

A Dios por darme por darme la vida que tengo, la familia más hermosa y por darme la oportunidad de vivir.

A mi madre Celmira Roa y mi padre Henry Martínez, quienes con su esfuerzo, paciencia y apoyo incondicional en esta montaña rusa de emociones. Hicieron real este proyecto que es tanto mío como suyo.

A mi hermano Henry Martínez, por el amor que me brinda y el apoyo para seguir adelante con todas mis metas y sueños.

A mi nona Felisa López, por alimentar las ganas de salir adelante, por ser mi reloj en las mañanas y por estar siempre ahí conmigo.

A ti, “mi turututú”, mi gordita, mi perrita hermosa “Yayis” (QEPD), gracias por esas noches y madrugadas de compañía, por ese despertador de besos, por ser mi dulce cielo. Gracias por demostrarme que el amor puro tiene cuatro patitas y una nariz café.

A Cesar Rojas, mi “cosii”, por su cariño, confianza y amor, por su apoyo incondicional y paciencia, por vivir esta aventura conmigo y hacerme feliz con sus locuras.

A Kelly Uribe y Alejandro Rodríguez, por tan bonita amistad, por los lindos momentos que hemos pasado, porque juntos hemos vivido muchas cosas y hemos salido adelante en esta vida universitaria. Deseo que esta amistad perdure por siempre.

A Andrés Barrera, por su compañía, consejos y apoyo, por brindarme su amistad y ayudarme a enfrentar los obstáculos durante este camino, por siempre creer en mí.

A Luci, Laura “Garza”, Betis, Lini, Jessi, Darwin, Cami, por esas largas jornadas de estudio y risas que compartimos, por disfrutar tantas cosas juntos, por dejar una huella imborrable en mí.

A mi compañera de tesis Diana Delgado, por su paciencia y por la dedicación durante el transcurso de este proyecto, porque juntas logramos este sueño, para poder ser llamadas “Ingenieras Químicas”.

ADRIANA MARTÍNEZ ROA

AGRADECIMIENTOS

Los autores del presente trabajo desean realizar los siguientes agradecimientos:

A la Universidad Industrial de Santander, por la formación integral que nos brindó y las experiencias que nos permitió vivir.

Al profesor Gustavo Emilio Ramírez Caballero, director del grupo de investigación de polímeros, por la confianza que brindo a lo largo del presente trabajo, por sus orientaciones y dedicación.

A la magíster Carolina Ardila Suárez por todo el tiempo y paciencia dedicada a nuestra orientación, por el compromiso y el empeño que puso para que mejoráramos en cada momento.

A la Escuela de Ingeniería Química, por la excelente formación que nos otorgaron y la calidez con la que nos permitieron crecer junto a ellos.

A Eduardo Carreño y Wilson Carreño, quienes con su sabiduría y largo conocimiento en la prestación de servicios de la escuela nos ayudaron a lograr y a persistir en nuestro gran objetivo

A Javier Mantilla y la finca el portillo, por su colaboración y aporte en recolección de nuestra materia prima.

Al grupo de investigación en polímeros (GIP), por el apoyo prestado en la realización de este proyecto.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	18
1 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	24
1.1 REACTIVOS Y MATERIALES	24
1.2 DIAGRAMA DEL PROCESO	24
2 DISEÑO DE EXPERIMENTOS	25
3 DESARROLLO EXPERIMENTAL	25
3.1 RECOLECCIÓN DE LA CÁSCARA DE LA MAZORCA DE CACAO	25
3.2 REDUCCIÓN DE TAMAÑO	26
3.3 SECADO	26
3.4 DISMINUCIÓN DE TAMAÑO	26
3.5 CLASIFICACIÓN POR TAMAÑOS	26
3.6 MODIFICACIÓN FÍSICA DE LA SUPERFICIE DEL MATERIAL	26
3.7 LAVADO DEL MATERIAL	27
3.8 SECADO	27
3.9 OBTENCIÓN DEL ADSORBENTE	27
3.10 ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO	27
3.10.1 Sistema discontinuo o batch.	28
3.10.2 Sistema continuo	28
4 CARACTERIZACIÓN	30
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS GRUPOS FUNCIONALES:	30
4.2 CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DEL MATERIAL:	30
4.3 CAPACIDAD DE ADSORCIÓN EN COLUMNA	30
4.4 PROPIEDADES TÉRMICAS:	30
4.5 MORFOLOGÍA DEL MATERIAL:	31
5 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	32
5.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS GRUPOS FUNCIONALES	32

5.2	CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DEL MATERIAL	34
5.3	CAPACIDAD DE ADSORCIÓN EN COLUMNA	38
5.4	PROPIEDADES TÉRMICAS	40
5.5	MORFOLOGÍA DEL MATERIAL:.....	42
	CONCLUSIONES	45
	RECOMENDACIONES	46
	BIBLIOGRAFÍA.....	47
	ANEXOS	54

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Diagrama del procedimiento	24
Figura 2. Sistema batch y continuo.	29
Figura 3. Montaje columna xpequeño cm de diámetro.	39
Figura 4. Montaje columna xgrande cm de diámetro	40
Figura 5. a) PA300 Sin azul de metileno, b) PA300 con un ciclo de azul de metileno, c) PA300 con once ciclos de azul de metileno.	42
Figura 6. PB0	56
Figura 7. PB200	57
Figura 8. PB500	57
Figura 9. GB500.....	58
Figura 10. Montaje de lavado.....	64

LISTA DE GRÁFICAS

pág.

Gráfica 1. Espectros infrarrojos de algunas pruebas del diseño de experimentos.	32
Gráfica 2. Porcentajes de adsorción de azul de metileno con sus respectivos errores para los ciclos realizados al material PA300.	37
Gráfica 3. Análisis termogravimétrico.	42
Gráfica 4. Espectros infrarrojos de las pruebas preliminares.	60
Gráfica 5. Humedad total muestra A.....	62
Gráfica 6. Humedad total muestra B.....	62
Gráfica 7. Curva de calibración de azul de metileno.....	65

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Diseño factorial.	25
Tabla 2. Porcentajes de adsorción de azul de metileno.....	34
Tabla 3. Resultados del análisis ANOVA.....	35
Tabla 4. Longitudes de onda para la lectura de infrarrojos.....	59

LISTA DE ANEXOS

	pág.
ANEXO A. Pruebas preliminares	54
ANEXO B. Curvas de secado total del material.....	62
ANEXO C. Montaje de lavado.....	64
ANEXO D. Espectroscopía ultravioleta-visisble (UV-VIS).....	65

ABREVIATURAS

CA	Carbón activado
μm	micrómetro
Rpm	revoluciones por minuto
FTIR	Infrarrojo de transformada de Fourier
UV-VIS	Espectroscopia ultravioleta visible
SEM	Microscopia electrónica de barrido
TGA	Análisis termogravimétrico

RESUMEN

TÍTULO: PRODUCCIÓN DE UN MATERIAL ADSORBENTE A PARTIR DE LA CÁSCARA DE LA MAZORCA DE CACAO PARA LA REMOCIÓN DE COLORANTE AZUL DE METILENO CONTENIDO EN AGUAS DE RESIDUO*.

AUTORES: DIANA CAROLINA DELGADO BLANCO**, ADRIANA MARTÍNEZ ROA**.

PALABRAS CLAVES: Síntesis, Adsorbente, Activación química, Activación física.

DESCRIPCIÓN:

La síntesis y caracterización de adsorbentes se puede realizar por medio de dos tipos de activación: química y física, la primera emplea agentes activantes que causan contaminación y la segunda emplea altas temperaturas generando un alto consumo energético. El presente trabajo desarrolla un material adsorbente a partir de la mazorca de la cáscara de cacao activado físicamente a temperaturas menores que las empleadas por la literatura, con el fin de minimizar los impactos ambientales generados en la producción de estos.

El trabajo experimental realizado consistió en la recolección de la cáscara de cacao proveniente de los desechos de plantaciones, para ser modificada térmicamente y generar por consiguiente cambios en su estructura. Primero se realizó una disminución de tamaño y un secado de está, luego se introdujo en un reactor batch sellado y presurizado para ser llevado a una temperatura de 300 °C durante dos horas. El adsorbente resultante fue sometido a lavados con agua destilada para eliminar los posibles materiales lignocelulósicos presentes y finalmente secado a 110 °C para retirar la humedad contenida en él.

Se realizaron pruebas para retirar el colorante azul de metileno, una molécula que genera una problemática al estar contenida en las aguas de residuo de la escuela de química. El adsorbente producido a partir de la mazorca de la cáscara de cacao se dispuso en dos sistemas para la adsorción del colorante: en discontinuo y continuo, con una concentración de 50 mg/l de azul de metileno respectivamente, obteniéndose remociones del 99%.

*Trabajo de grado.

** Facultad de ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, Director PhD Gustavo Emilio Ramírez Caballero. Codirector M. Sc. Carolina Ardila Suárez.

ABSTRACT

TITLE: PRODUCTION OF AN ADSORBENT MATERIAL FROM COCOA SHELL FOR THE REMOVAL OF DYE METHYLENE BLUE CONTENT IN WASTE WATER*.

AUTHORS: DIANA CAROLINA DELGADO BLANCO**, ADRIANA MARTÍNEZ ROA**.

KEYWORDS: Synthesis, Adsorbent, Chemical activation, Physical Activation

DESCRIPTION:

The synthesis and characterization of adsorbents can be done through two types of activation: chemical and physical, the first one uses active agents that cause pollution and the second uses high temperatures that generate high energy consumption. This paper develops an adsorbent material from the cocoa shell, activated physically at temperatures lower than those used by the literature, in order to minimize the environmental impacts generated in the production of these.

The experimental work involved the collection of the shell from cocoa plantations waste, to be thermally modified and therefore generate changes in their structure. The first thing that was done was decrease its size and dry it, then it was introduced into a sealed, pressurized batch reactor to be brought to a temperature of 300 °C for two hours. The resulting adsorbent was subjected to washings with distilled water to remove any lignocellulosic materials present and finally dried at 110 ° C to remove moisture contained in it.

Tests were performed to remove the methylene blue dye, a molecule that creates a problem since its contained in the waste waters of the chemistry school. The adsorbent produced from cocoa shell's cob was placed on two systems for dye adsorption: batch and continuous, with a concentration of 50 mg/L of methylene blue respectively, yielding 99% removal.

*Bachelor thesis.

**Physical- chemist Faculty. Chemical Engineering School. Director: PhD. Gustavo Emilio Ramírez Caballero. Codirector M. Sc. Carolina Ardila Suárez.

INTRODUCCIÓN

El cultivo de cacao en Colombia ha sido tradicionalmente una actividad económica campesina. Su importancia radica en el consumo de la materia prima para la elaboración de sus productos, esencialmente el chocolate, producto principal de la canasta familiar (Yeirme Jaimes Suarez, 2010). Colombia, por ser una zona tropical, presenta grandes cultivos de cacao. Además, Santander es la subregión que acoge la mayor área establecida del cultivo en el país, con 53.929 hectáreas a 2011, lo que representa alrededor de 37% de la producción nacional (Proexpoport, 2012). Sin embargo, a lo largo del tiempo se han tenido problemáticas con la disposición de los residuos de cacao. Entre otros, el almacenamiento de estos sobre los mismos cultivos, lo cual conlleva una problemática ambiental. La cascara del cacao en el suelo comienza a presentar bacterias y olores fuertes que atraen animales causantes de enfermedades. Una de ellas es la roselinia, un hongo que inicialmente afecta el sistema radical de la planta hasta finalmente hacer que está muera (ICA, 2012).

Debido a lo anterior, el reto actual consiste en convertir estos residuos en materia prima de diferentes procesos que contribuyan al progreso de la actividad cacaotera. En la actualidad, los residuos del cacao han sido aprovechados en diferentes industrias por su bajo costo y múltiples beneficios, por ejemplo, en la industria alimenticia se utilizan como fuentes de pectinas (Vriesman, Teófilo, & Petkowicz, 2011), en la industria energética y de biocombustibles se usan para la producción de azúcares y sus hidrolizados, ambientalmente son utilizados como base para la obtención de capas adsorbentes que remueven las sustancias contaminantes presentes en las fuentes hídricas (Sajab, 2013).

En este contexto, el propósito de este trabajo es el aprovechamiento de los residuos de la cáscara de cacao como materia prima para desarrollar un tipo de adsorbente capaz de retirar colorantes presentes en fuentes hídricas contaminadas. El

adsorbente, después de ser obtenido de esta materia prima se activará mediante un proceso batch.

Algunos procesos de producción como la extracción de minerales, plantas de galvanizado, procesos agrícolas e inclusive procesos de investigación generan una amplia variedad de efluentes los cuales pueden llegar a contener colorantes industriales, iones metálicos y contaminantes en general (Hossain, 2012). Los colorantes sintéticos son ampliamente utilizados en la industria; por esta razón, se encuentran en altas concentraciones en el medio ambiente y causan serios problemas afectando la naturaleza del agua mediante la inhibición de la luz solar, reduciendo de este modo la acción fotosintética. Algunos colorantes son carcinógenos y mutágenos (Sajab, 2013). Además, los iones metálicos presentes en las fuentes hídricas contaminadas pueden generar grandes daños tanto ambientales como para la salud humana (Hossain, 2012).

A lo largo del tiempo se han realizado diferentes métodos para la eliminación de residuos en los efluentes como biodegradación aeróbica o anaeróbica, oxidación por ozono (Pérez Calvo, 2011), captación por resinas de intercambio iónico (COSUDE, 2005), filtración con membranas (Fransesc Sánchez, 2007), osmosis inversa, adsorción por carbón activado (CA), siendo este último el más utilizado para la remoción de metales y colorantes (Trevino-Cordero, L.G, D.I, & V., 2013) sobre todo si el adsorbente es económico y muestra una alta capacidad de adsorción.

El CA es un producto que posee una estructura cristalina reticular similar a la del grafito solo que el orden en la estructura del carbón activado es menos perfecta. El área superficial de éste varía dependiendo de la materia prima y del proceso de activación, se puede llegar a desarrollar áreas del orden de 500 a 1500 m² o más por gramo de carbón activado. (Fernández, y otros, 2005).

Según la IUPAC el carbón activado tiene una gran cantidad de tamaño de poros que pueden clasificarse en micro poros (menores a 2nm), meso poros (entre 2 y 50

nm) y macro poros (entre 50 y 100.000 nm), por encima de 100.000 nm se consideran grietas. (Ramirez Guerra, 2015).

Los carbones activados son adsorbentes altamente efectivos y extensamente usados en un amplio rango de aplicaciones tales como: usos médicos, aplicaciones industriales, almacenamiento de gases, eliminación de contaminantes y olores procedentes de fases líquidas y gaseosas, catálisis, purificación de gases y separación (Hossain, 2012).

Según Girgis & Soliman (Girgis, Yunnis, & Soliman, 2002), el CA puede ser producido tanto por un precursor natural como por un precursor sintético de sólido carbonoso (Girgis, Yunnis, & Soliman, 2002); este precursor juega un papel primordial que influye en las propiedades del CA resultante (tamaño de poro, pH y capacidad de adsorción). Además de esto, estas propiedades también se verán afectadas por el tipo de activación (Hirunpraditkoon, Tunthong, Ruangchai, & Nuithitiku, 2011), las condiciones de impregnación (Amaya, Tancredi, & Sardella, 2005), la temperatura de carbonización (Patil & Kulkarni, 2012), el tiempo de activación (Gliscinska & Babel, 2013) e impurezas orgánicas (Cetinkaya, Sakintuna, & Yurun, 2012).

El carbón activado comercial usa precursores como residuos del petróleo, carbón, turba y lignito que son muy costosos y no renovables (Tan, Ahmad, & Hameed, 2008). No obstante, actualmente se están empleando otro tipo de materias primas basadas en materiales lignocelulósicos, los cuales son más económicos y efectivos. Algunos de ellos son: mazorca de maíz (Tsai, Chang, Wang, Chien, & Sun, 2001), hueso de aceituna (Spahis, Addoun, Mahmoudi, & Ghaffour, 2008), cáscara de coco (Li, y otros, 2008), bambú (Choy, Barford, & McKay, 2005), cáscara de arroz (Yalcin & Sevinc, 2000), cáscara de maní (Idris, Iyaka, Dauda, Ndamitso, & Umar, 2012), madera de tamarindo (SAhu, Acharya, & Meikap, 2010), bagazo de caña de azúcar (Chen, Huang, Li, & Wu, 2012), Cascarilla de cacao, entre otros.

Los CA a partir de cascarilla de cacao que han sido producidos recientemente presentan una activación química con medios acuosos acidificados y temperaturas altas de carbonización, (500-800 °C) (Puziy, Poddubnaya, & Martínez Alonso, 2007) que hacen que el proceso sea contaminante.

Algunos estudios como los de la universidad de alicante, se realizan en el aprovechamiento de la cascarilla de cacao para la formación de monolitos, el procedimiento, diseño y patentado por el grupo de investigación “Materiales carbonosos y medio ambiente”, se caracteriza porque permite desarrollar piezas de carbón activado (en forma de monolito), con una textura porosa de forma controlada, sin necesidad de utilizar agentes aglomerantes ni etapas adicionales para su consolidación, esto hace que los residuos a partir de este material sean empleados para la producción de materias primas menos contaminantes (Monge, s.f.).

Según el precursor o materia prima tomados, los carbones pueden ser activados ya sea físicamente o químicamente, el proceso físico es conocido también como activación térmica a pesar de que ésta se produce debido a una reacción (química) del agente activante (un oxidante como el aire). Para llevar a cabo esta activación se necesitan ciertos pre-tratamientos como lo son la molienda y el tamizado del material, de esta forma se obtiene un tamaño deseado de partícula para dicha activación (Huertemendia, 2002).

El proceso químico por otro lado (Grosso & Cruzado, 1997), se basa en la deshidratación mediante sustancias químicas. En este tipo de activación el precursor se hace reaccionar con un agente químico activante. Los más usados industrialmente son el cloruro de zinc, el ácido fosfórico y el hidróxido de potasio. En este caso la activación suele tener lugar en una única etapa a temperaturas que pueden variar entre 450 y 900 °C. No obstante, es necesaria una etapa posterior de lavado del carbón activado para eliminar los restos del agente activante (Grosso & Cruzado, 1997).

En estudios anteriores acerca de adsorbentes a base de cáscara de cacao, se realizaron activaciones químicas y físicas dando como resultado que una activación física, es más factible económica y ambientalmente (Ardila Suárez & Carreño Jerez, 2011). El mejoramiento de este adsorbente por parte del grupo de investigación hace de este proyecto una propuesta a darle un mayor valor agregado a la cascará del cacao, mejorando la adsorción a unas temperaturas de activación más bajas.

Este proyecto se enfoca en sintetizar un tipo de adsorbente, mediante un tratamiento térmico sin emplear ningún agente químico precursor, lo que conlleva a menor consumo de energía. La activación se realiza en un reactor obteniéndose un sistema autoclave que somete al adsorbente a una presión interna del recipiente en el cual está contenido, haciendo que esta presión genere cambios en la estructura del material. Este proceso hace del adsorbente, un producto generado a partir de una activación física sin requerir un proceso de carbonización a altas temperaturas.

Las variables a escoger en este proyecto son la maduración, la temperatura de síntesis y el tamaño del grano después del pre-tratamiento que se hace al adsorbente. La maduración se toma ya que la descomposición de la cacota podría llegar a ser una variable que pueda afectar la adsorción del colorante. La temperatura es importante en procesos de activación del material por lo tanto en este proyecto es tomada en cuenta debido a que de ella depende algunas propiedades como lo es la porosidad del material. Por último, el tamaño del grano puede tener forma de gránulos irregulares, polvo o pellets según el tipo a escoger, por lo tanto la adsorción podría diferir según el tamaño de partícula del material (Ramirez Guerra, 2015).

El adsorbente se utilizará para retirar el colorante azul de metileno de las aguas residuales de la Facultad de Química, una problemática ambiental que presenta la Universidad Industrial de Santander debido a la alta demanda de colorantes sintéticos empleados en los diferentes procesos que allí se llevan a cabo, dando así

una solución a dos problemas, la disposición de los residuos del cacao y las aguas residuales con colorantes.

1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

1.1 REACTIVOS Y MATERIALES

Para la parte experimental se empleó como materia prima la mazorca de la cáscara del cacao. Las pruebas necesarias se realizan utilizando azul de metileno como reactivo.

1.2 DIAGRAMA DEL PROCESO

En la Figura 1. Se muestra la metodología empleada.

Figura 1. Diagrama del procedimiento



2. DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Se lleva a cabo un diseño de experimentos factorial de 2^K para la parte experimental con el propósito de establecer la influencia de diferentes variables en las propiedades del adsorbente. Las variables fueron escogidas con base en las pruebas preliminares (Ver anexo A).

Se estudiaron 3 factores y dos niveles por factor los cuales se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Diseño factorial.

FACTORES	NIVELES	
	BAJO	ALTO
Tamaño	Pequeño: menor 180 μm (P)	Grande: mayor a 425 μm (G)
Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]	200	300
Maduración [días]	Menor a 8 días (A)	Mayor a 8 días (B)

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 RECOLECCIÓN DE LA CÁSCARA DE LA MAZORCA DE CACAO

La cáscara de la mazorca de cacao se obtiene de la finca “El Portillo” situada en la Mesa de los Santos. Se recolectan cacotas de maduración diferente debido al diseño factorial de experimentos, se tienen en cuenta cacotas de maduración menor a 8 días y las de mayor a 8 días.

3.2 REDUCCIÓN DE TAMAÑO

Las cacotas se pican con el fin de obtener un tamaño apto para continuar con el protocolo de la obtención del adsorbente. El material se pica en rectángulos de aproximadamente 1 cm de ancho por 3 cm de largo.

3.3 SECADO

Se realiza con el propósito de retirar la humedad presente en la cacota. Se emplea un horno de calor radiante con recirculación de aire a una temperatura de 60 °C y se ingresa el material picado en mallas para obtener un secado homogéneo. Cada 2 horas durante 32 a 36 horas se agita para aumentar la eficiencia del secado.

Se realizó una curva de secado total del material a 110 °C (Ver anexo B).

3.4 DISMINUCIÓN DE TAMAÑO

Se emplea un molino de cuchillas para realizar dos moliendas al material, para la primera se pasa el material por una malla de 2 mm, para la segunda molienda se pasa por una malla de 1 mm con el fin de obtener un material de tamaño más reducido.

3.5 CLASIFICACIÓN POR TAMAÑOS

El material que sale del molino es llevado a un tamizador y se deja allí en constante movimiento durante 15 minutos para obtener una mejor clasificación. Se pasa por tamices de números 40, 60, 70 y 80 para obtener diferentes tamaños, de los cuales se tienen en cuenta los tamaños mayores a un tamiz de 40 (425 μm) y los tamaños menores a un tamiz de 80 (180 μm), para la realización del diseño experimental.

3.6 MODIFICACIÓN FÍSICA DE LA SUPERFICIE DEL MATERIAL

Para la activación del material se realiza un tratamiento térmico en un horno. Se introducen 90 g de material en un reactor batch de acero inoxidable, el cual se sella para mantenerlo presurizado y se lleva a la temperatura de reacción requerida, dependiendo del nivel a tener en cuenta con respecto al diseño de experimentos,

con un rampa de 2 °C/ min, se mantiene durante 2 horas a la temperatura de reacción.

3.7 LAVADO DEL MATERIAL

Después de la modificación física del material se realiza un lavado con agua destilada con el fin de retirar los residuos de materiales lignocelulósicos presentes en la cacota del cacao. Se lavan 2 g de material en 80 ml de agua destilada. El montaje de laboratorio empleado para el lavado del material consta de un agitador magnético y un vaso de precipitado con capacidad de 100 ml que se ubica en una plancha con el fin de realizar agitación magnética durante 15 min a 350 rpm. Luego se procede a realizar filtración al vacío, usando una bomba de vacío, un Erlenmeyer con capacidad de 250 ml, embudo buschner de 11 cm y papel filtro. Esta filtración se realiza con el fin de retirar el agua junto con los residuos de lignina. El proceso se realiza 7 veces hasta obtener un agua sin coloración. El montaje de lavado se encuentra en el anexo C.

3.8 SECADO

La última fase para la obtención del adsorbente, es realizar un secado en un horno a una temperatura de 110 °C durante 24 horas, para retirar toda la humedad presente en el material.

3.9 OBTENCIÓN DEL ADSORBENTE

Material adsorbente listo para ser empleado en la adsorción del colorante azul de metileno.

3.10 ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO

La adsorción de azul de metileno por parte del material adsorbente, se puede dar por medio de un sistema discontinuo (batch) o un sistema continuo. Depende de lo que se quiera obtener en el proceso o las variables de las cuales se quiera obtener información (Pérez Morales, 2013).

3.10.1 Sistema discontinuo o batch.

Un sistema batch puede revelar información importante para el diseño y operación de un proceso, tal como la velocidad de adsorción y el comportamiento del sistema adsorbente-adsorbato. Este sistema proporciona una medida de la eficiencia de la adsorción, así como la capacidad máxima de adsorción. El montaje de un sistema discontinuo consiste en colocar una cantidad determinada de material adsorbente en contacto con la solución de colorante azul de metileno, manteniéndola en suspensión mediante agitación el tiempo que sea requerido hasta alcanzar el equilibrio (Castellar Ortega, Cardozo Arrieta, Suarez Guerrero, & Vega Taboada, 2013).

En un sistema batch, las variables más influyentes son: el tamaño de la partícula del material adsorbente, agitación, temperatura, cantidad del adsorbente y concentración inicial del adsorbato (Pérez Morales, 2013).

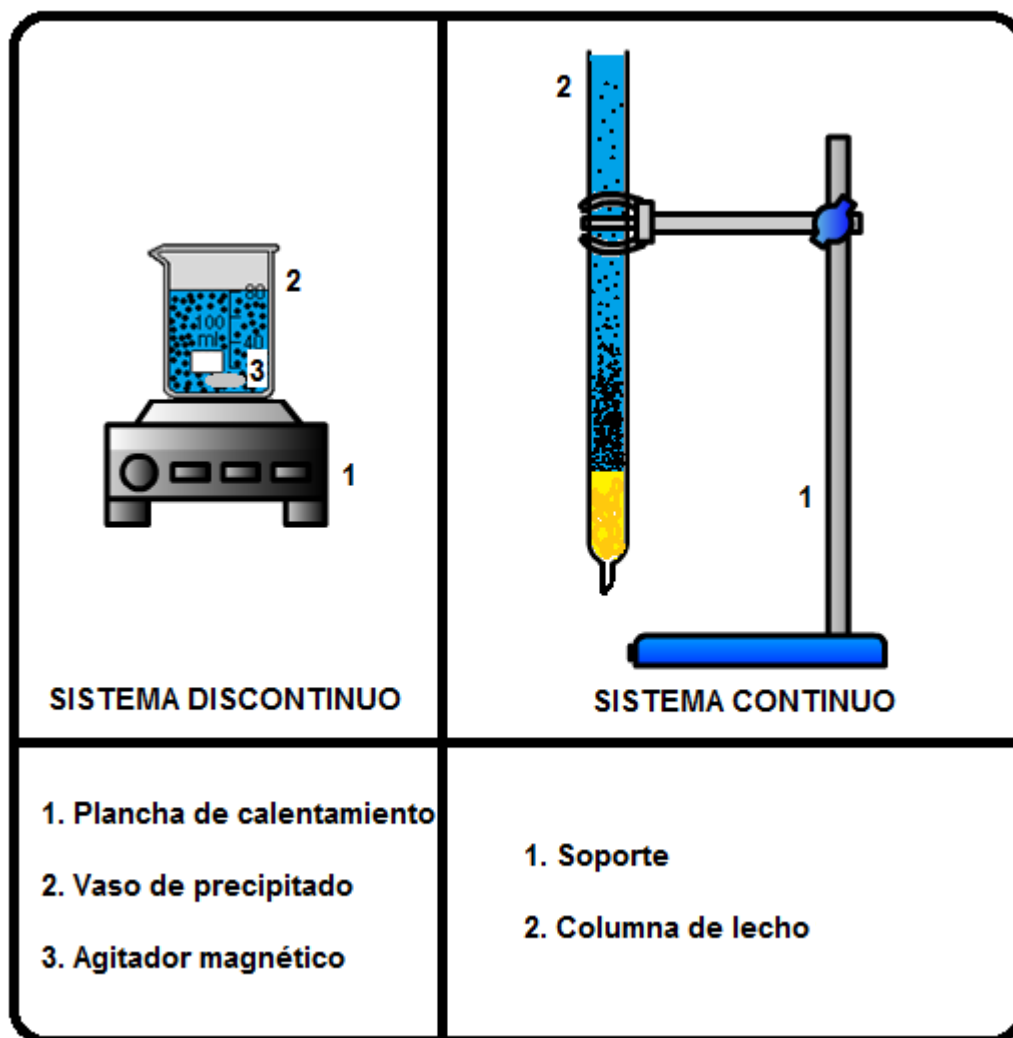
3.10.2 Sistema continuo

Los sistemas continuos no funcionan bajo condiciones de equilibrio como en el caso de los sistemas batch, debido a que la alimentación de la solución de colorante es continua y se establece un proceso de transferencia de masa permanente entre el adsorbente y el adsorbato (Castellar Ortega, Cardozo Arrieta, Suarez Guerrero, & Vega Taboada, 2013). En los sistemas continuos existen diferentes tipos de configuraciones de proceso, tales como columnas de lecho fijo, lecho fluidizado y reactor de mezcla completa. En el tratamiento de aguas residuales la operación en continuo es más común comparado con el sistema discontinuo, esto se debe a que permite tratar grandes caudales de efluentes (Galán del Álamo, 2013).

En un sistema continuo los principales parámetros de operación son el caudal del efluente, la longitud del lecho, la concentración de entrada de la solución coloreada y el diámetro de la columna (Galán del Álamo, 2013).

En el presente proyecto se estudia la capacidad de adsorción del material tanto en sistema continuo como discontinuo, empleando para los dos casos la misma cantidad de colorante azul de metileno a remover y la misma cantidad de material adsorbente.

Figura 2. Sistema batch y continuo.



4. CARACTERIZACIÓN

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS GRUPOS FUNCIONALES:

Este análisis se realizó con el espectrómetro de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR), TENSOR 27, el cual por medio de espectros de vibraciones moleculares, nos permite obtener y reconocer los grupos funcionales presentes en toda la estructura del material que se estudia.

4.2 CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DEL MATERIAL:

Por medio de la técnica de espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS) y empleando una longitud de onda entre 200 nm y 700 nm, se pueden identificar algunos grupos funcionales y cuantificar la cantidad de los componentes presentes en la solución. Este método se realizó con el objetivo de establecer la concentración de azul de metileno de las aguas tratadas con el material adsorbente. El equipo empleado fue el espectrofotómetro UV-VIS, UV-2401 PC, UV-VIS Recording Spectrophotometer.

4.3 CAPACIDAD DE ADSORCIÓN EN COLUMNA

Se realiza una adsorción de azul de metileno en continuo por medio de dos columnas de lecho empacado de diferentes diámetros. Se emplea la misma concentración de la solución de azul de metileno y la misma cantidad de material adsorbente que se analizaron en adsorción en discontinuo.

4.4 PROPIEDADES TÉRMICAS:

Las propiedades térmicas del adsorbente se determinan por medio de un análisis termogravimétrico. Se obtienen valores de porcentajes de pérdida de peso del material con respecto a un aumento en la temperatura. Se empleó la balanza termogravimétrica TA Instruments Trio, modelo Discovery, con el siguiente método: Una rampa de 5 °C/min desde 28 °C hasta 1000 °C bajo un ambiente de nitrógeno con un flujo de 50 ml/min.

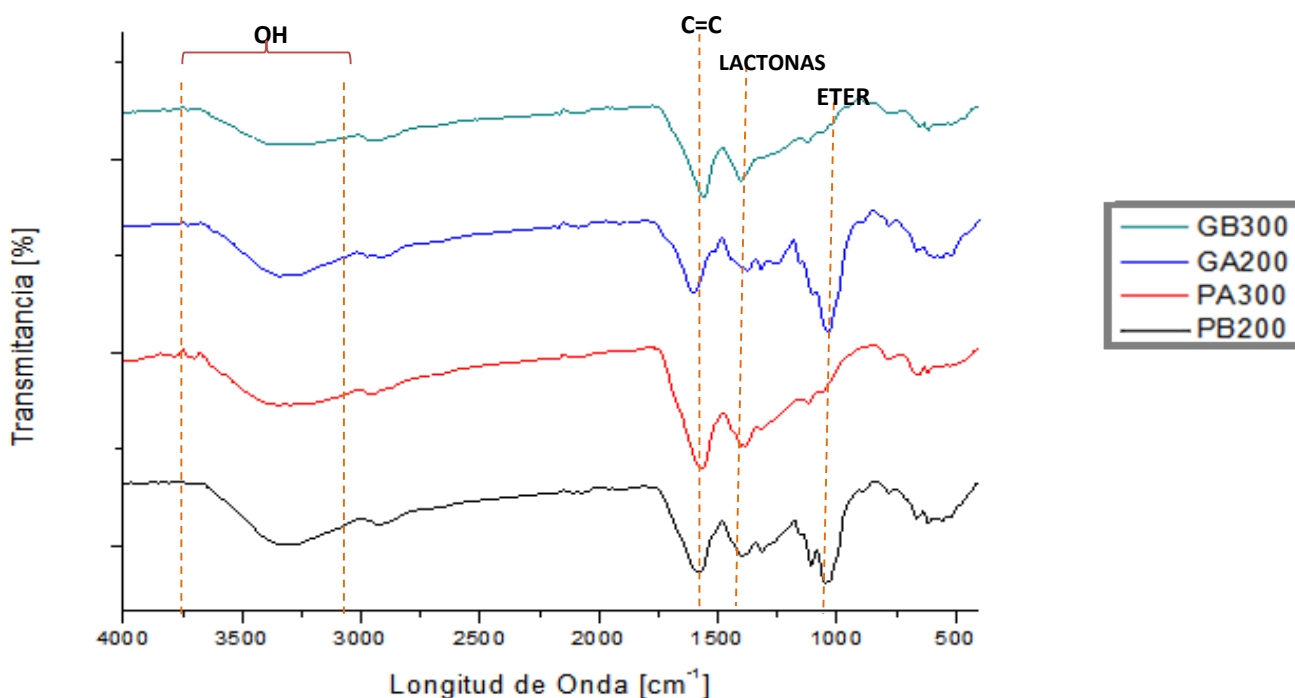
4.5 MORFOLOGÍA DEL MATERIAL:

Se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM). Esta prueba se realizó con el microscopio Quanta FEG 650, que por medio de un haz de electrones y la creación de un campo magnético permite obtener imágenes de diferentes aumentos que reflejan las características del material que se está estudiando, proporcionando información sobre la textura, forma y composición. Se pasó la muestra por el microscopio sin recubrimiento y con bajo vacío.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS GRUPOS FUNCIONALES

Gráfica 1. Espectros infrarrojos de algunas pruebas del diseño de experimentos.



En la gráfica 1 se puede observar los resultados obtenidos en la espectroscopia infrarroja para cuatro muestras diferentes, dos de tamaño grande (G) a diferentes maduraciones (A y B) y temperaturas (200 °C y 300 °C), y dos muestras de tamaño pequeño (P) a diferentes maduraciones y temperaturas.

En los espectros se muestran cuatro bandas de interés presentes en enlaces OH, ácidos carboxílicos, C=C, lactonas y éteres. Estos grupos funcionales son según Deepak Pathania (Pathania, Sharma, & Singh, 2013) característicos de los carbones activados.

La primera banda se ubica entre la región de 3600 cm^{-1} y 3200 cm^{-1} asociada a vibraciones de estiramiento de grupos OH en alcoholes y ácidos carboxílicos, (Rodríguez Estupiñan, 2011) grupos funcionales que se presentan en la celulosa y hemicelulosa del fruto. (Fei Ling, Mohd Shaiful, & Chin Hua, 2013), esta banda es característica para todas las muestras.

Para GB300, GA200, PA300 y PB200 se observa la región de 1600 cm^{-1} que corresponde a vibraciones de estiramientos de enlaces C=C, correspondientes a los grupos aromáticos característicos de los adsorbentes como los CA (De Yuso Ariza, 2012).

La tercera banda característica se presenta para todas las muestras en la región de 1400 cm^{-1} que se atribuye a los enlaces O-H de lactonas, presentes en los carbones activados obtenidos a bajas temperaturas de activación (menores de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$) (De Yuso Ariza, 2012).

A altas temperaturas de activación ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $800\text{ }^{\circ}\text{C}$) se espera que haya mayor número de grupos funcionales oxigenados según lo descrito por Puziy & Martínez. (Puziy, Poddubnaya, & Martínez Alonso, 2007)

Para GA200 y PB200 se muestra la presencia de éter en la banda de rango 1150 cm^{-1} y 1050 cm^{-1} mencionado anteriormente como grupo característico de los carbones activados (Coates, 2000). En las muestras GB300 y PA300 se puede observar que la banda del éter desaparece, posiblemente se debe a que los heteroátomos presentes en la superficie del adsorbente pueden llegar a ser modificados por los tratamientos térmicos controlados como el realizado, lo que lleva a la descomposición selectiva de diferentes grupos funcionales como el éter, haciendo que la estructura superficial del adsorbente se modifique para una mejor adsorción (Rodríguez Estupiñan, 2011).

5.2 CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DEL MATERIAL

Las 8 pruebas con su respectiva réplica, para un total de 16 pruebas realizadas en el diseño de experimentos, fueron evaluadas mediante análisis de espectrofotometría con luz visible (UV-VIS).

Para el análisis de la cantidad de azul de metileno adsorbido por el material adsorbente estudiado se realiza una curva de calibración (Ver anexo D).

Tabla 2. Porcentajes de adsorción de azul de metileno.

MUESTRA	PORCENTAJE DE ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO
PB200	99,6 ± 0,01
PA300	99,7 ± 0,03
PB300	99,7 ± 0,02
PA200	99,6 ± 0,00
GB200	99,5 ± 0,03
GA200	99,6 ± 0,04
GB300	81,3 ± 2,44
GA300	75,5 ± 2,44

Las pruebas con el material adsorbente se realizan para remover azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3SCl$), un colorante catiónico, aromático y heterocíclico ampliamente utilizado para evaluar las propiedades de adsorción de los carbones activados (Valdés, Sánchez Polo, & Zaror, 2011)

La adsorción del azul de metileno por parte del adsorbente se da por la afinidad entre los grupos (OH) libres que presenta en su estructura el material y los radicales

libres de Nitrógeno (N) y Azufre (S) que contiene el colorante. Esta afinidad puede describirse en función de las fuerzas de Van der Waals. (Giraldo, García , & Moreno, 2008)

De las pruebas realizadas y los porcentajes de adsorción obtenidos se puede determinar que la mejor adsorción de colorante se da en el material de tamaño pequeño. Este resultado se estudia mediante un análisis estadístico ANOVA por medio del software Design Expert 9.0, el cual permite observar los efectos más significativos de los factores del diseño de experimentos sobre la capacidad de adsorción del material (Tabla 3). Adsorciones similares, de casi el 100%, fueron obtenidas por Cruz Cerro, Canepa La Cotera, & Aguirre. Sin embargo, estos autores emplearon cloruro de zinc ($ZnCl_2$) como agente químico activador para obtener carbón activado a partir de la cáscara de cacao y lo carbonizaron con inyección de nitrógeno a una temperatura de 600 °C. La activación es completamente diferente a la realizada en este proyecto debido a que no se empleó ningún tipo de agente químico, solo se realizó activación física del material en un horno de calor radiante con recirculación de aire a temperaturas de 200 °C y 300 °C.

Tabla 3. Resultados del análisis ANOVA

FACTORES		VALOR P
A	Temperatura [°C]	<0.0001
B	Tamaño	<0.0001
C	Maduración [días]	0.05
AB		<0.0001
AC		0.043
BC		0.0463
ABC		0.0458

Valores de P menores a 0.05 son significativos.

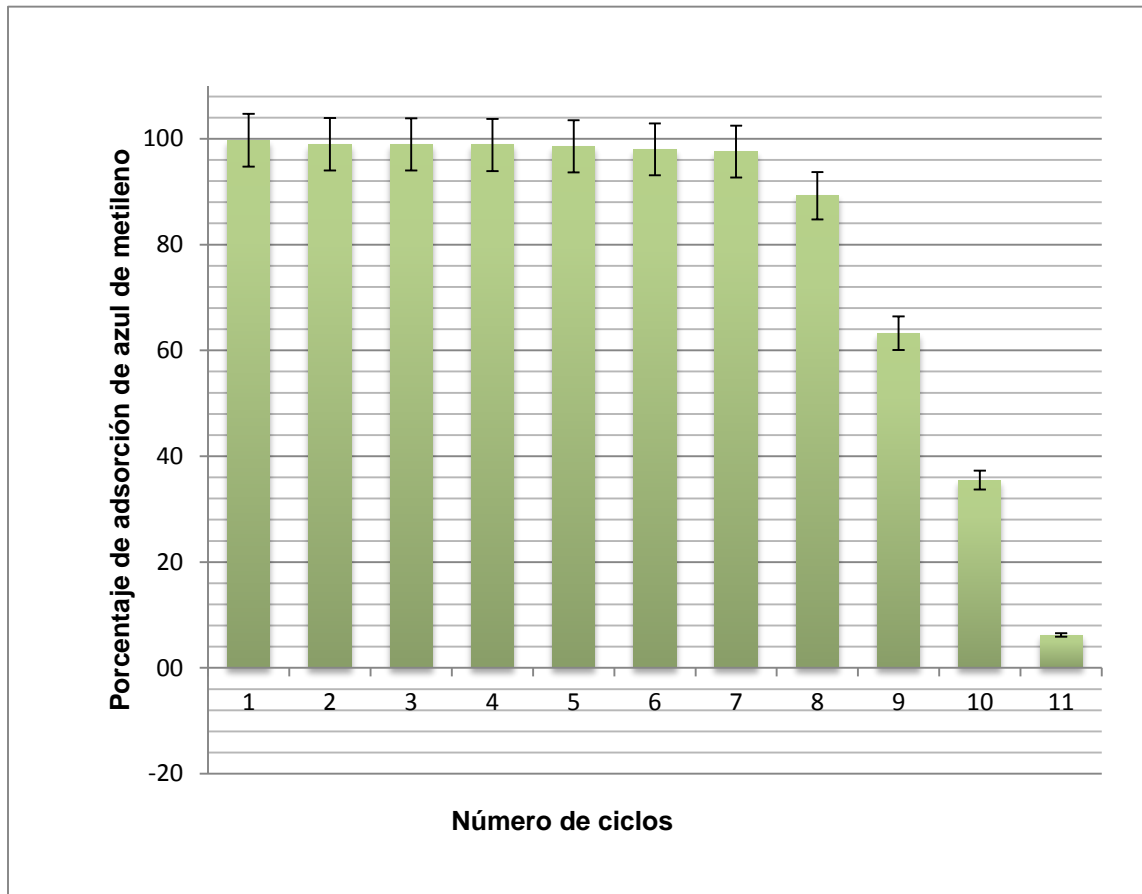
Se observa que la temperatura de reacción y el tamaño de partícula son significativos, así como la interacción entre estos dos factores. Según los resultados obtenidos en los espectros de infrarrojo (*Ver sección de caracterización de los grupos funcionales*) a una temperatura de 300 °C hay mayor número de compuestos oxigenados comparado con los que se encuentran a una temperatura de 200 °C, lo cual permite mayor adsorción de colorante.

Las pruebas PA300 y PB300, donde P es tamaño de partícula pequeño; 300 es la temperatura de reacción; A maduración de la cacota menor a 8 días y B maduración de la cacota mayor a 8 días, presentan la mayor capacidad de adsorción de colorante, obteniendo una remoción del 99,7%. Resultados similares se encuentran en la literatura, no obstante, la preparación del material que realizaron estos autores incluye: ácido sulfúrico (H_2SO_4) antes de activar el material, activación química con cloruro de zinc ($ZnCl_2$) y finalmente un lavado con ácido clorhídrico (HCl). (Rahman, Ruhul Amin, & Shafiqul Alam, 2012).

Teniendo en cuenta que los porcentajes de adsorción de azul de metileno en las pruebas PA300 y PB300 son los mismos y que para obtener mayor rendimiento de la materia prima se debe evitar la descomposición de la misma, se eligió como material de mayor capacidad de adsorción el PA300. Esto se corrobora con los resultados obtenidos del análisis estadístico ANOVA, donde la maduración y su interacción con la temperatura de reacción y el tamaño de partícula son también significativos aunque en una menor proporción.

Para determinar el tiempo de vida útil del material PA300 se le realizaron ciclos de adsorción de azul de metileno, desarrollando la misma metodología experimental.

Gráfica 2. Porcentajes de adsorción de azul de metileno para los ciclos realizados al material PA300.



Se realizan 11 pruebas de adsorción al material PA300. Después de cada ciclo el material es llevado a un proceso de secado a una temperatura de 110 °C durante 24 horas y se emplea la misma concentración de colorante en todas las pruebas. Como se puede observar en la gráfica 2, a medida que aumenta la cantidad de veces que se le realizan pruebas de adsorción de azul de metileno al mismo material, éste disminuye su capacidad de adsorción después del octavo ciclo hasta llegar a su punto de saturación debido a la cantidad de colorante retenido en su

estructura. De los resultados obtenidos se infiere que el material puede ser reutilizado hasta 7 veces, con un porcentaje de adsorción de azul de metileno superior al 95%, siendo este valor incluso mayor a los que reportan otros autores en una prueba de adsorción de azul de metileno (Thirumalisamy & Subbian, 2010).

5.3 CAPACIDAD DE ADSORCIÓN EN COLUMNA

Para la adsorción en continuo se destinaron dos columnas de vidrio de 32 cm de longitud, para el relleno de la columna se insertó como soporte del adsorbente 3 cm de lana de vidrio, seguidamente se adicionó 1 g de material adsorbente. Se alimentó 50 ml de solución de azul de metileno a una concentración de 50 mg/L, la cual descendía a través de la columna por acción de la gravedad.

Las experiencias se realizaron variando el diámetro de las columnas entre (1,14 cm y 1,45 cm). Por tanto las alturas del lecho varían, siendo 4,5 cm y 2,5 cm respectivamente.

De los resultados obtenidos se puede determinar que cuando el diámetro es de 1,14 cm y la altura del lecho es de 4,5 cm (Figura 3), el tiempo de residencia de la solución de azul de metileno en la columna es mayor y el caudal con el que la solución desciende a través de la columna es de 0,52 ml/min. Siendo este caudal menor comparado con el caudal de la columna de 1,45 cm de diámetro (Figura 4), que es de 1,25 ml/min. No obstante, ambas columnas retiran el azul de metileno, resultados similares se encuentran en la literatura, donde autores reportan buenas adsorciones a la misma concentración de azul de metileno, sin embargo emplean mayores cantidades de adsorbente en el lecho (Villada Villada, Hormaza Anaguano, & Casis, 2014).

A continuación se muestra el montaje de las columnas.

Figura 3. Montaje columna 1,14 cm de diámetro.



Figura 4. Montaje columna 1,45 cm de diámetro.



5.4 PROPIEDADES TÉRMICAS

Las propiedades térmicas son analizadas por medio de un análisis termogravimétrico, donde se observan los rangos de temperatura en los cuales el material pierde su peso. En la gráfica 3 se muestran 2 termogramas

correspondientes a las muestras PA300 sin azul de metileno y PA300 con 11 ciclos de azul de metileno.

Para las dos muestras se distinguen 2 pérdidas de peso en común, la primera pérdida de 9% se encuentra a temperaturas entre 30 °C y 90 °C, la segunda ocurre a 200 °C y 425 °C con una pérdida de 19%.

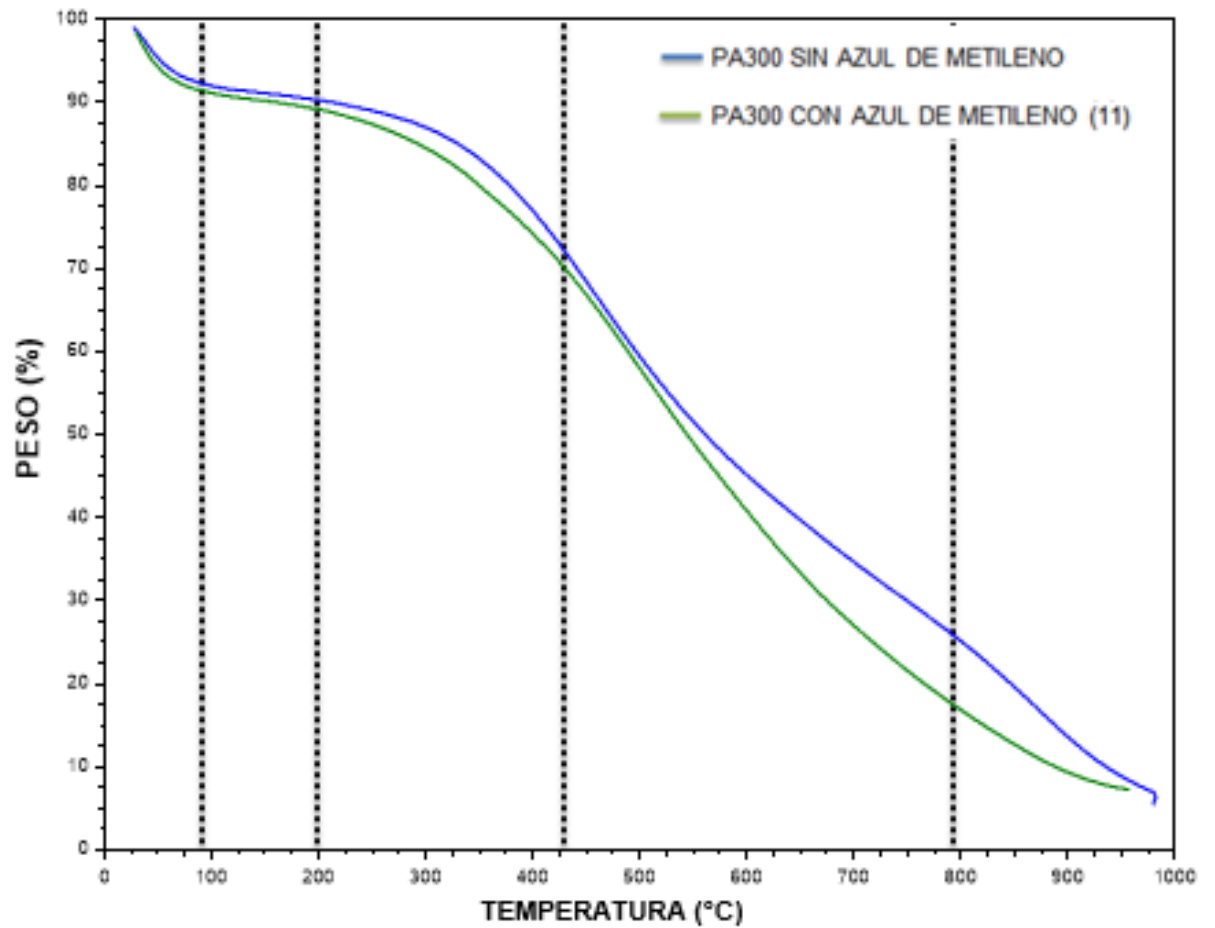
La primera caída es consecuencia de la pérdida de humedad del material (Mojica Sánchez, y otros, 2012) (Ospina Guarín, Buitrago Sierra, & López López, 2014). En la gráfica se destaca que el material presenta un equilibrio térmico entre 100 °C y 200 °C, donde no muestra pérdida de peso.

La segunda pérdida de peso comprende el rango entre 200 °C y 425 °C, donde el material se descompone en forma de CO, CO₂, debido al rompimiento de los enlaces químicos de la celulosa, hemicelulosa, lignina y ácidos grasos presentes en la biomasa (Ospina Guarín, Buitrago Sierra, & López López, 2014) (Correa Cerón & Chávez Guerrero, 2010). A temperaturas alrededor de los 400°C se degradan los principales componentes de los materiales lignocelulósicos: la celulosa y la lignina. (Giraldo & Moreno Piraján, 2008) (Shrestha Rajeshwar , Yadav Amar, Pokharel Bhadra, & Pradhananga Raja , 2012).

Para temperaturas más elevadas, de aproximadamente 425 °C a 800 °C, el material PA300 con 11 ciclos pierde 57% de su peso, debido a que posee una adsorción física por las multicapas presentes en la estructura del material adsorbente (Ramos Rincon, 2010) y para el material PA300 sin azul de metileno se observa una pérdida de peso equivalente al 47% debido a un proceso de pirolisis del material

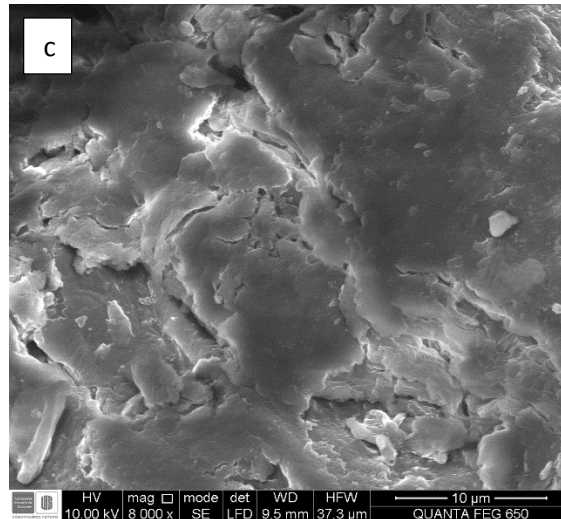
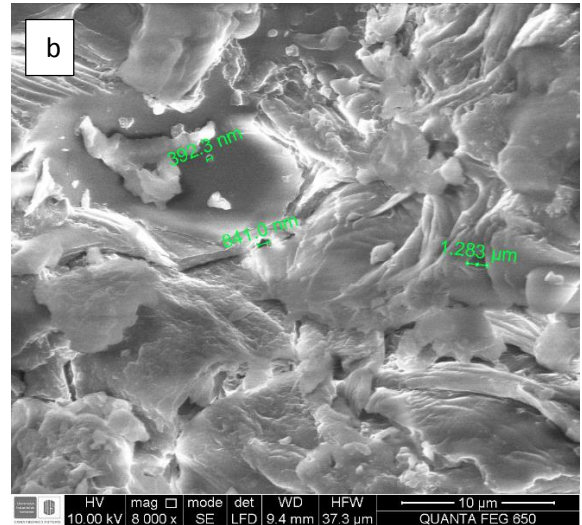
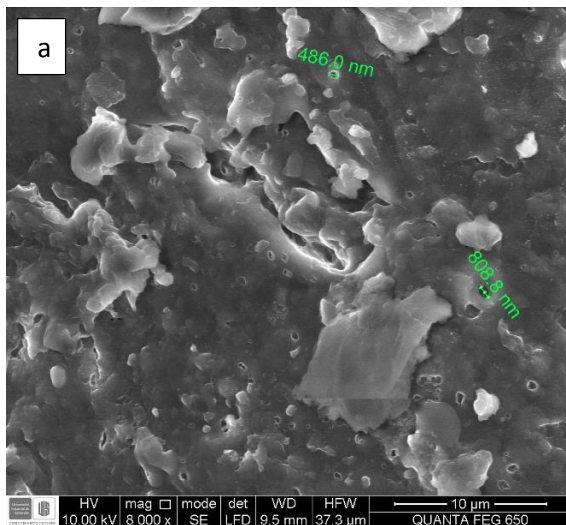
A temperaturas superiores a los 800 °C se obtiene el residuo final del material en forma de cenizas, que es aproximadamente de 8% de masa para los materiales PA300 sin azul de metileno y PA300 con 11 ciclos de azul de metileno.

Gráfica 3. Análisis termogravimétrico.



5.5 MORFOLOGÍA DEL MATERIAL:

Figura 5. a) PA300 Sin azul de metileno, b) PA300 con un ciclo de azul de metileno, c) PA300 con once ciclos de azul de metileno.



En las micrografías electrónicas de barrido, se observa para la muestra PA300 sin azul de metileno (a) que la estructura superficial del adsorbente es áspera e irregular. Se encuentran pequeños poros característica principal de los adsorbentes (Universidad de Sevilla, 2002)

La muestra PA300 con un ciclo (b), deja ver que la estructura se ha vuelto un poco más lisa y brillante, esto puede ser debido a la adsorción del azul de metileno y cuando este ocupa los espacios disponibles en los poros que se encuentran en la

superficie del adsorbente. El azul interactúa con grupos funcionales del adsorbente formando los enlaces de van der Waals, fuerzas que hacen posible la adsorción (Giraldo, García , & Moreno, Caracterización superficial en fase gas y líquida de carbones activados, 2008)

La saturación de la muestra se hace visible en la micrografía electrónica de barrido para la PA300 con once ciclos. La estructura superficial es mucho más lisa, el azul de metileno se observa como pequeñas trazas adheridas sobre el material. En este punto no se ven poros, la saturación que presenta el adsorbente es evaluada mediante el análisis de espectrofotometría con luz visible (UV-VIS); Esta saturación hace posible que los poros sean ocupados totalmente por la molécula del azul de metileno.

CONCLUSIONES

Se sintetizó y caracterizó un adsorbente a partir de la cacota de cacao como materia prima, mediante una activación física por un sistema de autoclave. El material activado obtuvo un 99,7% de adsorción de azul de metileno, porcentaje que lo perfila como un buen adsorbente de colorantes catiónicos.

El análisis estadístico determinó que todos los factores estudiados en la síntesis del adsorbente son significativos. Se determinó la dependencia del tamaño de partícula del material y la importancia de la temperatura de reacción en el tratamiento térmico durante su activación, sobre la capacidad de adsorción del material.

El material adsorbente que se eligió para realizar todas las caracterizaciones fue el PA300, con altas remociones de azul de metileno, llevado a una temperatura de activación baja (300°C) y sin ningún tipo de agente químico activador, disminuyendo el consumo energético que comúnmente se realiza en la activación de adsorbentes a base de materiales lignocelulósicos. Adicionalmente, su amplia disponibilidad, escaso aprovechamiento, y mínimo valor económico contribuyen a señalarlo como un material adecuado para efectos de escalado del proceso.

Se determinó que el material adsorbente es capaz de mantener su capacidad de adsorción de azul de metileno después del séptimo ciclo de adsorción y secado, por tal motivo podría ser apto para futuras aplicaciones industriales.

El material adsorbente preparado a partir de la cacota de cacao en un sistema de columna puede ofrecer un medio práctico para un tratamiento eficaz de las aguas residuales contaminadas con azul de metileno.

RECOMENDACIONES

Evaluar la influencia de los diferentes tipos de cacao existentes en Colombia como el criollo, forastero e híbrido, para la síntesis y caracterización del adsorbente. Las modificaciones que estos pueden llegar a generar para el mejoramiento del material.

Realizar análisis con otros colorantes como el Azul de bromofenol y el Azul de coomassie, que están contenidos en aguas residuales de la Universidad Industrial de Santander.

Se recomienda para posteriores estudios realizar adsorciones en columna con más variables que intervengan en ésta, tales como la altura de lecho relleno con material adsorbente a base de cáscara de cacao y cambios en el caudal que contribuyan a la velocidad de remoción de forma continua de la solución de azul de metileno.

BIBLIOGRAFÍA

- Amaya, A., Tancredi, N., & Sardella, F. (2005). Use of grape stalk to obtain activated carbon. *4th congress in process system engineering*, 1-10.
- Ardila Suárez, C., & Carreño Jerez, S. C. (2011). *Aprovechamiento de la cáscara de la mazorca de cacao como adsorbente*. Bucaramanga.
- Castellar Ortega, G. C., Cardozo Arrieta, B. M., Suarez Guerrero, J. F., & Vega Taboada, J. E. (2013). Adsorción por lote y en una columna de lecho fijo del colorante B39 sobre carbón activado granular. *Prospect*, 66-75.
- Cetinkaya, S., Sakintuna, B., & Yurun, Y. (2012). Formtion of crystal structures during activated carbon production from Turkish elbistan lignite. *Elsevier*, 109-113.
- Chaparro, C. V., Cabanzo, R., & Mejía Ospino, E. (2013). Estudio de la adsorción de azul de metileno sobre óxido de grafeno. *Revista Colombiana de Materiales*, 131-139.
- Chen, X., Huang, B., Li, T., & Wu, G. (2012). Preparation of phosphoric acid activated carbon from sugarcane bagasse by mechanochemical processing. *BioResources*, 5109-5116.
- Choy, K., Barford, J., & McKay, G. (2005). Production of activated carbon from bamboo scaffolding waste-process design, evaluation and sensitivity analysis. *Chemical Engineering Journal*, 147-165.
- Coates, J. (2000). *Interpretation of infrared spectra, a practical approach*. USA.
- Correa Cerón, A. E., & Chávez Guerrero, L. (2010). Producción y caracterización de carbón activado usando vaina de frijol: extracción de Cd²⁺ en solución acuosa. *Ingenierías*, 8-15.

- COSUDE. (2005). *Guía para el mejoramiento de la calidad del agua a nivel casero*. Lima, Perú.
- Cruz Cerro, G., Canepa La Cotera, C., & Aguirre, D. (2013). Producción y caracterización de carbones activados a partir de residuos agroindustriales. *Revista Manglar*, 17-25.
- De Yuso Ariza, A. M. (2012). *Desarrollo de carbones activados a partir de residuos lignocelulósicos para la adsorción y recuperación de Tolueno y N-Hexano*. Villanueva de Gállego: Universidad san Jorge.
- Fei Ling, P., Mohd Shaiful, S., & Chin Hua, C. (2013). Alkaline-treated cocoa pod husk as adsorbent for removing methylene blue from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 460-465.
- Fernández, R., Castillo, E. R., Aja, M., Rey, M. C., García, F. I., & Huertemendia, M. (2005). *Obtención de carbones microporosos para la purificación de gases, primera convención cubana de ciencias de la tierra*. La Habana, Cuba: Congreso cubano de minería.
- Fransesc Sánchez, F. (2007). *Estudio y diseño de una planta de producción de membranas cerámicas de coste reducido*. Barcelona, España.
- Galán del Álamo, J. (2013). *Preparación y síntesis de materiales adsorbentes para la eliminación de contaminantes en efluentes acuosos*. Madrid.
- Giraldo, L., & Moreno Piraján, J. C. (2008). Monolitos de carbón activado a partir de cáscara de coco e impregnación con níquel y cobre. *Revista colombiana de química*, 355-370.
- Giraldo, L., García, V., & Moreno, J. C. (2008). Caracterización superficial en fase gas y líquida de carbones activados. *Revista de ingeniería*.
- Girgis, B., Yunnis, S., & Soliman, A. (2002). Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation. *Elsevier*, 164-172.

- Gliscinska, E., & Babel, K. (2013). Preparation of activated carbon fibres from electrospun polyacrylonitrile fibre mat and characterisation of their chemical and structural properties. *Fibres Test East Eur*, 42-47.
- Grosso, & Cruzado, G. (1997). *El carbón activado granular en el tratamiento del agua*. Aconcagua: Ediciones y publicaciones.
- Hirunpraditkoon, S., Tunthong, N., Ruangchai, A., & Nuithitiku, K. (2011). Adsorption capacities of activated carbons prepared from bamboo by KOH activation. *World Acad Sci Eng Technol*, 711-715.
- Hossain, M. (2012). Palm oil fruit shells as biosorbent for copper removal from water and wastewater: experiments and sorption models. *Bioresource Technology*, 97-101.
- Huertemendia, M. (2002). Activated carbons from coconut shell by chemical activation. A first approach to a quantitative relation between textural parameters and preparation condition.
- ICA. (2012). *Manejo fitosanitario del cultivo del cacao (Theobroma Cacao L.)*. Bogotá : Produmedios.
- Idris, S., Iyaka, Y., Dauda, B., Ndamitso, M., & Umar, M. (2012). Kinetic Study of Utilizing Groundnut Shell as an Adsorbent in Removing Chromium and Nickel from Dye Effluent. *American Chemical Science Journal*, 12-24.
- Karima, E., Abdelaziz, B., Sergent, M., & Abdelrani, Y. (2014). Application of fractional factorial and doehlert designs for optimizing the preparation of activated carbons from argan shells. *Journal of chemical education*, 48-57.
- Li, W., Yang, K., Peng, J., Zhang, L., Guo, S., & Xia, H. (2008). Effects of carbonization temperatures on characteristics of porosity in coconut shell chars and activated carbons derived from carbonized coconut shell chars. *Industrial crops and products*, 190-198.

- Mckay, G. (1982). Adsorption of dye stuffs from aqueous solutions with activated carbón. Equilibrium and batch contact-time studies. *Journal of chemical Technology and Biotechnology*, 759-772.
- Mohammad, R. A., S. M., R. A., & A. M. , S. A. (2012). Removal of Methylene Blue from Waste Water Using Activated Carbon Prepared from Rice Husk. *Dhaka University Journal of Science*, 185-189.
- Mojica Sánchez, L. C., Ramirez Gomez, W. M., Rincón Silva, N. G., Blanco Martínez, D. A., Giraldo, L., & Moreno Piraján, J. C. (2012). Síntesis de carbón activado provenientes de semilla de Eucalipto por activación física y química. *Afinidad LXIX*, 203-210.
- Monge, J. A. (s.f.). *Universidad de Alicante*. Recuperado el 18 de agosto de 2015, de <http://web.ua.es/es/actualidad-universitaria/2014/marzo2014/marzo2014-24-31/investigadores-de-la-ua-obtienen-carbon-activado-a-partir-de-cascarilla-de-cacao.html>
- Ospina Guarín, V. M., Buitrago Sierra, R., & López López, D. P. (2014). Preparación y caracterización de carbón activado a partir de torta de higuera. *Tecnológicas*, 75-84.
- Pathania, D., Sharma, S., & Singh, P. (2013). Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from Ficus Carica bast. *Arabian journal of chemistry*.
- Patil, B., & Kulkarni, K. (2012). Development of high surface area activated carbon from waste material. *Int J Adv Eng Res Stud*, 67-9.
- Pérez Calvo, M. P. (2011). *Tratamiento avanzado de aguas residuales para riego mediante oxidación con ozono: una alternativa ecológica*. Madrid. España.
- Pérez Morales, J. M. (2013). *Bioadsorción de azul de metileno por Salvinia minima en un sistema de columnas empacadas*. Xalapa.

- Proexpoport. (2012). *Proexport Colombia, promocion de turismo, inversion y exportaciones*. Recuperado el 27 de febrero de 2015, de Cacao rico y de aroma:
<http://www.inviertencolombia.com.co/images/perfil%20cacao%202012.pdf>.
- Puziy, A., Poddubnaya, O., & Martínez Alonso, A. (2007). Oxygen and phosphorus enriched carbons from lignocellulosic materia. *Elsevier*, 1941-1950.
- Rahman, M. A., Ruhul Amin, S. M., & Shafiquel Alam, A. M. (2012). Removal of Methylene Blue from Waste Water Using Activated Carbon Prepared from Rice Husk. *Dhaka University Journal of Science*, 185-189.
- Ramirez Guerra, C. A. (05 de junio de 2015). *Biblioteca digital*. Obtenido de El carbón activado para el tratamiento de aguas:
<http://www.bidi.uson.mx/TesisIndice.aspx?tesis=20980>
- Ramos Rincon, J. M. (2010). *Estudio del proceso de biosorción de colorantes sobre borra (cuncho) de café*. Bogotá: Línea de investigación en termodinámica .
- Rodriguez Estupiñan, Y. P. (2011). *Modificación y caracterización calorimétrica de carbón activado granular para la remoción de Cd(II) y Ni(II) emn adsorción siuple y competitiva*. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia.
- Rodriguez, F., & M., M. (s.f.). *ICP*. Recuperado el 25 de mayo de 2015, de El carbón activado en procesos de descontaminación:
<http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias2001/A5-163.pdf>
- SAhu, J. N., Acharya, J., & Meikap, B. C. (2010). Optimization of production conditions for activated carbons from Tamarind wood by zinc chloride using response surface methodology . *Bioresource Technology*, 1974-1982.
- Sajab, M. (2013). Alkaline-treated cocoa pod husk as adsorbent for removing methylene blue from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 460-465.

- Sharma, Y. C. (2011). Adsorption Characteristics of a Low-Cost Activated Carbon for the Reclamation of Colored Effluents Containing Malachite Green. *Journal of Chemical & Engineering data*, 478-484.
- Shrestha Rajeshwar , M., Yadav Amar, P., Pokharel Bhadra, P., & Pradhananga Raja , R. (2012). Preparation and characterization of activated carbon from Lapsi (*Choerospondias axillaris*) seed stone by chemical activation with phosphoric acid. *Research journal of chemical sciences*, 80-86.
- Spahis, N., Addoun, A., Mahmoudi, H., & Ghaffour, N. (2008). Purification of water by activated carbon prepared from olive stones. *Desalination*, 519-527.
- Tan, I., Ahmad, A., & Hameed, B. (2008). Preparation of activated carbon from coconut husk: optimization study on removal of 2,4,6-trichlorophenol using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, 709-717.
- Thirumalisamy, S., & Subbian, M. (2010). Removal of methylene blue from aqueous solution by activated carbon prepared from the peel of cucumis sativa fruit by adsorption. *Bioresources*, 419-437.
- Trevino-Cordero, H., L.G, J.-A., D.I, M.-C., & V., H.-M. (2013). Synthesis and adsorption properties of activated carbons from biomass of *Prunus domestica* and *Jacaranda mimosifolia* for the removal of heavy metals and dyes from water. *Industrial Crops and Products* , 315–323.
- Tsai, W. T., Chang, C., Wang, S., Chien, S., & Sun, H. (2001). Cleaner production of carbon adsorbents by utilizing agricultural waste corn cob. *Resources, conservation and recycling*, 43-53.
- Universidad de Sevilla. (2002). *Manual del carbón activado*. Sevilla, España.
- Valdés, H., Sánchez Polo, M., & Zaror, C. A. (2011). Impacto del tratamiento con ozono sobre las propiedades superficiales del carbón activado. *Revista chilena de ingeniería*, 174-185.

- Villada Villada, Y., Hormaza Anaguano, A., & Casis, N. (2014). Use of rice husk for the removal of methylene blue in fixed-bed columns. *Tecno Lógicas*, 43-54.
- Vriesman, L., Teófilo, R. F., & Petkowicz, C. L. (2011). Optimization of nitric acid-mediated extraction of pectin from cacao pod husks (*Theobroma cacao* L.) using response surface methodology. *Carbohydrate Polymers. Scientist*, 1230-1236.
- Yahya, M. A., Al-Qodah, Z., & Zanariah Ngah, C. W. (2015). Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. *Elsevier*.
- Yalcin, N., & Sevinc, V. (2000). Studies of the surface area and porosity of activated carbons prepared from rice husks. *Carbon*, 1943-1945.
- Yeirme Jaimes Suarez, F. A. (2010). *Manejo de las enfermedades del cacao (Theobroma cacao L) en Colombia, con énfasis en monilia (moniliophthora roreri)*. Colombia: Produmedios.

ANEXOS

ANEXO A. . PRUEBAS PRELIMINARES

Para las pruebas preliminares se realizó el protocolo de obtención del adsorbente según la literatura (Ardila Suárez & Carreño Jerez, 2011)

PROTOCOLO

1. Se recolectó la cáscara de cacao proveniente de la mesa de los santos, se separó de acuerdo a su maduración: menor a 8 días de corte (A) y mayor a 8 días de corte (B).
2. Se cortó el material en rectángulos de aproximadamente 1 cm de ancho por 3 cm de largo.
3. El material se lleva a un horno durante 32 a 36 horas a una temperatura de 60 °C, con el fin de retirar la humedad.
4. Después del secado el material se ingresa a un molino de hojas y se le realizan dos moliendas; para la primera se pasa por una malla de 2 mm y para la segunda se pasa por una malla de 1 mm.
5. Posteriormente se tamiza el material, se pasa por tamices de números 40, 60, 70 y 80. De estos se seleccionan la materia prima que queda en lo tamices menores a un tamiz de número 80 (180 μm) y los mayores a un tamiz de número 40 (425 μm).
6. Se pesa 90 g del material y se le realiza un pre-tratamiento térmico que se lleva a cabo en un horno a una temperatura de reacción de 200 °C, dentro

de un reactor batch que se encuentra presurizado. Se deja durante 2 horas a la temperatura deseada.

7. Posteriormente se le realiza un tratamiento térmico al material en una mufla. Se introduce el material en crisoles y se lleva una temperatura de reacción de 500 °C durante 1 hora.
8. El material obtenido de la mufla es lavado por medio de filtración al vacío con el fin de eliminar la mayor cantidad de material lignocelulósico que posee el cacao. Este proceso se realiza 7 veces para obtener mayor eficiencia en el lavado.
9. Por último el material se seca durante 24 horas en un horno a una temperatura de 110 °C, para eliminar toda la humedad presente.

PRELIMINAR 1

Se llevaron a cabo pruebas de adsorción a una concentración de 50 mg/L, según la literatura (Ardila Suárez & Carreño Jerez, 2011). Para realizar las pruebas se tuvieron en cuenta distintas fases del material; PB0 que representa la muestra con material de tamaño de partícula pequeño, maduración mayor a 8 días y sin ningún tipo de tratamiento térmico; PB200 que representa la muestra con material de tamaño de partícula pequeño, maduración mayor a 8 días y con pre- tratamiento térmico (en un horno a una temperatura de reacción de 200°C); PB500 que representa el espectro de la muestra con material de tamaño de partícula pequeño, maduración mayor a 8 días y con tratamiento térmico (en una mufla a una temperatura de reacción de 500°C); GB500 que representa el espectro de la muestra con material de tamaño de partícula grande, maduración mayor a 8 días y con tratamiento térmico (en una mufla a una temperatura de reacción de 500°C);

PROTOCOLO PARA LAS PRUEBAS DE ADSORCIÓN

1. Se preparó una solución de azul de metileno a una concentración de 50 mg/L.
2. Por cada 0,0025 g de azul de metileno se utilizó 1 g de material adsorbente para realizar las pruebas
3. Se realiza agitación magnética a la mezcla de solución y adsorbente, durante 1 hora
4. Posteriormente se realiza filtración al vacío para separar el agua del material.
5. El material se seca a una temperatura de 110 °C, para ser reutilizado.

Figura 6. PBO

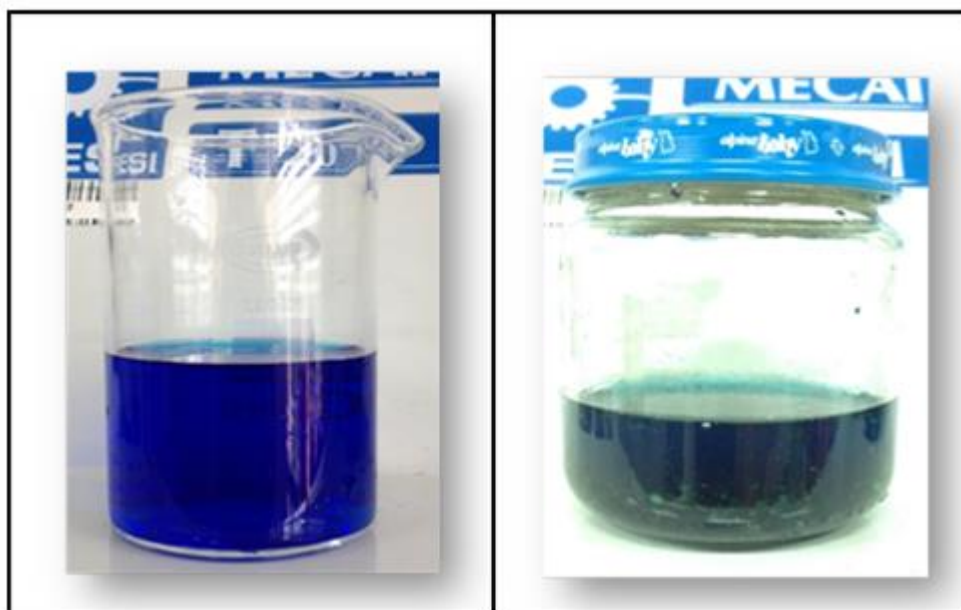


Figura 7. PB200

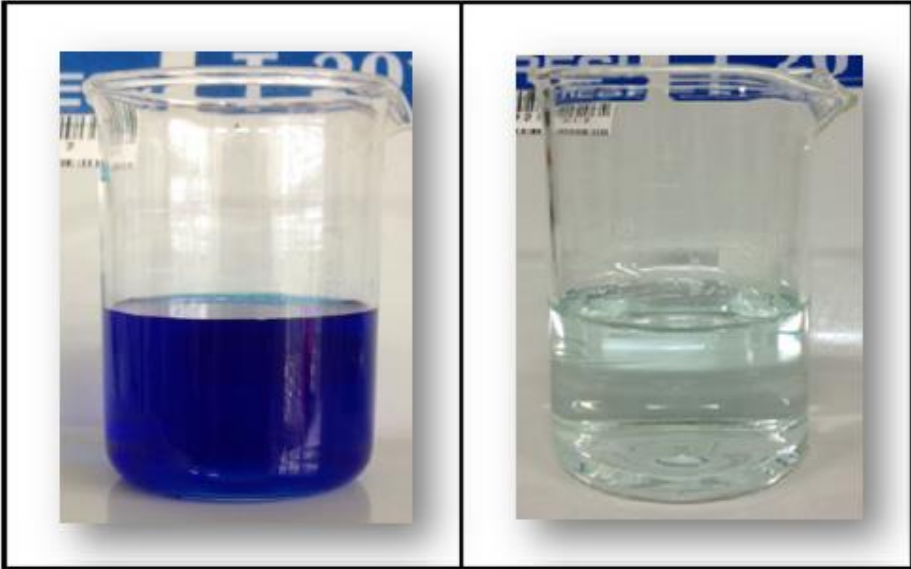
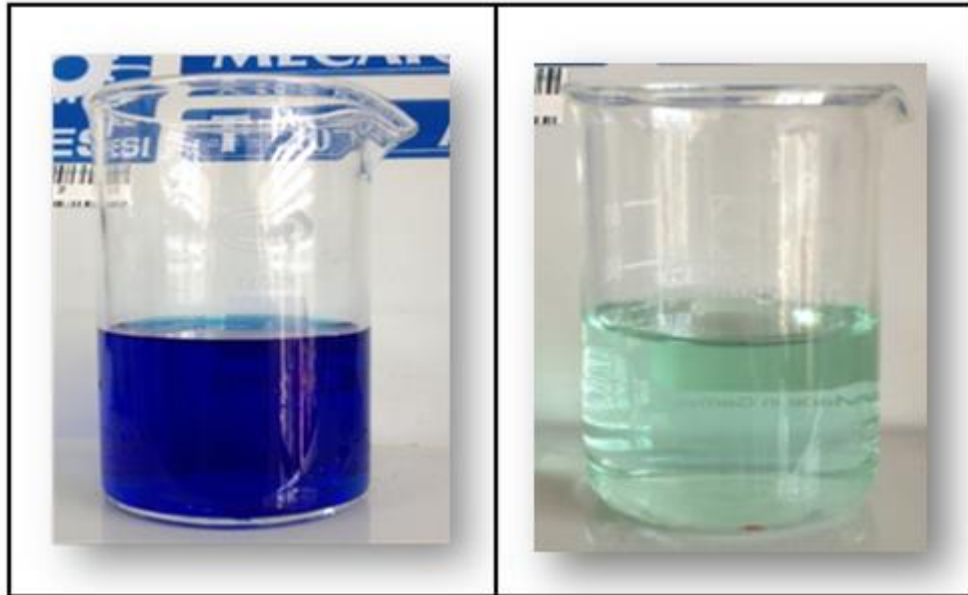


Figura 8. PB500



Figura 9. GB500



Del proceso de adsorción se puede observar que el material retiró el color de la solución de azul de metileno en algunas de las diferentes muestras.

En la muestra PB0, no se observan cambios en el color y la filtración al vacío no se realizó satisfactoriamente, el material no se separó del líquido debido a que se formó una solución viscosa difícil de separar.

En la muestra GB500, el cambio de color en la solución es menor comparado con las demás muestras, esto ocurrió por el tamaño de partícula, debido a que los espacios entre las partículas son grandes y por tanto la interacción entre la superficie del material con la solución disminuye.

En las PB200 y PB500. Se observan mejores cambios en el color de la solución, esto puede ser por el tamaño de la partícula, debido a que es pequeño y por tanto los espacios entre partículas son más reducidos y la interacción entre la solución y el material es mayor, por consiguiente retira satisfactoriamente el color de la solución.

PRELIMINAR 2

Para obtener mejores resultados en las pruebas preliminares, las muestras PB0, PB200 y PB500 son llevadas a espectroscopia infrarroja (IR) con el fin de analizar la estructura de las diferentes muestras.

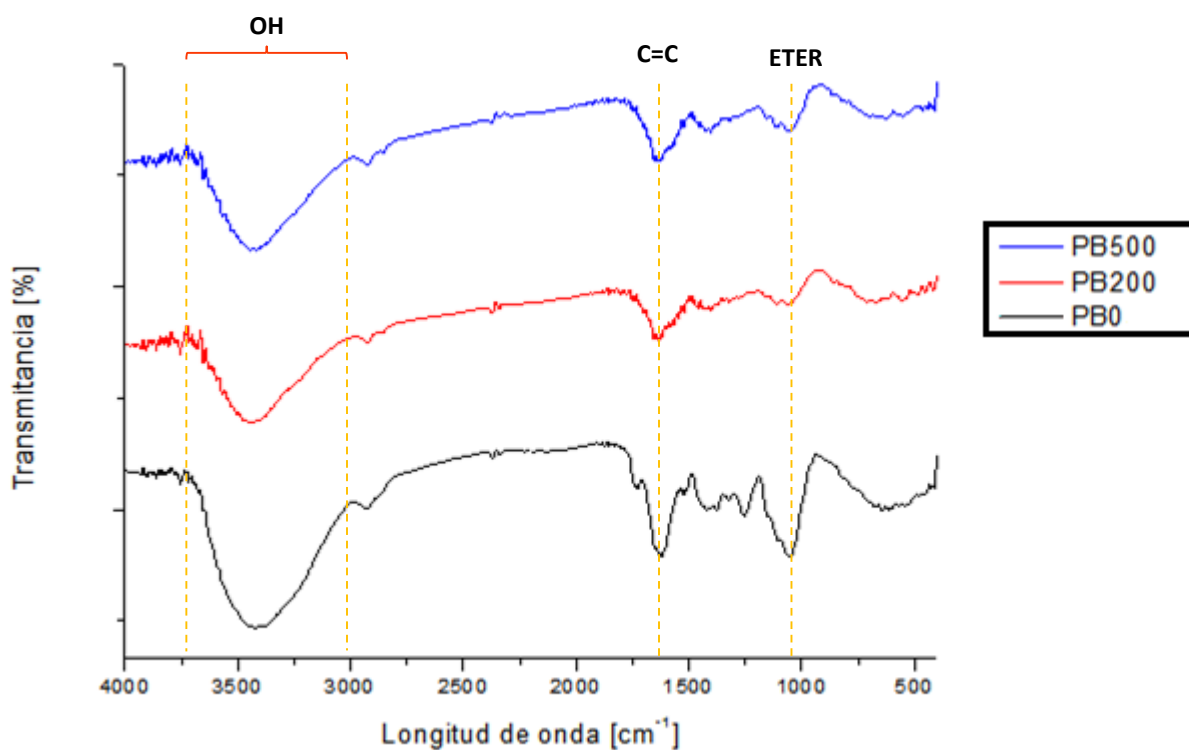
En la tabla 4 se presentan algunas longitudes de onda que han sido reportadas y asignadas en la literatura para la lectura de espectros de infrarrojos. (Rodriguez Estupiñan, 2011)

Tabla 4. Longitudes de onda para la lectura de infrarrojos

GRUPO O FUNCIÓN SUPERFICIAL	REGIONES ASIGNADAS (cm ⁻¹)		
	1000-1500	A500-2050	2050-3700
Estiramiento C-O de Éteres	1000-1300		
Éter puente entre anillos	1230-1250		
Grupos que contienen éteres cíclicos COCOC	1025-1141		
Alcoholes	1049-1276		3200-3640
Grupos fenólicos			
Estiramiento C-OH	1000-1220		
Flexión/Estiramiento O-H	1160		2500-3620
Carbonatos: Carboxílico-carbonatos	1100-1500	1590-1600	
Estiramiento C=C aromáticos		1585-1680	
Quinonas		1550-1680	
Ácidos Carboxílicos	1120-1200	1665-1760	2500-3300
Lactonas	1160-1370	1675-1790	
Anhídridos	980-1300	1740-1880	

Cetonas (C=C=O)		2080-2200
Estiramientos C-H		2600-3000

Gráfica 4. Espectros infrarrojos de las pruebas preliminares.



De los espectros de infrarrojos obtenidos se puede observar que la muestra PB0, es la que más difiere de las demás muestras, debido a que posee en su estructura mayores impurezas puesto que sin ningún tipo de tratamiento aún posee materiales lignocelulósicos y otras impurezas tales como los éteres que disminuyen la capacidad de adsorción del colorante por parte del material y por tanto su eficiencia.

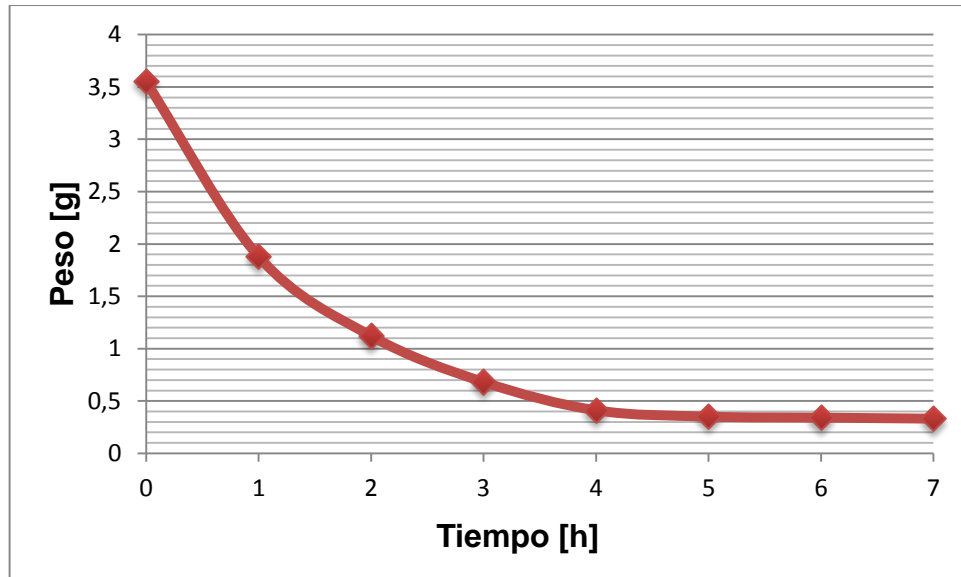
Las muestras PB200 y PB500 muestran grupos funcionales similares.

De las dos pruebas preliminares que se le realizaron se puede determinar que las muestras que tienen algún tipo de tratamiento térmico son capaces de adsorber el colorante azul de metileno y la diferencia de porcentaje de adsorción del colorante entre la muestra con PB200 y la muestra PB500 no es tan grande. De igual manera ocurre entre los espectros de infrarrojos de ambas muestras, poseen los mismos grupos funcionales.

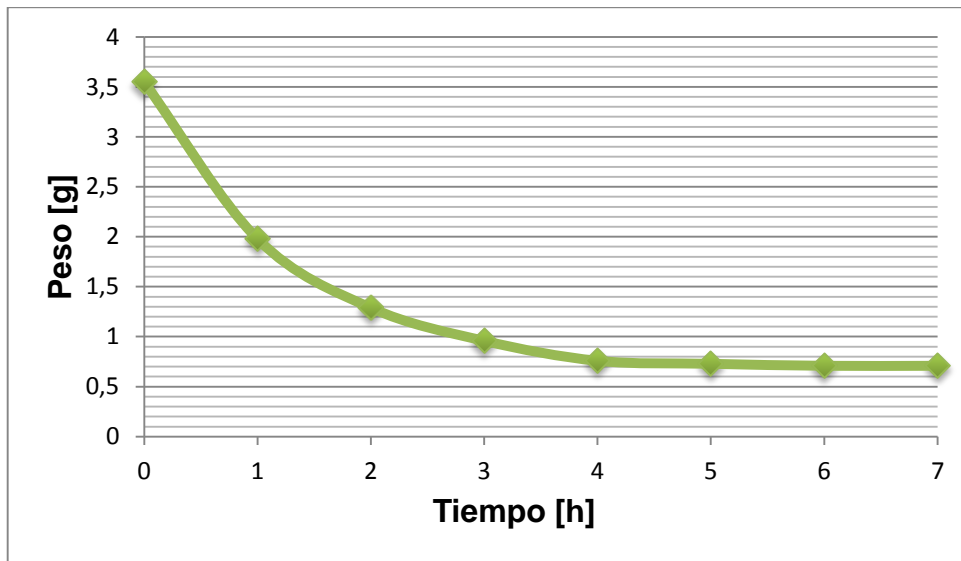
Por esta razón se realiza un diseño de experimentos realizando modificación térmica al material sin llevarlo a altas temperaturas, es decir, sin el uso de una mufla para subir la temperatura de reacción hasta 500°C. Esto con el fin de obtener mayor ahorro energético, puesto que por economía es más costoso el uso de altas temperaturas que aumentar la cantidad de material empleado para la adsorción de los colorante, incluso el uso de un material orgánico como la cáscara de cacao como adsorbente, disminuye notoriamente los costos de la obtención del mismo.

ANEXO B . CURVAS DE SECADO TOTAL DEL MATERIAL

Gráfica 5. Humedad total muestra A



Gráfica 6. Humedad total muestra B



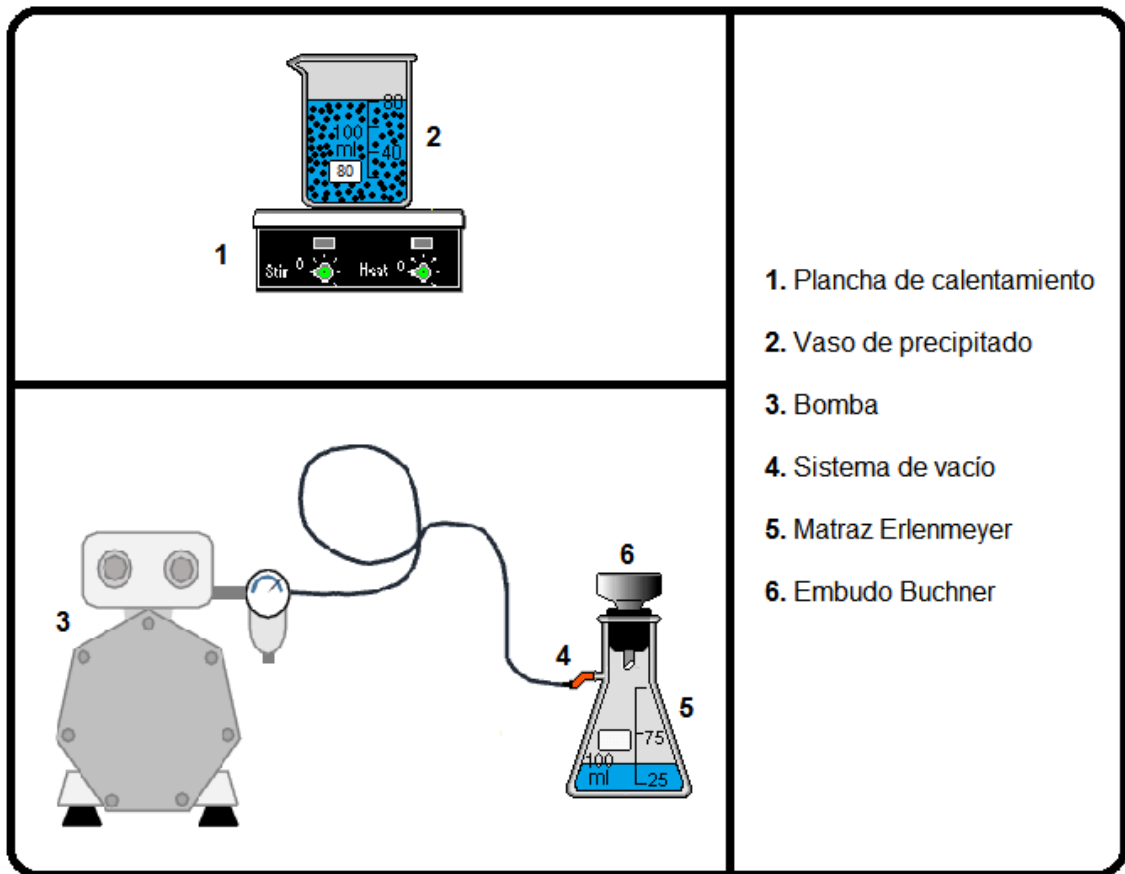
Se realizan pruebas de humedad total durante un período de 7 horas a dos muestras iguales obtenidas después de la reducción de tamaño. Una muestra con maduración menor a 8 días (muestra A) y una muestra con maduración mayor a 8 días (muestra B).

Se observa en las gráficas 5 y 6 que para cada una de las muestras la pérdida de humedad se estabiliza al cabo de 4 horas y pasadas las 7 horas se obtiene una pérdida de humedad total del 80% para la muestra A y una pérdida de humedad total del 90,71% para la muestra B.

La diferencia de porcentajes de pérdida de humedad se puede deber a que el material con mayor maduración (muestra B), presenta un grado de descomposición, causante de pérdida de volátiles como el agua.

ANEXO C. MONTAJE DE LAVADO

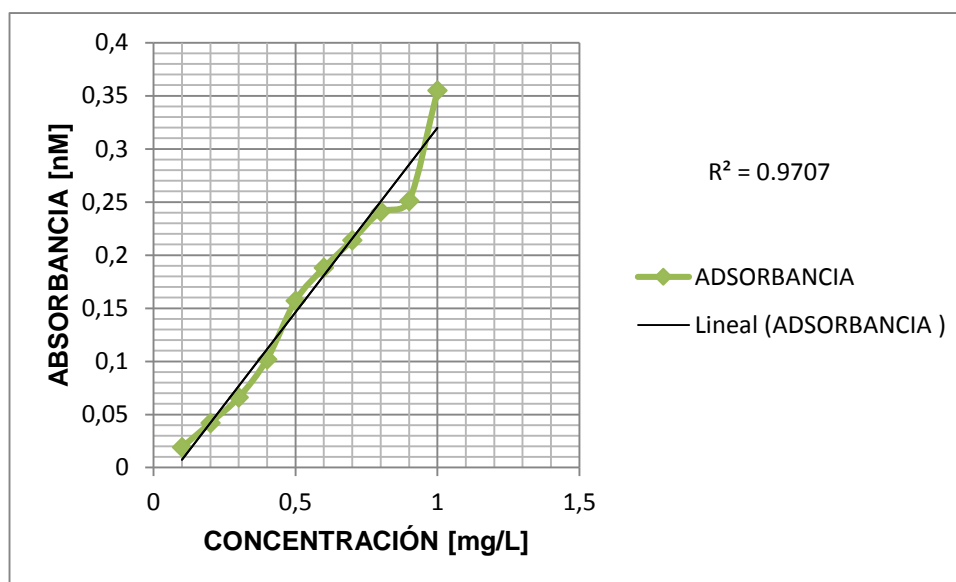
Figura 10. Montaje de lavado



ANEXO D ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBL (UV-VIS)

Se realizó un patrón de absorbancia de 10 pruebas con concentraciones conocidas de azul de metileno, desde 0,1 mg/L hasta 1 mg/L, con el fin de obtener una gráfica de absorbancia contra concentración y por medio de regresión lineal obtener las concentraciones de azul de metileno que tienen las pruebas realizadas en el diseño de experimentos. La absorbancia se obtuvo mediante espectrofotometría UV-VIS en el laboratorio de análisis instrumental de la escuela de química.

Gráfica 7. Curva de calibración de azul de metileno



Los resultados se ajustaron a una línea recta y se obtuvo un alto coeficiente de correlación (R^2) de 0.9707, el coeficiente de correlación permite que se pueda considerar que el coeficiente de extinción molar es constante en el rango de concentraciones investigado. (Valdés, Sánchez Polo, & Zaror, 2011). Por tanto la

concentración de azul de metileno en las pruebas realizadas puede ser determinada con buena precisión.

La ecuación obtenida por medio de la linealización fue:

$$y = 0,3472x - 0,0275$$

Siendo **y** los valores de absorbancia y **x** los valores de concentración en mg/L.

Para la lectura de absorbancia de cada prueba se utilizó una longitud de onda de 664.000 nm, valor en el cual se presenta el pico del azul de metileno según la literatura (Chaparro, Cabanzo, & Mejía Ospino, 2013) y comprobado con el patrón de absorbancia.

PROTOCOLO PARA LAS PRUEBAS DE ADSORCIÓN

1. Se preparó una solución de azul de metileno a una concentración de 50 mg/L.
2. Por cada 0,0025 g de azul de metileno se utilizó 1 g de material adsorbente para realizar las pruebas
3. Se realiza agitación magnética a la mezcla de solución y adsorbente, durante 1 hora
4. Posteriormente se realiza filtración al vacío para separar el agua del material.
5. El material se seca a una temperatura de 110 °C, para ser reutilizado.

Se realizaron varios ciclos de reutilización del adsorbente, a cada prueba se le realizó el protocolo mencionado anteriormente.

