

**Síntesis de carbón activado a partir de cáscara de cacao como adsorbente en aguas
contaminadas con sales orgánicas e inorgánicas**

Juan Ricardo Rincón Remolina

Trabajo de Grado presentado como requisito para optar al título de Ingeniero Químico

Director:

Adan Yovani León Bermúdez

Químico - Ingeniero Químico, Ph.D

Co-Director:

Daniel ricardo molina velasco,

Químico, Ph.D

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2020

Dedicatoria

A Dios por bendecir mi vida y de las personas que hicieron posible esto.

A mi familia que financiaron mis estudios y me apoyaron en todo este proceso.

JUAN RICARDO RINCÓN REMOLINA

Agradecimientos

Al Dr. Adán Yovani León por su constante apoyo y guía para mi formación como profesional.

A mis padres por el apoyo en cada etapa de mi vida.

A Diana Marcela Gómez por su cariño y apoyo incondicional en todos los momentos de mi carrera universitaria.

A mis compañeros con quienes compartí los mejores momentos en este proceso.

A la Universidad Industrial de Santander por brindarme la oportunidad de crecer como persona y formarme con los mejores profesores de todo el país para ser un profesional íntegro y de alta calidad.

Tabla de Contenido

	pág.
Introducción	13
1. Objetivos	14
1.1 Objetivo General	14
1.2 Objetivos Específicos	14
2. Cuerpo del Trabajo.....	14
2.1 Marco Referencial	14
2.1.1 Carbón Activado	14
2.1.2 Ley de Beer-Lambert.....	15
2.1.3 Pirólisis.....	16
2.1.4 Análisis termogravimétrico (TGA)	17
2.1.5 Análisis de espectroscopia de infrarrojo (FTIR-ATR).....	18
2.1.6 Espectroscopia de UVVIS.....	19
2.2 Método	20
2.3 Resultados	20
2.3.1 Adecuación de la biomasa.....	20
2.3.2 Caracterización de la biomasa.....	21
2.3.3 Análisis Térmico por termogravimetría	22
2.3.4 Preparación de carbón activado.....	22

2.3.5 Caracterización de los carbones activados	23
2.3.6 Pruebas de adsorción	24
2.3.6 Análisis de resultados	26
3. Conclusiones	40
4. Recomendaciones	41
Referencias Bibliográficas	42
Apéndices	47

Lista de Tablas

	pág.
Tabla 1. <i>Ley de Beer-Lambert</i>	16
Tabla 2. <i>Caracterización de la cáscara de cacao</i>	26
Tabla 3. <i>Niveles de los factores</i>	29
Tabla 4. <i>Rendimiento y caracterización de los productos de pirolisis de la cáscara de cacao</i>	30
Tabla 5. <i>Condiciones óptimas en la síntesis de carbón activado</i>	31
Tabla 6. <i>Caracterización del área superficial carbonos activados</i>	31
Tabla 7. <i>Parámetros de las isotermas de Langmuir y Freundlich en la adsorción de azul de metileno</i>	36
Tabla 8. <i>Resultados de los parámetros de las funciones de Langmuir y Freundlich para los carbonos A, B & C en una solución de cloruro férrico</i>	37

Lista de Figuras

	pág.
<i>Figura 1.</i> Fases del proceso de pirolisis de acuerdo a la temperatura. (N & Das, 2008).	17
<i>Figura 2.</i> Estructura representativa de Lignina. (Cao et al, 2013).....	18
<i>Figura 3.</i> Diagrama de bloques de la metodología experimental	21
<i>Figura 4.</i> Distribución del tamaño de partícula de la cáscara de cacao	27
<i>Figura 5.</i> Distribución del rendimiento por clase de cáscara de cacao	27
<i>Figura 6.</i> Termograma de la cáscara de cacao con velocidad de calentamiento de 15 °C/min	28
<i>Figura 7.</i> Diagrama de Pareto: a- rendimiento de carbón activado, y b- área superficial.	30
<i>Figura 8.</i> Espectros de calibración para las sales: a- Azul de metileno y b- Cloruro Férrico.....	33
<i>Figura 9.</i> Comportamiento de absorción de azul de metileno en carbones activados: a- Capacidad de absorción y b- porcentaje de remoción.....	34
<i>Figura 10.</i> Datos experimentales ajustados a la isoterma de Langmuir usando carbón activado A: a- Azul de metileno y b- Cloruro Férrico	35
<i>Figura 11.</i> Datos experimentales ajustados a la isoterma de Freundlich usando carbón activado A: a- Azul de metileno y b- Cloruro Férrico	36
<i>Figura 12.</i> Datos experimentales ajustados a la isoterma de Freundlich usando carbón activado A: a- Azul de metileno y b- Cloruro Férrico	38
<i>Figura 13.</i> Espectros de infrarrojo de la cáscara de cacao y sus carbones activados	39

Lista de Apéndices

	pág.
Apéndice A. Isotermas de adsorción para áreas superficiales.....	47
Apéndice B. Comportamiento de adsorción del cloruro férrico	48
Apéndice C. Isotermas de Langmuir y Freundlich.....	49
Apéndice D. Espectroscopía de Infrarrojo FTIR.....	50

Resumen

Título: SÍNTESIS DE CARBÓN ACTIVADO A PARTIR DE CÁSCARA DE CACAO COMO ADSORBENTE EN AGUAS CONTAMINADAS CON SALES ORGÁNICAS E INORGÁNICAS*

Autores: Juan Ricardo Rincón Remolina**

Palabras Clave: UV-VIS, pirólisis, carbón activado, activación química, Langmuir.

Descripción:

El Carbón activado (CA) producido en condiciones de pirólisis con activación química, es una alternativa para el tratamiento de aguas contaminadas con sales inorgánicas. Asimismo, la cáscara de cacao es un subproducto de gran potencial como materia prima teniendo en cuenta que el cacao es uno de los productos agrícolas más explotados en Santander - Colombia. En este proyecto a partir de la molienda de cáscara de cacao, se consiguieron 3 tipos de mallas a tratar (a: 20-40; b: 40-80; c: 80-120+, usando relaciones de impregnación (RI) de ácido fosfórico entre 1 y 1.5. Las condiciones de operación para la síntesis de los carbones activados fueron seleccionadas mediante un análisis de experimentos factorial 2^3 . Para este propósito las variables de temperatura, RI y tiempo de reacción se ajustaron a dos niveles 420 – 480 °C, 1- 1.5 y 30 – 120 min. En el proceso de pirolisis se prepararon tres carbones activados con áreas superficiales en el intervalo de 970 a 1200 m²/g. El análisis de las isotermas de Langmuir, Freundlich, área superficial y contenido de grupos funcionales OH, C=O y -C-O permitieron establecer que los carbonos presentan excelentes propiedades en la remoción de azul de metileno y cloruro férrico. Finalmente, a partir de los resultados de adsorción obtenidos con la técnica de UVVIS se evidencio que, para concentraciones de azul de metileno y cloruro férrico en el intervalo de 50 a 100 ppm, y entre 100 y 250 ppm, la eficiencia de los carbones corresponde al orden de B > C > A. En forma general, la metodología desarrollada en la presente investigación permite evidenciar que es posible sintetizar carbones activados a partir del aprovechamiento de biomasa generada en la región de Santander, con excelentes propiedades químicas y textura superficial, a partir de un análisis previo de un diseño experimental.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingeniería Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Escuela de Ingeniería Química: Dr Adán Yovani León Bermúdez. Co-Director: Dr. Daniel Ricardo Molina Velasco.

Abstract

Title: SÍNTESIS DE CARBÓN ACTIVADO A PARTIR DE CÁSCARA DE CACAO COMO ADSORBENTE EN AGUAS CONTAMINADAS CON SALES ORGÁNICAS E INORGÁNICAS*

Author: Juan Ricardo Rincón Remolina**

Keywords: Activated Charcoal, FTIR, Langmuir, UVVIS

Description:

Organic and inorganic salts are compounds found in water discharges due to their wide industrial use, and in great concentrations, they can affect the environment. Therefore, the use of activated charcoal can be considered as an alternative for the treatment of contaminated water. In this investigation, activated charcoals were produced from cocoa shells, considering that this fruit is one of the most cultivated agricultural products in Santander - Colombia. The cocoa shells underwent a grinding process where 3 types of meshes were obtained (A: 20-40; C: 40-80; C: 80-120 +). Each of these meshes were used to produce activated charcoal by the process of pyrolysis. Pyrolysis was accomplished through a design of factorial 23 experiments. The range of variables used in pyrolysis was: 1. (420 – 480) °C for temperature, 2. (1- 1.5) (H₃PO₄, g / cocoa shell, g) for IR impregnation ratio, and 3. (30-120) minutes for reaction time. The response variable of the process was the specific surface area given by BET tests. The results showed that the IR variable has a greatest effect on surface area of activated charcoal. For the study of adsorption quality of methylene blue and ferric chloride, the three activated carbons A, B and C were used with surface areas of 990.8, 1217.7 and 969.2 m² / g, respectively. The three charcoals were prepared according to the optimal design conditions, being 480 ° C, 1.5 RI and 30 minutes of reaction. The analysis of the adsorption efficiency determined with UV-VIS spectroscopy showed that the charcoal efficiency corresponds to the order of B> C> A, on solutions of methylene blue and ferric chloride with concentrations in the range of 50 to 100 ppm, and between 100 and 250 ppm. From the analysis of the FTIR spectroscopy technique, it was possible to determine that the adsorption depends on the content of the functional groups OH, C = O and -C-O. The experimental data were adjusted to the adsorption models of Freundlich, Langmuir and Tenkim, using regression methods. The Freundlich adsorption model showed lower error values followed by the Langmuir and Tenkim adsorption models.

* Undergraduate Project

** Physical and Chemical Engineering's Faculty. School of Chemical Engineering. Director: Dr. Adán Yovani León Bermúdez. Co-Director: Dr. Daniel Ricardo Molina Velasco.

Introducción

La contaminación ambiental debido a la presencia de sustancias dañinas afecta adversamente la salud de los seres humanos y los ecosistemas. Por lo tanto, la búsqueda de agentes que tengan un rol protector contra la toxicidad del contaminante con una posible ocurrencia biológica natural puede llevarse a cabo (Mohsen Abdel-Tawwaba, 2017).

Por otra parte, debido al desarrollo y aumento de los procesos industriales y su emisión de contaminantes en los recursos, se ha venido mostrando una gran preocupación por la protección del medio ambiente. Con el propósito de disminuir este problema, la utilización de los recursos de biomasa ha atraído un creciente interés mundial. En este sentido, el pirólisis se ha considerado como una de las técnicas prometedoras en los procesos termoquímicos, el cual desempeña un papel importante en la conversión de biomasa (Haiping Yang a, 2007).

La producción de carbón activado a partir de diferentes materiales y su aplicación en los diferentes tipos de contaminación ha mostrado resultados favorables. Con el propósito de complementar lo anterior, en la presente investigación se pretende aprovechar la cáscara de cacao como materia prima para la producción de carbón activado y utilizarlo como suplemento en el mejoramiento de la calidad de vida en ecosistemas acuáticos.

Por tanto, se puede considerar que el carbón activado (CA) producido en condiciones de pirólisis con activación química usando ácido fosfórico, como una alternativa para el tratamiento de aguas contaminadas con sales orgánicas e inorgánicas, seleccionando como base soluciones de azul de metileno y cloruro férrico. Asimismo, la cáscara de cacao es un subproducto de gran potencial como materia prima teniendo en cuenta que el cacao es uno de los productos agrícolas más explotados en Santander – Colombia.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Sintetizar el carbón activado a partir de cáscara de cacao y evaluar su efecto de absorción en aguas contaminadas con sales inorgánicas.

1.2 Objetivos Específicos

- Preparar carbones activados de diferentes diámetros de partícula a partir de cáscara de cacao usando ácido fosfórico, en condiciones de temperatura y tiempo de reacción en el intervalo comprendido entre 420 a 480 OC y 30 a 120 minutos en un reactor tubular.
- Caracterizar los carbones activados mediante FTIR – ATR y área superficial específica usando el método de isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno en un equipo de caracterización de superficie 3FLEXTM de MICROMERITICS.
- Establecer la capacidad de absorción de los carbones activados en soluciones preparadas con sales inorgánicas, en función de la concentración mediante la técnica de UVVIS.

2. Cuerpo del Trabajo

2.1 Marco Referencial

2.1.1 Carbón Activado. El carbón activo es un material carbonizado y su grado de porosidad

puede variar de acuerdo a la naturaleza de la biomasa y las condiciones del medio de reacción. De esta manera, la reacción se logra con gases en atmosfera inerte o con gases oxidantes (como CO₂ o aire), vapor de agua; o bien con un tratamiento de activación con productos químicos como ácido fosfórico (H₃PO₄), con el objeto de aumentar su porosidad y área superficial. Los carbones activos poseen una capacidad de adsorción elevada y se utilizan para la purificación de líquidos y gases. Mediante el control adecuado de las variables del proceso de pirolisis y activación se puede obtener una gran variedad de carbones activos que posean diferentes distribuciones de tamaño de poros. Por otra parte, en la producción de carbón activado se han venido usando diferentes fuentes de biomasa para una amplia variedad de aplicaciones (Díaz, 2008).

Diversas investigaciones desde tiempo como la publicación de (New England Journal of Medicine, 1983) han publicado investigaciones sobre la aplicación del carbón activado para remover químicos farmacéuticos como el acetaminofén almacenado en el cuerpo humano. En trabajos recientes se ha demostrado que el carbón activado presenta un excelente rendimiento electroquímico para la remoción de dopamina (DA), paracetamol (PCT) y ácido salicílico entre otros, debido a la estructura porosa del carbón activado y los grupos funcionales de superficie existentes en la superficie. Por tanto, considerándolas propiedades de textura y la composición química se puede indicar que el carbón activado es uno de los mejores compuestos absorbentes en la actualidad. (Hammani et al 2019)

2.1.2 Ley de Beer-Lambert. El principio sobre el cual se fundamenta el estudio de la remoción de concentraciones en este trabajo experimental es la Ley de Beer-Lambert. La técnica de análisis espectrofotométrico que mide la porción de luz transmitida y absorbida por las soluciones concentradas tienen como principio que La absorbancia de una radiación monocromática es directamente proporcional al espesor de la radiación a través de la solución y a la concentración de

la especie absorbente que se encuentra en solución: $A = \lambda bc$ (tabla 1). Esta ley se aplica a sustancias que absorben energía radiante y relaciona la concentración de un soluto en solución con la intensidad de la luz transmitida a través de la solución. (López, 2003)

Tabla 1

Ley de Beer-Lambert

$A = \lambda bc$	$A = ebC$
A= Absorbancia.	A= Absorbancia.
a =Longitud de onda independiente del coeficiente de absorción.	e =Longitud de onda dependiente del coeficiente de absorción molar (L / mol cm).
b= Concentración de carbón activado (g/L).	b= Concentración de carbón activado (mol/L).

2.1.3 Pirólisis. La pirólisis es la degradación térmica de la biomasa en ausencia de un agente oxidante, en este proceso la biomasa surge de la descomposición de la biomasa con mecanismos de reacción y velocidades de reacción variables a altas temperaturas que también dependen en parte de las condiciones de procesamiento térmico y los diseños del reactor.

Los principales componentes en la pirólisis de la biomasa son: la celulosa, las hemicelulosas y la lignina (caballero et al, 1997), lo que hace que la predicción de las características de la pirólisis de biomasa se base simplemente en el comportamiento térmico de los tres componentes individuales, primando la lignina. Por ejemplo, la interacción entre la hemicelulosa y la lignina promueve la producción de fenoles derivados de la lignina y al mismo tiempo dificulta la generación de hidrocarburos (Wang et al, 2011). La lignina también interactúa significativamente con la celulosa durante la pirólisis, mientras que la interacción celulosa-hemicelulosa tiene un efecto menor en la formación y distribución de productos de pirólisis (Hosoya et al, 2007). En general, se acepta que la pirólisis de biomasa consta de tres etapas principales: (i) evaporación

inicial de la humedad libre, (ii) descomposición primaria seguida de (iii) reacciones secundarias (craqueo de aceite y polimerización) (White et. al, 2011). Estas etapas se interponen, con la posibilidad de observar su comportamiento de transición a través del análisis térmico.

2.1.4 Análisis termogravimétrico (TGA). En los estudios de pirolisis la técnica de análisis de termogravimetría (TGA) ha venido mostrando gran interés en nuevos estudios y herramientas para evaluar el comportamiento térmico de la biomasa y establecer las zonas de reactividad, a partir de intervalos de temperatura como se observa en la figura 1 (Szabo et al., 1996; Statheropoulos et al., 1997; N & Das, 2008).

Por ejemplo, el estudio de las reacciones primarias de pirólisis, mediante esta técnica requiere una cuidadosa selección de las condiciones experimentales para limitar el efecto de la transferencia de calor y masa, y de esta manera evitar reacciones secundarias sobre los resultados esperados.

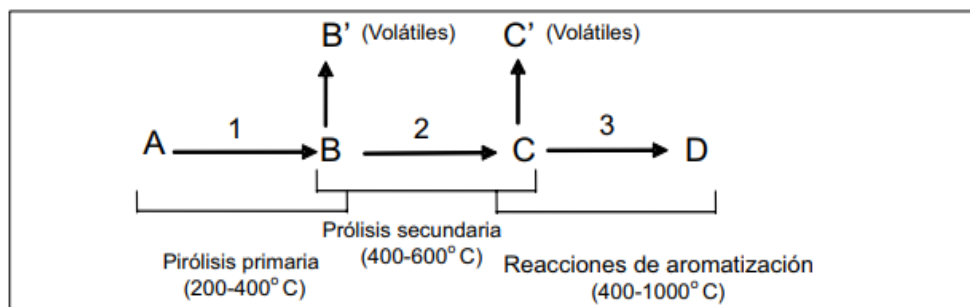


Figura 1. Fases del proceso de pirolisis de acuerdo a la temperatura. (N & Das, 2008).

Todas las evidencias experimentales reportadas en la literatura llevan a la conclusión de que la degradación térmica de la biomasa ocurre por medio de un complejo mecanismo de reacciones, algunas en serie y otras en paralelo. Sin embargo, la mayoría de los estudios realizados con TGA sobre una gran diversidad de materiales emplean reacciones simplificadas, como suposición básica para estimar los parámetros (Turmanova et al, 2008; Das, 2008).

2.1.5 Análisis de espectroscopia de infrarrojo (FTIR-ATR). El carbón activado producido por biomateriales está principalmente relacionado con el contenido de Lignina, siendo una estructura polimérica como se ilustra en la figura 2. Por tanto, es necesario estudiar la carbonización de este compuesto para mejorar la calidad del carbón a producirse. En estudios realizados por investigadores de la Universidad de Zhejiang en China, se aplicó un analizador termogravimétrico junto con una espectrometría infrarroja (TGA & FTIR) para investigar la cinética de la carbonización de lignina, en donde se intuye que se debe obtener un buen carbón activado en temperaturas entre 200 a 500 °C. (Xiao et al, 2013).

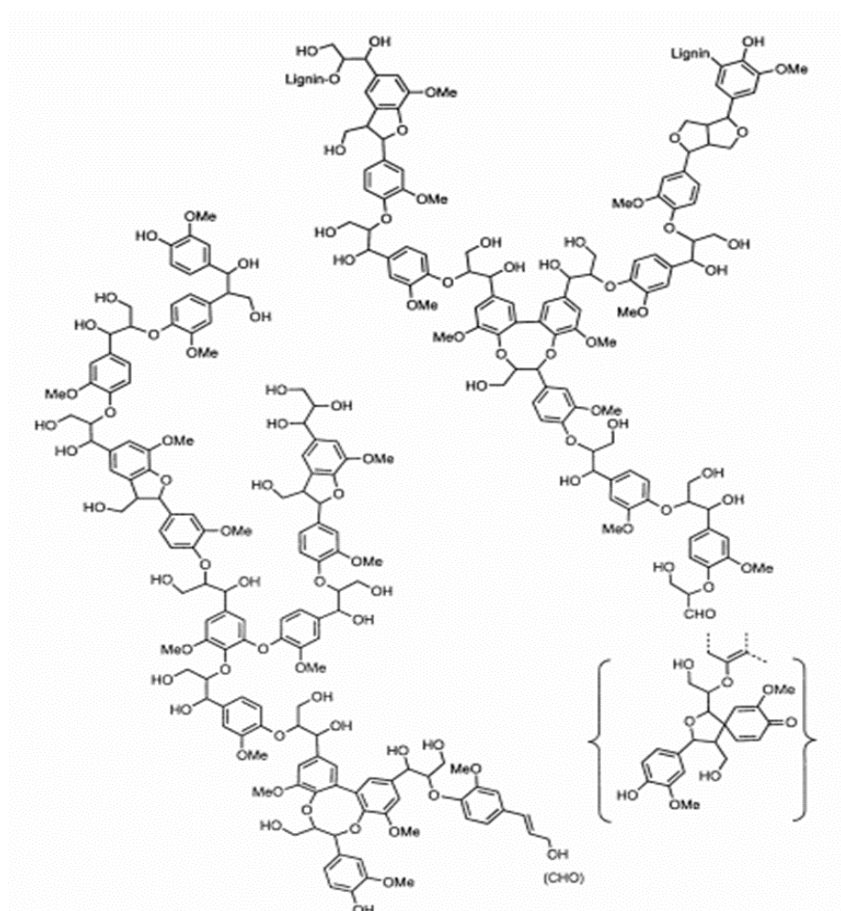


Figura 2. Estructura representativa de Lignina. (Cao et al, 2013)

La espectroscopía infrarroja transformada de Fourier (FTIR) permite la identificación de grupos funcionales presentes en las muestras de carbón activado. Los grupos funcionales de superficie pueden ser analizados con el método de análisis de espectroscopia de infrarrojo, FTIR (Shen et al 2017). A su vez, mediante el uso de parámetros moleculares y longitudes de onda específicos para cada sustancia, es posible realizar análisis de tipo cualitativo y cuantitativo para el estudio de contaminantes a partir de fracciones de hidrocarburos y sales orgánicas e inorgánicas de diferente naturaleza (Allegrini et al, 1994).

2.1.6 Espectroscopia de UVVIS. La espectroscopia ultravioleta-visible es una técnica de emisión de fotones, la cual aplica la región visible del espectro de radiación electromagnética (luz). La técnica de ultravioleta cercana (UV) utiliza una longitud de onda entre 380nm y 780nm. La radiación absorbida por las moléculas en esta región del espectro induce transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas. La espectroscopia UV-visible se utiliza para identificar sustancias por grupos funcionales. En forma general, la técnica de espectroscopia se aplica en la determinación cuantitativa y cualitativa de los componentes en soluciones de iones de metales de transición y compuestos orgánicos altamente conjugados (Romo, 2017). De esta manera, mediante pruebas de espectroscopía UV-VIS, se puede determinar cuantitativamente la capacidad de adsorción de un adsorbato en presencia de un material usado como absorbente (Ou et al, 2007; Ardila et al, 2011). Es importante considerar que la técnica de espectroscopia UVVIS es una herramienta de gran interés en los diferentes sectores industriales. Por esta razón, en la presente investigación se aplicará la técnica de espectroscopia UV-VIS para determinar la eficiencia y la capacidad absorción de sales orgánicas e inorgánicas como azul de metileno y cloruro férrico, en presencia de carbones activados con valores altos de área superficial, los cuales fueron preparados a partir de cáscara de cacao y azul de metileno.

2.2 Método

La metodología experimental desarrollada en esta investigación es descrita en la figura 3. Para la preparación de los carbones activados se seleccionó la cáscara del fruto de cacao proveniente de la región de Santander – Colombia. Inicialmente la cáscara de cacao se sometió al proceso de triturado con el propósito de obtener tres rangos de diámetro de partículas. Posteriormente, a una muestra representativa del material orgánico se le realizó la prueba de termogravimetría para determinar el rango de temperatura dónde ocurre la mayor reactividad en el proceso de pirolisis. Las condiciones de activación con ácido fosfórico, temperatura y tiempo de reactividad fueron evaluadas con un diseño experimental o diseño factorial 2³. Finalmente, con los carbones activados se realizaron las pruebas de adsorción de sales como azul de metileno y cloruro férrico, usando la técnica de espectroscopia de ultravioleta visible (UV-VIS).

2.3 Resultados

2.3.1 Adecuación de la biomasa. La cáscara de cacao se somete inicialmente a la etapa de molienda en el equipo TRAPP TRF 300, y posteriormente se seca al sol durante un periodo de 72 horas. Luego, la cáscara triturada es separada por tamizado en el equipo molido Tamiz Gran Test – Pinzuar, con el propósito de obtener partículas con diámetros adecuado según el intervalo de número de malla entre 8 y 120 mesh, siendo un rango adecuado en el cual se han obtenido resultados favorables en la remoción de sustancias con carbón activado (Vallejo, 2007).

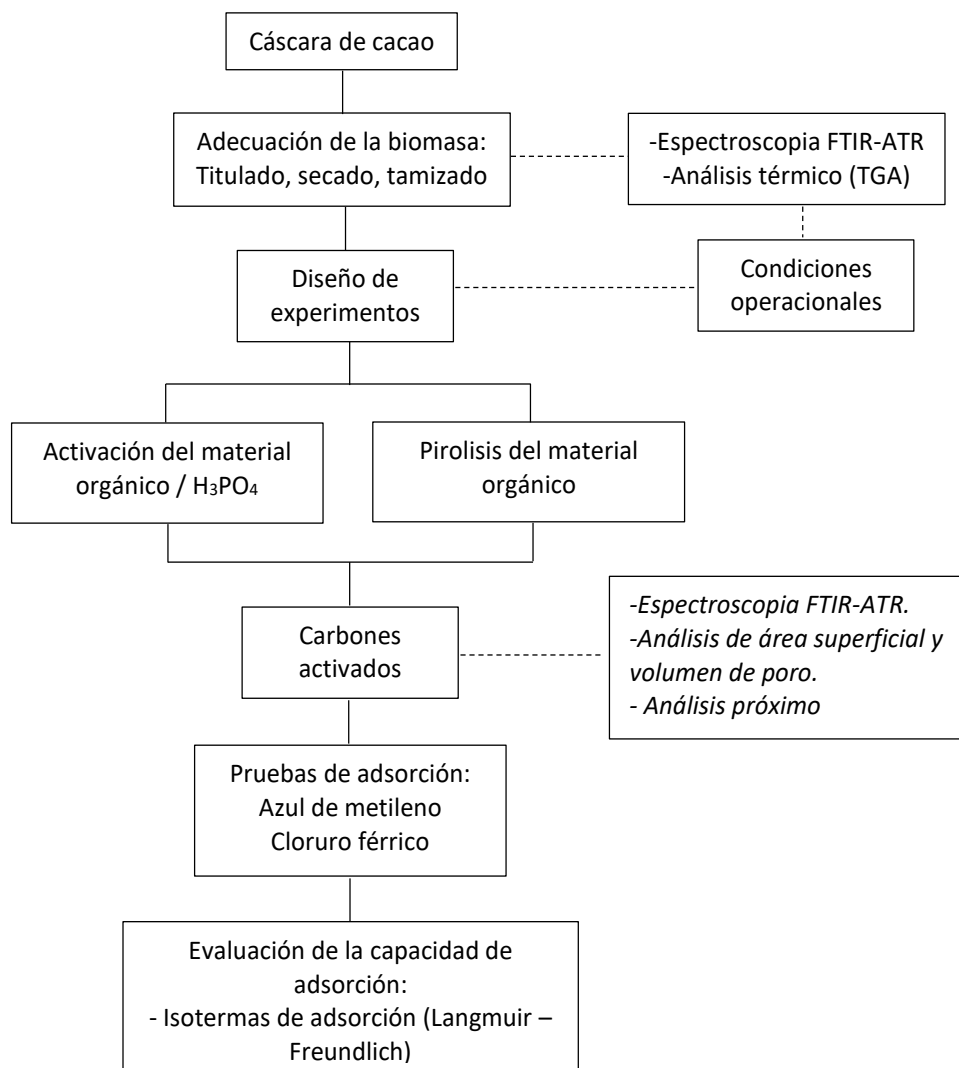


Figura 3. Diagrama de bloques de la metodología experimental

2.3.2 Caracterización de la biomasa

- **Humedad.** Se pesan 2 gramos de cáscara de cacao y se somete al proceso de secado en un horno a 105 °C durante un periodo de 8 horas, luego se deja enfriar la muestra en un desecador y se pesa la cáscara de cacao. El proceso se repite hasta que se alcance un peso constante de la muestra.

- **Cenizas.** Se pesa 1 gramo de cáscara de cacao con humedad conocida en un crisol. La muestra se calcina previamente a 300 °C durante un periodo de 1 hora. Posteriormente, la muestra se somete a calcinación a una temperatura de 800 °C, durante 2 horas de reacción. Después de este periodo la muestra calcinada se enfría en un desecador y se pesa. Los ensayos de humedad y cenizas se realizan por triplicado.

2.3.3 Análisis Térmico por termogravimetría. La prueba de análisis térmico se realizó en una balanza termogravimétrica (Athlon thermogravimetric analyzer). Para este ensayo fueron analizados 10 mg de material orgánico (cáscara de cacao) previamente secado. La descomposición térmica se realizó en el intervalo de temperatura entre 25 y 900 °C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min con un flujo de nitrógeno de 50 ml/min.

2.3.4 Preparación de carbón activado

- **Activación química de la biomasa.** El ácido fosfórico H_3PO_4 modifica de manera efectiva la estructura del carbón a activar influyendo de forma directa en el aumento del área superficial del carbón activado. (Molina et al. 1995). La activación de la biomasa se realizó con ácido fosfórico usando relaciones de impregnación (RI) de 1 y 1,5. Durante la etapa de activación química se pesaron aproximadamente 300 gramos de cáscara de cacao seca y triturada, y luego se adiciona una cantidad de ácido fosfórico H_3PO_4 de acuerdo al ajuste de la relación de impregnación. Para la preparación de las muestras por impregnación se mantuvo la mezcla en agitación constante a 100 °C durante 60 minutos de reacción.

- **Proceso térmico para la obtención de carbón activado.** La preparación de carbón activado

se realizó en un horno de marca Carbolite UN 110. En el proceso termoquímico se seleccionaron 200 gramos de cáscara de cacao activados con ácido fosfórico, y la descomposición térmica se realizó en atmosfera inerte con nitrógeno a un flujo de 20 ml/min. La temperatura de reacción se seleccionará de acuerdo a los resultados de descomposición obtenidos en la prueba de análisis de termogravimetría (TGA). Para la preparación de los carbones con activación se desarrolló un diseño de experimentos factorial 2^3 , con el propósito de establecer el efecto de las variables como relación de impregnación (RI), temperatura y tiempo de reacción. Para la realización de la activación química, se adiciona ácido fosfórico (H_3PO_4) al 95% con agua sobre el material vegetal a tratar, con una relación 1 a 1,5 de ácido a cáscara de cacao (Rincón et al, 2014).

Posteriormente, las muestras de carbón activado se someten al proceso de lavado en un sistema de extracción soxhlet con agua, durante un periodo adecuado en donde se verifique un pH en el intervalo de 6 a 7 en las aguas de lavado. Finalmente, en el proceso de secado las muestras se colocan en un horno a una temperatura entre 100 y 105 °C, durante 24 horas.

2.3.5 Caracterización de los carbones activados

- **Análisis de espectroscopia de infrarrojo (FTIR-ATR).** Las muestras orgánicas fueron caracterizadas mediante espectroscopia FTIR-ATR con el propósito de determinar de forma cualitativa su contenido de ácidos carboxílicos, fenólicos y lactonas. Los espectros de infrarrojo fueron adquiridos en un equipo marca Nicolet IS50 FTIR de Thermo Scientific, en el rango espectral de infrarrojo medio (MIR), el cual tiene acoplada una celda de reflectancia total atenuada equipada con un cristal de reflexión de diamante de un solo paso, con ángulo de incidencia fijo de 45°. Los espectros IR de la cáscara de cacao y los carbones activados fueron obtenidos y normalizados usando el software OMNIC en formato txt.

- **Determinación de área superficial específica.** Las muestras de carbón activado se pesaron en celdas de 9 mm de diámetro fabricadas en vidrio borosilicato en el equipo Vac Prep 061 MICROMERITICS. Inicialmente, se realizó la etapa de desgasificación a una temperatura de 120 °C durante 2 horas, y luego se realizó el mismo procedimiento a 300°C durante 10 horas manteniendo la presión de vacío a 6 Pa. Las características de textura como el área superficial y volumen de poro se determinaron a partir de isothermas de adsorción–desorción con nitrógeno a 77 K, aplicando el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET).(Anexo a).

2.3.6 Pruebas de adsorción

Análisis espectroscópico UV-Visible. Luego las muestras de carbón activado fueron adicionadas en cada solución preparada de azul de metileno y cloruro férrico en tubos de ensayo con tapa. Posteriormente, estos tubos fueron sometidos al proceso de agitación usando el agitador horizontal Serie F340 marca FALC a 150 rpm por 24 horas, tiempo estimado para alcanzar la condición de equilibrio (Castellar et al., 2017). Después del periodo de agitación, se separó el carbón activado por centrifugación en el equipo Hettich Zentrifugen 320R a 6000 rpm por 3 minutos. Finalmente, el líquido sobrenadante se analizó a través del espectrofotómetro UUVIS para determinar la concentración final del azul de metileno y cloruro férrico contenido, usando las curvas de calibración obtenidas para cada sal (Castella et al, 2017).

Evaluación de la capacidad de absorción. Usando los resultados obtenidos a partir de la cantidad de las sales absorbidas estimadas mediante espectroscopia UUVIS, se determinó el porcentaje de sal removida en cada ensayo mediante la siguiente ecuación:

$$\%E_R = \left(\frac{C_o - C_e}{C_o} \right) \cdot 100\% \quad (\text{Ec.1})$$

Donde C_o (mgL^{-1}) y C_e (mgL^{-1}) son las concentraciones iniciales y en equilibrio de sales de azul de metileno y cloruro férrico. Por otra parte, la capacidad de adsorción de los carbones activados q_e (mgg^{-1}), se determinó con la ecuación 2:

$$q_e = \left(\frac{C_o - C_e}{W} \right) \cdot V \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde V es el volumen de la solución de las sales en litros, y W es la masa del carbón activado que actúa como adsorbente en gramos. Por otra parte, en esta investigación se ajustarán las isothermas de absorción de Langmuir y Freundlich para describir el comportamiento de absorción de las sales azul de metileno y cloruro férrico con la fase sólida o adsorbente carbón activado (Suarez et al., 2011).

Modelo de Langmuir:

$$q_e = \left(\frac{q_{\max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \right) \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde q_{\max} y b son las constantes de Langmuir, y representan la capacidad máxima de adsorción (mg-g^{-1}) del adsorbente y la constante de energía relacionada con el calor de adsorción respectivamente ($\text{dm}^3\text{-mg}^{-1}$).

Modelo de Freundlich:

$$q_e = k \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde k es la constante de equilibrio ($\text{mg-g}^{-1}(\text{dm}^3\text{mg}^{-1})^{1/n}$) y n es la constante relacionada con la afinidad entre las sales y el adsorbente (carbón activado). Los valores de los coeficientes b , k y n son obtenidos a partir de las gráficas obtenidas con la linealización de las ecuaciones 3 y 4, respectivamente.

2.3.6 Análisis de resultados

- **Caracterización de la cáscara de cacao.** La tabla 2. muestra la caracterización de la cáscara de cacao utilizada como materia prima para la preparación de los carbones activados.

Tabla 2

Caracterización de la cáscara de cacao

Propiedad	Valor
Humedad, % peso	83,43
Celulosa (base húmeda), % peso	30,84
Hemicelulosa (base húmeda), % peso	23,85
Lignina (base húmeda), % peso	28,35
Material seco, % peso	10,84
Humedad en material seco, % peso	10,31
Cenizas (base seca), % peso	11,32

Nota: La caracterización de la cáscara de cacao la realizó el laboratorio CICTA de la Universidad Industrial de Santander, UIS.

Los resultados de caracterización muestran que la cáscara de cacao presenta altos valores de lignina, y su contenido es favorable en la obtención de altos contenidos de carbón activado. De la misma manera, los resultados son consistentes dentro de los resultados reportados por otros autores (Guerrero, 2019).

Obtención de carbones activados. En la figura 4. se observa el rendimiento en peso por diámetro de partícula de la cáscara de cacao obtenida después del proceso de molienda. Con el propósito de obtener carbones con diferencias significativas sobre la absorción de azul de metileno y cloruro férrico, fue necesario clasificar la cáscara de cacao en tres tamaños denominados como cáscara A, B y C.

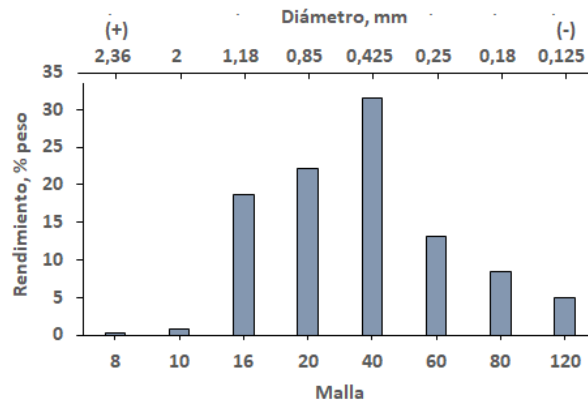


Figura 4. Distribución del tamaño de partícula de la cáscara de cacao

En la figura 5 se observa el porcentaje en peso de las tres muestras de cáscara de cacao y el tamaño de partículas que lo conforman. Los resultados permiten evidenciar que la muestra proveniente de la molienda contiene un mayor porcentaje de la cáscara A seguido de la cáscara B, y la cáscara C siendo con menor proporción.

En la figura 6 se muestra la distribución de pérdida de masa con el aumento de la temperatura para una muestra representativa de cáscara de cacao de acuerdo a los resultados obtenidos con la técnica de termogravimetría.

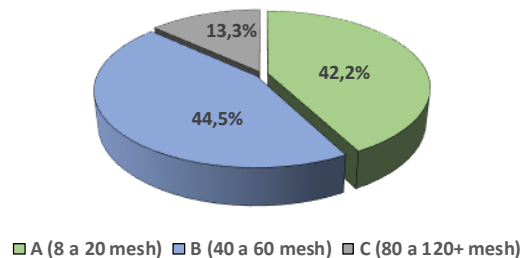


Figura 5. Distribución del rendimiento por clase de cáscara de cacao

De acuerdo a la tendencia de la derivada de pérdida de masa (dm/dt) se observa que la mayor pérdida de masa sucede alrededor de los 300 °C.

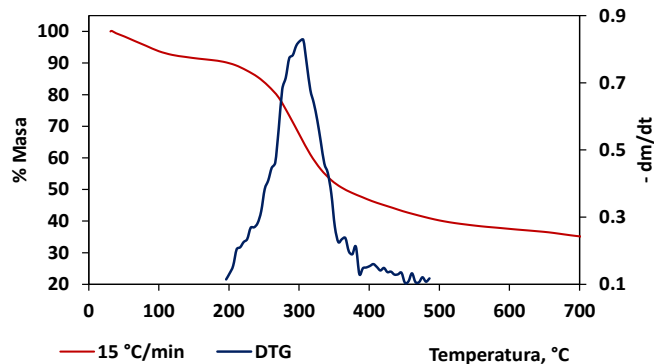


Figura 6. Termograma de la cáscara de cacao con velocidad de calentamiento de 15 °C/min

De acuerdo con el comportamiento de la derivada de pérdida de masa se puede observar que la mayor pérdida de masa se presenta cerca de 310 °C. Por otra parte, alrededor de 350 °C se observa una pérdida de masa acumulada de 48 % en peso, y a medida que incrementa la temperatura disminuye el gradiente de pérdida de masa. aproximadamente. Por ejemplo, los resultados muestran que en el intervalo de 400 a 500 °C la pérdida de masa es de 8 % en peso, logrando una máxima pérdida de peso acumulada de 65 % alrededor de 700 °C. en la figura 6 se observan 3 etapas definidas, la primera entre 25 y 180 °C donde existe evaporación de componentes livianos y agua, una segunda donde sucede el mayor cambio debido a reacciones químicas entre 200 y 500 °C, y finalmente la última etapa en donde existe menor pérdida de masa por reacciones de descomposición. Los resultados anteriores presentan tendencias similares a los resultados reportados en trabajos similares reportados por (Dworzanski et al. 1991, Grimm et al. 2001 y García et al. 2008). En los trabajos lograron determinar que la hemicelulosa y celulosa se descomponen en el intervalo de temperatura entre 200 a 260 °C y de 240 a 350 °C, respectivamente. Entre tanto, la lignina se descompone a temperaturas superiores a los 280 °C, debido principalmente al rompimiento de enlaces tipo carbono- carbono y éteres, entre otros. Finalmente, los resultados

permiten corroborar que la cáscara de cacao usada en la presente investigación tiende a formar residuos sólidos con rendimientos significativos por encima de 400 °C.

- **Diseño de experimentos.** En esta sección se evaluó el efecto de las variables como temperatura, relación de impregnación y tiempo de reacción en el proceso de pirolisis de la cáscara de cacao, con el propósito de obtener carbones activados con altos valores de área superficial como variable de respuesta, mediante un diseño de experimentos 2^3 (3 variables y dos niveles). La tabla 3 muestra las 3 variables y sus dos niveles, uno bajo (+) y uno alto (-) siendo estos los valores mínimo y máximo.

Tabla 3

Niveles de los factores

Factores	Nivel (-)	Nivel (+)
X ₁ : Temperatura °C	420	480
X ₂ : Relación de impregnación (g cáscara / g ácido)	1	1,5
X ₃ : Tiempo, min	30	120

En la tabla 4 se reportan los rendimientos de los productos obtenidos en cada prueba de pirolisis para obtener los carbones activados, usando el ajuste de los valores máximos y mínimos de las variables del diseño de experimentos ajustado con el software Statgraphics centurion XVII.

Tabla 4

Rendimiento y caracterización de los productos de pirolisis de la cáscara de cacao

Muestra	RI	Temperatura, °C	Tiempo, min	Carbón, % peso	Líquidos, % peso	Gases, % peso	Área superficial (m ² /g)	Volumen de poro cm ³ /g	Tamaño de poro nm
1	1,5	420	30	32,36	41,33	26,31	1128,00	0,50	5175
2	1	420	120	32,18	46,84	20,97	963,79	0,31	4175
3	1,5	480	120	27,80	58,08	14,12	1006,50	0,42	5015
4	1	480	30	30,35	49,78	19,87	791,67	0,23	4011
5	1	480	120	31,31	39,03	29,66	730,09	0,21	4053
6	1,5	480	30	28,20	33,80	38,00	1217,72	0,52	5096
7	1,5	420	120	28,00	54,42	17,57	1079,58	0,50	5074
8	1	420	30	34,19	44,84	20,96	626,45	0,21	4088

Los resultados reportados en la tabla 4 y en el diagrama de Pareto de la figura 7 permiten evidenciar que el rendimiento y el área superficial de los carbones activados obtenidos a partir de la cáscara de cacao en el proceso de pirolisis depende de los efectos en el orden de RI > temperatura > tiempo.

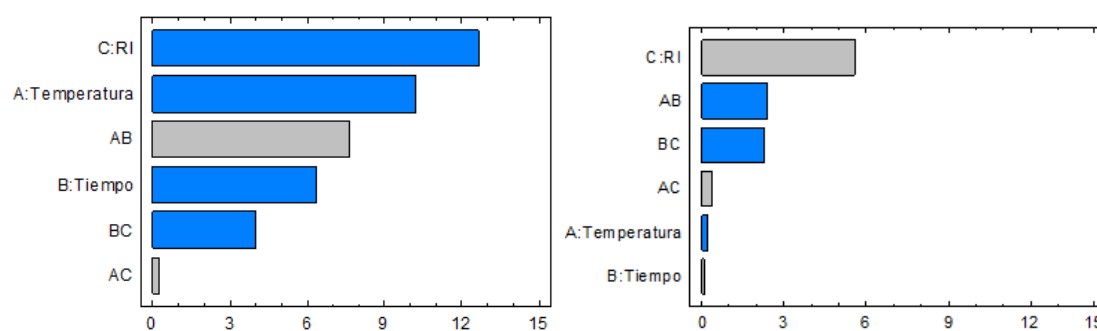


Figura 7. Diagrama de Pareto: a- rendimiento de carbón activado, y b- área superficial.

La textura del carbón activado varía con la relación de ácido fosfórico y la temperatura del horno rotatorio en la etapa de pirolisis. En vista de los resultados se puede indicar que la relación de

impregnación es el efecto con mayor importancia, y debe ser considerada antes de cada prueba de pirólisis, a fin de poder obtener carbones con calidades deseadas. En la tabla 5 se muestra la optimización de los factores con los niveles seleccionados para la preparación de los carbones activados con altos valores de área superficial, los cuales serán aplicados en la absorción de las sales de azul de metileno y cloruro férrico.

Tabla 5

Condiciones óptimas en la síntesis de carbón activado

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
RI	1	1.5	1.5
Temperatura	420	480	480
Tiempo	30	120	30

En la tabla 6 se muestran el área superficial de los carbones sintetizados A, B y C mediante pirólisis de las cáscaras de cacao con diámetros de partícula mesh de 8 a 20, 40 a 60 y 80 a 120+, respectivamente.

Tabla 6

Caracterización del área superficial carbones activados

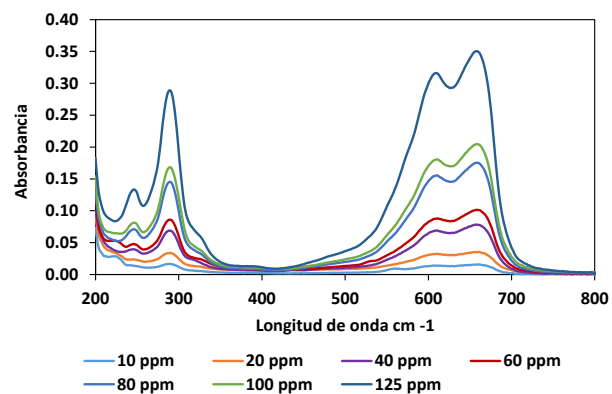
Muestra	Área superficial (m ² /g)	Volumen de poro cm ³ /g	Tamaño de poro nm
A	990,78	0,39	4,23
B	1217,72	0,52	5096
C	969,43	0,69	6,66

De acuerdo a la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry - Unión Internacional de Química Pura y Aplicada), los carbones se clasifican de acuerdo al tamaño de poro

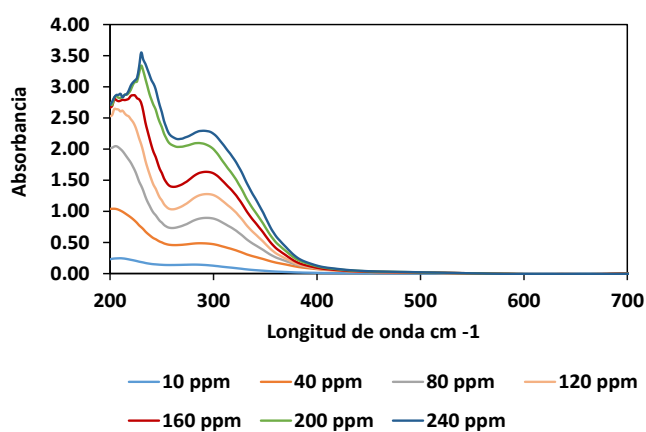
como Macroporos (> 50 nm diámetro), Mesoporos (2-50 nm diámetro) y Microporos (< 2 nm diámetro). De esta manera, los resultados muestran que los carbones A y C se clasifican como mesoporosos, mientras el carbón B se clasifica como un material macroporoso, los cuales permiten una alta interacción con los adsorbatos en solución.

Como era de esperarse, al producir los carbones activados A, B y C con el mismo diseño de experimentos a las mismas condiciones de producción, se obtuvieron tamaños de poro del mismo orden de 4-6 nm., por otro lado, el tamaño de poro A es de 4.23 nm, el tamaño de poro de B es de 4.45 nm y el tamaño de poro de C es de 6.66 nm. De esta manera se logró establecer que los resultados presentan tendencias con los resultados reportados por otros investigadores como Rincón et al., 2014, y Ortega et al., 2017, entre otros. En forma general, los resultados muestran que los carbones sintetizados para las pruebas de adsorción de sales presentan áreas superficiales con valores cercanos a $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, siendo a su vez, muy similares los valores entre ellas mismas. De esta manera, se puede indicar que la metodología propuesta a partir del diseño de experimentos permite obtener carbones activados con áreas superficiales sobresalientes.

- **Análisis de adsorción del azul de metileno y cloruro férrico.** Los análisis en el espectrofotómetro UV-VIS se realizaron empleando la curva de calibración presentada en la figura 8. La curva de calibración se analizó en una longitud de onda (λ) máxima de 290 nm tanto para el azul de metileno como para el cloruro férrico. En la curva de calibración del cloruro férrico se obtuvo un $R^2=0.9948$ y para el azul de metileno un $R^2=0.9801$, siendo valores apropiados como en los resultados reportados por (Barragán, 2011).



a



b

Figura 8. Espectros de calibración para las sales: a- Azul de metileno y b- Cloruro Férrico.

A continuación, se reportan las correlaciones obtenidas de las curvas de calibración usando la Ley de Beer Lambert.

Azul de Metileno:

$$C_e = 8.2164 + 432.35Abs_{\lambda} \quad (\text{Ec. 5})$$

Cloruro Férrico:

$$C_e = 0.0984 + 0.0095Abs_\lambda \quad (\text{Ec. 6})$$

• **Evaluación de la capacidad de adsorción.** En la figura 9. se observa que la capacidad de adsorción de azul de metileno aumenta para los tres carbones estudiados, obteniendo una tendencia similar a los resultados registrados por (Castellar, 2017) mientras que el porcentaje de remoción tiende a disminuir un poco menos del 10% a medida que aumenta la concentración de equilibrio de los carbones A, B y C de 0 a 500 ppm. En el anexo b, se reporta el comportamiento de adsorción del cloruro férrico sobre los carbones activados B y C.

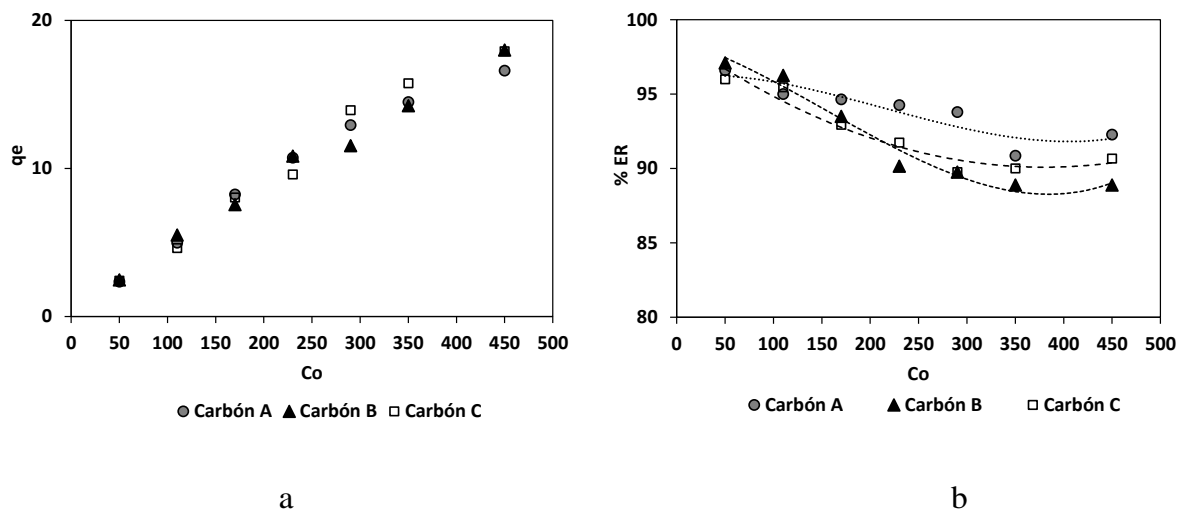


Figura 9. Comportamiento de absorción de azul de metileno en carbones activados: a- Capacidad de absorción y b- porcentaje de remoción

A continuación, se reportan los modelos de Langmuir y Freundlich linealizados, con el propósito de analizar los parámetros cinéticos de adsorción para cada isoterma, a partir de los datos experimentales.

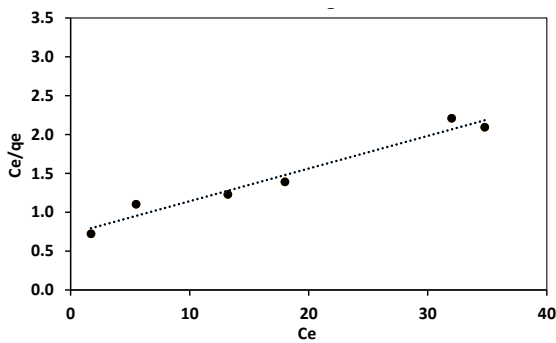
Isoterma de Langmuir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{m\acute{a}x}} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x}b} \quad (\text{Ec. 7})$$

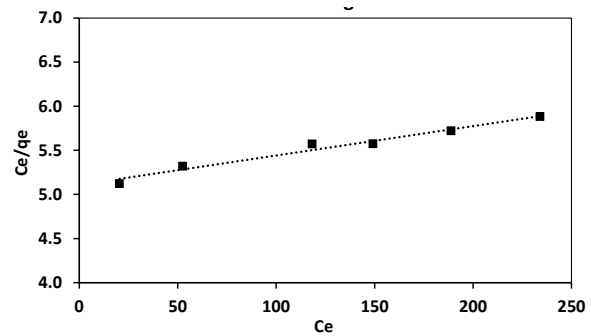
Isoterma de Freundlich:

$$\ln(q_e) = \ln(K) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (\text{Ec. 8})$$

En las figuras 10 y 11 se muestran los datos experimentales ajustados a la isoterma de Langmuir y Freundlich para las sales azul de metileno y cloruro férrico sobre el carbón A. En el anexo c, se reportan los datos ajustados usando las isotermas de Langmuir y Freundlich sobre los carbones activados B y C.



a



b

Figura 10. Datos experimentales ajustados a la isoterma de Langmuir usando carbón activado A:

a- Azul de metileno y b- Cloruro Férrico

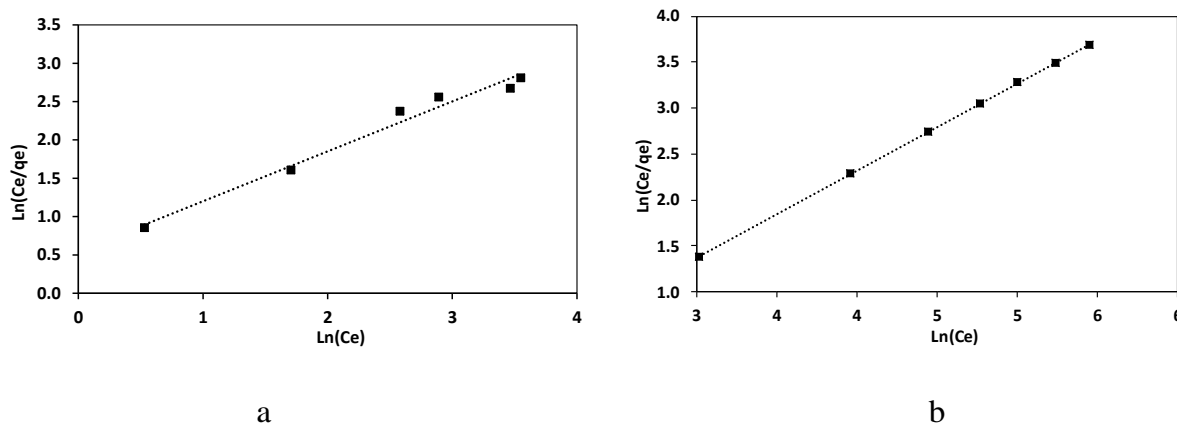


Figura 11. Datos experimentales ajustados a la isoterma de Freundlich usando carbón activado A:

a- Azul de metileno y b- Cloruro Férrico

En las tablas 7 y 8 se reporta el resumen de los parámetros obtenidos a partir de las ecuaciones linealizadas para los modelos de Langmuir y Freundlich, sobre la capacidad de adsorción de las sales de azul de metileno y cloruro férrico en los carbones activados A, B y C.

Tabla 7

Parámetros de las isotermas de Langmuir y Freundlich en la adsorción de azul de metileno

Carbón	Langmuir		Freundlich		
	q_{\max}	R^2	n	k	R^2
A	23.785	0.961	1.536	1.731	0.9787
B	20.101	0.908	1.958	2.257	0.9793
C	26.463	0.913	1.553	1.567	0.9967

Tabla 8

Resultados de los parámetros de las funciones de Langmuir y Freundlich para los carbonos A, B & C en una solución de cloruro férrico

Carbón	Langmuir		Freundlich		
	q_{\max}	R^2	n	k	R^2
A	22.746	0.959	1.056	0.231	0.999
B	20.309	0.912	1.187	0.361	0.998
C	17.584	0.883	1.101	0.285	0.998

Los resultados de la capacidad máxima de adsorción q_{\max} del azul de metileno sobre los tres carbonos activados estuvo en el orden 20.101 a 26.463 mgg^{-1} . Es posible que las estructuras de los carbonos favorezcan el transporte y difusión del azul de metileno. Los valores de n para las isotermas de Freundlich en la adsorción de azul de metileno sugieren que esta sustancia se adsorbe favorablemente sobre los tres carbonos activados. Los valores de los coeficientes de correlación lineal R^2 para las isotermas de Langmuir son menores a los valores obtenidos con la isoterma de Freundlich sobre la adsorción de azul de metileno. Sin embargo, se obtuvo un mejor ajuste con el modelo de Freundlich, lo cual sugiere que existe adsorción en monocapa y multicapa sobre la superficie de los carbonos activados.

Por otra parte, para el caso de la sal de cloruro férrico la capacidad máxima de adsorción q_{\max} sobre los tres carbonos activados estuvo en el orden 17.58 a 22.746 mgg^{-1} . Los valores de n para las isotermas de Freundlich en la adsorción de cloruro férrico sugieren que esta sustancia se adsorbe en menor en comparación con la sal de azul de metileno sobre los tres carbonos activados. Asimismo, aunque las isotermas mostraron ajustes significativos en el coeficiente R^2 , los resultados muestran que el modelo de Freundlich presenta un mejor ajuste.

• **Validación del modelo matemático.** Con el fin de revisar el modelo matemático (Langmuir y Freundlich) que más se ajusta a los datos experimentales, se realizó nuevamente una medición de absorbancia en el espectrómetro UV/VIS. Este ensayo se realizó con una concentración inicial de 170 ppm para el azul de metileno y 400 ppm para el cloruro férrico con condiciones constantes 0,1 gramos de carbón activado (para el caso A, B & C) y 0,005 L variando la concentración tal cual como se hizo en el ensayo reportado con duplicados. Se calculó el nuevo q_e experimental para cada solución y se comparó con el q_e de validación plasmado en las correlaciones de las ecuaciones 7 y 8.

A partir de las correlaciones ajustadas del modelo de Langmuir y Freundlich se obtuvieron los valores de la capacidad de adsorción del carbón activado en el equilibrio q_e (mg/g) y se compararon con el valor experimental en la figura 12, en donde el porcentaje de error promedio para cada prueba fue de un 8.28% para el modelo de Langmuir y un 5.58% para el modelo de Freundlich, siendo valores aceptables que permitirán predecir valores de C_e a partir de las correlaciones calculadas en este trabajo.

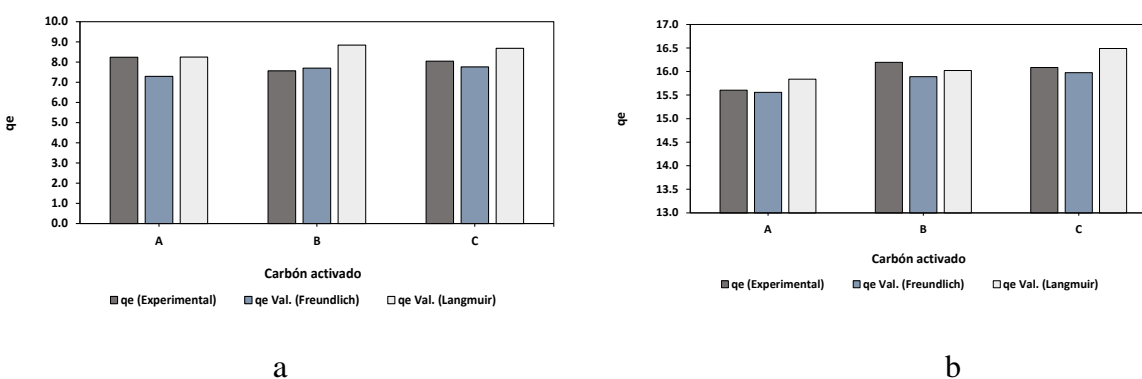


Figura 12. Datos experimentales ajustados a la isoterma de Freundlich usando carbón activado A: a- Azul de metileno y b- Cloruro Férrico

• **Caracterización de carbones activados por espectroscopia FT IR.** La figura 13 muestra los resultados de caracterización de la cáscara de cacao y sus carbones activados, usando espectroscopia de infrarrojo FTIR ATR. Los resultados de la tabla 9 del anexo d, permiten evidenciar que los carbones activados presentan altos contenidos de grupos funcionales OH, C=O y -C-O posiblemente asociado a sustancias de tipo fenoles, ácidos carboxílicos, éteres y esterres (Gershevitz et al, 2004; Cervantes-Uc et al, 2006; Häber et al 2001).

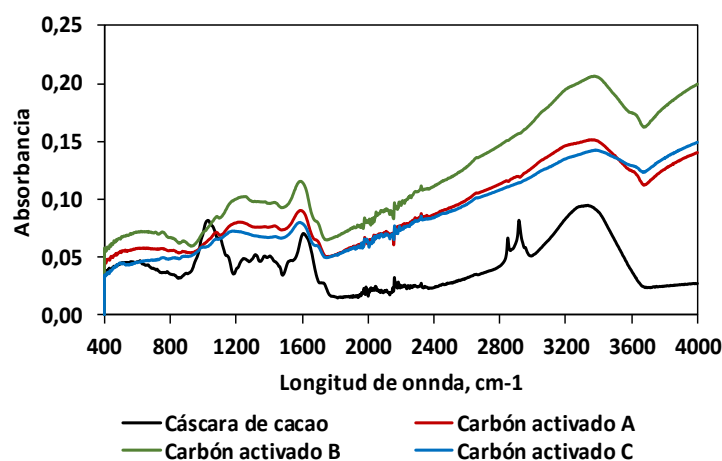


Figura 13. Espectros de infrarrojo de la cáscara de cacao y sus carbones activados

La química de superficie depende de la presencia de los grupos funcionales, y por tanto su naturaleza es fundamental sobre la capacidad de adsorción. En este sentido, los resultados muestran que para concentraciones superiores a 150 ppm de azul metileno la eficiencia de adsorción de los carbones activados está en el orden de $A > C > B$. Sin embargo, para concentraciones entre 50 y 100 ppm de azul de metileno la eficiencia de carbones corresponde al orden de $B > C > A$. Por otra parte, los resultados muestran los carbones activados con soluciones de cloruro férrico con concentraciones superiores a 400 ppm presentan una eficiencia de adsorción en el orden de $C > A > B$. Sin embargo, para concentraciones entre 100 y 250 ppm la eficiencia de carbones corresponde

al orden de $B > C > A$ (ver figura 10).

En forma general, considerándolos parámetros cinéticos obtenidos en las curvas de adsorción usando los métodos de las isothermas de Langmuir y Freundlich se corrobora que el carbón activado B presenta una mayor cinética de adsorción frente a las sales en estudio, azul de metileno y cloruro férrico.

3. Conclusiones

- Se sintetizaron carbones activados a partir de cáscara de cacao con apropiadas áreas superficiales en el intervalo de 970 a 1200 m²/g en condiciones de preparación óptimas, mediante un diseño de experimentos factorial 2³. Por tanto, con el propósito de obtener carbones con excelentes propiedades de superficie, se determinó que las condiciones apropiadas de temperatura, relación de impregnación ácido / cáscara de cacao y tiempo de reacción fueron 480 °C, 1.5 y 30 minutos, respectivamente.

- Mediante caracterización de espectroscopía de infrarrojo se logró determinar que los carbonos activados preparados a partir de cáscara de cacao, mediante el método de activación con ácido fosfórico presentaron cantidades significativas de grupos funcionales OH, C=O y -C-O posiblemente asociado a sustancias de tipo fenoles, ácidos carboxílicos, éteres y ésteres. Por tanto, la alta capacidad de adsorción de los carbones activados frente a las sales de azul de metileno y cloruro férrico se debe a la textura del material y su naturaleza química. Finalmente, a partir de los resultados de adsorción obtenidos con la técnica de UV-VIS se evidenció que, para concentraciones de azul de metileno y cloruro férrico en el intervalo de 50 a 100 ppm, y entre 100 y 250 ppm, la eficiencia de los carbones corresponde al orden de $B > C > A$.

- En forma general, considerando los parámetros cinéticos obtenidos en las curvas de adsorción usando el método de Freundlich, la abundancia de los grupos funcionales OH, C=O y -C-O, y el área superficial de 1217 m²/g, se corrobora que el carbón activado B presenta una mayor cinética de adsorción frente a las sales en estudio, azul de metileno y cloruro férrico. Por tanto, la metodología desarrollada en la presente investigación permite evidenciar que es posible sintetizar carbones activados con excelentes propiedades químicas y textura superficial.

4. Recomendaciones

De acuerdo a los resultados obtenidos en la presente investigación, se puede indicar que los carbones activados son sobresalientes en la adsorción de sales como azul de metileno y cloruro férrico. Sin embargo, se recomienda realizar estudios de investigación sobre diferentes compuestos y comparar sus propiedades, eficiencias y capacidades de adsorción con carbones activados comerciales, con el propósito de poder clasificar los carbones y ajustar la metodología de preparación.

Referencias Bibliográficas

- Abdel, M.; El-Sayed, G.O. & Shady, S. H. (2017). Effect of dietary active charcoal supplementation on growth performance, biochemical and antioxidant responses, and resistance of Nile tilapia, *Oreochromis niloticus* (L.) to environmental heavy metals exposure. *Aquaculture*, 479, 17-24.
- Alcaraz, L. (2017). *Estudio de nanomateriales luminiscentes basados en matrices tipo zircón y nasicon* (Doctoral dissertation, Universidad Complutense de Madrid).
- Allegrini, C.; Guiliano, M.; Bourdin, M. & Mille, G. (1994). Study of pollutant gas adsorption on activated charcoal using FTIR spectroscopy. *Spectroscopy letters*, 27(3), 367-377.
- Ardila, C. & Carreño, S. (2011). *Aprovechamiento De La Cáscara De La Mazorca De Cacao Como Adsorbente* (Doctoral dissertation, Universidad Industrial de Santander, Escuela De Ing. Química).
- Caballero, J.A.; Conesa, J.A.; Font, R. & Marcilla, A. (1997). Pyrolysis kinetics of almond shells and olive stones considering their organic fractions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 42(2), 159-175.
- Cao, J.; Xiao, G.; Xu, X.; Shen, D. & Jin, B. (2013). Study on carbonization of lignin by TG-FTIR and high-temperature carbonization reactor. *Fuel processing technology*, 106, 41-47.
- Carreño, C.A. (2011). Aprovechamiento de la cáscara de la mazorca de cacao como adsorbente. *Universidad Industrial de Santander*, 28-31
- Castellar, G.C.; Vilorio, C.A.; Morrison, C.A.; Angulo, E.R. & Zambrano, A.M. (2017). Evaluation of a commercial activated carbon in the removal of the dye DB2. *Revista colombiana de ciencia animal recia*, 9(2), 164-170.
- Cervantes, J.M.; Cauch, J.V.; Vázquez, H. & Licea, A. (2006). TGA/FTIR study on thermal

- degradation of polymethacrylates containing carboxylic groups. *Polymer degradation and stability*, 91(12), 3312-3321.
- Dworzanski, J.P. & Chapman, N. (1991). *Characterization of lignocellulosic materials and model compounds by combined TG/(GC)/FTZ (/MS)*.
- García, J. A., García, M., & Das, K. C. (2008). Determination of kinetic parameters of thermal degradation of palm oil mill by-products using thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. *Transactions of the ASABE*, 51(2), 547-557.
- Gershevit, O. & Sukenik, C. N. (2004). In situ FTIR-ATR analysis and titration of carboxylic acid-terminated SAMs. *Journal of the American Chemical Society*, 126(2), 482-483.
- Grimm, A. E., Bonelli, P. R., & Cukierman, A. L. (2001). Degradación térmica de mezclas de residuos plásticos y lignocelulósicos: caracterización cinética. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, 5.
- Häber, T.; Schmitt, U.; Emmeluth, C. & Suhm, M.A. (2001). Ragout-jet FTIR spectroscopy of cluster isomerism and cluster dynamics: from carboxylic acid dimers to N₂O nanoparticles. *Faraday discussions*, 118, 331-359.
- Hammani, H.; Hrioua, A.; Aghris, S.; Lahrich, S.; Saqrane, S.; Bakasse, M. & El Mhammedi, M. A. (2019). Activated charcoal as a capture material for dopamine, paracetamol and salicylic acid in human blood and pharmaceutical formulations. *Materials Chemistry and Physics*, 240, 122-111.
- Hosoya, T.; Kawamoto, H. & Saka, S. (2007). Cellulose–hemicellulose and cellulose–lignin interactions in wood pyrolysis at gasification temperature. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 80(1), 118-125.
- Levy, G. (1983). charcoal for gastrointestinal clearance of drugs-reply. *new england journal of medicine*, 308(3), 157-157.

- López, G.P. (2003). Oximetría de pulso: A la vanguardia en la monitorización no invasiva de la oxigenación. *Revista Médica del Hospital General de México*, 66(3), 160-169.
- Marichelvam, M.K. & Azhagurajan, A. (2018). Removal of mercury from effluent solution by using banana corm and neem leaves activated charcoal. *Environmental nanotechnology, monitoring & management*, 10, 360-365.
- Menéndez, J.Á. (2008). Residuos de biomasa para la producción de carbones activos y otros materiales de interés tecnológico.
- Molina, M.; Rodríguez, F.; Caturla, F. & Sellés, M.J. (1995). Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid. *Carbon*, 33(8), 1105-1113.
- Ortega, G.; Vilorio, C.; Morrison, C.; Angulo, E. & Zambrano, A. (2017). Evaluación de un carbón activado comercial en la remoción del colorante DB2. *Revista Colombiana de Ciencia Animal-RECIA*, 164-170.
- Ou, S.; Luo, Y.; Xue, F.; Huang, C.; Zhang, N. & Liu, Z. (2007). Separation and purification of ferulic acid in alkaline-hydrolysate from sugarcane bagasse by activated charcoal adsorption/anion macroporous resin exchange chromatography. *Journal of Food Engineering*, 78(4), 1298-1304.
- Rincón, N.G.; Ramírez, W.M.; Mojica, L.C.; Blanco, D.A.; Giraldo, L. & Moreno, J.C. (2014). Obtaining of activated carbon from seeds of eucalyptus by chemical activation with H₃PO₄. Characterization and evaluation of adsorption capacity of phenol from aqueous solution. *Ingeniería y competitividad*, 16(1), 207-219.
- Rincón, N.G.; Ramírez, W.M.; Mojica, L.C.; Blanco, D.A.; Giraldo, L. & Moreno, J.C. (2014). Obtención de carbones activados a partir de semillas de eucalipto, por activación química con H₃PO₄. Caracterización y evaluación de la capacidad de absorción de fenol desde solución acuosa. *Ingeniería y Competitividad*, 16(1), 207-219.

- Rouquerol, J.; Partyka, S. & Rouquerol, F. (1977). Calorimetric evidence for a bidimensional phase change in the monolayer of nitrogen or argon adsorbed on graphite at 77 K. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 73, 306-314.
- Serrano, D. J. (2019). *Síntesis de carbón activado a partir del endocarpio de Cocos nucifera y su aplicación en la adsorción de algunos metales pesados* (Bachelor's thesis, Quito: UCE).
- Shen, J.; Huang, G.; An, C.; Xin, X.; Huang, C. & Rosendahl, S. (2018). Removal of Tetrabromobisphenol A by adsorption on pinecone-derived activated charcoals: Synchrotron FTIR, kinetics and surface functionality analyses. *Bioresource technology*, 247, 812-820.
- Statheropoulos, M.; Liodakis, S.; Tzamtzis, N.; Pappa, A. & Kyriakou, S. (1997). Thermal degradation of Pinus halepensis pine-needles using various analytical methods. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 43(2), 115-123.
- Szabó, P.; Várhegyi, G.; Till, F. & Faix, O. (1996). Thermogravimetric/mass spectrometric characterization of two energy crops, Arundo donax and Miscanthus sinensis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 36(2), 179-190.
- Turmanova, S.C.; Genieva, S.D.; Dimitrova, A.S. & Vlaev, L.T. (2008). Non-isothermal degradation kinetics of filled with rice husk ash polypropylene composites. *Express Polymer Letters*, 2(2), 133-146.
- Vallejo, L.; Morales, J.; Morales, J. & Laverde, M. (2007). Remoción de carbón inquemado de las cenizas volantes producidas en el proceso de combustión de carbón. *Energética*, (38), 107-112.
- Vargas, D.P.; Giraldo, L. & Moreno, J.C. (2010). Determinación de isothermas de adsorción y entalpías de inmersión de carbón activado en soluciones acuosas de 3-cloro fenol a diferente

pH. *Revista Colombiana de Química*, 39(1), 121-130.

Wang, S.; Guo, X.; Wang, K. & Luo, Z. (2011). Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 91(1), 183-189.

White, J.E.; Catallo, W.J. & Legendre, B. L. (2011). Biomass pyrolysis kinetics: a comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 91(1), 1-33.

Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D.H. & Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12-13), 1781-1788.

Apéndices

Apéndice A. Isotermas de adsorción para áreas superficiales

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 incluidos en el software 3FLEX V4,05.

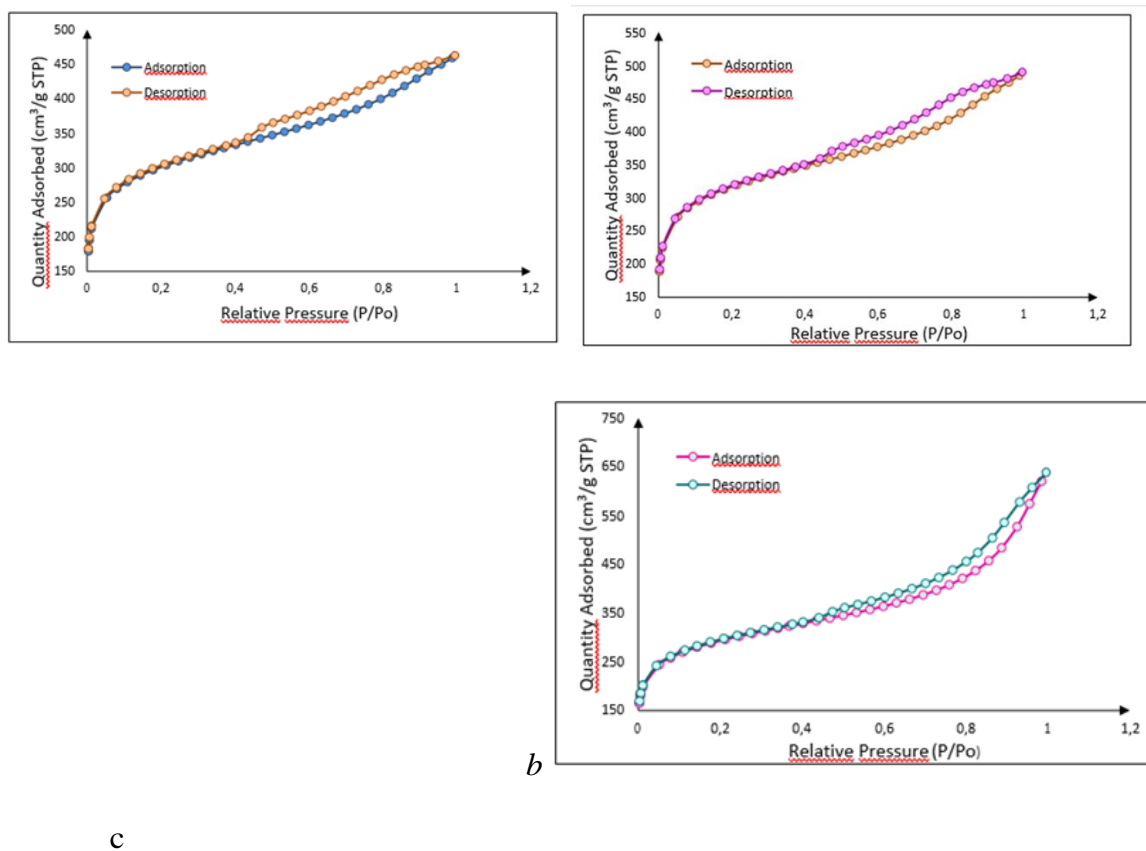


Fig. 1. Isotherma de adsorción de N₂ a 77K: a-Carbón A, Carbón B y c- Carbón C.

Apéndice B. Comportamiento de adsorción del cloruro férrico

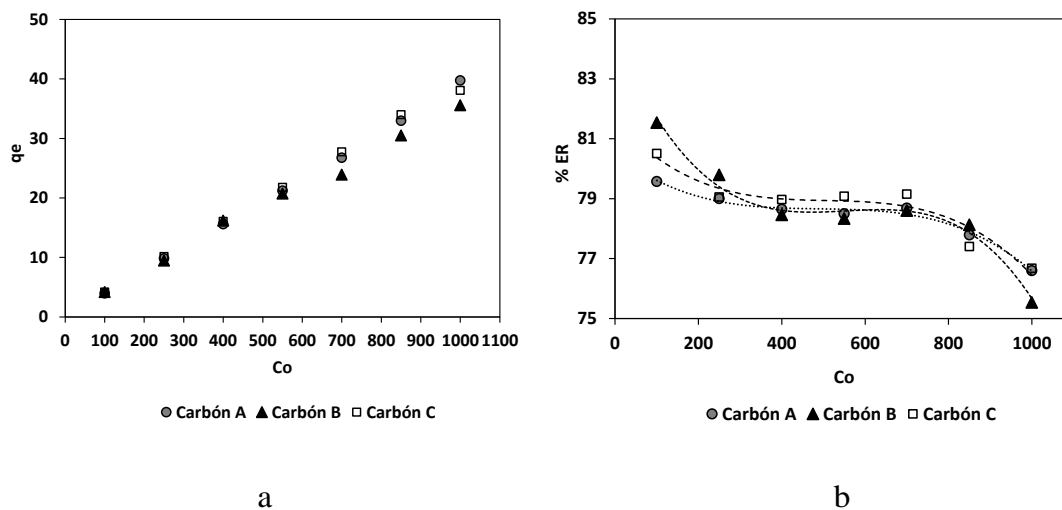


Fig. 2. Comportamiento de absorción de cloruro férrico en carbones activados: a- Capacidad de absorción y b- porcentaje de remoción

Apéndice C. Isotermas de Langmuir y Freundlich

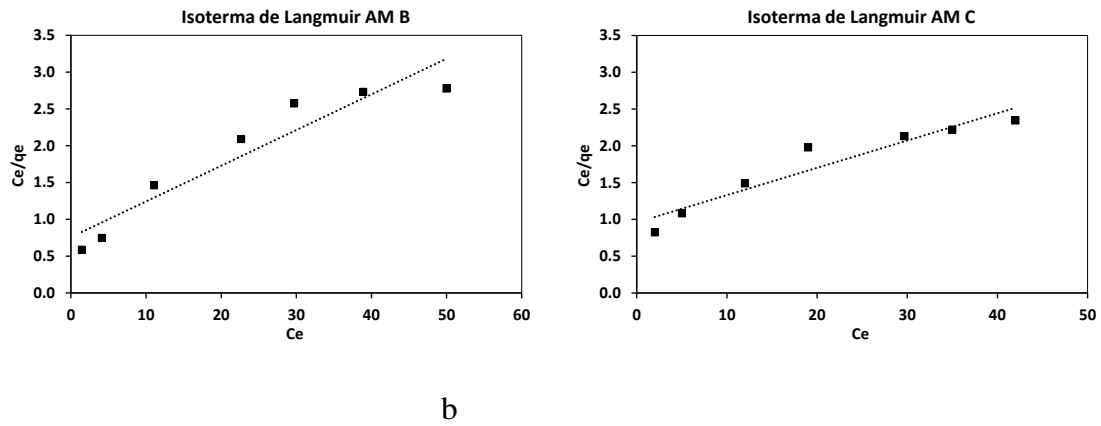


Fig. 3. Datos experimentales ajustados a la isoterma de Langmuir con azul de metileno: a- Carbón B y b- Carbón C.

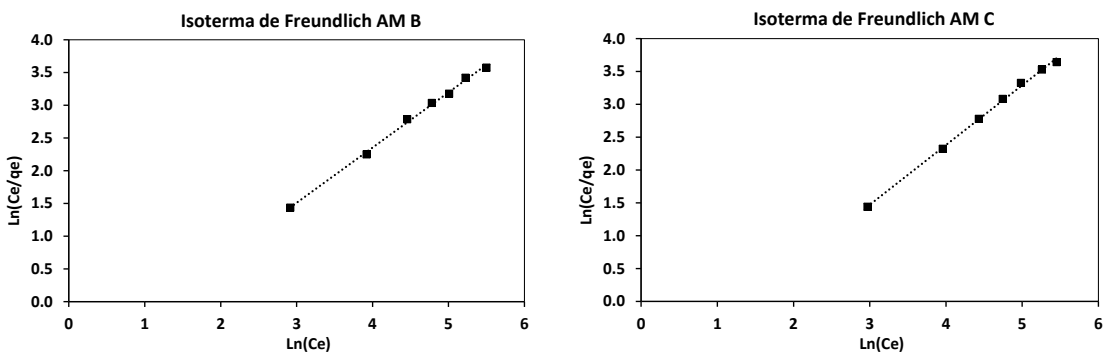


Fig. 4. Datos experimentales ajustados a la isoterma de Freundlich con azul de metileno: a- Carbón A y b- Carbón.

Apéndice D. Espectroscopía de Infrarrojo FTIR

Tabla 9. Asignación de grupos funcionales por espectroscopia de infrarrojo de la cáscara de cacao y sus carbones activados.

Asignación	Señal, cm ⁻¹	Grupo
-OH	3036, 1523	Alcoholes, fenoles
C-H alifático	2921, 2849	Asociado a ácidos carboxílicos
Nitrilo triple enlace	1980	ej: CH ₃ -CO-NH ₂
C=O	1730	Grupo carbonilo de -COOR'
C=O	1603	ácidos carboxílicos, asociados con dobles enlaces conjugados
-OH	1239, 1310, 1373	Ej: alcoholes primarios y secundarios de los compuestos de la lignina
-C-O	1024	Esteres (aromáticos y vinílicos)
C-O-C	895	enlaces β -glucosídicos que se encuentran en la celulosa