Universidad Nacional De Ingeniería

Facultad De Ingeniería Química y Textil



TESIS

"Preparación de carbón activado a partir de cáscara de cacao para la remoción simultánea de rodamina B, verde brillante y anaranjado de metilo en un efluente textil artificial"

Para optar el título profesional de Ingeniero Químico

Elaborado por

Jean Pierre A. Santa Cruz Pantoja



Asesor

M. Sc. Ing. Teodardo J. Cárdenas Mendoza

D 0009-0002-3377-7476

Lima-Perú

Citar/How to cite	Santa Cruz Pantoja [1]
Referencia/Reference	[1] J. Santa Cruz Pantoja, "Preparación de carbón activado a partir de cáscara de cacao para la remoción simultánea de rodamina
Estilo/Style: IEEE (2020)	<i>B, verde brillante y anaranjado de metilo en un efluente textil artificial</i> " [Tesis de pregrado]. Lima (Perú): Universidad Nacional de Ingeniería, 2023.

Cital/110w to cite	(Santa Cruz, 2022)
Referencia/Reference	Santa Cruz, J. (2022). Preparación de carbón activado a partir de
	cáscara de cacao para la remoción simultánea de rodamina
Estilo/Style:	B, verde brillante y anaranjado de metilo en un efluente textil
APA (7ma ed.)	artificial. [Tesis de pregrado, Universidad Nacional de
	Ingeniería]. Repositorio institucional Cybertesis UNI.

Dedicatoria

Con una mezcla de emoción y gratitud, finalizo el arduo camino que ha sido mi tesis. Sin embargo, este logro no habría sido posible sin el apoyo incondicional y el amor que ustedes me han brindado a lo largo de esta travesía académica.

A cada uno de ustedes, mamá, papá y hermanos, quiero expresar mi profundo agradecimiento por ser mi roca y mi inspiración. Su paciencia, aliento y comprensión han sido pilares fundamentales en este largo proceso. Han sido testigos de mis altibajos, mis noches de insomnio y mis momentos de desaliento, pero también de mis pequeños triunfos y mis alegrías.

A mi mamá, Lucía, en donde estés, tu dedicación y sacrificio han sido una fuente inagotable de motivación. Tus palabras de aliento y tus abrazos reconfortantes han sido el impulso necesario para seguir adelante incluso en los momentos más difíciles. Tu fuerza y ejemplo de perseverancia me han enseñado que no hay límites para los sueños.

A mi papá, Luis, en donde estés, tu sabiduría y consejos siempre han estado presentes en cada paso que he dado. Tu apoyo incondicional y tus palabras llenas de sabiduría me han guiado en los momentos de indecisión y me han ayudado a encontrar mi camino. Gracias por enseñarme el valor del esfuerzo y la dedicación.

A mis queridos hermanos: Henry, Liliana, Jenny, Juan, Rosario, Luis, ustedes han sido mi fuente de alegría y motivación constante. Su fe en mí y su entusiasmo por mis logros me han dado fuerzas para seguir adelante cuando la fatiga y el desánimo amenazaban con detenerme.

A todos ustedes, mi familia, les dedico este logro. Su presencia en mi vida me ha dado el respaldo y la seguridad necesaria para alcanzar mis metas académicas. Su constante dedicación y amor incondicional han sido la chispa que ha encendido mi pasión por el conocimiento y el crecimiento personal.

Gracias por ser mi apoyo incondicional, por secar mis lágrimas, celebrar mis victorias y brindarme ánimo en los momentos más oscuros. Su presencia ha sido mi mayor fortaleza y la razón por la que nunca dejé de luchar.

Al finalizar este importante capítulo de mi vida académica con la culminación de mi tesis, quiero expresar mi más profundo agradecimiento a cada uno de ustedes. Han sido piezas fundamentales en mi formación y en el logro de este objetivo.

Agradecimientos

A mis estimados profesores, quienes han compartido conmigo su vasto conocimiento y han sido guías en mi proceso de aprendizaje, quiero agradecerles por su dedicación y compromiso. Gracias por su paciencia, su sabiduría y por ser fuentes inagotables de motivación.

A mi querida FIQT, quiero expresar mi gratitud por proporcionarme un entorno académico enriquecedor y estimulante. Su labor en la creación de un ambiente propicio para el aprendizaje y la investigación ha sido fundamental para mi desarrollo como estudiante y como persona.

A mi querida UNI, quiero expresar mi más sincero agradecimiento por brindarme la oportunidad de formarme académicamente en un entorno de excelencia. Me siento orgulloso de pertenecer a esta comunidad académica y llevaré sus valores conmigo a lo largo de mi carrera profesional.

Al Vicerrectorado de Investigación por el financiamiento de esta tesis a través del proyecto FC-F-2-2018.

A mis valiosos asesores y grupo de investigación, quienes han compartido conmigo su tiempo, conocimientos y experiencias, les agradezco de corazón. Su disposición para colaborar y vuestra dedicación han sido invaluables. Gracias por creer en mi proyecto y por trabajar codo a codo conmigo para alcanzar nuestras metas.

Y a mi persona especial que estuvo, está y estará conmigo en todos mis proyectos.

En conjunto, ustedes han sido los pilares de mi éxito académico y profesional. Han sido mis mentores, mis guías y mis compañeros de camino. Gracias por creer en mí, por desafiarme a superar mis límites y por alentarme en cada paso del proceso.

Resumen

Se produjeron carbones activados derivados de la cáscara de cacao (CAdCC) mediante activación con NaOH, estudiando sus propiedades y características químicas usando técnicas como XRD, Raman, FESEM, EDS y análisis BET, titulación de Boehm y punto de cero carga. Fueron utilizados para la eliminación de verde brillante (BG), rodamina B (RB) y anaranjado de metilo (MO) en efluentes textiles, estableciendo longitudes de onda específicas para cada uno (BG = 631 nm, RB = 592 nm, MO = 377 nm) para evaluar la concentración restante usando el método de la derivada espectrofotométrica. Las condiciones de adsorción óptimas fueron: pH 6 y dosis de adsorbente de 50 mg. La adsorción se ajustó al modelo de pseudo-segundo orden, con una afinidad BG>RB>MO. Los modelos de Langmuir y Freundlich describieron las isotermas de adsorción. Se demostró el efecto de NaCl en la eliminación de BG y MO, siendo insignificante para RB. Se efectuó un estudio de factibilidad para el proceso de producción de CAdCC, basado en datos de laboratorio. El capital total de inversión estimado fue de US\$ 12,780,077; el costo de producción: US\$ 6,113,414; el retorno de inversión (ROI): 38,56% si el carbón activado se vende a 4,88 US\$/kg. Se determinaron los Valores Presentes Netos (VPN), Tasa Interna de Retorno (TIR) y el tiempo de recupero de 7,48 MMUS\$, 27.68% y 5 años y 7 meses; y 4,77 MMUS\$, 26,34% y 6 años y 1 meses para la Evaluación Económica y Financiera, respectivamente. El análisis de sensibilidad mostró que el flujo de efectivo del proyecto podría variar hasta un 35% con variaciones en inversión, costo de materia prima, capacidad de producción, eficiencia del proceso y costo de NaOH. Ambos análisis mostraron escenarios rentables con un mínimo riesgo de no rentabilidad.

Palabras clave — Adsorción, activación química, colorantes, cáscara de cacao, derivada espectrofotométrica, evaluación económica, valor presente neto.

Abstract

Activated carbons derived from cocoa shell (CAdCC) were produced via NaOH activation, studying their properties and chemical characteristics using techniques such as XRD, Raman, FESEM, EDS, and BET analysis, Boehm titration, and point of zero charge. They were used for the removal of brilliant green (BG), rhodamine B (RB), and methyl orange (MO) from textile effluents, establishing specific wavelengths for each one (BG = 631 nm, RB = 592 nm, MO = 377nm) to assess the remaining concentration using the derivative spectrophotometric method. The optimal adsorption conditions were: pH 6 and adsorbent dose of 50 mg. The adsorption followed a pseudo-second-order model, with an affinity BG>RB>MO. Langmuir and Freundlich models described the adsorption isotherms. The effect of NaCl on the removal of BG and MO was demonstrated, being insignificant for RB. A feasibility study for the CAdCC production process was conducted, based on laboratory data. The estimated total investment capital was US\$ 12,780,077; the production cost: US\$ 6,113,414; the return on investment (ROI): 38,59% if the activated carbon is sold at 4,88 US\$/kg. The net present values (NPV), internal rate of return (IRR), and the payback period of 7,48 MMUS\$, 27,68% and 5 years and 7 months; and 4,77 MMUS\$, 26,34% and 6 years and 1 month for the economic and financial evaluation, respectively, were determined. The sensitivity analysis showed that the project's cash flow could vary up to 35% with variations in investment, raw material cost, production capacity, process efficiency, and NaOH cost. Both analyses showed profitable scenarios with a minimal risk of unprofitability.

Keywords — Adsorption, chemical activation, dyes, cocoa pud husk, derivative spectrophotometry method, economic evaluation, net p resent value.

Tabla de Contenido

	Pág.
Resumen .	v
Abstract .	vi
Capítulo I. Int	roducción e Información General1
Planteamier	nto de la Realidad Problemática1
Objetivos	
Objetivos	Generales
Objetivos	Específicos
Hipótesis	
Hipótesis	Generales
Hipótesis	Específicas
Capítulo II. Ro	evisión de Antecedentes Referenciales5
Antecedente	es Referenciales
Capítulo III. N	Iarco Teórico9
Adsorción	
Tipos de ad	sorción9
Equilibrio d	e adsorción 10
Clasificac	ción general de las isotermas11
Cinética de	Adsorción

Modelos Cinéticos	
Adsorción en columnas a flujo continuo	13
Modelo del tiempo de servicio de la altura de un lecho (BDST)	15
Carbón activado	16
Historia	17
Concepto de carbón activado	17
Porosidad del carbón activado	19
Química superficial del carbón activado	
Métodos de activación	
Caracterización fisicoquímicos de los carbones activados	24
Métodos de caracterización	
Usos del carbón activado	
Generalidades del Cacao	
Definición del fruto de cacao	
Taxonomía	
Variedades del cacao	
Producción del cacao en el Perú	
Cáscara de cacao	
Colorantes	
Clasificación de los colorantes	

	Rodamina B	. 35
	Verde Brillante	. 36
	Anaranjado de metilo	. 38
	Espectrofotometría UV-vis	. 38
	Método de la derivada espectrofotométrica	. 40
E	Evaluación Económica	. 41
	Capital Total de Inversión	. 41
	Costo de Operación	. 44
	Métodos de Análisis Económico	. 46
	Flujo de caja	. 47
	Valor Presente Neto (VPN)	. 48
	Tasa Interna de Retorno (TIR)	. 50
	Análisis de Sensibilidad	. 50
	Método de Monte Carlo	. 51
N	/larco legal	. 52
	Constitución Política del Perú	. 52
	Ley N°28611 – Ley General del Ambiente	. 52
	Política Nacional del Ambiente	. 52
	Ley N°29338 - Ley de Recursos Hídricos	. 53
	Estándares de Calidad Ambiental ECA	. 53

Límites máximos Permisibles LMP	53
Valores Máximos Admisibles VMA	54
Capítulo IV. Desarrollo Experimental	55
Materiales	55
Preparación de los carbones activados	55
Pretratamiento	56
Activación química	56
Carbonización	57
Caracterización superficial y análisis instrumental	58
Detalles experimentales	58
Capítulo V. Resultados y Discusión	60
Caracterización del carbón activado y cáscara de cacao	60
Humedad, materia volátil, cenizas y carbón fijo	60
Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM)	60
Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS)	61
Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (NMR)	62
Espectroscopía Raman	64
Análisis por Difracción de rayos X (XRD)	65
Análisis Brunauer-Emmett-Teller (BET)	66
Titulación de Boehm	67

Experimentos de adsorción en batch	
Aplicación del Método de la Derivada Espectrofotométrica	69
Punto de Cero Carga (pHPZC)	
Efecto de la masa del adsorbente	
Influencia de la concentración inicial	
Estudios cinéticos	
Modelado de isotermas	
Influencia de iones coexistentes	
Capítulo VI. Diseño de Ingeniería	89
Pre-tratamiento	
Activación química	
Carbonización	
Energía	
Parámetros de Diseño y Selección de Material	
Capítulo VII. Evaluación Económica	
Capital Total de Inversión	
Capital Fijo	
Capital de Trabajo	
Costos de operación	
Retorno de Inversión	

Evaluación Económica del Proyecto	103
Método de Monte Carlo	109
Capítulo VIII. Conclusiones	111
Capítulo IX. Referencias Bibliográficas	114
Capítulo X. Anexo	134

Lista de Tablas

Pág
Tabla 1 Métodos de Caracterización de Carbones Activados
Tabla 2 Composición de la cáscara de cacao 32
Tabla 3 Características de Rodamina B 36
Tabla 4 Características de Verde Brillante (BG) 37
Tabla 5 Características de Anaranjado de Metilo (MO) 38
Tabla 6 Ecuaciones usadas para la estimación del capital fijo, costo de operación y costo
estimado del producto
Tabla 7 Parámetros usados en las ecuaciones de estimación de costos 43
Tabla 8 Índices Marshall y Swift de equipos instalados, 1926 = 100 44
Tabla 9 Descripción de las partes del Costo de Operación
Tabla 10 Parámetros fisicoquímicos obligatorios para la industria en general 54
Tabla 11 Humedad, materia volátil, cenizas y carbón fijo60
Tabla 12 Grupos representativos y valores de desplazamiento químico δ
Tabla 13 Grupos funcionales superficiales (ηCSF) del carbón activado
Tabla 14 Parámetros constantes y coeficiente de relación calculado de las isotermas 86
Tabla 15 Tabla comparativa de valores a Nivel Laboratorio vs Nivel Industrial
Tabla 16 Equipos usados en la producción de carbón activado
Tabla 17 Costos de los equipos usados en la producción de carbón activado 97
Tabla 18 Capital Total de Inversión para la producción de carbón activado
Tabla 19 Costos de Operación 101
Tabla 20 Suposiciones para la Evaluación Económica y Evaluación Financiera 104

Tabla 21 Resumen de Indicadores Económicos	105
Tabla 22 Análisis de Sensibilidad para Evaluación Económica	107
Tabla 23 Análisis de Sensibilidad para Evaluación Financiera	107
Tabla 24 Resultados de la Simulación de Monte Carlo	110

Índice de Figuras

	Figura 1 Tipos de Adsorción: Adsorción Física y Adsorción Química 1	0
	Figura 2 Curva de ruptura típica del carbón activado mostrando el movimiento de la zona	a
de trar	nsferencia de masa 1	4
	Figura 3 Diagrama esquemático de la columna1	6
	Figura 4 Comparación de una red tridimensional(a) ordenada y (b) desordenada 1	8
	Figura 5 Esquema ilustrativo de la estructura de carbón 1	9
	Figura 6 Modelo bidimensional para la estructura molecular de un carbón activado 2	2
	Figura 7 Estructura básica del microscopio electrónico de barrido	6
	Figura 8 Bandas D y G en espectro RAMAN para diferentes materiales carbonosos 2	8
	Figura 9 Especies de cacao 3	1
	Figura 10 Estructura del cacao 3	2
	Figura 11 Esquema de espectroscopia de UV-vis	9
	Figura 12 Órdenes de derivación 4	0
	Figura 13 Diagrama para la determinación de la inversión total 4	1
	Figura 14 Diagrama de flujo de caja de un proyecto 4	8
	Figura 15 Análisis de Sensibilidad 5	1
	Figura 16 Pretratamiento	6
	Figura 17 Activación química 5	7
	Figura 18 Carbonización 5	8
	Figura 19 Imágenes FESEM para a) y b) cáscara de cacao y c) y d) carbón activado 6	1

Figura 20 Composición elemental de a) cáscara de cacao y b) carbón activado obtenido
vía técnica de mapeo de EDS
Figura 21 CP-MAS-TOSS ¹³ C{ ¹ H}-NMR Espectro de la cáscara de cacao a una
velocidad de 5 kHz
Figura 22 a) Espectro Raman para el carbón activado a partir de la cáscara de cacao b)
Relación de I_D/I_G and I_V/I_G del carbón activado
Figura 23 a) Patrón de XRD para el carbón activado b) Patrón de XRD para la cáscara de
cacao
Figura 24 a) Isotermas de adsorción-desorción, b) distribución del tamaño de poro del
carbón activado
Figura 25 Curva de titulación de Boehm con una solución de 0,05 mol L ⁻¹ de a) NaOH b)
Na ₂ CO ₃ y c) NaHCO ₃
Figura 26 Aplicación del MDE para la selección de un λ adecuado para cada colorante en
aguas residuales artificiales: (a) espectros de absorción de MO, RB y BG en mezclas simples y
ternarias (aguas residuales artificiales) y espectros de (b) primera y (c) segunda derivada de
aguas residuales artificiales y cada colorante en soluciones individuales
Figura 27 pHPZC en NaCl 0.01 mol L ⁻¹
Figura 28 a) Espectros de adsorción a diferentes pH de la mezcla (3-10) b) curva de
calibración para BG, RB y MO RB (1-25 mg L ⁻¹), c) concentración de cada colorante en la
mezcla a diferente pH sin adsorbente, d) % remoción de MO, RB y BG en la mezcla en el rango
de pH de 2 a 10 a temperatura ambiente, 150 RPM, 24 h y 10 mg de carbón activado sintetizado
a partir de la cáscara de cacao

Figura 29 Espectros de adsorción a diferentes pH (2-10) de a) rodamina B b) verde
brillante y c) anaranjado de metilo
Figura 30 a) Efecto de la cantidad de carbón activado (5-50 mg) a temperatura ambiente,
24 h durante la adsorción del efluente artificial b) muestra visual decoloración de un efluente
artificial variando la cantidad de carbón activado
Figura 31 a) Efecto de la concentración de cada colorante (5-20mg L ⁻¹) durante la
adsorción de carbón activado sintetizado a partir de la cáscara de cacao a temperatura ambiente,
24 h durante la adsorción del efluente artificial
Figura 32 a) Cinética de adsorción para MO, RB y BG en un efluente artificial
determinado por el MDE
Figura 33 a) Cinética de primer orden para cada colorante en la mezcla, b) cinética de
pseudo – segundo orden para cada colorante en la mezcla
Figura 34 a) Isotermas de adsorción de cada colorante en la mezcla, ajuste según el
modelo de b) Langmuir, c) Freundlich
Figura 35 a) Efecto de NaCl en la remoción de MO, RB y BG en un efluente artificial b)
espectros de absorción variando la concentración de NaCl $(0 - 15 \text{ g L}^{-1})$
Figura 36 Diagrama de Flujo de Proceso
Figura 37 Diagrama de Flujo de Caja Acumulativo para la Evaluación Económica (EE) y
Evaluación Financiera (EF) 105
Figura 38 Gráfica de sensibilidad para a) Evaluación Económica b) Evaluación
Financiera
Figura 39 Simulación de Monte Carlo para la Evaluación Económica y Financiera 110

Lista de Anexos

Anexo A. Flujo de Caja Proyectado - Evaluación Económica	134
Anexo B. Flujo Neto De Fondos – Evaluación Económica	135
Anexo C. Flujo De Caja Proyectado – Evaluación Financiera	136
Anexo D. Flujo Neto De Fondos – Evaluación Financiera	137
Anexo E. Sensibilidad en Evaluación Económica	138
Anexo F. Sensibilidad en Evaluación Financiera	140
Anexo G. Artículo De Investigación	141

Capítulo I. Introducción e Información General

Planteamiento de la Realidad Problemática

Las aguas residuales vertidas por las industrias textiles provocan los principales peligros para el medio ambiente debido a la presencia de una gran cantidad de contaminantes como ácidos, bases, compuestos tóxicos orgánicos e inorgánicos, solidos disueltos y colorantes

A esto se añade que, el uso de materiales lignocelulósicos como materia prima para la síntesis de carbón activado es un camino tecnológicamente atractivo para el tratamiento de aguas residuales por la posibilidad de escalamiento industrial, su sencillez y su eficiencia.

Justamente, el Perú, siendo uno de los más grandes exportadores de cacao a nivel mundial, no posee una industria desarrollada que utilice los desechos que se generan de esta actividad extractiva para convertirlos en productos ecosostenibles y de mayor valor agregado. No obstante, debido al inadecuado tratamiento o disposición final de este tipo de desechos, la contaminación del suelo ocasiona plagas y la proliferación de hongos en las plantaciones de cacao, por lo que algunos agricultores optan por utilizar estos residuos como compost o alimento para ganado porcino.

La viabilidad de utilizar los residuos de la cáscara del cacao para la obtención de carbones activados se fundamenta en que, por cada tonelada de pasta de cacao, se producen 10 toneladas de cáscaras como residuos. De esta manera, la posibilidad de utilizar los residuos de cáscara de cacao (CC) para la obtención de carbones activados (CA) es muy atractivo por la abundancia de la materia prima. Más aún, la capacidad de adsorción de este tipo de carbones activados frente a mezcla de colorantes en solución acuosa es una problemática de interés para muchas empresas textiles.

Adicionalmente, el uso de técnicas espectroscópicas tales como la derivada espectrofotométrica permiten cuantificar colorantes de manera individual estando presentes en el medio otro tipo de colorantes que interfieren en los espectros de absorción, y que impiden la cuantificación de estos mediante las técnicas de UV-Vis convencionales.

Finalmente, el uso de cáscara de cacao será una valiosa salida para uno de los mayores productos de desecho de la industria del cacao. El desarrollo de esta técnica sería un enorme estímulo para que las industrias opten por este tipo de reúso de materiales sobrantes para atacar directamente a una problemática de contaminación ambiental sin gastar en complejos procesos y costosos materiales de adsorción.

Objetivos

Objetivos Generales

 Cuantificar la remoción de rodamina B (RB), verde brillante (BG) y anaranjado de metilo (MO) con carbón activado derivado de la cáscara de cacao nacional (CAdCC) mediante el método de la derivada espectrofotométrica

• Evaluar la rentabilidad de la instalación de una planta de producción de CAdCC nacional a gran escala.

Objetivos Específicos

• Preparar carbón activado a partir de la cáscara de cacao nacional

• Caracterizar los carbones activados mediante diversas técnicas como espectroscopía Raman, difracción de rayos X (XRD), análisis Brunauer, Emmett y Teller (BET), microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) y análisis por dispersión de energía de rayos X (EDS) • Determinar las condiciones óptimas en la remoción de una mezcla ternaria de colorantes compuesta por rodamina B, verde brillante y anaranjado de metilo; mediante el uso de los carbones activados

• Estudiar la cinética y mecanismo de adsorción con los carbones activados en una mezcla ternaria de colorantes

• Evaluar el rendimiento de los carbones activados con NaOH sintetizados a partir de la cáscara de cacao nacional en la remoción en una mezcla de colorantes de rodamina B, verde brillante y anaranjado de metilo

• Realizar la evaluación económica de la producción de carbón activado a partir de cáscara de cacao nacional.

Hipótesis

Hipótesis Generales

• La derivada espectrofotométrica es una técnica que permite cuantificar la concentración de colorantes de una mezcla ternaria en medio acuoso y ser aplicado en la adsorción física de rodamina B (RB), verde brillante (BG) y anaranjado de metilo (MO); utilizando carbón activado procedente de cáscara de cacao

• La instalación de una planta de producción de CAdCC nacional a gran escala es rentable

Hipótesis Específicas

• Es posible utilizar los residuos de cáscara de cacao nacional con el fin de obtener carbones activados para la aplicación en efluentes artificiales compuestos por rodamina B, verde brillante y anaranjado de metilo

• La caracterización los carbones activados mediante diversas técnicas como espectroscopía Raman, difracción de rayos X (XRD), análisis Brunauer, Emmett y Teller (BET),

microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) y análisis por dispersión de energía de rayos X (EDS) muestran propiedades útiles para la adsorción física de colorantes como rodamina B (RB), verde brillante (BG) y anaranjado de metilo (MO)

• Las condiciones óptimas en la remoción de una mezcla ternaria de colorantes compuesta por rodamina B, verde brillante y anaranjado de metilo son pH: 7, masa de adsorbente: 30 mg y tiempo de equilibrio: 2h

• La cinética se ajusta al modelo de pseudo segundo orden y el mecanismo de adsorción con los carbones activados se ajusta modelo de Langmuir

 Los carbones activados con NaOH sintetizados a partir de la cáscara de cacao nacional activado presentan buenos rendimientos de remoción en una mezcla de colorantes de rodamina
 B, verde brillante y anaranjado de metilo

• La producción de carbón activado a partir de la cáscara de cacao es rentable.

Capítulo II. Revisión de Antecedentes Referenciales

Antecedentes Referenciales

El desarrollo de la industria textil para fibra de algodón se ha ido incrementando considerablemente desde la primera década del siglo 21 (Tecnology HQ, 2021), existiendo actualmente una gama de más de 10 000 colorantes/pigmentos con una producción anual de 7×10^5 toneladas (Mittal et al., 2009). Esta industria es conocida por su alto consumo de agua y por ser una de las que produce mayores volúmenes de efluentes industriales (Faria et al., 2004), al igual que las compañías papeleras, curtiembre, cosmética y plásticos (J. Wang et al., 2019). El inadecuado tratamiento de los efluentes textiles ocasiona serios problemas medioambientales debido a la presencia de mezclas complejas de colorantes, entre ellos, la rodamina B (RB), verde brillante (BG) y anaranjado de metilo (MO); iones metálicos tales como el sodio y potasio; detergentes; surfactantes; jabones; entre otras sustancias usualmente empleadas en los procesos de tintura de fibras de algodón, y que persisten en las aguas residuales a pesar de realizar los procesos de tratamiento convencionales (Anandkumar & Mandal, 2011; Jamshidi et al., 2015; Kheirandish et al., 2017; Pourebrahim et al., 2017).

Esta problemática viene llamando la atención de la comunidad científica a nivel mundial, por lo que hoy en día se vienen desarrollando y preparando nuevas alternativas de bajo costo y que sobre todo, son capaces de remover colorantes presentes en medio acuoso tales como: fotocatálisis por UV-visible (Han et al., 2018; Kamran et al., 2019), procesos de oxidación avanzada (Nadeem et al., 2017), uso de derivados de grafeno (Vinothkannan et al., 2015), proceso electro-Fenton (Grassi et al., 2020), uso de ultrasonido (Roosta et al., 2014), etc. Sin embargo, los métodos anteriormente mencionados no son muy rentables de implementar a

niveles industriales, principalmente por su elevado costo, baja eficiencia y casi nula selectividad de contaminantes.

Por otro lado, el proceso de adsorción se basa en la utilización de sólidos adsorbentes con casi nula degradación química, y que además también se caracterizan por ser de fácil manejo, simplicidad y versatilidad (Zhou et al., 2015). Adicionalmente, la adsorción es reconocida por ser el proceso más utilizado en países en vías de desarrollo para la remoción de colorantes (Gupta et al., 2015; Yagub et al., 2014), tal cual es el caso del Perú, considerado como un país en fase de crecimiento.

Uno de los mayores retos de nuestra sociedad consiste en generar y favorecer el desarrollo sostenible del medio ambiente mediante la segregación de residuos sólidos, permitiéndose de esta manera la reutilización de materia orgánica (principalmente) como fuente de productos con un alto valor agregado. En ese contexto, en el Perú existen diversas industrias que generan residuos sólidos orgánicos, los mismos que podrían ser empleados como materia prima para la elaboración de biosorbentes, Por ejemplo, Shaiful et al. (2013) emplearon residuos de cáscara de cacao activada en medio alcalino para evaluar las propiedades de sorción frente al azul de metileno en medio acuoso.

La utilización de este tipo de residuos que se generan en cantidades industriales, hace que el proceso de scale-up sea económicamente factible y atractivo para empresas innovadoras del rubro de los biomateriales (Maqbool et al., 2019). En línea con lo anterior y teniendo en cuenta que el Perú es uno de los 10 países líderes en la exportación de granos de cacao *(Thebroma cacao L.)* a nivel mundial, la utilización de la cáscara de cacao (CC) representa una alternativa de mitigación a la contaminación del suelo y sobre todo evita o reduce en gran medida la propagación de plagas que se proliferan a causa del inadecuado tratamiento y disposición final de

este tipo de residuos (Arévalo-Gardini et al., 2017). Por lo anteriormente mencionado, el uso de la CC se convierte en una alternativa interesante ya que 10 toneladas de CC son generadas por cada tonelada de granos de cacao seco que es cosechado (Campos-Vega et al., 2018).

Una alternativa para la valorización de la cáscara del cacao podría ser la utilización de este residuo como materia prima para la fabricación de carbón activado o biocarbón; y es que estudios preliminares han demostrado que normalmente la activación química de la biomasa lignocelulósica con álcali previa pirólisis, genera resultados alentadores en cuanto a la morfología de los mismos, además de las excelentes propiedades de sorción que se estudiaron mediante análisis de punto de cero carga, titulación de Boehm, área superficial por el método Brunauer, Emmett y Teller (BET), microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), etc (Vargas et al., 2010, 2011).

El uso de cáscara de cacao como material de partida genera carbones activados mesoporosos, los cuales presentaron diferencias marcadas debido a la desmineralización controlada, y el tipo de agente usado para la activación de la materia prima (Plaza-recobert et al., 2018). Asimismo, el estudio de termodinámico y cinético de la remoción de fuchsina básica mediante el uso de biocarbón de cáscara de cacao fue llevado a cabo por Chekwube et al. (2015).

Acerca de la superposición espectral de los colorantes cuando se intenta cuantificarlos, técnicas como soluciones algebraicas lineales (Levie, 2004) y calibración quimiométrica y grafica en el análisis espectral (Askari et al., 2017; Dashamiri et al., 2016; Saakov et al., 2013) se pueden usar para resolver este problema sin ningún procedimiento de separación anterior al de la determinación de la concentración.

Por último, el gasto energético necesario para procesos de carbonización es tan elevado, alrededor de 1,88 Mbtu/h (Choy et al., 2005), por lo que es necesario diseñar un flujo con un mejor aprovechamiento de energía para que el proceso sea rentable. En este sentido, Choy (2005) llevó a cabo un estudio de factibilidad de una planta de producción de carbón activado a partir de bambú; Ng et al. (2003), a partir de cáscara de nuez; Lai & Ngu (2022), a partir de cáscara de semilla de palma; y Mukherjee et al., (2022), del poso de café. Se estudió el Capital Total de Inversión, el Costo de Producción, Retorno de Inversión, Flujo de Caja, Tasa Interna de Retorno y Análisis de Sensibilidad

Capítulo III. Marco Teórico

Adsorción

Numerosos procesos tienen lugar en los límites entre dos fases (sólida, líquida, gaseosa), mientras que otras se inician en la interfase entre ellas. La adsorción se refiere al cambio de la concentración de una sustancia comparada con las fases adyacentes (Dąbrowski, 2001).

Dado esto, se aprovecha la capacidad que tienen algunos sólidos para hacer que sustancias especificas se concentren en su superficie (Treybal, 2008). De aquí en adelante, la sustancia que se adsorbe se denomina *adsorbato* y el material adsorbente es el *adsorbente* (Sillanpää & Bhatnagar, 2015).

Como en cualquier otro proceso, la adsorción se ve afectada por las condiciones físicas y químicas del medio (temperatura y pH) y al ocurrir en una superficie, un factor importante para la adsorción es la superficie del adsorbente.

Por esta razón, los mejores adsorbentes son los materiales porosos o en términos más técnicos, los que tienen mayor superficie por unidad de volumen ($m^2.g^{-1}$) (Artioli, 2008).

Tipos de adsorción

Existen dos tipos de adsorción: *adsorción física*, cuando el adsorbato se adhiere a la superficie debido a fuerzas físicas (similares a las fuerzas de cohesión involucradas en la condensación de vapores a líquidos); y *adsorción química*, cuando el adsorbato se enlaza químicamente a la superficie del adsorbente (Artioli, 2008).

Figura 1



Tipos de Adsorción: Adsorción Física y Adsorción Química

Nota: Representación de la interacción entre la superficie del sustrato (adsorbente) y las moléculas de adsorbato en la adsorción física y química (Kennedy et al., 2018)

La diferencia más significativa entre estos dos tipos de adsorción es la magnitud de la entalpía de adsorción. En la adsorción física es del mismo orden de la licuefacción y usualmente no excede los 10 a 20 KJ mol⁻¹, mientras que, en la adsorción química, el cambio de entalpía alcanza los 400 KJ mol⁻¹. Otra diferencia es que la adsorción física no es específica y ocurre entre cualquier zona del sistema adsorbato-adsorbente, mientras que la adsorción química sí lo es. Otro punto importante es el espesor de la fase adsorbida, para la adsorción física es multimolecular, sin embargo, en la adsorción química es monomolecular (Chand Bansal & Goyal, 2005).

Equilibrio de adsorción

Una isoterma de adsorción es la relación de equilibrio entre la cantidad del material adsorbido a una presión (para gases) o concentración (para líquidos) en el seno o "bulk" del fluido (Treybal, 2008). De hecho, el equilibrio de adsorción es la más importante fuente de información para entender el proceso de adsorción. No importa cuántos componentes están presentes en el sistema, el equilibrio de adsorción de los componentes puros es esencial para entender cuánto de estos componentes pueden ser acomodados en un adsorbente sólido (Hamdaoui & Naffrechoux, 2007).

Clasificación general de las isotermas

La adsorción generalmente se describe a través de una relación independiente del tiempo, entre la cantidad de adsorbato que se adhiere al adsorbente y la cantidad en el medio (expresado como presión si es un gas o concentración si se trata de sustancia disuelta). En el caso de adsorbato disuelto (Hamdaoui & Naffrechoux, 2007):

$$q = f(\mathcal{C}) \tag{1}$$

Isoterma de Langmuir. Cuatro hipótesis están detrás del modelo de Langmuir. La primera es que el adsorbato puede adherirse solo en sitios particulares que cumplan ciertas condiciones. La segunda es que la adsorción ocurre en una monocapa, es decir, si un sitio está ocupado por una molécula, no puede adherirse otra. En tercer lugar, los sitios tienen energías equivalentes. Por último, las moléculas adsorbidas no pueden influir en la adsorción porque no interactúan con otras moléculas del adsorbato (Artioli, 2008). En concordancia, la ecuación de Langmuir puede ser escrita como:

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \tag{2}$$

donde q_e es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente en el equilibrio ($mg \ g^{-1}$), C_e es la concentración de equilibrio en la solución ($mg \ L^{-1}$), q_m es la máxima capacidad de adsorción ($mg \ g^{-1}$), y b es la constante relacionada a la energía libre de adsorción ($L \ mg^{-1}$) (Hamdaoui & Naffrechoux, 2007).

Isoterma de Freundlich. Dentro de los supuestos de este modelo se pueden resaltar dos más importantes. El primero, es que la adsorción no es monomolecular, sino varias capas de

adsorbato pueden ser adheridas al adsorbente. La segunda es que la energía requerida para la adsorción no es constante, sino que es exponencialmente distribuida. La fuerza de enlace no es homogénea porque depende de las características fisicoquímicas del sitio o del número de moléculas que se encuentran adsorbidas. En otras palabras, a mayor número de moléculas enlazadas a un sitio, es menos probable que otra molécula se adhiera al mismo sitio y por lo tanto, requerirá (exponencialmente) más energía (Artioli, 2008). Por ello, la ecuación de Freundlich es:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \tag{3}$$

donde K_F ($mg \ g^{-1}$) es la masa adsorbida por una unidad de concentración y n es una constante empírica usualmente mayor a 1. Para calcular el valor de K_F se requiere determinar la capacidad de adsorción máxima con la constante de concentración inicial C_0 y masas variables de adsorbentes. De esta manera se extrapola lnq_m en ln q para $C = C_0$ (Halsey, 1950)

$$K_F = \frac{q_m}{C_0^{1/n}} \tag{4}$$

donde C_0 es la concentración inicial en el bulk de la solución ($mg L^{-1}$) y q_m es la capacidad máxima de adsorción de Freundlich ($mg g^{-1}$)

Cinética de Adsorción

Modelos Cinéticos

Modelo de pseudo-primer orden. Este modelo asume que la tasa de cambio del adsorbato con el tiempo es directamente proporcional a la diferencia de concentración del adsorbente con el tiempo. En muchos casos la adsorción es precedida por la difusión a través de

una zona límite y sigue una cinética de pseudo-primer orden cuya ecuación es la siguiente (Nandi et al., 2009):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \tag{5}$$

donde q_t y q_e son la cantidad de adsorbente ($mg \ g^{-1}$) en un tiempo t (min) y en el equilibrio, k_1 es la constante de velocidad de pseudo primer orden (min^{-1}).

Modelo de pseudo-segundo orden. Ahora bien, los procesos de adsorción con adsorción química siguen el modelo de pseudo-segundo orden. La cinética puede ser representada como:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \tag{6}$$

donde k_2 es la constante de velocidad de pseudo segundo orden $g mg^{-1} min^{-1}$) (Ho & McKay, 1999). Integrando la Eq. (6) y usando las condiciones límite a t = 0 y $q_t = 0$ y a cualquier tiempo t, la cantidad de adsorbato q_t para un proceso de adsorción de pseudo-segundo orden se convierte en:

$$\frac{t}{q_e} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{7}$$

Adsorción en columnas a flujo continuo

Los procesos de adsorción a gran escala son conducidos de forma continua, generalmente en columnas de lecho fijo. En estos sistemas la fase gaseosa y la fase líquida varían en tiempo y espacio por lo que se dificulta el diseño y optimización si no se tiene un modelo de aproximación cuantitativo. Este comportamiento dinámico se representa en las curvas de concentración del efluente *C vs t* (Figura 2), lo que se conoce como curvas de ruptura (*breakthrough curves*) (Zambrano Rodríguez, 2017).

Figura 2

Curva de ruptura típica del carbón activado mostrando el movimiento de la zona de

transferencia de masa



Nota: Gráfica de concentración vs tiempo típica para una columna con carbón activado (Hadi et al., 2011)

La cantidad de soluto adsorbido por gramo de adsorbente en el punto de ruptura q_b , deducido de la siguiente ecuación:

$$q_b = \frac{Q_v t_{10\%} C_0}{1000m} \tag{8}$$

Donde $t_{10\%}$ es el tiempo de servicio (min) obtenido cuando la concentración de soluto a la salida de la columna es el 10% de la concentración inicial, C_0 es la concentración inicial (mg dm ⁻³), Q_v es el flujo volumétrico (cm³ min⁻¹), *m* es la masa del adsorbente (g) y el valor de 1000 equivale a un factor de conversión.

Para diseñar una columna de adsorción es necesario predecir la curva de ruptura o la forma del frente de onda de adsorción, ya que esto determinará la longitud del lecho, la vida útil y su tiempo de regeneración usando los modelos del tiempo de servicio de la altura de lecho (BDST), modelo de Clark y modelo de Wolborska (Valencia & Castellar, 2013).

Modelo del tiempo de servicio de la altura de un lecho (BDST)

Este modelo asume que la difusión entre partículas y la resistencia de masa externa son intrascendentes y que solo interviene la reacción superficial entre el adsorbato y el adsorbente en la cinética de adsorción.

La ecuación inicial propuesta por Bohart y Adams es la siguiente:

$$\ln(\frac{C_0}{C} - 1) = \ln(e^{(KN_0\frac{Z}{U})} - 1) - KC_0t$$
⁽⁹⁾

En esta ecuación, $e^{(KN_0 \frac{Z}{U})} \gg 1$, por lo que Hutchins (Hadi et al., 2011) propuso la siguiente relación lineal entre la altura del lecho de la columna (Z) y el tiempo de servicio (t):

$$t = \frac{N_0}{C_0 U} Z - \frac{1}{K C_0} \ln(\frac{C_0}{C} - 1)$$
(10)

donde t es e l tiempo de servicio de la columna en el punto de ruptura (min), N_0 es la capacidad dinámica del lecho (mg dm⁻³), *Z* es la altura del lecho (cm), *U* es la velocidad del flujo lineal (cm min⁻¹) definida como la razón entre el flujo volumétrico Q_v (cm³ min⁻¹) y el área de la sección transversal de la columna (cm²), C_0 y *C* son concentración inicial y concentración a un tiempo t respectivamente (mg dm⁻³) y *K* es la constante de velocidad de adsorción (dm³min⁻¹mg⁻¹).

La capacidad dinámica del lecho N_0 y la constante de velocidad de adsorción K, pueden calcularse a partir de la pendiente y ordenada al origen de la gráfica de la siguiente forma (Valencia & Castellar, 2013):

$$\boldsymbol{t} = \boldsymbol{a}\boldsymbol{Z} + \boldsymbol{b} \tag{11}$$

$$a = \frac{N_0}{C_0 U} \tag{12}$$

у

$$\boldsymbol{b} = \frac{1}{KC_0} ln(\frac{C_0}{C} - 1) \tag{13}$$

Los datos son tomados de la columna con la siguiente forma:

Figura 3

Diagrama esquemático de la columna



Nota: Esquema de la columna para el scale-up (Hadi et al., 2011)

Carbón activado

Se sabe que cualquier tipo de flora puede ser precursora para obtener carbones porosos carbonizándola en atmósfera inerte. Sin embargo, la producción de estos carbones activados con la eficiencia requerida para las aplicaciones industriales solo es capaz de alcanzarse después de exhaustivas investigaciones y continuo desarrollo hacia la optimización del proceso.

El precio y la disponibilidad de la materia prima son factores muy importantes, tanto como las características fisicoquímicas de la misma (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006). Esto significa que una investigación de esta naturaleza debe tener en cuenta estas particularidades con el fin de tener un rendimiento positivo y ser sostenible con el medio ambiente.

Historia

Los carbones activados en la forma de madera de leña carbonizada han sido usados por muchos siglos. Los egipcios hacia los años 1500 a.C. usaban este producto como adsorbente medicinal y agente purificante. Más tarde, en la antigua India, purificaban el agua potable por filtración a través de CA. Posteriormente, la primera producción industrial de CA fue en 1900 en la industria de la refinación del azúcar. Este carbón fue preparado a través de la carbonización de una mezcla de materiales de origen vegetal en presencia de cloruros de metal y por activación con una corriente de CO₂. En definitiva, la calidad de estos gas-adsorbentes recibió atención durante la Primera Guerra Mundial debido al uso de máscaras de gas con protección contra gases y vapores venenosos (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006).

Concepto de carbón activado

El carbón activado es miembro de una familia de carbones que engloba los negros de humo, grafitos nucleares, fibras de carbono, electrodos de grafito y más. Todos provienen de fuentes de materia prima orgánica, pero con diferentes procesos de carbonización y manufactura. Así mismo, el CA no es un material realmente amorfo ya que posee estructura microcristalina, además de tener una porosidad muy desarrollada y una superficie interparticular (Chand Bansal & Goyal, 2005).

Durante el proceso de carbonización, algunos de los elementos como el oxígeno, hidrógeno y nitrógeno son eliminados como especies volátiles debido a las altas temperaturas usadas en la pirólisis. Los átomos de C residuales se agrupan en pilas de láminas aromáticas planas y reticuladas de manera no uniforme. Estas hojas aromáticas que están dispuestas de forma irregular dejan espacios intersticiales, y estos, a su vez, dan lugar a la formación de poros, lo que hace que los carbones activados sean adsorbentes por excelencia. Simultáneamente, estos poros se saturan de los productos de descomposición y se bloquean parcialmente. Por consiguiente, la estructura resultante se desarrolla y mejora durante la activación, proceso que convierte la materia prima carbonizada en una organización que contiene el mayor número de poros distribuidos aleatoriamente y de varios tamaños y formas, dando como resultado un carbón con una superficie extremadamente alta (Chand Bansal & Goyal, 2005).

Otro punto es que los CA tienen una estructura microcristalina que empieza a formarse durante el proceso de carbonización. Esta estructura se diferencia de la del grafito en el espaciado entre capas, la cual es 0,335 nm en el caso del grafito y entre 0,34 a 0,35 nm en el caso del carbón activado. La orientación de los granos también es diferente, siendo para estos últimos menos ordenada. Este desorden se debe a la presencia de heteroátomos como el oxígeno y el hidrógeno, y por defectos como vacancia en los sitios de la red del carbón.

Figura 4

Comparación de una red tridimensional(a) ordenada y (b) desordenada



Nota: Estructura tridimensional de grafito (a) y del carbón activado (b) (Chand Bansal & Goyal, 2005)

De acuerdo con estudios con rayos X, se clasificaron los carbones activados según su capacidad de grafitización en dos tipos: los no grafitizantes y los grafitizantes. Los carbones no
grafitizantes durante su carbonización desarrollan fuertes enlaces cruzados entre los granos elementales vecinos orientados al azar, lo que resulta en la formación de una masa rígida e inmóvil. Estos carbones son duros y muestran una estructura microporosa bien desarrollada que se conserva incluso después del tratamiento a altas temperaturas. Por el contrario, en el caso de un carbón gratifizante se observó que los granos eran móviles y débilmente cruzados desde el principio de la carbonización. El carbón obtenido era débil y con una estructura porosa menos desarrollada(Franklin & A, 1951).

Figura 5

Esquema ilustrativo de la estructura de carbón



Nota. (a) Estructura de carbón grafitizante y (b) no grafitizante (Chand Bansal & Goyal, 2005) *Porosidad del carbón activado*

La porosidad y área superficial son regularmente las propiedades físicas que más influyen en la capacidad de adsorción de los carbones activados. La celulosa, hemicelulosa, lignina, grasas y almidones se descomponen térmicamente durante la pirólisis de la biomasa, lo que da a lugar a la formación de poros en el CA. Los poros formados son altamente variables en tamaño y van desde el rango de nano a micrómetros de diámetro. En función de lo planteado, el tamaño de poro es importante para la adsorción de contaminantes porque independientemente de las características fisicoquímicas de la superficie del poro del carbón, con un tamaño pequeño no podrá capturar grandes adsorbatos (Tareq et al., 2018).

Cabe resaltar que los CA con un arreglo aleatorio de granos y con un fuerte enlace entre ellos presentan una estructura porosa bien desarrollada. En tal sentido, estos carbones presentan baja densidad (menos de 2 g cm-³) y bajo grado de grafitización. Así pues, esta estructura porosa formada durante el proceso de carbonización se ve mejorada con el proceso de activación, donde el espacio entre granos elementales es limpiado de materiales carbonosos, de modo que mejora el volumen y agranda el diámetro de los poros (Chand Bansal & Goyal, 2005).

Debe señalarse que los CA están asociados a poros que van de menos de un nanómetro hasta varios de miles de nanómetros. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) clasifica a los poros de acuerdo con su anchura (w), que representa la distancia entre las paredes de un poro en forma de hendidura o el radio de un poro cilíndrico. Estos se dividen en 3 grupos: los microporos, los mesoporos (poros de transición) y los macroporos (Everett, 1972).

En primer lugar, los microporos tienen dimensiones moleculares, siendo los radios efectivos menores a 2 nm y volumen en el rango de 0,15 a 0,70 cm³/g. Así, la estructura de microporos se caracteriza por adsorción de gases y vapores. Por otro lado, los mesoporos tienen dimensiones efectivas entre 2 a 50 nm y su volumen varía entre 0,1 a 0,2 cm³/g. En último término, los macroporos tienen un radio efectivo frecuentemente entre 500 a 2000 nm con un volumen de poro de 0,2 y 0,4 cm³/g y cabe destacar que no tienen una importancia considerable en el proceso de adsorción y (Chand Bansal & Goyal, 2005).

20

Desde luego, la estructura de estos poros y su distribución es determinada por la naturaleza de la materia prima y la forma de su carbonización, y es posible adaptar la estructura de los poros para aplicaciones particulares, como por ejemplo la mesoporosidad es deseable para aplicaciones en fase líquida, mientras que para la fase gaseosa se requieren tamaños de poro más pequeños (microporosidad) (Yang, 2013).

Por último, es conveniente acotar que en los últimos años ha existido una intensa investigación en el desarrollo de carbón con una ordenada mesoporosidad, lo cual está relacionado con excelentes características propias del carbón activado: alta área superficial específica, alta resistencia química y mecánica, y buena conductividad eléctrica (Pérez-Cadenas et al., 2018).

Química superficial del carbón activado

Además de la estructura cristalina y porosa, el carbón activado también tiene una estructura química. Estas dos propiedades en combinación influyen en la capacidad de adsorción. Las fuerzas de adsorción que predominan en una estructura altamente ordenada son las del componente dispersivo de las fuerzas de Van der Wall, como en el grafito, que la adsorción está determinada principalmente por el componente de dispersión de las fuerzas de London. Por el contrario, en el caso de los CA, las perturbaciones en la estructura cristalina debido a la presencia de capas grafíticas imperfectas o parcialmente quemadas, provocan una variación en la nube de electrones en el esqueleto del C lo que da lugar a la aparición de los CA especialmente para los compuestos polares y polarizables (Chand Bansal & Goyal, 2005). De la misma forma, los grupos superficiales más importantes son los conformados por oxígeno y carbono ya que influyen en las características como la humectabilidad, polaridad y acidez; y propiedades fisicoquímicas como catalíticas, eléctricas y reactividad química. Por su parte, la superficie del carbón activado no puede tratarse como un compuesto orgánico ordinario ya que la estructura interactúa de forma diferente en diferentes ambientes. Este comportamiento es complejo ya que presenta diversas formas mesoméricas dependiendo de la locación del marco poliaromático (Chand Bansal & Goyal, 2005).

Figura 6

Modelo bidimensional para la estructura molecular de un carbón activado.



Nota: Se ilustra (i) red (ii) grupos funcionales en la superficie y (iii) porosidad (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006)

Métodos de activación

La producción de carbón activado usualmente involucra dos pasos: la carbonización de la materia prima debajo de 800 °C en ausencia de oxígeno y activación química o física. (Pollard et al., 1992).

Durante la carbonización, previamente explicada, se elimina la mayoría de los elementos como H, N, O y S, moléculas volátiles de bajo peso molecular, moléculas aromáticas ligeras y

gas hidrógeno. De igual manera, los poros formados durante la carbonización están obstruidos de residuos de este proceso y en orden de desarrollar mejor la superficie interna se requiere pasos posteriores conocidos como activación, ya sea por vía química o física. (Chand Bansal & Goyal, 2005)

Activación física o térmica. En este proceso, la materia lignocelulósica es carbonizada en atmósfera inerte y el material carbonoso resultante es gasificado con un flujo a alta temperatura de dióxido de carbono, aire o una mezcla de ambos. Esta gasificación controlada elimina selectivamente los átomos de carbonos más reactivos y genera la estructura porosa favorable para la remoción de contaminantes .(Rodríguez-Reinoso & Molina-Sabio, 1992)

Activación química. En este tipo de proceso la materia prima precursora se mezcla con reactivos químicos que impiden la formación de alquitrán, como el ZnCl₂, H₃PO₄ o NaOH. Después de mezclar, carbonizar y lavar, se genera el carbón activado deseado. Estas especies químicas se incorporan dentro de la partícula del material lignocelulósico las cuales reaccionan con los productos resultantes de la descomposición térmica, reduciendo de esta manera la evolución de la materia volátil e inhibiendo el encogimiento de la partícula.

De esta manera, la conversión de la materia precursora a carbón es elevada y las especias químicas son eliminadas después del lavado y la cantidad de poros es alta. (Rodríguez-Reinoso & Molina-Sabio, 1992). Entre las ventajas se tiene mayor rendimiento, menor tiempo y temperatura de activación, y generalmente mayor desarrollo de porosidad. Por otra parte, una de las desventajas es que los agentes activantes son más costosos (KOH y NaOH vs H₂O y CO₂) y además que implican una etapa adicional de lavado (Maciá-Agulló et al., 2004).

23

Caracterización fisicoquímicos de los carbones activados

Acidez y basicidad superficial. Los carbones activados pueden presentar tanto acidez y basicidad superficial cuando se colocan en agua pura y se deja que el sistema alcance el equilibrio. La reacción en equilibrio es $C_{\pi} + 2H_2O \rightarrow C_{\pi}$. $H_3O^+ + OH^-$ y, si el sistema tiene un pH <7, entonces el agua es ácida por la disociación de H^+ desde los grupos de oxígeno en la superficie como los grupos de ácido carboxílico -COOH. Al contrario, En una solución alcalina el pH debe ser mayor a 7. (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006)

Humedad. Está determinada por la pérdida de masa de la muestra cuando esta es calentada bajo condiciones controladas de temperatura, tiempo, ambiente, muestra, peso y especificaciones de equipo (ASTM International, 2003)

Materia volátil. Está delimitada como la cantidad de combustible para quemar que el carbón posee (Zela Ochoa, 2018). Se determina calculando la cantidad de mesa perdida producto del calentamiento bajo condiciones estrictas y controladas, y restando la humedad (ASTM International, 2002b)

Cenizas. Componen la parte inerte del carbón activado que permanece en el crisol luego de quemar el carbón (ASTM Internacional, 2002)

Carbón fijo. Es calculado a partir de sustracción de 100% a la suma del porcentaje de humedad, materia volátil y ceniza (ASTM International, 2002a)

Capacidad de adsorción. Según Lazo (2015), es la propiedad más importante que posee el carbón activado ya que es una medida de cuán eficiente es este.

Métodos de caracterización

A lo largo de los años se han desarrollado diversos métodos analíticos, físicos, químicos y mecánicos con el fin de caracterizar carbones. Se ha condesado los métodos usados en este trabajo en la Tabla 1.

Tabla 1

Métodos de Caracterización de Carbones Activados

Método	Información proporcionada		
Titulación de Boehm	Funcionalidad de oxígeno superficial		
Punto de cero carga	Interacción electrostática superficial		
Espectroscopia Infrarroja por			
Transformada de Fourier (FTIR)	Grupos funcionales superficiales		
Adsorción de gases	Área superficial, distribución de tamaño de poros		
Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	Características superficiales		
Espectroscopia de Rayos X de energía	de energía		
dispersiva (EDS)	Anansis elemental		
Espectroscopía Raman	Orden estructural y vibración molecular		
Difracción de Rayos X (XRD)	Tamaño de cristal, funciones de distribución C-C		
N () M () de sectilizza de serve setes dis (M - m)	θ D = $\frac{1}{2}$		

Nota. Métodos utilizados en este estudio (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006)

Titulación de Boehm. Este método es usado para identificar grupos de oxígeno superficiales en materiales carbonosos, bajo el principio de que los grupos de oxígenos tienen diferente acidez, la cual puede ser neutralizada usando bases de diferente fuerza. El hidróxido de sodio (NaOH) puede neutralizar fenoles, grupos lactónicos y ácidos carboxílicos; por otro lado, el carbonato de sodio (N_a2CO₃), grupos carboxílicos y lactónicos; y en último lugar, el bicarbonato de sodio (N_aHCO₃), ácidos carboxílicos (Goertzen et al., 2010).

Punto de cero carga. Se define como el pH en el que la superficie del material es neutra (Lee et al., 2011) y está determinada por reacciones de equilibrio en donde los grupos superficiales

pueden disociarse o asociarse un protón adicional H⁺ según el pH de la solución, de esta manera, la superficie se carga positivamente bajo condiciones ácidas o negativamente bajo condiciones alcalinas (Čerović et al., 2007).

Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM). La Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) es el sistema óptico de electrones más usado para la obtención de imágenes superficiales. Es así que, cuando el cañón de electrones (ver Figura 7) está equipado con un cañón de emisión de campo (Field Emission FE) recibe el nombre de FE-SEM (O'Connor et al., 2003).

Figura 7

Estructura básica del microscopio electrónico de barrido



Nota: Se muestra: cañón de electrones (W, LaBe6 o FE), condensador, lentes objetivos de sondeo, sistema de escaneo, detectores y visualizador de imágenes CRT (O'Connor et al., 2003).

Análisis Brunauer-Emmett-Teller (BET). El análisis BET es clave y ampliamente aceptado en caracterización de materiales microporosos. La proposición, basada en algunas asunciones, proporciona una descripción matemática para la adsorción de multicapas. Una de las asunciones es que las superficies adsorbentes son perfectamente planas y que las moléculas de gas pueden adsorberse en esta superficie o apilarse por encima de una molécula que ya está adsorbida. (Van Erp & Martens, 2011).

La ecuación de BET (14) describe la cantidad de gas que se produce, *n*, como una función de la presión relativa $x = p/p^{o}$; C es un parámetro $C = e^{\frac{(E_1 - E_2)}{RT}}$, con E_1 y E_2 como calor promedio de adsorción de la parte menos activa de la superficie adsorbente; n_m , la capacidad de la monocapa; n, cantidad específica de gas adsorbido a la presión de equilibrio, θ , fracción de sitios ocupados, tal que $\theta = n/n_m$ (François Rouquerol et al., 1999; Van Erp & Martens, 2011)

$$n(x; n_m; C) \equiv n_m(\frac{C_x}{(1-x+C_x)(1-x)})$$
 (14)

De este modo, la ecuación (14) puede escribirse en forma lineal (François Rouquerol et al., 1999):

$$\frac{p}{n(p^{o}-p)} = \frac{1}{n_{m}c} + \frac{c-1}{n_{m}c} \times \left(\frac{p}{p^{o}}\right)$$
(15)

(15)

Como resultado, se puede calcular los valores de n_m y C del gráfico BET.

Otro rasgo de este método es el cálculo del área BET, la cual se define según la ecuación (16) donde L es la constante de Avogrado y σ el el promedio de área ocupada por cada molecula en una monocapa completa (François Rouquerol et al., 1999)

$$a(BET) = n_m \, L\sigma \tag{16}$$

Espectroscopía Raman. Los métodos de espectroscopías vibracionales permiten el estudio de materiales a un nivel molecular. Un claro ejemplo de esto es la espectroscopia Raman,

27

que proporciona información sobre estados vibracionales que involucran cambios en la polaridad (O'Connor et al., 2003)

El espectro de Raman para materiales carbonos contiene dos bandas de mayor interés: la banda D (carbón desorganizado/defectuoso) en ~1350 cm^{-1} y la banda G (carbón grafítico) en ~1580 cm^{-1}

Figura 8



Bandas D y G en espectro RAMAN para diferentes materiales carbonosos

Nota: Espectroscopia de RAMAN para una seria de materiales carbonosos: i) diamante, ii) grafito pirolítico altamente ordenado (HOPG), iii) grafito policristalino, iv) carbón vítreo (GC), v) carbono como diamante (DLC), vi) C60 fullereno y vii) nanotubo (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006)

Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (NMR). La Resonancia Magnética Nuclear de Carbón 13 (¹³C NMR) es una técnica muy usada para determinar la estructura promedio de materiales orgánicos naturales. Así pues, en el espectro se asignan los picos a ¹³C en diferentes ambientes químicos, el área bajo los picos proporciona el porcentaje de ¹³C en cada ambiente químico. De aquí se desprende la posibilidad de determinar el grupo de carbono que se puede encontrar (Newcombe et al., 1997). **Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS).** Es una técnica analítica usada para análisis de elementos en una muestra. Se basa en la interacción de una fuente de rayos X y la muestra teniendo en cuenta que cada elemento tiene una estructura atómica única lo que permite un conjunto único de picos en su espectro de emisión de rayos X (G. C. Wang, 2016)

Análisis por Difracción de rayos X (XRD). Esta técnica analítica es usada para caracterizar materiales cristalinos ya que provee información de estructura, fases, orientación de cristales preferidas, tamaño del grano, defectos de cristal entre otras. Se basa en la producción de picos producidos por las interferencias constructivas de un haz de rayos X monocromático que impacta sobre la muestra en ángulos definidos. Como resultado, existirán intensidades máximas que estarán determinadas por las posiciones de los átomos dentro de la red.

Usos del carbón activado

Hay que mencionar además que los carbones activados cuentan con una estructura tridimensional de redes, laberíntica de carbones en arreglos hexagonales cuyos átomos de carbono están extremadamente cerca pero no empaquetados. Esto da como resultado la existencia de un pasaje tridimensional de 0.4 nm de espesor aproximadamente que se interconecta con las demás unidades de carbono dentro de la estructura (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006).

De este modo, cualquier especie química que pase por este espacio estará sujeta a intensas fuerzas de dispersión desde los átomos de carbono que forman la "superficie". Cabe decir que estas fuerzas pueden capturar cualquier especie química por tiempos muchos más largos que los fenómenos que ocurren en superficies abiertas. (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006).

Como consecuencia de esto, el carbón activado tiene múltiples usos, entre los que encontramos la decoloración de licores, tratamiento de agua, tratamiento de gases y purificación de aire (Rodriguez, 2019), descolonización del vinagre, remoción de etileno, recuperación de oro y antídoto para envenenamiento con alcaloides. (Burgos & Jaramillo, 2015)

Generalidades del Cacao

El cacao (*Theobroma cacao L.*) es un alimento rico en minerales, vitaminas y fibra, además de muchos otros beneficios como estimulante nervioso y digestivo, bueno para la piel y la salud cardiovascular y bueno contra el estreñimiento y celulitis. De su origen se señala que es una especie oriunda de los bosques tropicales de América del Sur, específicamente en la región comprendida entre las cuencas de los ríos Caqueta, Putumayo y Napo, afluentes del río Amazonas (Romero & Urrego, 2016)

Definición del fruto de cacao

El fruto es una baya de forma ovoidea de unos 25 x 15 cm cuya superficie tiene diferentes texturas, desde rugosa hasta completamente lisa (Castilla & Jiménez, 2016)

Taxonomía

El cacao pertenece a la familia de las esterculiáceas. En 1758 el botánico sueco Carlos Linneo le concede el nombre científico de *Thebroma Cacao L*. que significa en griego: "alimento de los dioses" (Romero & Urrego, 2016)

Variedades del cacao

Desde la perspectiva botánica, la especie *Theobroma Cacao L*. se clasifica en las siguientes variedades: En primer lugar, está el cacao criollo, de origen en América Central precolombina, tiene lento crecimiento, pero produce un fruto dulce y, por ende, chocolate con

menor amargor. En según lugar se tiene al cacao forastero, originaria de la Alta Amazonía, resistente y poco aromático lo que lo hace ideal para mezclar y producir chocolate. Finalmente se encuentra el cacao trinitario, el cual es un hibrido entre el criollo y forastero, cuyo origen se encuentra en la isla Trinidad y nunca se ha encontrado en estado silvestre.

Figura 9

Especies de cacao



Nota. a) Cacao criollo, b) cacao forastero, c) cacao trinitario (Cámara Peruana del Café y Cacao, 2021)

Producción del cacao en el Perú

La producción de cacao ha venido mostrando un aumento significativo en los últimos años. Así, por ejemplo, en el año 2000 la producción de cacao era de 24,8 mil toneladas y en el año 2008 se elevó a 34 mil toneladas. De modo que hasta el 2015 la producción anual fue de 87,3 mil toneladas (Romero & Urrego, 2016). En cuanto a la distribución de cultivo, Cusco cuenta con una participación de 33 %, por detrás esta Ayacucho (22,3 %), Amazonas (12,6 %) y Junín (9,9 %) (Cámara Peruana del Café y Cacao, 2021).

Estructura del cacao

El cacao es un fruto que está compuesto por la cáscara, la cual consiste en tres capas diferenciadas: epicarpio, mesocarpio y endocarpio; el grano y su respectiva cáscara; y el mucílago de la pulpa (Campos-Vega et al., 2018)

Figura 10

Estructura del cacao



Nota. La estructura del fruto de cacao y residuos (Campos-Vega et al., 2018)

Cáscara de cacao

La cáscara de cacao representa el 67 -76% del peso total de fruta. Su composición consta de lo siguiente: proteína (5,9-9,1%), fibra (22,6-35,7%), grasa (1,2-10%), minerales, entre otros. La fracción de fibra tiene en su composición a un 6% de hemicelulosa, 35,3% de celulosa y 38,8% de lignina, además de 74,6-80,7% de fibras detergentes neutras y ácidas. También se puede encontrar que el contenido de humedad de la cáscara de cacao fresca es del 90% (Campos-Vega et al., 2018).

Tabla 2

Composición de la cáscara de cacao

Componente (%)	Cáscara de cacao
Humedad	80,2

Componente (%)	Cáscara de cacao
Ceniza	9,1
Proteína	5,9
Fibra cruda	22,6
Fibra detergente neutra	61,0
Fibra detergente ácida	50,0
Nitrógeno libre	62,2
Fibra cruda (extracto de éter)	1,2
Celulosa	35,0
Hemicelulosa	11,0
Lignina	14,6
Pectina	6,1
Ca	0,32
K	3,18
Р	0,15
Mg	0,22
mg/k	cg
Na	3,1
Zn	40,4
Fe	90,1
Cu	7,2
Mn	33,6

Nota. Extraído de Campos-Vega et al. (2018)

Colorantes

Sin duda el ser humano ha estado interesando en colorear materiales desde tiempos prehistóricos. Sirva de ejemplo la aplicación de colorantes naturales de origen vegetal como el índigo natural extraído de una planta llamada *Indigofera tinctoria;* o de origen animal como el púrpura de Tiro, producto de una secreción de la glándula de un caracol de mar (*Bolinus brandaris*) (Clark, 2011).

Con respecto a los colorantes, son sustancias orgánicas, electrónicamente inestables debido a su estructura molecular saturada. Por esta razón, absorben energía a una longitud de onda característica en la zona del espectro visible, lo que ocasiona que refleje un determinado color. Además, en su estructura poseen grupos funcionales cromóforos, los cuales son responsables de la adsorción de la luz, y éstos, al acumularse en los cuerpos receptores, disminuyen la actividad fotosintética del agua debido a que evitan el paso de la luz solar (Sotomayor & Feliciano, 2013).

Clasificación de los colorantes

Los colorantes se clasifican según su clase de la siguiente manera:

Directos. Estos colorantes son ampliamente usados para teñir algodón debido a su aplicación "directamente" desde un baño de tintura. (Clark, 2011)

Tina. Con respecto a los colorantes de tina, estos colorantes son insolubles en agua, pero contienen al menos dos grupos carbonil (C=O) que los convierte en solubles en agua (leuco componentes) gracias a que se reducen en condiciones alcalinas (Clark, 2011)

Sulfurosos. En relación con los colorantes sulfurosos, estos son usados para teñir colores tonos apagados. Otros rasgo es que su estructura es compleja pero la mayoría se prepara mediante la tionación de compuestos aromáticos intermedios (Baldwinson & Shore, 1990)

Azoicos. En cuanto a los colorantes azoicos, son usados para colores brillantes especialmente en el rango rojo-naranja-amarillo. Cuando se tiñe con colorantes azoicos, un componente azo insoluble se produce entre la fibra mediante el acoplamiento de un componente diazo - azoico (Baldwinson & Shore, 1990)

Reactivos. Estos reactivos son capaces de reaccionar con un sustrato bajo determinadas condiciones de aplicaciones para formar un enlace covalente colorante-sustrato (Baldwinson & Shore, 1990)

Ácidos. Se definen como colorantes aniónicos aplicadas desde soluciones fuertemente ácidas (Clark, 2011)

Dispersos. Otro punto son los tintes dispersos, de solubilidad extremadamente baja en agua fría, se tiñen en fibras generalmente hidrófobas cuando se vuelven solubles debido a la adición de tensoactivos y a temperaturas típicas (Baldwinson & Shore, 1990)

Básicos. Para finalizar, este tipo de colorante es soluble en agua y produce cationes coloreados en solución, el cual tiene la carga positiva localizada en el grupo amonio (Clark, 2011).

Rodamina B

El grupo de colorantes conocido como rodaminas (xantano, triarilmetina o arilcarbonio) suelen exhibir fuerte fluorescencia debido a su anillo de pirano C_5H_6O (Gulrajani, 2013). En

particular, la rodamina B (C.I. Basic Violet 10) es de importancia comercial aunque ahora tienen poco uso en textiles debido a su limitada estabilidad (Clark, 2011).

Tabla 3

Características	Rodamina B /Rhodamine B (RB)		
Clase	Xantano Fluorescente		
Naturaleza	Catiónico		
Estructura	H ₃ C Cl ⁻ CH ₃ H ₃ C N Cl ⁻ CH ₃ H ₃ C O CH ₃		
Fórmula química	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$		
Color Index	Basic Violet 10 / 45170		
Peso molecular	479.0 g mol ⁻¹		
$\lambda_{m ta x}$	554 nm		
IUPAC	[9 - (2 - carboxifenil) -6- (dietilamino) xanteno -3- ilideno] -dietilazanio; cloruro		
Peligros para la salud	Carcirógeno; Neurotóxico; Irritante para piel y ojos		

Características de Rodamina B

Nota. Información sobre Rodamina B (Khamparia & Jaspal, 2017)

Verde Brillante

Con respecto al verde brillante, es un colorante del grupo de los trifenilmetanos que ha sido usado en la industria de producción tecnificada de peces por sus propiedades antimicrobiales, antiparasitarias y antifúngicas pero desde que se descubrió que podía inducir anormalidades en peces y tumores renales y hepáticos en ratones, la US Food and Drugs Administration (FDA) prohibió su uso y comercialización en la industria pesquera (Tavallali & Ostovar, 2009).

Actualmente el uso del verde brillante está se ha extendido a la industria textil y de papel, lo cual provoca una enorme contaminación ambiental que afecta a la salud del ser humano (Asadullah et al., 2010).

Tabla 4

Carácterísticas	Verde Brillante / Brilliant Green (BG)
Clase	Trifenilmetano
Naturaleza	Catiónico
Estructura	CH ₃ CH ₃ CH ₃ CH ₃ CH ₃ CH ₃ CH ₃
Fórmula química	$C_{27}H_{34}N_2O_4S$
Color Index	Basic Green 1 / 42040
Peso molecular	482.62 g mol ⁻¹
$\lambda_{m lpha x}$	627 nm
IUPAC	Sulfato de di-(p-dietilamino)trifenil carbonil anhidrido
Peligros para la salud	Carcirógeno; Neurotóxico; Irritante para piel y ojos

Características de Verde Brillante (BG)

Nota. Información sobre Verde Brillante (Ghaedi et al., 2011; Tavlieva et al., 2013).

Anaranjado de metilo

En relación con el anaranjado de metilo, es uno de los más comunes colorantes del tipo azo que son solubles en agua, y es usado comúnmente como indicador. Así mismo, también es usado en la industria textil y papelera (Gulrajani, 2013).

Tabla 5

Carácterísticas	Anarajando de metilo / Methyl Orange (MO)	
Clase	Azoico	
Naturaleza	Aniónico	
Estructura	H ₃ C N H ₃ C N N SO ₃ Na	
Fórmula química	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	
Color Index	Acid Orange 52 / 13025	
Peso molecular	$327.36 \text{ g mol}^{-1}$	
$\lambda_{m {lpha} x}$	464 nm	
IUPAC	Sal sódica del ácido 4-dimetilaminobenceno-40 sulfónico	
Peligros para la salud	Carcirógeno; Neurotóxico; Irritante para piel y ojos	

Características de Anaranjado de Metilo (MO)

Nota. Información sobre Anaranjado de Metilo. (Lafi & Hafiane, 2016; Rattanapan et al., 2017)

Espectrofotometría UV-vis

Es una técnica analítica cuantitativa de absorción de radiación (180 nm - 780 nm) por especies en solución. Bajo ciertas condiciones la cantidad de radiación adsorbida es proporcional a la concentración en la solución.

especie en solución definida con la ec. (17) en donde A es la absorbancia de la solución (adimensional); ε , la absortividad molar ($L \ mol^{-1} cm^{-1}$); b, la trayectoria de la radiación a través de absorbente (cm) y c, la concentración ($mol \ L^{-1}$) (Worsfold, 2005)

$$A = \varepsilon bc \tag{17}$$

Dicho lo anterior, la absorbancia A está definida como:

$$A = -\log T \tag{18}$$

En donde T (transmitancia) es la proporción entre la intensidad del rayo atenuado I_o y la intensidad del rayo indicente *I*:

$$T = 100 (I/I_o)$$
(19)

Figura 11

Esquema de espectroscopia de UV-vis



Nota. Atenuación de la radiación por una muestra de solución absorbente (Worsfold, 2005)

39

Método de la derivada espectrofotométrica

Usualmente la concentración de colorantes es determinada por su $\lambda_{máx}$, pero cuando se estudia una mezcla de colorantes existe una interferencia espectral producida por la superposición de bandas de adsorción. El método de la derivada espectrofotométrica permite resolver este problema ocasionado por la superposición de espectros (Khamparia & Jaspal, 2017).

En particular, se puede definir cualquier distribución espectral con mayor precisión a una longitud de onda determinada si, además de conocer la intensidad en ese punto, se conocen las derivadas. Es así que, si la intensidad de la radiación a una λ se mide después de que pasa por una muestra absorbente, una disminución de esta intensidad indica la presencia de un compuesto absorbente; y, si se encuentra la primera derivada a esa λ , se agrega una información adicional (Hager, 1973).

Figura 12

Órdenes de derivación



Nota. Extraído de Redasani et al. (2018)

Algunos de los beneficios de este método son:

- En presencia de dos o más picos superpuestos, las bandas de absorbancia pueden ser identificadas incluso en un pequeño rango de longitud de onda
- En presencia de un pico fuerte y agudo se pueden diferenciar picos de absorbancia pequeños y débiles escogiendo correctamente el orden de derivación (Redasani et al., 2018)

Evaluación Económica

Capital Total de Inversión

La evaluación económica de un proyecto determina la inversión y esta está constituida por el capital fijo y el capital de trabajo (Towler, Gavin Sinnott, 2013). Antes de poner en marcha una planta, se necesita una cantidad de dinero para comprar e instalar los equipos necesarios. Se debe prever el costo de terrenos, instalaciones, servicios tuberías, controles, etc. Además, es indispensable contar con dinero disponible para gastos involucrados en la operación de la planta (Choy et al., 2005).

Figura 13

Diagrama para la determinación de la inversión total



Nota. Elaboración propia basado en Towler, Gavin Sinnott (2013)

Capital Fijo. El capital fijo para el proceso de producción de carbón activado está compuesto por los equipos de proceso, las instalaciones, mano de obra y otros gastos que influyen en la construcción e instalación los cuales se describen en la Tabla 6. Los costos son obtenidos de libros y revistas como "Plant Desing and Economics for Chemical Engineers", "A Guide to Chemical Engineering Process Design and Economics", etc; y actualizado usando el índice de Marshall and Swift (Towler, Gavin Sinnott, 2013) el cual se publicaba mensualmente en cada número de Chemical Engineering hasta abril de 2012 cuando fue comprado por la empresa CoreLogic.

Además, se aplican suposiciones para el costo de producción a gran escala, el diseño, tamaño de equipos y métodos de estimación usando el método del factor de "Lang". Para el costo de los equipos se usó la ec (20) con el índice de costos para 2022 extraídos de la Tabla 8.

$$= Costo \ del \ equipo \ (19XY) \times \left[\frac{indice \ de \ costos \ 2022}{indice \ de \ costos \ 19XY}\right]$$

Tabla 6

Ecuaciones usadas para la estimación del capital fijo, costo de operación y costo estimado del producto

Ítem	Descripción
Capital fijo	$c = a + b \qquad (21)$
La suma de	
-Costo de equipos	
-Costo de capital	
La suma de	
Costo directo	
Instalación de equipos, instrumentación,	$b = \sum f_1 \alpha + f_2 \alpha + f_2 \alpha \qquad (22)$
automatización, tuberías, sistemas eléctricos,	
terreno, etc	$+\cdots f_n \alpha)$

Ítem	Descripción	
ii) Costo indirecto		
Ingeniería y supervisión, gastos de construcción,		
gastos legales, contingencia que se estima		
multiplicando el % de cada componente de costo		
de capital respectivo (Peters & Timmerhaus,		
2003)		
Costo de operación	D = b/n	(23)
La suma de los costos de manufactura		
Costos de producción directos		
Materia prima, servicios, mano de obra,		
depreciación (obtenida mediante la ec. (25))		
Gastos generales	$d = C_1 + C_2 + C_3 + \cdots$	$\cdots + C_n$ (24)
Gastos administrativos, usados en la planta de		
producción de carbón activado		
Costo estimado de producto	$e = Y \times 320 \ dias$	(25)
División del costo total del producto y la	/año	
capacidad de producción anual (e) (ec. (25)) que	F = d/e	(26)
se calcula multiplicando el rendimiento final del		
carbón activado con los días totales de operación		
Nota. Elaboración propia basado en Lai & Ngu ((2022)	

Tabla 7

Parámetros usados en las ecuaciones de estimación de costos

Parámetro	Descripción	
X	Factor de escalamiento de la capacidad del equipo	
f_n	Porcentajes de multiplicación para n componentes:	
	instalación de equipos	
	instalación de instrumentos	
	tuberías y transporte de materiales	
	costos indirectos, etc	
b	Costo total de capital	
а	Costo total de equipos	
С	Costo total fijo	
D	Depreciación	
n	Vida económica 9.5 ≡10 años para una planta química	
d	Costo total de producción	
C_n	Costo del componente n:	

Parámetro	Descripción	
	componente individual en producción directa	
	cargos fijos	
	componente individual en gastos generales	
	capacidad de producción anual	
е	Capacidad de producción anual	
Y	Rendimiento final de la cáscara de cacao	
F	Costo estimado del producto	

Nota. Elaboración propia basado en Lai & Ngu (2022)

Tabla 8

Índices Marshall y Swift de equipos instalados, 1926 = 100

Año	Índice de Marshall y Swift	%incremento anual	Año	Índice de Marshall y Swift	%incremento anual
1987	830		1999	1081.9	0.45
1988	859.3	3.53	2000	1097.9	1.46
1989	905.6	5.39	2001	1106.9	0.84
1990	923.3	2.62	2002	1116.9	0.90
1991	949.9	2.22	2005	1464.1	31.09
1992	957.9	0.84	2010	1695.1	15.78
1993	971.4	1.41	2012	1798.1	6.08
1994	992.8	2.20	2014	1906.8	6.05
1995	1029.0	3.65	2016	2020.8	5.98
1996	1048.5	1.90	2018	2144.9	3.01
1997	1063.7	1.45	2019	2144.9	3.04
1998	1077.1	1.26	2020	2171.6	1.24

Nota. Tomado de Lai & Ngu (2022)

Costo de Operación

La determinación de la inversión necesaria es solo una parte de una evaluación económica completa. Es igualmente importante estimar los costos de operación de la planta, los

cuales se dividen en dos categorías principales: costos de manufactura y gastos generales. Los costos de manufactura incluyen todos los gastos relacionados directamente con la operación y el equipo de la planta y se dividen en costos fijos y variables. Por otro lado, los gastos generales son los que están involucrados en las operaciones generales de la empresa (Choy et al., 2005). En este estudio, se calculan los costos totales de producción en US\$/año.

Tabla 9

Ítem	Descripción
Costos de	Gastos relacionados al proceso de manufactura y al equipamiento físico
Manufactura	propio de la planta
- Costos variables	Incluyen costos relacionados directamente al proceso de manufactura y
	dependen de la cantidad de producto final producido
Materia prima	Uno de los mayores costos de operación, incluyen todos aquellos
	materiales que se consumen directamente en el proceso
Servicios	El costo de servicios como vapor, electricidad, agua de proceso y
	enfriamiento, gas natural, aire, tratamiento y disposición de residuos, etc
Mano de obra	Se divide en mano de obra cualificada y no cualificada. Para procesos
	químicos, la mano de obra usualmente es 10-20% del costo total de
	producción. Aquí se incluye la mano de obra operativa, supervisión,
	mantenimiento, laboratorio, patentes, etc.
-Cargos Fijos	Costos que no cambian o cambian poco con la variación de la cantidad
	de producción. Se incluye a la depreciación, impuestos, financiamiento,
	seguros.
-Costos de	Estos costos también están relacionados a la cantidad de producción
Sobreproducción	cuando esta es eficiente. Sin embargo, también se incluye gastos cuando
	una rapidez de gastos es requerida para los servicios de rutina del
	funcionamiento de una planta.

Descripción de las partes del Costo de Operación

Ítem	Descripción	
Gatos Generales	Gastos relacionados a las otras operaciones de la compañía tales como:	
	costos administrativos, distribución y marketing y de investigación y	
	desarrollo.	

Nota. Elaboración propia basado en Peters & Timmerhaus (2003)

Métodos de Análisis Económico

En esta sección se presentan algunos métodos económicos que pueden ser calculados rápidamente siempre y cuando se conozcan la inversión del proyecto y los flujos de efectivo. Estos métodos son comúnmente utilizados para hacer una evaluación preliminar de la atracción del proyecto. Sin embargo, no son apropiados para una selección detallada del proyecto debido a que implican un exceso de supuestos simplificadores (Towler, Gavin Sinnott, 2013).

Retorno de Inversión (ROI). El ROI es una medida de la tasa anual de rendimiento

sobre el capital invertido. El ROI es comúnmente utilizado en la evaluación económica de ingeniería y se define como un porcentaje de la relación entre la ganancia anual promedio (flujo de caja neto) durante el ciclo de vida productivo del proyecto y la inversión inicial total. Si el ROI es positivo, significa que los ingresos anuales superan los costos de producción (Choy et al., 2005). Se define según la ec. (27):

$$ROI = \frac{costo \ de \ producción \ anual}{Total \ Capital \ de \ Inversión} \times 100\%$$
(27)

Tiempo de recuperación simple. Es un método sencillo de estimar el tiempo en el que la inversión es recuperada.

$$tiempo \ de \ recuperación = \frac{inversión \ total}{promedio \ anual \ de \ flujo \ de \ caja}$$
(28)

Flujo de caja

En el transcurso de un proyecto, la empresa desembolsa efectivo para cubrir los costos de ingeniería, adquisición de equipo y construcción de la planta (Figura 13). Una vez que la planta comienza a operar, los ingresos de la venta de productos comienzan a ingresar a la empresa. El flujo de efectivo neto en cualquier momento es la diferencia entre las ganancias y los gastos.

Un diagrama de flujo de efectivo muestra una proyección de los flujos de efectivo netos acumulativos a lo largo del proyecto, basados en estimaciones para la inversión, los costos operativos, el volumen y precio de las ventas. Además, proporciona una idea clara de los recursos necesarios para el proyecto y la línea de tiempo de las ganancias.

El diagrama de la Figura 14 se divide en regiones características, que incluyen la inversión necesaria para diseñar la planta A-B, el flujo fuerte de capital para construir la planta y proporcionar fondos para el inicio (B-C), y la curva de flujo de efectivo que cambia una vez que el proceso comienza (C) y se generan ingresos por ventas.

Se llega al punto de equilibrio cuando el flujo de efectivo neto se vuelve positivo (D) y al tiempo que se alcanza este punto se le conoce como *tiempo de recuperación*, pero la cantidad acumulada permanece negativa hasta que se pague la inversión.

El proyecto comienza a generar un retorno sobre la inversión cuando el flujo de efectivo neto acumulado es positivo (D-E). Sin embargo, hacia el final de la vida del proyecto, la tasa de flujo de efectivo puede disminuir debido a los costos operativos crecientes, la disminución de las ventas y el precio de venta debido a la obsolescencia de la planta (E-F). El flujo de efectivo neto acumulado final se da al final de la vida del proyecto (F) (Towler, Gavin Sinnott, 2013).

Figura 14

Diagrama de flujo de caja de un proyecto



Nota. Tomado de Towler, Gavin Sinnott (2013)

Valor Presente Neto (VPN)

El Valor Presente Neto (VPN, VAN o NPV, por sus siglas en inglés) es una herramienta crucial para evaluar proyectos de inversión. Este indicador permite estimar cuánto dinero se generará a lo largo del tiempo, considerando la tasa de descuento que se aplique. En resumen, el VPN es el resultado de descontar el flujo de caja proyectado de un proyecto a su valor presente, y sumar estos valores para obtener un valor único.

$$NPV = \sum_{n=1}^{n=t} \frac{CF_n}{(1+i)^n}$$
(29)

 CF_n : flujo de caja en el año n

 $t = tiempo \ del \ proyecto \ en \ años$

i: *tipo de interes*(*costo de apital en* %/100)

Es importante tener en cuenta que el VPN siempre será menor que el valor futuro total del proyecto, ya que se considera el valor temporal del dinero. Además, el VPN se puede calcular utilizando herramientas informáticas, y la mayoría de las hojas de cálculo cuentan con una función específica para este propósito.

Comparado con otros indicadores de evaluación de proyectos, como el ROI y el tiempo de recuperación simple, el VPN es más completo, ya que considera los ingresos y los gastos a lo largo del tiempo, así como la tasa de interés aplicada. Es común que proyectos de envergadura no comiencen su producción de forma inmediata, y esto se debe considerar al momento de la evaluación económica. En algunos casos, como en la industria farmacéutica, el proceso de certificación puede tardar varios años, lo que hace que la evaluación del VPN sea aún más importante

En definitiva, el VPN es una herramienta vital para evaluar proyectos de inversión, y su correcta utilización puede llevar a tomar decisiones acertadas en el ámbito financiero. Es importante considerar factores como la tasa de interés, los plazos de producción y las normativas de la industria en cuestión para hacer una evaluación adecuada del VPN (Towler, Gavin Sinnott, 2013).

49

Tasa Interna de Retorno (TIR)

Se define como

$$ROI(TIR) = \frac{ganancia neta anual}{inversión total} \times 100\%$$
(30)

Análisis de Sensibilidad

La evaluación económica de un proyecto solo puede basarse en las mejores estimaciones posibles del capital necesario y los flujos de caja. Los flujos de caja reales obtenidos en cualquier año estarán influenciados por cambios en los costos de materias primas y otros costos operativos, y dependerán en gran medida del volumen y precio de venta.

Para evaluar la viabilidad de un proyecto frente a la incertidumbre en las previsiones, se utiliza un análisis de sensibilidad. En este análisis, primero se calculan la inversión y los flujos de caja utilizando los valores más probables para los diversos factores, lo que establece el caso base para el análisis. Luego, se ajustan varios parámetros en el modelo de costos, asumiendo un rango de error para cada factor. Esto muestra la sensibilidad de los flujos de caja y los criterios económicos a los errores en las cifras previstas. Un análisis de sensibilidad proporciona una idea del grado de riesgo que implica hacer juicios sobre el rendimiento previsto del proyecto.

Los resultados de un análisis de sensibilidad se presentan generalmente como gráficos de un criterio económico, como el VPN, en función del parámetro estudiado. A veces se muestran varios gráficos en la misma escala, utilizando una escala del -0.25 al 0.25 del valor base como abscisa, como se ilustra en Figura 15.

En resumen, el análisis de sensibilidad es una herramienta importante para evaluar la viabilidad económica de un proyecto que sufre variaciones producto de la incertidumbre. En este sentido, el análisis de sensibilidad permite identificar los factores más críticos que afectan la

rentabilidad del proyecto y cómo estos cambios pueden afectar la inversión y los ingresos esperados.(Towler, Gavin Sinnott, 2013).

Figura 15

Análisis de Sensibilidad



Nota. Tomado de Towler, Gavin Sinnott (2013)

Método de Monte Carlo

El método de Monte Carlo es una técnica que utiliza un generador de números aleatorios para simular valores de una variable probabilística. Fue descubierto por el matemático Stanislaw Ulam en la Segunda Guerra Mundial y se usa para resolver una variedad de problemas con menos esfuerzo. Este método se aplica en la simulación de decisiones económicas y puede ser utilizado en diferentes niveles de problemas que incluyen reglas operativas.

Además, es ampliamente utilizado en el análisis de riesgos para proyectos de inversión, generando la distribución de posibles resultados de un evento mediante el análisis de un modelo varias veces con valores de entrada aleatorios. (Platon & Constantinescu, 2014)

Marco legal

Constitución Política del Perú

La Carta Magna, en el CAPÍTULO I: Derechos fundamentales de la persona, señala como derecho "a la paz, al disfrute del tiempo libre y al descanso, así como gozar de un ambiente equilibrado al desarrollo de su vida" (Constitución Política Del Perú, 1993). Además, en su CAPÍTULO II: Del Ambiente y los Recursos Naturales, indica que "el Estado está obligado a promover la conservación de la diversidad biológica y de las áreas naturales protegidas" (Constitución Política Del Perú, 1993)

Ley N[•]28611 – Ley General del Ambiente

Esta ley establece que: El Estado emite en base a la capacidad de carga de los cuerpos receptores, una autorización previa para el vertimiento de aguas residuales domésticas, industriales o de cualquier otra actividad desarrollada por personas naturales o jurídicas, siempre que dicho vertimiento no cause deterioro de la calidad de las aguas como cuerpo receptor, ni se afecte su reutilización para otros fines, de acuerdo a lo establecido en los ECA correspondientes y las normas legales vigentes .(Ley General Del Ambiente, 2005). Cabe considerar, por otra parte, que esta ley sienta las bases de un esquema institucional y cubre la necesidad de contar con un régimen común de fiscalización.

Política Nacional del Ambiente

En cuanto a la Política Nacional del Ambiente, esta indica que uno de los objetivos es "lograr el control eficaz de las fuentes de contaminación y a los responsables de su generación, estableciendo instrumentos y mecanismos para la vigilancia, supervisión, evaluación, fiscalización ambiental" (Decreto Supremo N° 012-2009 Política Nacional Del Ambiente, 2009). Por consiguiente, esta norma enuncia los lineamientos de calidad de agua, impulsa una adecuada calidad ambiental de los cuerpos de agua y promueve el conocimiento científico y tecnológico.

Ley Nº29338 - Ley de Recursos Hídricos

En referencia a la Ley de Recursos Hídricos, esta enuncia que: "La Autoridad Nacional autoriza el vertimiento del agua residual tratada a un cuerpo natural de agua continental o marina, previa opinión técnica favorable de las Autoridades Ambiental y de Salud sobre el cumplimiento de los Estándares de Calidad Ambiental del Agua (ECA-Agua) y Límites Máximos Permisibles (LMP). Queda prohibido el vertimiento directo o indirecto de agua residual sin dicha autorización. (Ley N° 29338, Ley de Recursos Hídricos, 2009)

Estándares de Calidad Ambiental ECA

Dentro del marco de la Ley General del Ambiente, se describe al ECA como "la medida que establece el nivel de concentración o del grado de elementos, sustancias o parámetros físicos, químicos y biológicos, presentes en el aire, agua o suelo, en su condición de cuerpo receptor, que no representa riesgo significativo para la salud de las personas ni al ambiente. Según el parámetro en particular a que se refiera, la concentración o grado podrá ser expresada en máximos, mínimos o rangos"(Ley General Del Ambiente, 2005).

Límites máximos Permisibles LMP

El LMP se define como: "es la medida de la concentración o grado de elementos, sustancias o parámetros físicos, químicos y biológicos, que caracterizan a un efluente o una emisión, que al ser excedida causa o puede causar daños a la salud, al bienestar humano y al ambiente. Su determinación corresponde al Ministerio del Ambiente. Su cumplimiento es exigible legalmente por el Ministerio del Ambiente y los organismos que conforman el Sistema Nacional de Gestión Ambiental. Los criterios para la determinación de la supervisión y sanción serán establecidos por dicho Ministerio." (Ley General Del Ambiente, 2005).

Valores Máximos Admisibles VMA

Se define como aquel "valor de la concentración de elementos, sustancias o parámetros físicos y/o químicos, que caracterizan a un efluente no doméstico que va a ser descargado a la red de alcantarillado sanitario, que al ser excedido causa daño inmediato o progresivo a las instalaciones, infraestructura sanitaria, maquinarias y equipos de los sistemas de alcantarillado y tratamiento de aguas residuales, y tiene influencias negativas en los procesos de tratamiento de las aguas residuales"(DECRETO SUPREMO Nº 021-2009-VIVIENDA, 2009).

Tabla 10

Parámetro	Unidad	Expresión	VMA para descarga al sistema de alcantarillado
Demanda Bioquímica de Oxigeno	mg/L	DBOs	500
Demanda Química de Oxígeno	mg/L	DQO	1000
Solidos Suspendidos Totales	mg/L	S.S.T.	500
Aceites y Grasas	mg/L	A y G	100

Parámetros fisicoquímicos obligatorios para la industria en general

Nota. Extraído de Nava & Perez (2013)
Capítulo IV. Desarrollo Experimental

Materiales

La cáscara de cacao nacional fue abastecida por productores de cacao del distrito de La Peca (latitud 5°36'44" S, 78°26'16" O), provincia de Bagua, región de Amazonas. El anaranjado de metilo, verde brillante se adquirieron de Riedel-de-HaënTM. Merck suministró: hidróxido de sodio, cloruro de sodio y rodamina B. Los únicos reactivos de grado técnico fueron el bicarbonato de sodio y el carbonato de sodio. Se utilizó agua desionizada para todos los procedimientos.

Preparación de los carbones activados

El objetivo es desarrollar un método adecuado para la preparación de carbón activado capaz de eliminar una mezcla de colorantes aniónicos y catiónicos. Para esto, se sigue el proceso de activación química de F. Pua et al. y Vargas et al.

El carbón activado se preparó en un reactor de cuarzo de lecho fijo de 0.6 m de longitud y 36 mm de diámetro interno. Hasta donde se sabe, esta es la primera vez en la que este tipo de adsorbente es preparado bajo condiciones de atmósfera inerte para la adsorción de colorantes es aguas residuales artificiales.

Se puede señalar que el alto precio del argón es la principal limitante para las aplicaciones a gran escala, sin embargo, su rol en la cinética del secado del carbón y su efecto en la rugosidad y morfología de la superficie del carbón exige la exploración breve de su actividad sobre la morfología del carbón activado derivado de cáscara de cacao.

Pretratamiento

La materia prima fue analizada usando la norma ASTM D1762-84 para determinar la humedad, materia volátil, cenizas y carbón fijo.

Las cáscaras de cacao se lavaron con agua destilada para eliminar partículas de polvo y otras impurezas inorgánicas. Luego se secaron en un horno a una temperatura de 110 °C durante 18 h.

Posteriormente las cáscaras de cacao fueron molidas en un molino de bolas y tamizadas en un ro-tap para obtener un tamaño de partícula de 315 μ m y 500 μ m para facilitar la carbonización.

Figura 16

Pretratamiento



Nota. a) Lavado, b) secado, c) tamizado, d) partículas de cascara de cacao

Activación química

Se agitan las partículas de cáscara de cacao con NaOH 1 mol. L⁻¹ a 500 RPM por 2 h. Luego se filtra la solución alcalina y se recuperan las partículas de cacao. Finalmente se secan las partículas en una estufa a 90°C durante 12 h.

Activación química



Notas. a) Activación química, b) filtrado, c) cáscaras activadas secas

Carbonización

La cascara de cacao alcalina tratada es transferida a un horno tubular de tubo de cuarzo de 0.6 m (largo) y 36 mm (diámetro interno). El horno opera con una rampa de temperatura de 4°C. min ⁻¹ hasta alcanzar 650 °C durante 1 h en ausencia de aire. Un flujo de argón de 20 L. h⁻¹ es utilizado para proveer un ambiente libre de oxígeno para que suceda la reacción de carbonización.

El producto resultante se deja enfriar y se lava con 0.1 mol. L^{-1} de HCl seguido de agua destilada para eliminar residuos de NaOH y luego es colocado en una estufa 120 °C por 12 h. El carbón activado formado se almacena adecuadamente para finalmente ser usado en una columna de adsorción.

De acuerdo con los resultados de laboratorio, la eficiencia del proceso de carbonización es alrededor de 20-25%.

Carbonización



Notas. a) Carbonización, b) carbón obtenido, c) lavado, d) carbón activado seco

Caracterización superficial y análisis instrumental

La morfología de la cascara de cacao y los carbones activados fueron estudiados mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM, HITACHI-SU 8230) y por espectroscopía de dispersión de energía (EDS, XFlash FlatQUAD). Los patrones de difracción de rayos X (XRD) se registraron usando un difractómetro de rayos X (Bruker D8 Advance) para valores de 2 θ que oscilan entre 10 y 60°. La absorbancia se midió con un espectrofotómetro UV-vis (GENESYS 10S, Thermo Scientific) y las propiedades superficiales se estudiaron mediante medidas de sorción de N₂ a la temperatura de nitrógeno líquido utilizando un micrómetro GEMINI VII. El análisis de Resonancia Magnética Nuclear de Carbón 13 de muestras de polvo sólido se realizaron en un equipo Bruker Avance III-400 operando en un campo magnético de 9,4 T (v(¹H) = 400 MHz) y a 295 K.

Detalles experimentales

Todas las pruebas fueron realizadas en matraces de Erlenmeyer con 50 mL de solución de una mezcla ternaria de colorantes bajo condiciones de batch y a temperatura ambiente. La solución de efluente artificial fue preparada disolviendo la misma cantidad de cada colorante en agua desionizada. Semejantes volúmenes de estas soluciones individuales fueron mezclados secuencialmente siguiendo el siguiente orden: BG, MO y RB. El orden fue elegido para mantener tanto las fuerzas covalentes como no covalentes en equilibrio (Minitha et al., 2017) y para prevenir cambios en la intensidad de color producto de la agitación. Se cree que los grupos sulfato y sulfonatos de MO pueden interactuar con los grupos amino y aromáticos de RB y BG via van del Waals and enlaces de hidrógeno $C - H \cdots O$ débiles(Sikorski & Trzybiński, 2014).

Se caracterizó tanto la materia prima como el carbón activado para evaluar el cambio en la estructura interna debido a la activación. Además, se estudió el efecto de importantes parámetros en la adsorción como pH, dosis de adsorbente, el efecto de la concentración inicial del colorante y la cinética de adsorción. El equilibrio fue descrito por las isotermas de Langmuir y Freundlich y discutido en términos de las ecuaciones linealizadas. Finalmente, se investigó el efecto del cloruro de sodio como agente interferente debido a su efecto inhibidor en la remoción de RB (Li et al., 2015) y su principal papel para lograr una alta fijación en los colorantes en la industria textil (Arivithamani & Giri Dev, 2017).

Capítulo V. Resultados y Discusión

Caracterización del carbón activado y cáscara de cacao

Humedad, materia volátil, cenizas y carbón fijo

Se realizaron análisis de humedad, materia volátil, cenizas y carbono fijo de la materia prima según la norma ASTM D1762-84. Los resultados se muestran en la Tabla *11*.

Tabla 11

Humedad, materia volátil, cenizas y carbón fijo

Muestra	Humedad	Materia Volátil	Cenizas	Carbono fijo
Cáscara de cacao	6,55	10.63	6.37	76.45

Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM)

Mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo se analizó la morfología de la superficie, la estructura de los poros de la cáscara de cacao y la del carbón activado. La superficie de la CC se muestra en la Figura 19.a y Figura 19.b una superficie irregular y fragmentada con nula estructura porosa. Luego de la activación con NaOH, el polvo de la cáscara de cacao se carboniza a 750 °C lo cual le proporciona una estructura de panal de abeja con un diámetro de poro de 5-15 nm.

Además, la Figura 19.c y Figura 19.d muestra muy pocos microporos por debajo de 2 nm de diámetro en donde también se observa una zona de superficie no porosa. Así pues, caso todas las partículas tienen una estructura mesoporosa debido a la eliminación de parte de la lignina, hemicelulosa e impurezas producidas por el agente activante (Asadullah et al., 2010). La violenta liberación de compuestos aromáticos volátiles puede haber producido la estructura mesoporosa de panel de abeja (Rajarao et al., 2014).



Imágenes FESEM para a) y b) cáscara de cacao y c) y d) carbón activado

Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS)

Se obtuvo información elemental sobre la composición química de la cáscara de cacao y carbón activado utilizando la técnica de mapeo EDS. La composición elemental de la CC (*Figura 20.*a) es de principalmente C (50,6% en peso) y O (46,6% en peso) ya que la composición biológica es rica en ésteres grasos, mucílagos, gomas y pectinas (Plaza-recobert et al., 2018). Se encontró un contenido bajo de N (2,25% en peso) y Mg (0,55% en peso), ya que estos elementos normalmente se encuentran en materiales inorgánicos cuando se utilizan precursores lignocelulósicos como materia prima(Pérez-Cadenas et al., 2018). A pesar de esto, la presencia de oxígeno se ve drásticamente disminuida luego de la pirólisis: C (86,6% en peso) y O (10,7% en peso), como se aprecia en la Figura 20.b, debido a que los grupos C = O y C - O

son inestables por encima de los 550° y normalmente se descomponen a los 700°C, según lo informado por Rajarao et al. (2014). La presencia de Si (0,61% en peso) está asociada a las impurezas durante el proceso de pirólisis. Según estos resultados, el proceso de activación debe estudiarse cuidadosamente porque el éxito de desarrollar una estructura mesoporosa depende directamente de la materia prima utilizada y el proceso de pirólisis.

Figura 20

Composición elemental de a) cáscara de cacao y b) carbón activado obtenido vía técnica de mapeo de EDS



Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (NMR)

La cáscara de cacao exhibe un espectro común para materiales cuya composición es básicamente lignina y celulosa (Figura 20) y cuyos resultados se reportan en la Tabla 12.

Tabla 12

Grupos	Picos (en ppm)	Referencia	
Acetil metil de hemicelulosa	22	(Vargas et al., 2011)	
Grupos metoxi de lignina	56	(Vargas et al., 2011)	
Carbonos carbonílicos	90-60	(Rondeau-Mouro et al., 2011)	
C2	72,5	(Idström et al., 2016)	
C5	74,7	(Idström et al., 2016)	
Lignina	142-157	(Fu et al., 2015)	
Carbonos carboxílicos	165-186	(Fu et al., 2015)	

Grupos representativos y valores de desplazamiento químico δ

La naturaleza anisotrópica de los carbonos en la estructura produce señales solapadas en torno a 88-89 ppm y 84,3 ppm correspondientes a C4 que representan las cadenas cristalina y superficial de la celulosa respectivamente(Rondeau-Mouro et al., 2011).

Figura 21

CP-MAS-TOSS ¹³C{¹H}-NMR Espectro de la cáscara de cacao a una velocidad de 5 kHz



Espectroscopía Raman

Se llevaron a cabo análisis de espectros Raman en el rango de 1800-800 cm⁻¹ para estudiar la vibración molecular y el orden estructural de los carbones activados en la Figura 22a. Se observaron bandas anchas características del carbón activado como por ejemplo la primera banda, a ~1575 cm⁻¹, llamada G (grafítica) está relacionada con las vibraciones de estiramiento de los carbones sp² en el anillo de carbono o la cadena de carbono más larga en el grafito, mientras que la banda situada en ~1318 cm⁻¹ se llama D (defecto) y se asigna al arreglo desordenado en este tipo de adsorbentes(Ait Ahsaine et al., 2018).

Se utilizó la relación I_V/I_G para estudiar un pico superpuesto que refleja la presencia de 3-5 anillos de benceno fusionados entre las bandas D y G ya que esto proporciona información sobre la estructura amorfa de los materiales.

Además, las intensidades (I_D/I_G) de las bandas D y G se relacionan con los tamaños de cristalita (La) y los defectos en los materiales de carbono, lo que se calcula a través de la ecuación de Scherrer o mediante la formula general de la espectroscopía de Raman(Caņado et al., 2006).

$$La(nm) = (2,4)(\gamma^4)(I_D/I_G)^{-1}(10^{-10})$$
(31)

Se determinaron tamaños de cristalita de 30 nm utilizando un haz de láser de 638 nm y una relación de I_V/I_G e I_D/I_G de 0,75 y 1,33 respectivamente (Figura 22b). Se observó también que la muestra tiene un mayor grado de desorden lo que significa que el carbón activado es un carbono policristalino compuesto de varios cristales unidos por capas delgadas de carbono amorfo distribuidas en algunas regiones particulares en toda su estructura.

a) Espectro Raman para el carbón activado a partir de la cáscara de cacao b) Relación de I_D/I_G and I_V/I_G del carbón activado



Análisis por Difracción de rayos X (XRD)

En la Figura 23a los patrones de difracción de rayos X del carbón activado muestra un pico intenso a $2\theta = 29,51$ que se atribuye a la inherente composición cáscara de la cacao (Plaza-Recobert et al., 2017). Además, los picos a 43,01 y 39,5 correspondientes a los planos (101) y (100) se deben a la fase grafítica desordenada del carbón activado (Baishya & Maji, 2018). El plano (100) se puede apreciar en el patrón de difracción de RX de la cáscara a 38.11° lo que es consistente con la literatura (Plaza-Recobert et al., 2017). Sin embargo, el plano (101) solo se muestra en el carbón activado, lo que sugiere una mayor grafitización en este material.

El perfil de difracción (002) solo se aprecia en la cáscara ya que representa la fase amorfa de los materiales de carbono(Iwashita et al., 2004). Estos hallazgos van de acuerdo con la hipótesis de que el carbón activado presenta una estructura más ordenada con respecto a su materia prima, lo que se demostró también mediante el análisis Raman.

a) Patrón de XRD para el carbón activado b) Patrón de XRD para la cáscara de cacao



Análisis Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ se utilizaron para determinar las características texturales del carbón activado. El área de superficie específica del adsorbente se estudió mediante el método BET. En la Figura 24a, se puede ver que la curva es de pseudo-tipo II con un bucle de histéresis H3, lo que indica una estructura mesoporosa. La isoterma muestra un corte abrupto en P/P⁰ = 0,43, fenómeno bastante común en materiales mesoporosos. Este corte ocurre en el rango de 0,43-0,52, lo que es un indicador de que el carbón activado posee poros en el rango de 1,7-2 nm (Sing & Williams, 2004). Esto se demuestra en la Figura 24b donde el ancho del mesoporo es calculado de acuerdo con el método de BJH. En conclusión, el carbón activado muestra una estructura mesoporosa con un ancho de mesoporos de 2 nm a 50 nm.



a) Isotermas de adsorción-desorción, b) distribución del tamaño de poro del carbón activado

Titulación de Boehm

Tradicionalmente, la titulación Boehm ha sido empleada para determinar grupos funcionales ácidos de oxígeno, como ácidos carboxílicos, lactonas y fenoles en materiales carbonosos, especialmente carbones activados. En este estudio, se utilizó la titulación Boehm siguiendo un procedimiento estandarizado descrito en la literatura (Goertzen et al., 2010). Para determinar los grupos funcionales de carbono superficiales (η_{CSF}), se utilizaron NaOH, Na₂CO₃ y NaHCO₃ para realizar una titulación posterior con HCl 0,1 mol L⁻¹ como se muestra en la Figura 25. Se obtuvieron la primera y segunda derivada utilizando el método potenciométrico para establecer el volumen en el que se produce el punto de equivalencia (V_{eq}), ya que este método es preferible a utilizar un indicador de color durante la titulación o inspeccionar la curva potenciométrica (Goertzen et al., 2010).

La η_{CSF} estimada para la muestra de carbón activado se informa en la Tabla 13 y los resultados sugieren que los fenoles y los ácidos carboxílicos pueden desempeñar un papel

importante en la adsorción de MO, lo cual coincide con los hallazgos previos sobre residuos de café modificados (Lafi & Hafiane, 2016).

Figura 25

Curva de titulación de Boehm con una solución de 0,05 mol L^{-1} de a) NaOH b) Na₂CO₃ y c)

NaHCO₃



Tabla 13

Grupos funcionales superficiales (η_{CSF}) del carbón activado

$\eta_{CSF} \ (mmol \ g^{-1})$
26,9
7,0
20,8

Experimentos de adsorción en batch

El porcentaje de remoción (%R) y la capacidad de adsorción (q_e) se calcularon usando las siguientes ecuaciones:

$$\%R = \frac{(C_o - C_e)}{C_o}.100$$
(32)

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m}.V$$
(33)

Donde $C_o y C_e$ representan la concentración inicial y de equilibrio (mg L⁻¹) de cada colorante en la mezcla antes y después de la adsorción, respectivamente. V es el volumen (L) y m es la cantidad de carbón activado agregado al agua residual artificial. Todos los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente ($25 \pm 2 \, ^{\circ}$ C) utilizando 10 mg del adsorbente, un tiempo de contacto de 24 horas y una velocidad de agitación de 150 rpm. En ciertos experimentos, como los de efecto de concentración inicial y los de isotermas, la concentración de colorantes en el agua residual artificial se modificó, pero siempre, durante los experimentos, el agua residual artificial contenía 10 mg L⁻¹ de cada colorante.

Aplicación del Método de la Derivada Espectrofotométrica

La presencia de coloración no natural en las aguas residuales textiles es una preocupación importante para las industrias que usan colorantes, ya que puede afectar la calidad del agua y hacerla antiestética y desagradable (Pearce et al., 2003). La mezcla compleja de tintes y sales neutras en los efluentes textiles hace que sea necesario un método preciso para determinar la concentración restante de un colorante en una solución de mezclado sin separar los componentes después del proceso de adsorción. El método de la derivada espectrofotométrica (MDE) es una opción atractiva debido a su fiabilidad, alta sensibilidad, instrumentación menos costosa y simplicidad, lo que lo hace ideal para establecer un estricto control de calidad del agua tratada posteriormente.

Aunque el MDE tiene limitaciones, como la necesidad de conocer o establecer previamente los colorantes presentes en el medio, se ha utilizado ampliamente para la eliminación de mezclas binarias (Dastkhoon et al., 2017), ternarias (Mosleh et al., 2017) y cuaternarias (Dashamiri et al., 2016) de colorantes, incluso en presencia de iones metálicos pesados (Jamshidi et al., 2015) debido a su confiabilidad, alta sensibilidad, sencillez y bajo costo instrumental (Ohaver & Green, 1976). Este método de análisis de colorantes en aguas residuales textiles podría ser útil para muchas industrias que buscan mejorar la calidad del agua tratada.

En este trabajo, se seleccionó el carbón activado sintetizado a partir de la cáscara de cacao nacional para la eliminación de aguas residuales artificiales que contenían una mezcla de tres colorantes (dos catiónicos y uno aniónico), y se utilizó el MDE para determinar las longitudes de onda apropiadas para cada colorante en la mezcla. Debido al solapamiento de curvas debido a la mezcla de los colorantes (Figura 26a), se obtuvieron espectros de primera y segunda derivada para identificar la longitud de onda óptima para cada colorante en la mezcla, siendo necesario utilizar la derivada de segundo orden para encontrar la longitud de onda óptima para uno de los colorantes.

Basándose en este procedimiento, el espectro de primera derivada se representa en la Figura 26b y se asignó una longitud de onda adecuada para cada colorante en la mezcla. En el caso de RB, no fue posible encontrar una longitud de onda apropiada en la que las derivadas de MO y BG fueran 0. Por lo tanto, se registró el espectro de segunda derivada para establecer la longitud de onda óptima para RB (592 nm) como se muestra en la Figura 26c.

70

Aplicación del MDE para la selección de un λ adecuado para cada colorante en aguas residuales artificiales: (a) espectros de absorción de MO, RB y BG en mezclas simples y ternarias (aguas residuales artificiales) y espectros de (b) primera y (c) segunda derivada de aguas residuales artificiales y cada colorante en soluciones individuales.



Punto de Cero Carga (pHPZC)

El pHPZC es un parámetro importante que se relaciona con la interacción electrostática en la superficie de los adsorbentes y su relación con el pH del medio. La variabilidad del pHPZC en materiales carbonosos, como el carbón activado, depende del método de activación utilizado (Lee et al., 2011). Para entender cómo la muestra interactúa eléctricamente con los colorantes en la mezcla, se utilizó la técnica de equilibrio en batch para determinar el pHPZC, el cual se encontró alrededor de 7,85 (Figura 27).

Esto indica que a un pH inferior a 7,85, la superficie del carbón activado tiende a cargarse positivamente, mientras que a un pH superior a 7,85, puede cargarse negativamente. La influencia de la atmósfera de Ar en el pHPZC casi neutro se debe a que la carga en la superficie de los carbones activados se relaciona con la atmósfera utilizada durante la pirólisis (Pereira et al., 2003). Por ejemplo, durante la pirólisis de carbones activados, el flujo de H₂ suele producir un carácter básico elevado, mientras que el N₂ promueve la formación de sitios ácidos en la superficie (Órfão et al., 2006).

Figura 27

pHPZC en NaCl 0.01 mol L⁻¹



Efecto del pH en cada colorante y en la mezcla

Es fundamental establecer el pH antes de realizar una prueba de adsorción con cualquier material. Para evitar la degradación de ciertos colorantes, se registró el espectro de la mezcla en un rango de pH entre 3 y 10 ya que algunos colorantes tienden a degradarse a niveles de pH por debajo de 3 y por encima de 10.

Sin embargo, existe cierta controversia entre los investigadores acerca de cuáles son los valores de pH más adecuados para probar un material adsorbente: algunos afirman que es mejor a pH>8 básicamente por los mecanismos de adsorción implicados (El-Sayed et al., 2014); por otro lado, otros aseveran que los mejores pH de trabajo son los niveles extremos (Li et al., 2015).

Dado que el proceso de adsorción depende de muchos factores, como el tipo de colorante, las características físicas y químicas de la superficie del adsorbente, se realizó un análisis en el rango de pH 3-10 (Ghaedi et al., 2011; Nandi et al., 2009; Tavlieva et al., 2013) para determinar el pH óptimo.

Se encontró que para la mezcla es 6 como se aprecia en la Figura 28a, siguiendo un protocolo descrito en un estudio previo (Chieng et al., 2015) lo que se corroboró mediante la determinación de la concentración de cada colorante en la mezcla utilizando una curva de calibración lineal en el rango de 1-25 mg L^{-1} a 592, 6311 y 377 nm (Figura 28b).

a) Espectros de adsorción a diferentes pH de la mezcla (3-10) b) curva de calibración para BG, RB y MO RB (1-25 mg L⁻¹), c) concentración de cada colorante en la mezcla a diferente pH sin adsorbente, d) %remoción de MO, RB y BG en la mezcla en el rango de pH de 2 a 10 a temperatura ambiente, 150 RPM, 24 h y 10 mg de carbón activado sintetizado a partir de la cáscara de cacao





El comportamiento característico del colorante RB solo en solución (Figura 29a) también se observó en la mezcla, ya que la concentración inicial no se modificó en el rango de pH (como se indica en la Figura 28.c). Se observó una tendencia similar en los sistemas únicos de los colorantes BG y MO. Por ejemplo, la absorbancia de BG disminuyó notablemente en valores de pH fuera del rango de 5-6, mientras que MO fue más estable por encima de pH 4. Estos hallazgos sugieren que los colorantes mantienen sus propiedades de color características incluso al formar parte de un nuevo sistema ternario. Además, ambos colorantes parecen comportarse como en un sistema único incluso en condiciones básicas, ya que la concentración de MO se mantuvo casi constante, mientras que BG experimentó procesos de degradación como era esperado. Como resultado de estos hallazgos, se estableció un pH de 6 en todos los experimentos de adsorción por lotes (como se indica en la Figura 28.d) para evitar cambios en la concentración y degradación de los colorantes.

Si bien se observó una disminución en la eficiencia del carbón activado para la eliminación de MO al disminuir el pH a 5, en medio ácido, mostró un mejor desempeño hacia la eliminación de este colorante aniónico en comparación con los colorantes catiónicos BG y RB. En estas circunstancias, la proporción de estructuras azo (-N=N-) es mayor que en valores de pH más bajos, en los que MO está cargado positivamente (forma quinona) generando competencia con los iones H+ por los mismos sitios activos (Zhao et al., 2011). Por otro lado, RB aumentó su porcentaje de eliminación alcanzando el máximo a pH 6, probablemente debido a la presencia de RB en forma zwiteriónica, promoviendo la agregación de dímeros y agregados (Anandkumar & Mandal, 2011).

El mejor pH para el proceso de adsorción es 6 porque en condiciones básicas, la afinidad de la muestra hacia los colorantes catiónicos disminuye considerablemente. Sin embargo, esto no se evidenció en MO y podría explicarse teniendo en cuenta que, a valores de pH más altos, MO está cargado negativamente y podría competir con (OH)- por los sitios de unión. Sin embargo, las interacciones azo y π - π producidas por los anillos aromáticos de MO son importantes para la adsorción del colorante aniónico sobre los sitios con carga positiva del carbón activado (Lafi & Hafiane, 2016).

76

Espectros de adsorción a diferentes pH (2-10) de a) rodamina B b) verde brillante y c)

anaranjado de metilo



Efecto de la masa del adsorbente

En la Figura 30a se puede observar claramente el efecto de la dosis de carbón activado, donde el porcentaje de eliminación de colorantes en la mezcla es directamente proporcional a la masa del adsorbente usado. Al añadir 10 mg del carbón activado al agua residual artificial, la intensidad del espectro refleja que, al aumentar la dosis, hay más sitios de unión disponibles en el medio acuoso.

De esta manera, se puede apreciar un resultado interesante al usar 20 mg, ya que se nota una disminución considerable en la banda alrededor de 650-600 nm. Esto es una evidencia de la notable afinidad del carbón activado hacia BG y los otros colorantes en menor medida (el pico característico de BG aparece entre 650-600 nm) (Cerrón-Infantes & Unterlass, 2018). A medida que aumenta la cantidad del adsorbente, las otras bandas disminuyen, lo que indica que MO y RB están siendo adsorbidos porque el material aún no está saturado.

Con una dosis de 40 mg, el MO que queda en la solución todavía es perceptible, y el color predominante es un rosa claro de RB ya que su banda característica sigue siendo notable en los espectros de absorción.

Como se muestra en la Figura 30b, se alcanzó la adsorción total de los colorantes utilizando 50 mg del carbón, lo que concuerda con la desaparición completa de las bandas características de cada tinte en el espectro.

a) Efecto de la cantidad de carbón activado (5-50 mg) a temperatura ambiente, 24 h durante la adsorción del efluente artificial b) muestra visual decoloración de un efluente artificial variando la cantidad de carbón activado



Influencia de la concentración inicial

Esta parte del estudio analiza cómo la concentración inicial de colorantes en aguas residuales artificiales afecta la capacidad de adsorción de un adsorbente específico. Los resultados demuestran que a medida que aumenta la concentración de colorantes en la mezcla (5- 20 mg L^{-1}), la capacidad de adsorción del adsorbente disminuye, lo que se puede observar en la curva de capacidad de adsorción (q_e) (Figura 31).

La capacidad de adsorción de los colorantes catiónicos es mayor que la de los colorantes aniónicos, lo que se debe posiblemente a la afinidad del adsorbente hacia los colorantes catiónicos. En el caso de BG, la capacidad de adsorción es prácticamente constante en las regiones de 5-10 mg L^{-1} y 15-20 mg L^{-1} .

También se encontró que el comportamiento de MO y RB es opuesto en cuanto a la capacidad de adsorción del adsorbente, debido a la afinidad de la muestra hacia los colorantes catiónicos. A pesar de la interacción entre los colorantes y el adsorbente, se concluye que las

interacciones favorecen la eliminación de colorantes catiónicos como BG y RB en lugar de aniónicos como MO.

Estos resultados son importantes para mejorar los procesos de eliminación de tintes en aguas residuales y proporcionan información valiosa sobre la capacidad de adsorción de los adsorbentes específicos.

Figura 31

a) Efecto de la concentración de cada colorante (5-20mg L^{-1}) durante la adsorción de carbón activado sintetizado a partir de la cáscara de cacao a temperatura ambiente, 24 h durante la adsorción del efluente artificial



Estudios cinéticos

Se estudió la velocidad de adsorción de una mezcla ternaria de colorantes simulando un efluente textil en el rango de tiempo de 1 - 14 h. Se encontró que la velocidad de adsorción es menor en comparación con otros adsorbentes reportados en previos estudios (Ahmad et al., 2011; Fu et al., 2015; Lafi & Hafiane, 2016). Dado las características del BG, este colorante tiene mayor afinidad al carbón activado (%R ~ 90) y además alcanza el equilibrio a las 2 horas, tal como se esperaba. Por otro lado, en el caso de RB y MO, no se observa más adsorción después de 4 y 8 horas, respectivamente.

En conclusión, se encontró que la afinidad del carbón activado hacia la mezcla de colorantes en efluentes residuales artificiales sigue el siguiente orden: BG>RB>MO.

Es probable que los sitios activos estén siendo ocupados principalmente por los colorantes catiónicos (BG y RB) en lugar de MO, que está cargado negativamente y no es tan atraído por el carbón. Cabe destacar que el pHPZC del carbón es 7,84, lo que indica que la superficie de este es casi neutral con alguna carga negativa, lo que lleva a la competencia entre los colorantes catiónicos por los sitios en la monocapa.

Este hecho se confirma con el modelo pseudo-segundo orden (Pirilä et al., 2017) presentado en la Figura 33b, donde se observa que MO tiene una tasa de adsorción más lenta que RB y BG, lo que refleja su menor afinidad. Aunque el coeficiente de correlación de MO es un poco más bajo que el de RB y BG, respectivamente, se puede deducir que otro factor aparte de la carga negativa superficial del carbón está promoviendo la adsorción de MO (Figura 33a).

En este sentido, el modelo pseudo-segundo orden está relacionado con la estructura porosa del adsorbente (Ahmad et al., 2011), lo que podría explicar este comportamiento debido a

81

la estructura mesoporosa del carbón, como se demostró mediante análisis BET y FESEM. En conclusión, se puede afirmar que la tasa de adsorción de BG y RB se ve favorecida por la carga negativa en la superficie del CA, mientras que la tasa de adsorción más lenta de MO después de que ambos colorantes alcanzan el equilibrio se debe principalmente a la estructura porosa del carbón.

Figura 32

a) Cinética de adsorción para MO, RB y BG en un efluente artificial determinado por el MDE



a) Cinética de primer orden para cada colorante en la mezcla, b) cinética de pseudo – segundo orden para cada colorante en la mezcla



83

Modelado de isotermas

Se ajustaron los datos experimentales de qe y Ce a través de ecuaciones linealizadas para determinar los parámetros del modelo que ofrecen información importante sobre el proceso de adsorción y las interacciones adsorbente-adsorbato. Las isotermas de BG y RB se asemejan a la forma de una L a medida que la capacidad de adsorción del carbón activado aumenta proporcionalmente a la afinidad del adsorbente hacia estos colorantes en la mezcla, mientras que MO no muestra este comportamiento Figura 34a. La forma de la isoterma es la primera herramienta experimental para diagnosticar la naturaleza de un proceso de adsorción específico.

La ecuación de Langmuir se utiliza para explicar la adsorción de una monocapa en un sitio de superficie homogéneo que tiene 6 presentaciones linealizadas diferentes. En este trabajo, se utiliza una de las ecuaciones más comunes, la ecuación de tipo Langmuir 1, con el fin de discutir el proceso de adsorción (Hamdaoui & Naffrechoux, 2007).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{bq_m} \frac{1}{c_e} + \frac{1}{q_m}$$
(34)

La ecuación de Freundlich es característica de la heterogeneidad en el adsorbente de superficie, ya que las energías de adsorción varían como función de la superficie.

$$\ln q_e = lnK_F + \frac{1}{n}lnC_e \tag{35}$$

Donde q_e es la cantidad de colorantes por unidad de peso del carbón en equilibrio (mg g^{-1}), Ce la concentración de equilibrio del soluto en la solución a granel (mg L-1), qm la capacidad máxima de adsorción (mg g^{-1}), y b es la constante relacionada con la energía libre de

adsorción (L g^{-1}). K_F son las constantes empíricas de Freundlich, y n es la intensidad de la constante de adsorción

Los parámetros de los modelos de Langmuir y Freundlich se presentan en la Tabla 14, donde el coeficiente de correlación está cerca de 1 para los colorantes catiónicos según el modelo de Langmuir. Este resultado se corrobora en la Figura 34b, en la que se aprecia claramente la alta correlación entre BG y RB hacia el modelo de Langmuir en comparación con MO. Según los resultados cinéticos, esta monocapa se llena preferentemente con colorantes catiónicos y después de que alcancen el equilibrio, el proceso de adsorción continúa durante algunas horas más. Esta tendencia se predice a partir de la forma de la isoterma de MO, ya que la concentración de equilibrio (Ce) alcanzada fue de alrededor de 50 mg L⁻¹, en comparación con BG y RB que reportaron valores de 8 y 16 mg L⁻¹, respectivamente. En la Tabla 14 se puede apreciar que los procesos de adsorción de colorantes son favorables solo para BG y RB ($0<R_L(RB)<R_L(BG)<1$). El R_L calculado para MO es de 1,31, lo que significa que el proceso de adsorción es desfavorable para este colorante.

También, los valores reportados para q_m derivados de la ecuación de Langmuir lineal son consistentes con el q_e máximo encontrado experimentalmente, puesto que todos los colorantes mostraron que q_e(max)<q_m. Aunque el modelo de Langmuir se ajusta bien para la adsorción de la mezcla ternaria de colorantes a través de un proceso de quimisorción, el modelo de Freundlich también se ajusta muy bien, ya que todos los colorantes presentaron altos valores de R2 (Tabla 14). Se asume que los valores de n inferiores a 1 representan una adsorción deficiente, entre 1-2 moderadamente deficiente, mientras que 2-10 se considera buena.

El fenómeno descrito podría explicarse por la idea de que, después de llenar por completo la monocapa, podría llevarse a cabo un proceso de fisisorción, pero esto no es favorable debido a

85

que la carga superficial del material se ha contrarrestado durante la adsorción de colorantes catiónicos en particular, lo que genera interacciones físicas pobres entre las moléculas orgánicas restantes en la mezcla y el carbón. Además, como todos los experimentos se realizaron a pH 6, el proceso de adsorción se maximiza cuando pH < pHpzc, aunque la adsorción de MO no es tan favorable como la de los colorantes catiónicos en las mismas condiciones. La capacidad de adsorción alcanzada para MO es de 69 mg g⁻¹ y, ciertamente, las fuerzas electrostáticas no son las únicas que actúan durante la adsorción. Este hecho podría explicarse por la interacción entre los electrones π de los sitios básicos en el plano basal del carbón activado y los electrones libres presentes en el anillo aromático y los enlaces -N=N- de MO, que promueven este tipo de interacciones. La presencia de Ar durante la síntesis podría estar inhibiendo una alta densidad de carga en la superficie del carbón. Órfão et al., describieron la activación de carbón activado comercial en atmósfera de H₂ para producir un adsorbente con pHpzc de 10 y argumentaron que la atmósfera de N₂ estimula la formación de grupos ácidos (Órfão et al., 2006).

Tabla 14

Modelo	Colorante	Constantes de Isoterma			
Langmuir	Abreviatura	$q_m (mg \ g^{-1})$	$b \ (10^{-4} \ L \ mg^{-1})$	R^2	R_L
	RB	3450	8,43	0,9950	0.92
	BG	147,059	1,77	0.9957	0.98
	MO	666,667	-24,0	0.9867	1.31
Freundlich	Abreviatura	$K_F (L mg^{-1})$	n	R^2	
	RB	2,546	0,851	0.9970	
	BG	3,075	1,070	0.9997	
	MO	1,814	1,060	0.9906	

Parámetros constantes y coeficiente de relación calculado de las isotermas

a) Isotermas de adsorción de cada colorante en la mezcla, ajuste según el modelo de b)





Influencia de iones coexistentes

Es necesario estudiar el efecto de los iones coexistentes, como Na⁺ o Cl⁻, en los efluentes reales durante el proceso de adsorción para obtener un carbón activado óptimo. En la investigación se utilizó NaCl como interferente, lo cual afecta los coeficientes de actividad de OH^- y H_3O^+ durante el proceso de teñido. Los resultados mostraron que el cloruro de sodio tiene un efecto sinérgico en la eliminación de colorantes en la mezcla y se estableció la concentración óptima de sal en el medio para mejorar la eliminación de la mezcla ternaria de colorantes (Figura 35). El espectro UV-Vis permitió identificar las bandas características de cada colorante en la mezcla, y se observó una disminución en los espectros cuando se encontraba presente NaCl. La eliminación de RB se mejoró ligeramente hasta 5 g L⁻¹, de forma similar con la literatura donde alcanzó un porcentaje de eliminación del 88,5 % (Anandkumar & Mandal, 2011). En el caso de BG, la alta tolerancia hacia la presencia de varios iones está en armonía con el máximo porcentaje de eliminación del 98,5 % alcanzado a 5 g L⁻¹ y la desaparición de su banda particular. La presencia de iones de sodio y cloruro está promoviendo el movimiento aleatorio de moléculas de colorante debido a las fuerzas electrostáticas repulsivas, pero la influencia de pequeñas cantidades de NaCl en el medio inhibe la adsorción de RB en cierta medida en lugar de MO y BG.

Figura 35

a) Efecto de NaCl en la remoción de MO, RB y BG en un efluente artificial b) espectros de absorción variando la concentración de NaCl $(0 - 15 \text{ g } L^{-1})$



Capítulo VI. Diseño de Ingeniería

El proceso de producción del carbón activado a partir de la cáscara de cacao a nivel industrial implica operaciones como: preparación de la cáscara de cacao, activación física y química, lavado de la materia prima y recuperación de las soluciones de HCl 0.1 M y NaOH 0.1 M, secado, tamizado y recolección del producto final. Los rendimientos porcentuales del producto, la temperatura de activación y la cantidad de NaOH y HCl, obtenidos a partir del proceso activación de la cáscara de cacao en el estudio de laboratorio del Capítulo IV: Desarrollo Experimental se utilizan como datos de entrada para realizar las suposiciones necesarias en el escalamiento de la producción a nivel industrial. Para ello, se cuenta con el apoyo de las publicaciones de Choy et al. (2005), Lai & Ngu (2022), Mukherjee et al. (2022) cuyos valores se ven reflejados en la

Tabla **15**. Se asume que la instalación manejará una alimentación diaria de 30 t de cáscara de cacao, que se procesará en el mismo día debido a la falta de almacenamiento a largo plazo. Además, se tendrá en cuenta el contenido de humedad Tabla 11 y la presencia de contaminantes, como piedras y arena. A continuación, se presenta la descripción de los procesos involucrados en una planta de producción de carbón activado a partir de cáscara de cacao (Figura 36).

Tabla 15

Tabla comparativa de valores a Nivel Laboratorio vs Nivel Industrial

	Nivel Laboratorio	Nivel Industrial
Materia prima	25 g / día	9600 t / año
Agua de lavado	1.27 L/kg de cáscara	12217 m3/año
NaOH 0.1 M	1 mL/ g	296 m3 /año
HCl 0.1 M	1 mL/g	296 m3/año
Eficiencia carbón activado/cáscara de cacao	20%	24%
Carbón activado	5 g/día	2263 t/año
Argón	20 L/h	80.1 t/año
CaO		577 t/año

Diagrama de Flujo de Proceso



Nota. Elaboración propia basado en Choy et al. (2005).

*Valores tomados de Tabla 11
Pre-tratamiento

Las cáscaras de cacao se lavan con agua a razón de 1.27 L/kg para eliminar partículas de polvo y otras impurezas inorgánicas (1). Luego se secan en un horno a una temperatura de 110 °C durante 18 h hasta eliminar el 6.55% de humedad (2).

Posteriormente las cáscaras de cacao fueron molidas en un molino de bolas de acero al carbono (3) y tamizadas en un ro-tap (4) para obtener un tamaño de partícula de 315 µm y 500 µm para facilitar la carbonización y además para se pueda asegurar el flujo de alimentación en el horno ya que de esta manera el material ocupa menos espacio.

Activación química

Se agitan las partículas de cáscara de cacao con NaOH 1 mol. L⁻¹ a 500 RPM por 2 h (5) a razón de 1L de NaOH/kg de material. Luego se filtra la solución alcalina y se recupera pulpa (6). Para procesos de activación química se asume una pérdida del 10% de NaOH (965 L/día). El NaOH recuperado (90%) es usado para activar otro lote de cáscara de cacao. Finalmente se secan las partículas en una estufa a 90°C durante 12 h (7).

Carbonización

La cascara de cacao alcalina tratada es transferida a un horno de carbonización. El horno opera con una rampa de temperatura de 4°C. min ⁻¹ hasta alcanzar 650 °C durante 1 h en ausencia de aire. Un flujo de argón de 12 L. h⁻¹ es utilizado para proveer un ambiente libre de oxígeno para que suceda la reacción de carbonización (8).

El producto resultante se deja enfriar y se lava con 0.1 mol. L⁻¹ de HCl seguido de agua a razón de 28 L/día para eliminar residuos de NaOH (9) y luego es colocado en una estufa 120 °C por 12 h (10). El carbón activado formado se almacena adecuadamente (11) para finalmente ser usado en una columna de adsorción (12). De acuerdo con los resultados de laboratorio, la

eficiencia del proceso de carbonización es alrededor de 20-25% generando 6 -7,5 t de carbón activado. La verificación de la adsorción será midiendo y comparando la concentración inicial versus la concentración final de los colorantes mediante el método de la derivada espectrofotométrica en una zona denominada como "Laboratorio".

Energía

Los gases volátiles que se generan de este proceso: dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrógeno, metano y algunos hidrocarburos ligeros (Choy et al., 2005) son arrastrados por la corriente de argón. Estos gases son combustibles de alto contenido energético y parte de esta energía será usada como combustible (19) para el calentamiento del horno de carbonización y estufa.

El resto de los gases volátiles son conducidos a una cámara de combustión mezclados con aire para una combustión final (13). La temperatura de la cámara de combustión es de 1000 °C con un tiempo de residencia no menor a 2.5 s para evitar la formación de NOx. Luego de la cámara de combustión, el gas generado es dirigido a un ciclón para una combustión completa (14). Las partículas son separadas y descartados al fondo del ciclón.

El gas combustible que sale a 1000 °C fluye a una caldera de vapor para recuperar la energía mediante una turbina de vapor generando 300 kW de electricidad (15). Además, un intercambiador de calor es usado para producir agua caliente con el calor remanente. La turbina de vapor y el intercambiador de calor son diseñados para enfriar el gas combustible hasta cerca los 200 °C (16). El gas que sale del intercambiador de calor entra a un scrubber de cal para remover HCl y SOx (17). Luego de remover las cenizas y partículas finas usando un sistema de filtro de mangas (18), el gas de cola es enviado a una chimenea (19). Finalmente, una unidad de

monitoreo continuo de emisión es colocado al final de la tubería para asegurar la calidad de emisión del gas y que no exceda las normas gubernamentales (Choy et al., 2005).

Parámetros de Diseño y Selección de Material

La planta de producción de carbón activado está diseñada para carbonizar 30 t/día de cáscara de cacao nacional. Basado en los procesos de la Figura 36 se determinaron los equipos básicos necesarios para construir una planta de producción de carbón activado. En la Tabla 16 se muestra la lista de equipos, parámetros de dimensionamiento, el material de construcción, temperatura y presión, considerado que para los equipos de este proceso es de acero al carbono para evitar la corrosión propia del proceso (Lai & Ngu, 2022).

Tabla 16

Ítem	Descripción	Parámetro de dimensiona- miento	Material de construcción	Tempera- tura / K	Presión	
1	Horno de	1933 MI /h	Acero al carbono	973	12	
1	carbonización (8)	1755 1415 /11		715	1.2	
2	Estufa secadora de	10 t/día	A caro al carbono	282	1.2	
	cascara de cacao (2)	10 0/01a	Acero al carbono	303	1.2	
2	Estufa secadora de	7 +/2/2	A corre al combana	202	1.2	
3	carbón activado (7,10)	/ //ula	Acero al carbolio	303	1.2	
4	Molino de bolas (3)	2 t/h	Acero al carbono	293	1.2	
5	Tamizadora rotap (4)	2 t/h	Acero al carbono	293	1.2	
	Tanque de					
6	almacenamiento de Ar	1.92 m ³	Acero al carbono	196	1.2	
	(8)					

Equipos usados en la producción de carbón activado

Ítem	Descripción	Parámetro de dimensiona- miento	Material de construcción	Tempera- tura / K	Presión
7	Tanque de lavado de cáscara (1)	10 m ³	Acero al carbono	293	1.2
8	Cámara de combustión (13)	42297 m ³ /h	Acero al carbono	1499	1.2
9	Soplador de aire (13)	7591 m ³ /h	Acero al carbono	298	1.2
10	Tanque de mezclado (5)	10 m ³	Acero al carbono	973	
11	Tanque de lavado de carbón (9)	10 m ³	Acero al carbono	973	1.2
12	Tanque de almacenamiento de carbón (11)	137 m ³	Acero al carbono	973	1.2
13	Espectrofotómetro de rayos UV-vis (12)		Acero al carbono		
14	Ciclón (14)	42135 m ³ /h	Acero al carbono	1493	1.2
15	Contenedor de cenizas 1 (14)	5 m ³	Acero al carbono	1493	45
16	Caldera de vapor (15)	3781 kg/h	Acero al carbono	1487	45
17	Turbina de vapor (15)	337 kW	Acero al carbono	673	1.2
18	Condensador (15)	4 m ²	Acero al carbono	473	1.2
19	Columna de deionización	3781 kg/h	Plástico	293	1.2
20	Sistema de regeneración	3781 kg/h	Plástico	293	1.2
21	Scrubber (17)	12501 m ³ /h	Acero al carbono	473	1.2
22	Contenedor de cenizas 2 (17)	1 m ³	Acero al carbono	473	1.2

Ítem	Descripción	Parámetro de dimensiona- miento	Material de construcción	Tempera- tura / K	Presión
23	Alimentador de cal (17)	0.4-1.4 kg/h	Acero al carbono	293	1.2
24	Tanque de almacenamiento de cal (17)	1m ³	Acero al carbono	293	1.2
25	Bolsa de filtración de tela (18)	12455 m ³ /h	Acero al carbono	443	1.2
26	Contenedor de cenizas 3 (18)	1m ³	Acero al carbono	443	1.2
27	Sistema de extinción de ceniza	Empaquetado	Acero al carbono	873	1.2
28	Sistema de tratamiento de agua (12)	22 m ³ /dia		293	1.2
29	Unidad de empaquetamiento	Empaquetado		293	1.2
30	Transportador	2 t/h	Acero al carbono	773	1.2
31	Chimenea (19)	0.33mx50m	Acero al carbono	443	1.2

Nota. Elaboración propia basado en Choy et al. (2005)

Capítulo VII. Evaluación Económica

La evaluación económica está basada en la carbonización de 30 t/día y la producción de 7 t/día y 300 kW/día de electricidad generados por el proceso de carbonización. El costo para este estudio se fundamenta en un procedimiento estándar de estimación los cuales son generalmente precisos dentro de un $\pm 25\%$ del costo final de la planta.

El total de la inversión será determinado por el método factorial representado en la Figura 13.

Capital Total de Inversión

Capital Fijo

Costo de Equipos. Se enumera los equipos principales en el proceso de carbonización de cáscara de cacao. Los costos obtenidos de las referencias como Choy et al. y Lai & Ngu (2005), no tienen los precios actualizados, por lo que se calcularon en base al 2022 con la ec (20) y tomando el valor del índice de Marshall y Swift 2022 provisto por Lai & Ngu, (2022). Se calcula el porcentaje de cambios anuales en el índice de costos de equipos para determinar un incremento promedio en el costo a lo largo de 10 años de acuerdo con los datos de la Tabla 8 . Esta muestra el costo promedio de los equipos durante 10 años para los períodos 1988-1997, 1990-1999, 2000-2019 y 2001-2020. Dado que el costo de los equipos publicado por Ng et al. es del 2003, el incremento promedio en los costos es de aproximadamente un 7.40% anual para el período 2001-2020. Usando este valor de incremento el índice de costo de equipos de Marshall y Swift es de 2129.9 (Esmaeilion et al., 2022; Mairizal et al., 2023; Mondal et al., 2022; Mu et al., 2023; Tong et al., 2023). Con esta cifra se estima que el costo total de los equipos adquiridos los cuales son reportados en la Tabla *17*.

Tabla 17

a . 1	1 1		•		1			1		1 .		1	1	/		•	1
I octor d	01	AC C	0/11/11	nne	ugadi	20	on	10	nroa	111001	nn	do	cark	nn	acti	1)a	an
COSIOS u	$e \iota$	us e	uuu	JUS	usuuu	10	en	iu	$\nu i \nu u$	ucci	on	ue	curv	vn	ucu	vu	uυ
									r								

Ítem	Descripción	Costo unitario básico	Costo unitario básico
		2002 (US\$)	2022 (US\$)
1	Horno de carbonización (8)	130115	248124
2	Estufa secadora de cascara de	16400	97762
	cacao (2)		
3	Estufa secadora de carbón	16400	97762
	activado (7,10)		
4	Molino de bolas (3)	35000	17163
5	Tamizadora rotap (4)	35000	5721
6	Tanque de almacenamiento de	15000	36728
	Ar (8)		
7	Tanque de lavado de cáscara	11000	26934
	(1)		
8	Cámara de combustión (13)	69199	135516
9	Soplador de aire (13)	6828	13021
10	Tanque de mezclado (5)	11000	26934
11	Tanque de lavado de carbón	11000	26934
	(9)		
12	Tanque de almacenamiento de	50000	122427
	carbón (11)		
13	Espectrofotómetro de rayos	5000	9535
	UV-vis (12)		
14	Ciclón (14)	29129	55548
15	Contenedor de cenizas 1 (14)	3000	17140
16	Caldera de vapor (15)	1000626	197062
17	Turbina de vapor (15)	201252	394125
18	Condensador (15)	9500	18116
19	Columna de deionización	27118	51713

Ítem	Descripción	Costo unitario básico	Costo unitario básico
		2002 (US\$)	2022 (US\$)
20	Sistema de regeneración	27118	51713
21	Scrubber (17)	6948	13250
22	Contenedor de cenizas 2 (17)	3000	7346
23	Alimentador de cal (17)	7000	13349
24	Tanque de almacenamiento de	3000	7346
	cal (17)		
25	Bolsa de filtración de tela (18)	23790	45367
26	Contenedor de cenizas 3 (18)	3000	7346
27	Sistema de extinción de ceniza	500	9535
28	Sistema de tratamiento de agua	73505	179979
29	Unidad de empaquetamiento	25707	269339
30	Transportador	22000	269339
31	Chimenea (19)	7722	19070
	Costo de Equipos	1935857	2491243

Nota. Elaboración propia basado en los costos unitarios de Choy et al. (2005)y ajustado al 2022 con el índice de Marshal y Swift 2022 de Lai & Ngu (2022)

Se usa el método del factor de "Lang" para calcular en resto del capital de inversión basados en el Costo de Equipos. Los resultados se reportan en la Tabla 18.

Capital de Trabajo

Es definido como los recursos que permiten cumplir con la comercialización del producto principal al mercado como salarios, compras de materia prima, cuentas e impuestos por pagar. (Sotomayor & Feliciano, 2013). Para las estimaciones se usa el método del factor de "Lang", el cual consiste en calcular el resto de la inversión de capital basado en el costo total de compra de equipos.(Peters & Timmerhaus, 2003) Al agregar el costo directo, el costo indirecto y el capital de trabajo (15% del costo total de inversión (Peters & Timmerhaus, 2003)), se puede estimar la inversión total requerida. Sin embargo, dada las regulaciones actuales será necesaria un Evaluación de Impacto Ambiental (EIA) y el estudio de Análisis Funcional de Operatividad (HAZOP en inglés) cuyo impacto en la inversión representa 1% respectivamente, del total de inversión de acuerdo a Choy et al (2005). En este estudio el Costo Total de Inversión es US\$ 12,780,077 y se presenta un resumen de los costos en la Tabla 18.

Tabla 18

Canital	Total	do	Invargión	nara	10	nroducción	do	carhón	activado	
Capitat	10101	ue	inversion	puru	iu	produccion	ue	carbon	activaao	
-				-		-				

Parámetro de estimación	Porcentaje (%)	Costo (\$)
Costos Directos		
Costo de equipos	100	2491243
Costo de instalación de equipos	39	971585
Instrumentación y control (instalación)	26	647723
Tuberías	31	772285
Sistemas eléctricos	10	249124
Edificios	29	722460
Mejoras de patio	12	298949
Instalaciones de servicio	55	1370184
Costo Directo	302	7523554
Costos indirectos		
Ingeniería y supervisión	32	797198
Gastos de construcción	34	847023
Gatos legales	4	99650
Honorarios de contratista	19	473336
Contingencia	37	921760
Costo Indirecto	126	3138966

Parámetro de estimación	Porcentaje (%)	Costo (\$)
Capital Fijo	428	10662520
Capital de Trabajo (15% de capital total de	75	1868432
inversión)		
EIA (1%) y HAZOP (1%) de CTI	10	1278008
Capital Total de Inversión	513	12780077

Nota. Elaboración propia basado en los valores de % para una planta de procesamiento sólido fluido (Peters & Timmerhaus, 2003)

Costos de operación

Se considera una compra de 9600000 kg/año de cáscara de cacao con un precio unitario de 0.35 US\$/kg (Dolores et al., 2019). Los consumibles son 4 g por cada L de NaOH 0.1 M, 0.0004 L de HCl al 33% por cada L de HCl 0.1 M y 577560 kg/año de CaO. Considerando un consumo de 7710 L NaOH 0.1 M/día y 5894 L de HCl 0.1 M/día con un 90% de recuperación (Ng et al., 2003) y con un precio de 10 US\$/kg y 8 US\$/L respectivamente, se obtiene el costo total de materia prima de 2936877 US\$.

El costo de servicio del agua y electricidad fueron extraído de páginas gubernamentales oficiales. Se estima un total de agua de 12217 m3/año y de electricidad 200kW usados principalmente en el funcionamiento de motores, transportadores y bombas de planta, sin embargo, no se consideran los costos de electricidad en este proceso, ya que se generan alrededor de 30 kW de electricidad durante la producción de carbón activado a partir de la cáscara de cacao.

La Tabla 19 muestra los costos asumidos por una producción de 320 días/año. Los factores de multiplicación en base a factores ya calculados fueron tomados de Towler, Gavin

Sinnott (2013). Para este proceso, el costo de producción fue de 2,263,299 US\$/año y un costo estimado de producto de 2,70 US\$/kg.

Tabla 19

Costos de Operación

Ítem	Descripción		US\$/año
Materia Prima			
Cáscara de cacao	0.35	US\$/kg	3360000
NaOH	4	g/L de NaOH 0.1	11842
		М	
HCL	0.000404	L al 33%/L de HCl 0.1 M	731
CaO	577560	k/año	63532
Total Materia Prima			3436105
Servicios			
Agua	12217	m3/año	7697
Gas			10000
Argón	80137.8	kg/año	80138
Electricidad	200	Kw/año	0
Total servicios			97834
Mano de Obra			
Mano de Obra Operativa		Costo Total de Producción	712300 ^a
Directorio de supervisión	0.15	Mano de Obra	106845
		Operativa	
Mantenimiento y reparación	0.07	Capital Fijo de	533126
		Inversión	
Suministros de operación	0.15	de Mantenimiento y Reparación	79969
Cargos de Laboratorio	0.15	de Mano de Obra Operativa	106845
Patentes y regalías	0.04	Total de Costo de Producción sin	2500000
		depreciación	
Total Mano de Obra			955594

Ítem		Descripción		US\$/año
Costos de Variable de Produce	ción			4489633
Cargos Fijos				
Depreciación		10 años		817128
Impuestos locales	0.02	Capital Fijo de		213250
		Inversión		
Seguros	0.01	Capital Fijo de		106625
		Inversión		
Total Cargos fijos				319876
Costos de sobreproducción	0.50	Mano de Obra		307520
Gastos Generales				
Costos administrativos	0.15	Mano de Obra		143354
Costos de Distribución y	0.11	Costos Variables de Producción		493860
МКТ				
Costos de I&D	0.08	Costos Variables de	Producción	359171
Total Gastos generales				996384
Total Costo de producción				6113414
Producción anual	7072.8	kg/día	320días/año	2263299
Costo estimado del producto				2.701 \$/kg

Nota. ^a Extraído de Lai & Ngu (2022)

Los ingresos principales en las opciones de proceso de carbonización de carbón activado provienen de la venta directa de carbones activados. La producción de carbón activado se basa en el uso diario de 30 toneladas, lo que resulta en una capacidad de producción de 7 toneladas diarias de carbón activado con un rendimiento del 25%.

El precio de venta del carbón activado varía según su calidad, y al ser un carbón especializado su costo está en promedio 4,88 US\$/kg (Acuinuga, 2015). Se espera que esta planta pueda producir carbones activados de calidad moderada a alta siguiendo la metodología del Capítulo IV: Desarrollo Experimental.

Se realizó un análisis de sensibilidad para evaluar el impacto del precio de venta en la evaluación económica general, que se discutirá posteriormente. La venta anual de la planta de producción de carbón activado con una capacidad de 30 toneladas de cáscara de cacao por día sería de US\$11,044,900.

Retorno de Inversión

Antes de la evaluación económica detallada del proyecto de fabricación de carbón activado propuesto, se calculó el ROI y si este es positivo, significa que los ingresos anuales superan los costos de producción. Se calcula según la (22):

$$ROI = \frac{6,113,414}{12,780,077} \times 100\% = 38.59\%$$

Evaluación Económica del Proyecto

El objetivo principal de la evaluación del proyecto es determinar si se debe proceder o no con la construcción de una nueva planta o la modificación de una existente. Si el resultado muestra que el proyecto tiene una mejor tasa de retorno de la inversión que la que se podría obtener si el dinero se dejara en el banco con un factor adicional para el riesgo, entonces es probable que se proceda con el proyecto.

Por el contrario, si se obtiene una tasa de retorno más baja, es poco probable que se implemente. En este estudio, la evaluación económica para la planta de carbonización de cáscara de cacao se establece un impuesto a la renta de 35%, reserva legal del 10% y la utilidad retenida 1% y una depreciación lineal sin valor de rescate (Tabla 20).

El proyecto tiene una duración del proyecto de 10 años y la producción de carbón se iniciará después del primer período de construcción de 1 año. Para la evaluación financiera se considera un préstamo de 6,000,000 US\$, 4 formas de pago, una tasa de amortización lineal de 10% anual y una inflación de 10% (Tabla 20).

Tabla 20

Suposiciones para la Evaluación Económica y Evaluación Financiera

Evaluación Económica		
Impuesto a la renta	35%	
Reserva Legal (U.N.)	10%	
Utilidad retenida (U.N.)	1%	
Tiempo de operación	10	años
Tiempo de construcción	1	año
Depreciación	lineal	sin valor de rescate
Evaluación Financiera		
Préstamo:	6	MM U\$\$ del año 0
Plazo para amortizar:	10%	anual
Forma de pago:	4	anual
Tasa de interés:	amortización	constante
Tasa de inflación:	4%	anual

Nota. Elaboración propia

Se presentan diagramas acumulativos de flujo de efectivo con una tasa de descuento del 15%. Se observa que el período de recuperación de la inversión para la evaluación económica es de 5 años y 7 meses, y el valor presente neto del proyecto (VPN) es de alrededor de US \$7,48,000.

Para la evaluación financiera, el tiempo de recuperación de la inversión con una tasa de descuento del 15% es de 6 años y 1 mes, y el valor neto del proyecto es de alrededor de US \$ 4,770,000.

Figura 37

Financiera (EF)

Diagrama de Flujo de Caja Acumulativo para la Evaluación Económica (EE) y Evaluación



A partir de los datos de Valor Presente Neto se calculan las Tasas Internas de Retorno (TIR) encontrándose que es del 28% y 26% para la evaluación económica y financiera, respectivamente. Además, se determinaron la Relación Beneficio/Costo (Relación B/C) y el Índice de Valor Presente (IVP).

Tabla 21

	Evaluación Económica	Evaluación Financiera
VPN (MMUS\$)	7.48	4.77
TIR	28% (rentable)	26% (rentable)
Relación B/C	1.1560 (rentable)	1.09042 (rentable)
IVP	0.5635 (rentable)	0.4027 (rentable)
Tiempo de recupero	5 años con 7 meses	6 años y 1 mes

Resumen de Indicadores Económicos

La Tabla 21 resume los principales indicadores económicos de los proyectos con evaluación económica y financiera, y se encontró que la evaluación económica es más rentable que con el préstamo de 6,000,000 US\$. Los valores positivos tanto del ROI como de la TIR para ambos métodos de evaluación, con un período de recuperación de 5 años 7 meses y 6 años y 1 mes, respectivamente, revelan una perspectiva rentable del proceso de producción propuesto. En las secciones siguientes se llevará a cabo un análisis de sensibilidad para ambos tipos de evaluación. Los datos adicionales de Flujo de Caja Proyectado y el Gráfico de Barras de Flujo Neto de Fondos (FNF) para la Evaluación Económica y Financiera se encuentran en los anexos A, B, C y D respectivamente.

Análisis de Sensibilidad

Se llevó a cabo un análisis de sensibilidad para la producción de carbón activado a partir del proceso de carbonización de cáscara de cacao para investigar el efecto de posibles cambios en los datos de pronóstico que contribuyen a los flujos netos de caja del proyecto. Se seleccionaron cinco factores principales que afectan la rentabilidad económica del proyecto y se evaluó su efecto en el valor presente neto del proyecto. Estos factores son: la inversión total, el costo de la materia prima, la capacidad de producción, eficiencia del proceso (uso de la materia prima) y el costo de NaOH. Se examinó la variación de estos factores en un rango del -15% al +15%, con incrementos del 5% para ver los efectos en el valor presente neto del proyecto.

Se observó que la capacidad de producción es el factor más importante que dicta la viabilidad del proyecto y una variación máxima del +15% en el precio de la materia prima puede resultar en un aumento del +46% en el VPN, por el contrario, el precio del NaOH no varía en mayor medida el VPN (Tabla 22 y Tabla 23). Los datos adicionales de Flujo Neto de Fondos (FNF) para cada factor del Análisis de Sensibilidad de la Evaluación Económica y Financiera se encuentran en los anexos E y F respectivamente.

106

Tabla 22

	Evaluación Económica				
	VPN				
β	Inversión	Precio de materia prima	Capacidad de producción	Uso de cáscara/carbón	Costos NaOH
0.8					7.49
0.85		9.44			7.49
0.9	8.76	8.78	5.18	8.78	7.48
0.95	8.12	8.13	6.33	8.13	7.48
1	7.48	7.48	7.48	7.48	7.48
1.05	6.84	6.83	8.63	6.83	7.48
1.1	6.20	6.18	9.78	6.18	7.48
1.15	5.56	5.52	10.93		7.47
1.2		4.87			7.47
% Δ (-βmin)	17%	17%	-31%	17%	0.12%
% Δ (-βmax)	-26%	-35%	46%	-17%	-0.12%

Análisis de Sensibilidad para Evaluación Económica

Tabla 23

Análisis de Sensibilidad para Evaluación Financiera

	Evaluación Financiera				
	VPN				
β	Invorción	Precio de	Capacidad de	Uso de	Costos
	Inversion	materia prima	producción	cáscara/carbón	NaOH
0.8					4.78
0.85		6.73			4.78
0.9	5.91	6.08	2.48	6.08	4.78
0.95	5.34	5.43	3.62	5.43	4.78
1	4.77	4.77	4.77	4.77	4.77
1.05	4.20	4.12	5.92	4.12	4.77
1.1	3.64	3.47	7.07	3.47	4.77
1.15	3.07	2.82	8.22		4.77
1.2		2.17			4.76
% Δ (-βmin)) 24%	41%	-48%	27%	-0.14%
% Δ (-βmax) -36%	-55%	72%	-27%	-0.12%

La Tabla 22 y Tabla 23 muestra el VPN a diferentes montos de inversión, precio de materia prima, capacidad de producción, uso de cáscara/carbón y costo de NaOH. Los datos de la tabla se presentan gráficamente en la Figura 38. Es un hecho que, a menor inversión, el VPN aumentará ya que el flujo de cajas se recupera en menor tiempo. Además, se conoce que, si el precio de la materia prima disminuye, los costos de operación también lo harán y esto produce un aumento del VPN.

Definitivamente, sucederá lo mismo si la capacidad de producción aumenta, puesto que esto representa un aumento en las ganancias. Por el contrario, si aumenta el consumo de cáscara para producir la misma cantidad de carbón activado, esto repercutirá en los costos de producción lo que conlleva a una disminución del VPN. En cuanto al costo de NaOH, se deduce que el proyecto no es sensible a estos cambios, porque la cantidad de NaOH que se requiere no tiene un impacto significante en los costos de producción.

Figura 38



Gráfica de sensibilidad para a) Evaluación Económica b) Evaluación Financiera

Método de Monte Carlo

La principal limitación de Excel para el análisis de sensibilidad es que proporciona un solo resultado, mientras que los modelos probabilísticos pueden incluir los peores y mejores resultados posibles. La simulación de Monte Carlo genera miles de resultados en lugar de uno solo, lo que permite evaluar la influencia de la interacción entre diferentes variables y su impacto en el VPN. Por otro lado, el análisis de sensibilidad local evalúa una variable a la vez mientras que otros parámetros se mantienen constantes, lo que no permite considerar las interacciones entre diferentes variables y su influencia combinada (Mukherjee et al., 2022).

Se realizaron 100 pruebas usando Microsoft Visual Basic de Microsoft Excel y se seleccionó la forma de la distribución de probabilidad para todos los parámetros en función de la comprensión de las diferentes variables independientes en el análisis de sensibilidad anterior para los dos tipos de evaluación.

Los resultados de la simulación de Monte Carlo se muestran en la Figura 39, que presenta la función de probabilidad acumulativa y la curva de frecuencia acumulativa para 100 pruebas. La Tabla 24 muestra la probabilidad de que el proyecto no sea rentable: 0,00 % para una evaluación económica y 0,00% si se realiza un préstamo de 6,000,000 US\$.

Teniendo en cuenta los resultados de la sensibilidad y la incertidumbre, el proyecto sigue siendo económicamente viable para los 2 escenarios, considerando futuras incertidumbres como la inversión total, el costo de la materia prima, la capacidad de producción, eficiencia del proceso (uso de la materia prima) y el costo de NaOH.

Figura 39

Simulación de Monte Carlo para la Evaluación Económica y Financiera



Tabla 24

Resultados de la Simulación de Monte Carlo

Tipo de Evaluación	Probabilidad	
Evaluación Económica	0.00%	Probabilidad de que no sea rentable
Evaluación Financiera	0.00%	Probabilidad de que no sea rentable

Capítulo VIII. Conclusiones

En este documento se llevó a cabo un método de activación con NaOH para producir carbón activado a partir de cáscara de cacao nacional. El producto fue caracterizado morfológicamente mediante XRD, espectroscopía Raman, FESEM / EDS e isotermas de adsorción de N2. Basándose en estos resultados, se determinó que la activación de NaOH en un buen método para proporcionar carbón activado con una estructura mesoporosa bien desarrollada capaz de eliminar una mezcla de BG, RB y MO en una mezcla ternaria simulando aguas residuales artificiales.

El método de la derivada espectrofotométrica pudo determinar con precisión y fiabilidad la concentración de cada colorante en la mezcla sin separación previa. Se establecieron las propiedades óptimas de adsorción: como el pH 6, la dosis 50 mg, la concentración inicial de colorante y la cinética de adsorción (% remoción >~90%). La afinidad del carbón activado hacia cada colorante en la mezcla se propuso de acuerdo con el modelo de pseudo segundo orden y se estableció en la siguiente secuencia: BG > RB > MO. El equilibrio de adsorción de la mezcla ternaria de colorantes se explicó mediante el modelo de Langmuir para BG y RB, mientras que el modelo de Freundlich se ajustó bien para MO. Finalmente, se evaluó el efecto del NaCl como interferente debido a la utilización de esta sal ampliamente en la industria textil dando como resultado que la adsorción de RB no se promueve en presencia de esta sal, mientras que la adsorción de BG y MO se mejoró bajo la influencia de este agente interferente.

Adicional a esto, se presentó un estudio de viabilidad para la carbonización de residuos de cáscara de cacao con el fin de producir carbón activado, el cual se basa en un rendimiento diario de 30 toneladas de residuos de cacao. Este estudio se basó en el proceso de experimentación a nivel laboratorio. La evaluación económica considera la estimación de la

111

111

inversión de capital, el costo de producción, el retorno de inversión (ROI), el flujo de efectivo y la tasa interna de retorno (TIR) y la evaluación financiera considera un préstamo de 6,000,000 US\$. Se encontró que el ROI llega hasta el 38,56% cuando el precio del carbón activado es de 4,88 US\$/kg y una inversión total de 12,780,077 US\$. Para la evaluación económica, El VPN es de 7,48 MMUS\$, la TIR es del 27.68% y el tiempo de recupero es de 5 años y 7 meses. Por otra parte, para la evaluación financiera, El VPN es de 4,77 MMUS\$, la TIR es del 26,34% y el tiempo de recupero es de 6 años y 1 mes. Para ambos casos se muestran escenarios rentables de la planta de producción con una probabilidad de que no lo sea de 0% para la evaluación económica y para la evaluación financiera.

Un análisis de sensibilidad revela que el VPN del proyecto podría aumentar o disminuir hasta en un 26%, 35%, 46%, 17% y 0,09% en la Evaluación Económica y 36%, 55%, 72%, 27% y 0,14% en la Evaluación Financiera; al variar los factores de inversión total, el costo de la materia prima, la capacidad de producción, eficiencia del proceso (uso de la materia prima) y el costo de NaOH, respectivamente, en una extensión del $\pm 15\%$.

En base a los resultados obtenidos de la simulación de Monte Carlo, se puede concluir que el proyecto propuesto es económicamente viable en todos los escenarios analizados, incluso cuando se consideran factores de incertidumbre tales como la inversión total, el costo de la materia prima, la capacidad de producción, la eficiencia del proceso y el costo de NaOH. Además, se evidencia que el riesgo de no rentabilidad del proyecto es nulo tanto en una evaluación económica estándar como en el escenario de un préstamo de 6,000,000 US\$. Estos resultados subrayan la solidez financiera del proyecto a pesar de las potenciales variaciones e incertidumbres. Por lo tanto, el proyecto es una buena oportunidad de inversión, ya que tiene una alta probabilidad de generar beneficios y un bajo riesgo de pérdidas. Además, el proyecto tiene

112

un impacto positivo en el medio ambiente, al utilizar desechos no comestibles para reducir la contaminación del agua. El proyecto también contribuye al desarrollo social y económico de la región, al crear empleos y mejorar la calidad de vida de las comunidades locales.

Capítulo IX. Referencias Bibliográficas

- Acuinuga. (2015). *Ficha Técnica*. https://www.acuinuga.com/wpcontent/uploads/2018/08/700_carbon_activado.pdf
- Ahmad, F., Daud, W. M. A. W., Ahmad, M. A., & Radzi, R. (2011). Using cocoa (Theobroma cacao) shell-based activated carbon to remove 4-nitrophenol from aqueous solution:
 Kinetics and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*, *178*, 461–467.
 https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.044
- Ahmaruzzaman, M., & Gupta, V. K. (2011). Rice husk and its ash as low-cost adsorbents in water and wastewater treatment. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50(24), 13589–13613. https://doi.org/10.1021/ie201477c
- Ait Ahsaine, H., Zbair, M., Anfar, Z., Naciri, Y., El haouti, R., El Alem, N., & Ezahri, M. (2018). Cationic dyes adsorption onto high surface area 'almond shell' activated carbon: Kinetics, equilibrium isotherms and surface statistical modeling. *Materials Today Chemistry*, 8, 121–132. https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2018.03.004
- Anandkumar, J., & Mandal, B. (2011). Adsorption of chromium(VI) and Rhodamine B by surface modified tannery waste: Kinetic, mechanistic and thermodynamic studies. *Journal* of Hazardous Materials, 186(2–3), 1088–1096. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.104
- Arévalo-Gardini, E., Arévalo-Hernández, C. O., Baligar, V. C., & He, Z. L. (2017). Heavy metal accumulation in leaves and beans of cacao (Theobroma cacao L.) in major cacao growing regions in Peru. *Science of the Total Environment*, 605–606(2017), 792–800. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.122

- Arivithamani, N., & Giri Dev, V. R. (2017). Sustainable bulk scale cationization of cotton hosiery fabrics for salt-free reactive dyeing process. *Journal of Cleaner Production*, 149, 1188–1199. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.02.162
- Artioli, Y. (2008). Adsorption. *Encyclopedia of Ecology, Five-Volume Set*, 60–65. https://doi.org/10.1016/B978-008045405-4.00252-4
- Asadullah, M., Asaduzzaman, M., Kabir, M. S., Mostofa, M. G., & Miyazawa, T. (2010).
 Chemical and structural evaluation of activated carbon prepared from jute sticks for
 Brilliant Green dye removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, *174*(1–3), 437–443. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.072
- Askari, H., Ghaedi, M., Dashtian, K., & Azghandi, M. H. A. (2017). Rapid and high-capacity ultrasonic assisted adsorption of ternary toxic anionic dyes onto MOF-5-activated carbon: Artificial neural networks, partial least squares, desirability function and isotherm and kinetic study. *Ultrasonics Sonochemistry*, *37*, 71–82. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.10.029
- ASTM Internacional. (2002). Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal D 3174-02. *Annual Book of ASTM Standards*, 05, 1–6.
- ASTM International. (2002a). Proximate Analysis of Coal and Coke1. *Annual Book of ASTM Standards*, 05, 1–2.
- ASTM International. (2002b). Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke. *Annual Book of ASTM Standards*, 05, 1–3.

ASTM International. (2003). Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal

and Coke 1. Annual Book of ASTM Standards, 05, 1–3.

- Baishya, P., & Maji, T. K. (2018). A comparative study on the properties of graphene oxide and activated carbon based sustainable wood starch composites. *International Journal of Biological Macromolecules*, *115*(2017), 970–977.
 https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.04.192
- Baldwinson, T. M., & Shore, J. (1990). Colorants and Auxiliaries. Volumen 1 Colorants. In *Society of Dyers and Colourists* (Vol. 2).
- Burgos, G., & Jaramillo, J. (2015). Aprovechamiento de los residuos del cacao y coco para la obtención de carbón activado, en el Canton Milagro, Provincia de Guayas. Universidad de Guayaquil.
- Cámara Peruana del Café y Cacao. (2021). *Cacao Perú*. https://camcafeperu.com.pe/ES/cacaoperu.php
- Campos-Vega, R., Nieto-Figueroa, K. H., & Oomah, B. D. (2018). Cocoa (Theobroma cacao L.) pod husk: Renewable source of bioactive compounds. *Trends in Food Science and Technology*, 81, 172–184. https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.09.022
- Caņado, L. G., Takai, K., Enoki, T., Endo, M., Kim, Y. A., Mizusaki, H., Jorio, A., Coelho, L. N., Magalhães-Paniago, R., & Pimenta, M. A. (2006). General equation for the determination of the crystallite size la of nanographite by Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 88(16), 1–4. https://doi.org/10.1063/1.2196057
- Castilla, L. A., & Jiménez, L. M. (2016). *Plan HACCP y control estadístico para la línea de granos de cacao (Theobroma cacao) de la empresa CACAO PERU*. Universidad Nacional

Agraria La Molina.

- Čerović, L. S., Milonjić, S. K., Todorović, M. B., Trtanj, M. I., Pogozhev, Y. S.,
 Blagoveschenskii, Y., & Levashov, E. A. (2007). Point of zero charge of different carbides.
 Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 297(1–3), 1–6.
 https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.10.012
- Cerrón-Infantes, D. A., & Unterlass, M. M. (2018). Síntesis ecoamigables de colorantes. *Revista de Química*, 32(1 SE-Artículo Destacado), 18–31. http://revistas.pucp.edu.pe/index.php/quimica/article/view/20342
- Chand Bansal, R., & Goyal, M. (2005). *Activated Carbon Adsorption* (Taylor & Francis Group (ed.); 1st ed.).
- Chekwube, N., Dominic, O. O., Stone, O. R., Nwanneka, E. L., & John, O. D. (2015). Kinetics, Isotherm, and Thermodynamics Study for the Adsorption of Basic Fuchsin on Cocoa Pod Husk Activated Carbon. 9(4), 1–12. https://doi.org/10.9734/IRJPAC/2015/19229
- Chieng, H. I., Priyantha, N., & Lim, L. B. L. (2015). Effective adsorption of toxic brilliant green from aqueous solution using peat of Brunei Darussalam: Isotherms, thermodynamics, kinetics and regeneration studies. *RSC Advances*, 5(44), 34603–34615. https://doi.org/10.1039/c5ra01572c
- Choy, K. K. H., Barford, J. P., & Mckay, G. (2005). Production of activated carbon from bamboo scaffolding waste — process design, evaluation and sensitivity analysis. 109, 147– 165. https://doi.org/10.1016/j.cej.2005.02.030

Clark, M. (2011). Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Principles, Processes and Types of

Dyes. In Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Principles, Processes and Types of Dyes (Vol. 1). https://doi.org/10.1533/9780857093974

Ley General del Ambiente, 53 Ley General del Ambiente 28611 45 (2005). https://www.minam.gob.pe/wp-content/uploads/2017/04/Ley-N°-28611.pdf

Constitución Política del Perú, 1 (1993).

- Dąbrowski, A. (2001). Adsorption From theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, *93*(1–3), 135–224. https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8
- Dashamiri, S., Ghaedi, M., Dashtian, K., Rahimi, M. R., Goudarzi, A., & Jannesar, R. (2016).
 Ultrasonic enhancement of the simultaneous removal of quaternary toxic organic dyes by
 CuO nanoparticles loaded on activated carbon: Central composite design, kinetic and
 isotherm study. *Ultrasonics Sonochemistry*, *31*, 546–557.
 https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.02.008
- Dastkhoon, M., Ghaedi, M., Asfaram, A., Ahmadi Azqhandi, M. H., & Purkait, M. K. (2017).
 Simultaneous removal of dyes onto nanowires adsorbent use of ultrasound assisted adsorption to clean waste water: Chemometrics for modeling and optimization, multicomponent adsorption and kinetic study. *Chemical Engineering Research and Design*, *124*, 222–237. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.06.011
- Decreto Supremo N° 012-2009 Politica Nacional del Ambiente, El Peruano 1 (2009). http://www.minam.gob.pe/wp-content/uploads/2013/09/ds_012-2009-minam.pdf
- DECRETO SUPREMO Nº 021-2009-VIVIENDA, Diario El Peruano 1 (2009). http://www3.vivienda.gob.pe/direcciones/Documentos/DS_2009_021.pdf

- Dolores, M., Guevara, G., Melinda, S., & Mora, O. (2019). Exploración de la intención de consumo de la Cascarilla de cacao (Theobroma cacao L.) como infusión: caso Tungurahua-Ecuador. *Cuadernos de Contabilidad*, 20(50). https://doi.org/10.11144/Javeriana.cc20-50.eicc
- El-Sayed, G. O., Yehia, M. M., & Asaad, A. A. (2014). Assessment of activated carbon prepared from corncob by chemical activation with phosphoric acid. *Water Resources and Industry*, 7–8, 66–75. https://doi.org/10.1016/j.wri.2014.10.001
- Esmaeilion, F., Soltani, M., & Nathwani, J. (2022). Assessment of a novel solar-powered polygeneration system highlighting efficiency, exergy, economic and environmental factors. *Desalination*, 540(April). https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.116004
- Everett, D. H. (1972). Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units. *Pure and Applied Chemistry*, 31(4), 577–638. https://doi.org/10.1351/pac197231040577
- Faria, P. C. C., Órfão, J. J. M., & Pereira, M. F. R. (2004). Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. *Water Research*, 38(8), 2043– 2052. https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.01.034
- François Rouquerol, Rouquerol, J., & Sing, K. (1999). Adsorption by powders and porous solids (Academic Press (ed.)).
- Franklin, R. E., & A, P. R. S. L. (1951). Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 209(1097), 196–218. https://doi.org/10.1098/rspa.1951.0197

- Fu, L., McCallum, S. A., Miao, J., Hart, C., Tudryn, G. J., Zhang, F., & Linhardt, R. J. (2015).
 Rapid and accurate determination of the lignin content of lignocellulosic biomass by solid-state NMR. *Fuel*, *141*, 39–45. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.10.039
- Ghaedi, M., Hossainian, H., Montazerozohori, M., Shokrollahi, A., Shojaipour, F., Soylak, M., & Purkait, M. K. (2011). A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green. *Desalination*, 281(1), 226–233. https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.07.068
- Goertzen, S. L., Thériault, K. D., Oickle, A. M., Tarasuk, A. C., & Andreas, H. A. (2010).
 Standardization of the Boehm titration. Part I. CO2 expulsion and endpoint determination. *Carbon*, 48(4), 1252–1261. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.11.050
- Grassi, P., Drumm, F. C., Georgin, J., Franco, D. S. P., Foletto, E. L., Dotto, G. L., & Jahn, S. L. (2020). Water treatment plant sludge as iron source to catalyze a heterogeneous photo-Fenton reaction. *Environmental Technology and Innovation*, *17*. https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100544
- Gulrajani, M. L. (2013). Advances in the dyeing and finishing of technical textiles. In *Advances in the Dyeing and Finishing of Technical Textiles*. https://doi.org/10.1533/9780857097613
- Gupta, V. K., Khamparia, S., Tyagi, I., Jaspal, D., & Malviya, A. (2015). Decolorization of mixture of dyes: A critical review. *Global Journal of Environmental Science and Management*, 1(1), 71–94. https://doi.org/10.7508/gjesm.2015.01.007
- Hadi, M., Samarghandi, M. R., & McKay, G. (2011). Simplified fixed bed design models for the adsorption of acid dyes on novel pine cone derived activated carbon. *Water, Air, and Soil Pollution*, 218(1–4), 197–212. https://doi.org/10.1007/s11270-010-0635-2

- Hager, R. N. (1973). Derivative Spectroscopy with Emphasis on Trace Gas Analysis. Analytical Chemistry, 45(13), 1131A-1138A. https://doi.org/10.1021/ac60335a771
- Halsey, G. D. (1950). The role of heterogeneity in adsorption and catalysis. *Discussions of the Faraday Society*, 8(54), 54–56. https://doi.org/10.1039/DF9500800054
- Hamdaoui, O., & Naffrechoux, E. (2007). Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials*, *147*(1–2), 381–394. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.021
- Han, F., Kambala, V. S. R., Rajarathnam, D., Liu, Y., & Naidu, R. (2018). Photocatalytic degradation of azo dye acid orange 7 using different light sources over Fe<ce:sup loc="post">3+</ce:sup>-doped TiO<ce:inf loc="post">2</ce:inf> nanocatalysts.
 Environmental Technology & Innovation. https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.07.004
- Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes Y.S. Process Biochemistry, 34, 866–870. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5
- Idström, A., Schantz, S., Sundberg, J., Chmelka, B. F., Gatenholm, P., & Nordstierna, L. (2016).
 13C NMR assignments of regenerated cellulose from solid-state 2D NMR spectroscopy.
 Carbohydrate Polymers, 151, 480–487. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.05.107
- Iwashita, N., Park, C. R., Fujimoto, H., Shiraishi, M., & Inagaki, M. (2004). Specification for a standard procedure of X-ray diffraction measurements on carbon materials. *Carbon*, 42(4), 701–714. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.02.008

Jamshidi, M., Ghaedi, M., Dashtian, K., Hajati, S., & Bazrafshan, A. (2015). Ultrasound-assisted

removal of Al 3+ ions and Alizarin red S by activated carbon engrafted with Ag nanoparticles: central composite design and genetic algorithm optimization. *RSC Advances*, *5*(73), 59522–59532. https://doi.org/10.1039/c5ra10981g

- Kamran, U., Bhatti, H. N., Iqbal, M., Jamil, S., & Zahid, M. (2019). Biogenic synthesis, characterization and investigation of photocatalytic and antimicrobial activity of manganese nanoparticles synthesized from Cinnamomum verum bark extract. *Journal of Molecular Structure*, *1179*, 532–539. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.11.006
- Kennedy, K. K., Maseka, K. J., & Mbulo, M. (2018). Selected Adsorbents for Removal of Contaminants from Wastewater : Towards Engineering Clay Minerals. 355–369. https://doi.org/10.4236/ojapps.2018.88027
- Khadhri, N., El Khames Saad, M., Ben Mosbah, M., & Moussaoui, Y. (2019). Batch and continuous column adsorption of indigo carmine onto activated carbon derived from date palm petiole. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(1). https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.020
- Khamparia, S., & Jaspal, D. (2017). Study of decolorisation of binary dye mixture by response surface methodology. *Journal of Environmental Management*, 201, 316–326. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.06.050
- Kheirandish, S., Ghaedi, M., Dashtian, K., Heidari, F., Pourebrahim, F., & Wang, S. (2017).
 Chitosan extraction from lobster shells and its grafted with functionalized MWCNT for simultaneous removal of Pb2+ ions and eriochrome cyanine R dye after their complexation. *International Journal of Biological Macromolecules*, *102*, 181–191.
 https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.03.035

- Lafi, R., & Hafiane, A. (2016). Removal of methyl orange (MO) from aqueous solution using cationic surfactants modified coffee waste (MCWs). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 58, 424–433. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.06.035
- Lai, J. Y., & Ngu, L. H. (2022). Techno-economic feasibility study for concurrent activated and modified palm kernel shell–derived activated carbon. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 0123456789. https://doi.org/10.1007/s13399-022-03520-y
- Lazo, R. (2015). Operaciones y procesos para la producción de carbón activado a partir de la cáscara de coco. http://repositorio.unac.edu.pe/bitstream/handle/UNAC/1043/246.pdf?sequence=1&isAllowe d=y
- Lee, S., Zhang, Z., Wang, X., Pfefferle, L. D., & Haller, G. L. (2011). Characterization of multiwalled carbon nanotubes catalyst supports by point of zero charge. *Catalysis Today*, 164(1), 68–73. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.10.031
- Levie, R. de. (2004). *How to Use Excel in Analytical Chemistry and in General Scientific Data Analysis.* file:///C:/Users/youhe/Downloads/kdoc_o_00042_01.pdf
- Ley N° 29338, Ley de Recursos Hídricos, 1 (2009). http://www.ana.gob.pe/media/316755/leyrh.pdf
- Li, F., Chen, Y., Huang, H., Cao, W., & Li, T. (2015). Removal of rhodamine B and Cr(VI) from aqueous solutions by a polyoxometalate adsorbent. *Chemical Engineering Research and Design*, 100(Vi), 192–202. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.05.030

Maciá-Agulló, J. A., Moore, B. C., Cazorla-Amorós, D., & Linares-Solano, A. (2004).

Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation. *Carbon*, *42*(7), 1367–1370. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.013

- Mairizal, A. Q., Sembada, A. Y., Tse, K. M., Haque, N., & Rhamdhani, M. A. (2023). Technoeconomic analysis of waste PCB recycling in Australia. *Resources, Conservation and Recycling*, 190(November 2022). https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106784
- Maqbool, M., Bhatti, H. N., Sadaf, S., Zahid, M., & Shahid, M. (2019). A robust approach towards green synthesis of polyaniline-Scenedesmus biocomposite for wastewater treatment applications. *Materials Research Express*, 6(5). https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab025d
- Marsh, H., & Rodríguez-Reinoso, F. (2006). Characterization of Activated Carbon. In Activated Carbon. https://doi.org/10.1016/b978-008044463-5/50018-2
- Minitha, C. R., Lalitha, M., Jeyachandran, Y. L., Senthilkumar, L., & Rajendra Kumar, R. T. (2017). Adsorption behaviour of reduced graphene oxide towards cationic and anionic dyes: Co-action of electrostatic and $\pi - \pi$ interactions. *Materials Chemistry and Physics*, 194, 243–252. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.03.048
- Mittal, A., Kaur, D., Malviya, A., Mittal, J., & Gupta, V. K. (2009). Adsorption studies on the removal of coloring agent phenol red from wastewater using waste materials as adsorbents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 337(2), 345–354.
 https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.05.016
- Mondal, B., Rangaiah, G. P., & Jana, A. K. (2022). Optimizing algal biodiesel production from a novel reactive distillation based unit: Reducing CO2 emission and cost. *Chemical Engineering and Processing Process Intensification*, *176*(April).
 https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.108948

- Mosleh, S., Rahimi, M. R., Ghaedi, M., Dashtian, K., Hajati, S., & Wang, S. (2017). Ag3PO4/AgBr/Ag-HKUST-1-MOF composites as novel blue LED light active photocatalyst for enhanced degradation of ternary mixture of dyes in a rotating packed bed reactor. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 114, 24–38. https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.01.009
- Mu, L., Tan, Q., Li, X., Zhang, Q., & Cui, Q. (2023). A novel method to store methane by forming hydrate in the high water-oil ratio emulsions. *Energy*, 264(June 2022). https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.126310
- Mukherjee, A., Okolie, J. A., Niu, C., & Dalai, A. K. (2022). Techno Economic analysis of activated carbon production from spent coffee grounds: Comparative evaluation of different production routes. *Energy Conversion and Management: X*, 14(March), 100218. https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2022.100218
- Nadeem, K., Guyer, G. T., & Dizge, N. (2017). Polishing of biologically treated textile wastewater through AOPs and recycling for wet processing. *Journal of Water Process Engineering*, 20(June), 29–39. https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.09.011
- Nandi, B. K., Goswami, A., & Purkait, M. K. (2009). Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. *Journal of Hazardous Materials*, 161(1), 387–395. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.110
- Nava, G., & Perez, J. L. (2013). Efluentes Industriales. Mundo Textil, 121, 64.
- Newcombe, G., Drikas, M., Assemi, S., & Beckett, R. (1997). Influence of characterised natural organic material on activated carbon adsorption: I. Characterisation of concentrated reservoir water. *Water Research*, *31*(5), 965–972. https://doi.org/10.1016/S0043-

1354(96)00324-7

- Ng, C., Marshall, W. E., Rao, R. M., Bansode, R. R., & Losso, J. N. (2003). Activated carbon from pecan shell: Process description and economic analysis. *Industrial Crops and Products*, 17(3), 209–217. https://doi.org/10.1016/S0926-6690(03)00002-5
- O'Connor, J., Sexton, B., & Smart, R. S. C. (2003). Surface Analysis Methods in Materials Science (Second Edi). Springer Wien Heildelberg.
- Ohaver, T. C., & Green, G. L. (1976). Numerical Error Analysis of Derivative Spectrometry for the Quantitative Analysis of Mixtures. *Analytical Chemistry*, 48(2), 312–318. https://doi.org/10.1021/ac60366a016
- Órfão, J. J. M., Silva, A. I. M., Pereira, J. C. V., Barata, S. A., Fonseca, I. M., Faria, P. C. C., & Pereira, M. F. R. (2006). Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons - Influence of pH. *Journal of Colloid and Interface Science*, 296(2), 480–489. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.09.063
- Pearce, C. I., Lloyd, J. R., & Guthrie, J. T. (2003). The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: A review. *Dyes and Pigments*, 58(3), 179–196. https://doi.org/10.1016/S0143-7208(03)00064-0
- Pereira, M. F. R., Soares, S. F., Órfão, J. J. M., & Figueiredo, J. L. (2003). Adsorption of dyes on activated carbons: Influence of surface chemical groups. *Carbon*, 41(4), 811–821. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00406-2
- Pérez-Cadenas, M., Plaza-Recobert, M., Trautwein, G., & Alcañiz-Monge, J. (2018). Development of tailored mesoporosity in carbonised cocoa bean husk. *Microporous and*
Mesoporous Materials, 256, 128–139. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.08.005

- Peters, M. S., & Timmerhaus, K. D. (2003). Plant Design and Economics for Chemical Engineers. In *McGraw-Hill* (Vol. 5).
- Pirilä, M., Cruz, G. J. F., Ainassaari, K., Gomez, M. M., Matějová, L., & Keiski, R. L. (2017). Adsorption of As(V), Cd(II) and Pb(II), in Multicomponent Aqueous Systems using Activated Carbons. *Water Environment Research*, 89(9), 846–855. https://doi.org/10.2175/106143017x14902968254412
- Platon, V., & Constantinescu, A. (2014). Monte Carlo Method in Risk Analysis for Investment Projects. *Procedia Economics and Finance*, 15(14), 393–400. https://doi.org/10.1016/s2212-5671(14)00463-8
- Plaza-recobert, M., Trautwein, G., & Alca, J. (2018). Microporous and Mesoporous Materials Development of tailored mesoporosity in carbonised cocoa bean husk. 256, 128–139. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.08.005
- Plaza-Recobert, M., Trautwein, G., Pérez-Cadenas, M., & Alcañiz-Monge, J. (2017). Preparation of binderless activated carbon monoliths from cocoa bean husk. *Microporous and Mesoporous Materials*, 243, 28–38. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.02.015
- Pollard, S. J. T., Fowler, G. D., Sollars, C. J., & Perry, R. (1992). Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review. *Science of the Total Environment, The*, *116*(1–2), 31– 52. https://doi.org/10.1016/0048-9697(92)90363-W
- Pourebrahim, F., Ghaedi, M., Dashtian, K., Heidari, F., & Kheirandish, S. (2017). Simultaneous removing of Pb2+ ions and alizarin red S dye after their complexation by ultrasonic waves

coupled adsorption process: Spectrophotometry detection and optimization study. *Ultrasonics Sonochemistry*, *35*, 51–60. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.09.002

- Pua, F. L., Sajab, M. S., Chia, C. H., Zakaria, S., Rahman, I. A., & Salit, M. S. (2013). Alkalinetreated cocoa pod husk as adsorbent for removing methylene blue from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(3), 460–465. https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.06.012
- Rajarao, R., Mansuri, I., Dhunna, R., Khanna, R., & Sahajwalla, V. (2014). Study of structural evolution of chars during rapid pyrolysis of waste CDs at different temperatures. *Fuel*, 134, 17–25. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.05.054
- Rattanapan, S., Srikram, J., & Kongsune, P. (2017). Adsorption of Methyl Orange on Coffee grounds Activated Carbon. *Energy Procedia*, 138, 949–954. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.10.064
- Redasani, V. K., Patel, P. R., Marathe, D. Y., Chaudhari, S. R., Shirkhedkar, A. A., & Surana, S. J. (2018). A review on derivative uv-spectrophotometry analysis of drugs in pharmaceutical formulations and biological samples review. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 63(3), 4126–4134. https://doi.org/10.4067/s0717-97072018000304126
- Rodríguez-Reinoso, F., & Molina-Sabio, M. (1992). Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. *Carbon*, 30(7), 1111–1118. https://doi.org/10.1016/0008-6223(92)90143-K
- Rodriguez, J. (2019). Producción de Carbón Activado a partir de la testa de la almendra de cacao con ácido fosforico a 60%. Universidad Nacional de Jaén.

- Romero, C., & Urrego, E. (2016). Estudio Del Cacao En El Peru Y El Mundo. *Ministerio de Agricultura y Riego Del Perú, Octubre*, 1–90. https://www.icco.org/images/iscr/docs/Estudio-del-Cacao-en-el-Peru-2016.pdf
- Rondeau-Mouro, C., Bizot, H., & Bertrand, D. (2011). Chemometric analyses of the 1H-13C cross-polarization build-up of celluloses NMR spectra: A novel approach for characterizing the cellulose crystallites. *Carbohydrate Polymers*, 84(1), 539–549. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.12.018
- Roosta, M., Ghaedi, M., Shokri, N., Daneshfar, A., Sahraei, R., & Asghari, A. (2014).
 Optimization of the combined ultrasonic assisted/adsorption method for the removal of malachite green by gold nanoparticles loaded on activated carbon: Experimental design. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *118*, 55–65.
 https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.08.082
- Saakov, V. S., Drapkin, V. Z., & Krivchenko, A. I. (2013). Derivative Spectro-photometry and Electron Spin Resonance (ESR) Spectroscopy for Ecological and Biological Questions. In *Journal of Visual Languages & Computing* (Vol. 11, Issue 3). Springer Wien Heildelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-7091-1007-2
- Shaiful, M., Hua, C., Zakaria, S., & Abdul, I. (2013). Journal of Environmental Chemical Engineering Alkaline-treated cocoa pod husk as adsorbent for removing methylene blue from aqueous solutions. *Biochemical Pharmacology*, 1(3), 460–465. https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.06.012
- Sikorski, A., & Trzybiński, D. (2014). Structural insight into the interactions between a cationic dye and an anionic surfactant in crystals of 9-aminoacridinium dodecyl sulfate. *Journal of*

Molecular Structure, 1076, 490-495. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.08.010

- Sillanpää, M., & Bhatnagar, A. (2015). NOM Removal by Adsorption. In Natural Organic Matter in Water: Characterization and Treatment Methods. Elsevier Inc. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801503-2.00007-0
- Sing, K. S. W., & Williams, R. T. (2004). Physisorption hysteresis loops and the characterization of nanoporous materials. *Adsorption Science and Technology*, 22(10), 773–782. https://doi.org/10.1260/0263617053499032
- Sotomayor, G., & Feliciano, V. (2013). Tratamiento de Aguas Residuales en Planta de Teñido de Hilos (Issue 505) [Universidad Nacional de Ingeniería]. http://cybertesis.uni.edu.pe/bitstream/uni/1130/1/lopez_gj.pdf
- Tareq, R., Akter, N., & Azam, M. S. (2018). Biochars and biochar composites: Low-cost adsorbents for environmental remediation. In *Biochar from Biomass and Waste: Fundamentals and Applications*. Elsevier Inc. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811729-3.00010-8
- Tavallali, H., & Ostovar, M. (2009). Trace spectrophotometric determination of brilliant green in fish farming water samples. *International Journal of ChemTech Research*, *1*(2), 199–203.
- Tavlieva, M. P., Genieva, S. D., Georgieva, V. G., & Vlaev, L. T. (2013). Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash. *Journal of Colloid and Interface Science*, 409, 112–122. https://doi.org/10.1002/oms.1210090311
- Tecnology HQ. (2021). *Sustainability and Fashion Cities TechnologyHQ*. https://www.technologyhq.org/sustainability-fashion-cities/

- Tong, Y., Duan, L., Jiang, Y., Yang, M., & Pang, L. (2023). Performance study of a novel supercritical CO2 solar-coal supplementary power generation system. *Applied Thermal Engineering*, 218(June 2022). https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2022.119375
- Towler, Gavin Sinnott, R. K. (2013). Chemical Engineering Design Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design (2nd Edition) - Knovel. In *Elsevier*. https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpCEDPPEP4
- Treybal, R. E. (2008). Operaciones de Transferencia de Masa. In *McGraw-Hill* (Segunda Ed). https://doi.org/10.1615/atoz.a.azeotropes
- Valencia, J. S., & Castellar, G. C. (2013). Predicción de las curvas de ruptura para la remoción de plomo (II) en disolución acuosa sobre carbón activado en una columna empacada. *Revista Facultad de Ingenieria Universidad de Antioquia*, 66(1), 141–158.
- Van Erp, T. S., & Martens, J. A. (2011). A standardization for BET fitting of adsorption isotherms. *Microporous and Mesoporous Materials*, 145(1–3), 188–193. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.05.022
- Vargas, A. M. M., Cazetta, A. L., Garcia, C. A., Moraes, J. C. G., Nogami, E. M., Lenzi, E., Costa, W. F., & Almeida, V. C. (2011). Preparation and characterization of activated carbon from a new raw lignocellulosic material: Flamboyant (Delonix regia) pods. *Journal of Environmental Management*, 92(1), 178–184.

https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.09.013

Vargas, A. M. M., Garcia, C. A., Reis, E. M., Lenzi, E., Costa, W. F., & Almeida, V. C. (2010).
 NaOH-activated carbon from flamboyant (Delonix regia) pods: Optimization of preparation conditions using central composite rotatable design. *Chemical Engineering Journal*, *162*(1),

43-50. https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.04.052

- Vinothkannan, M., Karthikeyan, C., Gnana Kumar, G., Kim, A. R., & Yoo, D. J. (2015). One-pot green synthesis of reduced graphene oxide (RGO)/Fe3O4 nanocomposites and its catalytic activity toward methylene blue dye degradation. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *136*(PB), 256–264. https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.09.031
- Wang, G. C. (2016). Slag processing. In *The Utilization of Slag in Civil Infrastructure Construction* (pp. 87–113). https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100381-7.00005-7
- Wang, J., Gao, M., Shen, T., Yu, M., Xiang, Y., & Liu, J. (2019). Insights into the efficient adsorption of rhodamine B on tunable organo-vermiculites. *Journal of Hazardous Materials*, 366, 501–511. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.12.031
- Worsfold, P. J. (2005). SPECTROPHOTOMETRY | Overview. *Encyclopedia of Analytical Science: Second Edition*, 318–321. https://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00714-7
- Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172–184. https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002

Yang, R. T. (2013). Adsorbents: Fundamentals and Applicatios. John Wiley & Soms, Inc.

Zambrano Rodríguez, L. M. (2017). Remoción del colorante textil C. I RB5 en una muestra sintética utilizando carbón activado proveniente de desechos del fruto de Phytelephas aequatorialis a flujo continuo y por lotes. In *Universidad Laica Eloy Alfaro de Manabí* (Vol. 135, Issue January 2006).

https://doi.org/10.1016/j.addr.2018.07.012%0Ahttp://www.capsulae.com/media/Microenca psulation - Capsulae.pdf%0Ahttps://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2019.05.001

- Zela Ochoa, J. R. (2018). Obtención de carbón activado a partir de residuos maderables de la actividad forestal en la provincia de Tahuamanu mediante una técnica ecólogica a nivel piloto [Universidad Nacional Amazónica de Madre de Dios]. http://repositorio.unamad.edu.pe/handle/UNAMAD/366
- Zhao, J., Wang, X., Zhang, L., Hou, X., Li, Y., & Tang, C. (2011). Degradation of methyl orange through synergistic effect of zirconia nanotubes and ultrasonic wave. *Journal of Hazardous Materials*, 188(1–3), 231–234. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.100
- Zhou, Y., Zhang, L., & Cheng, Z. (2015). Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 212, 739–762. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.10.023

Capítulo X. Anexo

Anexo A. Flujo de Caja Proyectado - Evaluación Económica

Flujo de Caja Proyectado - Evaluación Económica												
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Inversión												
Capital Fijo	12.78											
Δ Capital de Trabajo		1.87	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-1.87	
Total de Inversión	12.78	1.87	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-1.87	
Utilidad Neta		3.45	3.45	3.45	3.45	3.45	3.45	3.45	3.45	3.45	3.45	
Depreciación		0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	
Flujo Neto de Fondos	-12.78	2.40	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	6.14	
Aportes	12.78	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Dividendos	0.00	0.00	3.07	3.07	3.07	3.07	3.07	3.07	3.07	3.07	3.07	
Saldo Anual	0.00	2.40	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	3.07	
Caja Acumulada	0.00	2.40	3.60	4.79	5.99	7.19	8.38	9.58	10.78	11.97	15.04	
Flujo Neto de Fondos	-12.78	2.40	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	6.14	
Aportes	12.78	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Dividendos	0.00	0.00	3.07	3.07	3.07	3.07	3.07	3.07	3.07	3.07	3.07	
Saldo Anual	0.00	2.40	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	3.07	
Caja Acumulada	0.00	2.40	3.60	4.79	5.99	7.19	8.38	9.58	10.78	11.97	15.04	

Anexo B. Flujo Neto De Fondos – Evaluación Económica



Flujo Neto De Fondos-Evaluación Económica (MMUS\$ año 0)

□Flujo Neto de Fondos

Flujo de Caja Proyectado - Evaluación Financiera											
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Inversión	6.78										
Capital Fijo		1.44	1.39	1.33	1.28	0.00	0.00	0.00	0.00		0.00
Amortización de Deuda		1.87	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-1.87
Δ Capital de Trabajo	6.78	3.31	1.39	1.33	1.28	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-1.87
Total de Inversión		2.26	2.36	2.46	2.55	2.63	2.63	2.63	2.63	2.63	2.63
Utilidad Neta		0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82
Depreciación	-6.78	-0.23	1.79	1.94	2.09	3.45	3.45	3.45	3.45	3.45	5.32
Flujo Neto de Fondos	6.78	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Aportes	0.00	0.00	2.01	2.10	2.19	2.27	2.34	2.34	2.34	2.34	2.34
Dividendos	0.00	0.00	-0.22	-0.16	-0.10	1.18	1.11	1.11	1.11	1.11	2.98
Saldo Anual	0.00	0.00	-0.22	-0.38	-0.48	0.70	1.81	2.91	4.02	5.13	8.10
Caja Acumulada	-6.78	-0.23	1.79	1.94	2.09	3.45	3.45	3.45	3.45	3.45	5.32
Flujo Neto de Fondos	6.78	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Aportes	0.00	0.00	2.01	2.10	2.19	2.27	2.34	2.34	2.34	2.34	2.34
Dividendos	0.00	0.00	-0.22	-0.16	-0.10	1.18	1.11	1.11	1.11	1.11	2.98
Saldo Anual	0.00	0.00	-0.22	-0.38	-0.48	0.70	1.81	2.91	4.02	5.13	8.10
Caja Acumulada	6.78										

Anexo C. Flujo De Caja Proyectado – Evaluación Financiera



Anexo D. Flujo Neto De Fondos – Evaluación Financiera

Flujo Neto de Fondos - Evaluación Financiera (MM US\$ del Año 0)

CIFlujo Neto de Fondos

			SE	NSIBI	LIDAE) A LA	INVE	ERSIO	N				
]	EVAL	UACIÓ	ÓN EC	ONÓN	IICA					
ρ	FNF (MMUS\$ AÑO 0) RENTABILIDAD												
р	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	VPN	TIR
0.9	-11.50	2.40	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	6.14	8.76	31.12%
0.95	-12.14	2.40	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	6.14	8.12	29.33%
1	-12.78	2.40	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	6.14	7.48	27.68%
1.05	-13.42	2.40	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	6.14	6.84	26.17%
1.1	-14.06	2.40	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	6.14	6.20	24.76%
1.15	-14.70	2.40	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	6.14	5.56	23.46%

		SENS	SIBILI	DAD A	AL PRI	ECIO I	DE MA	TERL	A PRI	MА			
	EVALUACIÓN ECONÓMICA												
O	FNF (MMUS\$ AÑO 0) RENTABILIDAD												
р	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	VPN	TIR
0.85	-12.78	2.79	4.66	4.66	4.66	4.66	4.66	4.66	4.66	4.66	6.53	9.44	30.83%
0.9	-12.78	2.66	4.53	4.53	4.53	4.53	4.53	4.53	4.53	4.53	6.40	8.78	29.79%
0.95	-12.78	2.53	4.40	4.40	4.40	4.40	4.40	4.40	4.40	4.40	6.27	8.13	28.74%
1	-12.78	2.40	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	6.14	7.48	27.68%
1.05	-12.78	2.27	4.14	4.14	4.14	4.14	4.14	4.14	4.14	4.14	6.01	6.83	26.62%
1.1	-12.78	2.14	4.01	4.01	4.01	4.01	4.01	4.01	4.01	4.01	5.88	6.18	25.55%
1.15	-12.78	2.01	3.88	3.88	3.88	3.88	3.88	3.88	3.88	3.88	5.75	5.52	24.48%
1.2	-12.78	1.88	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	5.62	4.87	23.39%

		/
ALMANDI ID A D		TONT
	$\mathbf{A} \cup \mathbf{A} \cup $	

]	EVAL	UACIĆ	ON EC	ONÓN	1 ICA					
ß	FNF (MMUS\$ AÑO 0)											RENTA	BILIDAD
р	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	VPN	TIR
0.9	-12.78	1.94	3.81	3.81	3.81	3.81	3.81	3.81	3.81	3.81	5.68	5.18	23.91%
0.95	-12.78	2.17	4.04	4.04	4.04	4.04	4.04	4.04	4.04	4.04	5.91	6.33	25.81%
1	-12.78	2.40	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	6.14	7.48	27.68%
1.05	-12.78	2.63	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	4.50	6.37	8.63	29.54%
1.1	-12.78	2.86	4.73	4.73	4.73	4.73	4.73	4.73	4.73	4.73	6.59	9.78	31.38%
1.15	-12.78	3.09	4.96	4.96	4.96	4.96	4.96	4.96	4.96	4.96	6.82	10.93	33.20%

SENSIBILIDAD AL USO DE MATERIA PRIMA (cáscara/carbón)													
]	EVAL	UACIÓ	ÓN EC	ONÓN	1 ICA					
0	ρ FNF (MMUS\$ AÑO 0) RENTABILIDAD												
р	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	VPN	TIR
0.9	-12.78	2.66	4.53	4.53	4.53	4.53	4.53	4.53	4.53	4.53	6.40	8.78	29.79%
0.95	-12.78	2.53	4.40	4.40	4.40	4.40	4.40	4.40	4.40	4.40	6.27	8.13	28.74%
1	-12.78	2.40	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	6.14	7.48	27.68%
1.05	-12.78	2.27	4.14	4.14	4.14	4.14	4.14	4.14	4.14	4.14	6.01	6.83	26.62%
1.1	-12.78	2.14	4.01	4.01	4.01	4.01	4.01	4.01	4.01	4.01	5.88	6.18	25.55%

	SENSIBILIDAD AL COSTO VARIABLE												
	EVALUACIÓN ECONÓMICA												
0		RENTABILIDAD											
р	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	VPN	TIR
0.8	-12.78	2.40	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	6.14	7.49	27.70%
0.85	-12.78	2.40	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	6.14	7.49	27.69%
0.9	-12.78	2.40	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	6.14	7.48	27.69%
0.95	-12.78	2.40	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	6.14	7.48	27.68%
1	-12.78	2.40	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	6.14	7.48	27.68%
1.05	-12.78	2.40	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	6.14	7.48	27.68%
1.1	-12.78	2.40	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	6.14	7.48	27.67%
1.15	-12.78	2.40	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	6.14	7.47	27.67%
1.2	-12.78	2.40	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	4.27	6.14	7.47	27.67%

			SE	NSIBI	LIDAI) a la	A INVE	ERSIO	N				
]	EVAL	UACIO	ÓN FIN	VANC	IERA					
0	FNF (MMUS\$ AÑO 0) RENTABILIDAD												
р	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	VPN	TIR
0.9	-6.10	-0.05	1.96	2.10	2.22	3.45	3.45	3.45	3.45	3.45	5.32	5.91	30.33%
0.95	-6.44	-0.14	1.88	2.02	2.15	3.45	3.45	3.45	3.45	3.45	5.32	5.34	28.24%
1	-6.78	-0.23	1.79	1.94	2.09	3.45	3.45	3.45	3.45	3.45	5.32	4.77	26.34%
1.05	-7.12	-0.33	1.71	1.87	2.02	3.45	3.45	3.45	3.45	3.45	5.32	4.20	24.59%
1.1	-7.46	-0.42	1.63	1.79	1.95	3.45	3.45	3.45	3.45	3.45	5.32	3.64	22.98%
1.15	-7.80	-0.51	1.55	1.72	1.88	3.45	3.45	3.45	3.45	3.45	5.32	3.07	21.49%

Anexo F. Sensibilidad en Evalua	ción Financiera
---------------------------------	-----------------

		SEN	SIBILI	DAD A	AL PR	ECIO	DE MA	ATERI	A PRI	MA			
	EVALUACIÓN FINANCIERA												
0	FNF (MMUS\$ AÑO 0) RENTABILIDAD												
р	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	VPN	TIR
0.85	-6.78	0.16	2.18	2.33	2.48	3.84	3.84	3.84	3.84	3.84	5.71	6.73	30.96%
0.9	-6.78	0.03	2.05	2.20	2.35	3.71	3.71	3.71	3.71	3.71	5.58	6.08	29.42%
0.95	-6.78	-0.10	1.92	2.07	2.22	3.58	3.58	3.58	3.58	3.58	5.45	5.43	27.88%
1	-6.78	-0.23	1.79	1.94	2.09	3.45	3.45	3.45	3.45	3.45	5.32	4.77	26.34%
1.05	-6.78	-0.36	1.66	1.81	1.96	3.32	3.32	3.32	3.32	3.32	5.19	4.12	24.80%
1.1	-6.78	-0.49	1.53	1.68	1.83	3.19	3.19	3.19	3.19	3.19	5.06	3.47	23.26%
1.15	-6.78	-0.62	1.40	1.55	1.70	3.06	3.06	3.06	3.06	3.06	4.93	2.82	21.72%
1.2	-6.78	-0.75	1.27	1.42	1.57	2.93	2.93	2.93	2.93	2.93	4.80	2.17	20.17%

SENSIBILIDAD A LA CAPACIDAD DE PRO	DUCCIÓN
SENSIBILIDAD A LA CAFACIDAD DE FRO	DUCCION

	EVALUACIÓN FINANCIERA												
ß	P FNF (MMUS\$ AÑO 0) RE										RENTA	BILIDAD	
р	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	VPN	TIR
0.9	-6.78	-0.69	1.34	1.49	1.63	2.99	2.99	2.99	2.99	2.99	4.86	2.48	20.90%
0.95	-6.78	-0.46	1.57	1.72	1.86	3.22	3.22	3.22	3.22	3.22	5.09	3.62	23.62%
1	-6.78	-0.23	1.79	1.94	2.09	3.45	3.45	3.45	3.45	3.45	5.32	4.77	26.34%
1.05	-6.78	-0.01	2.02	2.17	2.31	3.68	3.68	3.68	3.68	3.68	5.55	5.92	29.06%
1.1	-6.78	0.22	2.25	2.40	2.54	3.91	3.91	3.91	3.91	3.91	5.78	7.07	31.77%
1.15	-6.78	0.45	2.48	2.63	2.77	4.14	4.14	4.14	4.14	4.14	6.01	8.22	34.50%

	SENSIBILIDAD AL USO DE MATERIA PRIMA (Cáscara/Carbón)												
EVALUACIÓN FINANCIERA													
0	FNF (MMUS\$ AÑO 0) RENTABILI										ABILIDAD		
р	0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10								VPN	TIR			
0.9	-6.78	0.03	2.05	2.20	2.35	3.71	3.71	3.71	3.71	3.71	5.58	6.08	29.42%
0.95	-6.78	-0.10	1.92	2.07	2.22	3.58	3.58	3.58	3.58	3.58	5.45	5.43	27.88%
1	-6.78	-0.23	1.79	1.94	2.09	3.45	3.45	3.45	3.45	3.45	5.32	4.77	26.34%
1.05	-6.78	-0.36	1.66	1.81	1.96	3.32	3.32	3.32	3.32	3.32	5.19	4.12	24.80%
1.1	-6.78	-0.49	1.53	1.68	1.83	3.19	3.19	3.19	3.19	3.19	5.06	3.47	23.26%

	SENSIBILIDAD AL COSTO VARIABLE												
	EVALUACIÓN FINANCIERA												
Q	FNF (MMUS\$ AÑO 0) RENTABILIDA										ABILIDAD		
р	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	VPN	TIR
0.8	-6.78	-0.23	1.80	1.95	2.09	3.45	3.45	3.45	3.45	3.45	5.32	4.78	26.36%
0.85	-6.78	-0.23	1.80	1.95	2.09	3.45	3.45	3.45	3.45	3.45	5.32	4.78	26.36%
0.9	-6.78	-0.23	1.80	1.95	2.09	3.45	3.45	3.45	3.45	3.45	5.32	4.78	26.35%
0.95	-6.78	-0.23	1.79	1.94	2.09	3.45	3.45	3.45	3.45	3.45	5.32	4.78	26.35%
1	-6.78	-0.23	1.79	1.94	2.09	3.45	3.45	3.45	3.45	3.45	5.32	4.77	26.34%
1.05	-6.78	-0.23	1.79	1.94	2.09	3.45	3.45	3.45	3.45	3.45	5.32	4.77	26.33%
1.1	-6.78	-0.24	1.79	1.94	2.08	3.45	3.45	3.45	3.45	3.45	5.32	4.77	26.33%
1.15	-6.78	-0.24	1.79	1.94	2.08	3.45	3.45	3.45	3.45	3.45	5.32	4.77	26.32%
1.2	-6.78	-0.24	1.79	1.94	2.08	3.45	3.45	3.45	3.45	3.45	5.32	4.76	26.32%

Anexo G. Artículo De Investigación

Título	Autores	Revista
"Simultaneous adsorption of a ternary mixture of brilliant green, rhodamine B and methyl orange as artificial wastewater onto biochar from cocoa pod husk waste. Quantification of dyes using the derivative spectrophotometry method"	Bryan M. Córdova, Jean P. Santa Cruz, Tony V. Ocampo M., Ronny G. Huamani-Palomino y Angélica María Baena-Moncada	Royal Society of Chemistry

NJC



PAPER



Cite this: New J. Chem., 2020, 44, 8303

Simultaneous adsorption of a ternary mixture of brilliant green, rhodamine B and methyl orange as artificial wastewater onto biochar from cocoa pod husk waste. Quantification of dyes using the derivative spectrophotometry method;

Aiming to mitigate disposal and water pollution problems, biochars were prepared from cocoa pod husk (CPH) waste for application in artificial wastewater simulating real conditions of textile effluents. Therefore, the morphological properties of biochars obtained via one/two step NaOH activation were compared and characterized by XRD, Raman spectroscopy, FESEM/EDS and the BET technique. According to these results, biochar obtained from the one-step method (AQ1) was chemically characterized by Boehm titration as well as the point of zero charge and used for the removal of a mixture of brilliant green (BG), rhodamine B (RB) and methyl orange (MO) as artificial wastewater. To evaluate the remaining concentration of each dye after adsorption without previous separation, a derivative spectrophotometry method was applied because some overlap will occur. In order to overcome this problem, adequate wavelengths for each dye in the mixture were established: BG = 631, RB = 592 and MO = 377 nm. Additionally, optimum conditions were determined such as pH 6 and a dosage of 50 mg and the effect of the initial dye concentration was studied in the range of 5–20 mg L^{-1} . The adsorption rate of the ternary dye mixture was fitted to the pseudo second-order model and the affinity of AQ1 towards each dye was in the following order: BG > RB > MO. Furthermore, the adsorption isotherm data were described by multi-component Langmuir and Freundlich models. Finally, the presence of sodium chloride was explored and the synergetic effect in the removal of BG and MO was demonstrated, whereas the adsorption of RB was not promoted under the influence of this salt widely used in the textile industry.

Received 21st February 2020, Accepted 24th April 2020

DOI: 10.1039/d0nj00916d

rsc.li/njc

1. Introduction

The increasing development of the textile industry is reflected in nearly 10 000 commercial dyes and pigments, with worldwide annual production over 7×10^5 tons.¹ This industry is characterized by its high water consumption and for being one of the largest industrial producers of coloured effluents² as well as many other dye and pigment-using industries such as paper,

leather tanning, cosmetics and plastics.³ Textile industry effluent discharge causes environmental problems due to the presence of complex mixtures of cationic and anionic dyes⁴⁻⁶ including some toxic metal ions in wastewater.7-10 For this reason, new alternatives for the removal of dyes in aqueous solutions have been developed such as photodegradation/ photocatalytic processes by UV-vis,11,12 advanced oxidation processes,¹³ graphene derivatives,¹⁴ electro-Fenton,¹⁵ ultrasonic methods,¹⁶ etc. However, most of these processes are not feasible to implement at the industrial level owing to their highcost, low efficiency, and disposal of sludge or cannot be applied for other pollutants. On the other hand, the adsorption process relies on the utilization of solid adsorbents with no chemical degradation and is preferred for reasons of convenience, economics, ease of operation and simplicity.¹⁷ Moreover, adsorption is recognized as the most versatile process used in lesser developing countries and is currently being applied extensively for the removal of dyes from aqueous solutions.¹⁸⁻²⁰

^a Group of Biomaterials and Polymers, Faculty of Science, National University of Engineering, Av. Túpac Amaru 210, Lima 25, Lima, Peru.

E-mail: bcordovav@uni.pe

^b Laboratorio de Operaciones Unitarias, Facultad de Ingeniería Química y Textil, Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima, Peru

^c Laboratorio de Investigación de Electroquímica Aplicada, Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima, Peru. E-mail: abaenam@uni.edu.pe

 $[\]dagger$ Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/ d0nj00916d

The utilization of agricultural waste for preparaton of adsorbents and biocomposites^{21–23} makes the process economically feasible and attractive for scale-up.

Taking into account that Peru is one of the leading exporters of organic cocoa beans (*Theobroma cacao* L.) in the region,²⁴ the use of cocoa pod husk (CPH) waste for the production of biochars is an attractive alternative because ten tons of wet CPH are generated for each ton of dry cocoa beans.²⁵ Preliminary studies have evidenced that two-step chemical activation of lignocellulosic biomass with NaOH provides good results, as compared to a one-step chemical activation process.^{26,27}

This paper deals with the utilization of CPH as a raw material for the preparation of biochars under alkaline conditions through two methods: (i) one-step and (ii) two-step NaOH activation. The biochar prepared from the one-step method was characterized and employed for the removal of a ternary dye mixture in aqueous medium simulating artificial wastewater containing one anionic (methyl orange, MO) and two cationic dyes (brilliant green, BG and rhodamine B, RB). Finally, the remaining concentration of each dye after the adsorption process was quantified without any preliminary separation using the derivative spectrophotometry method (DSM).^{28–30}

2. Experimental

2.1. Materials

CPH was supplied by cocoa producers from the district of La Peca (latitude 5°36′44″S, 78°26′16″ W), province of Bagua, located in Amazonas, one of the main cocoa growing regions in Peru. Methyl orange and brilliant green were purchased from Riedel-de-Haën[™]. Sodium hydroxide, sodium chloride and rhodamine B were supplied by Merck. The only reagents of technical grade were sodium bicarbonate and sodium carbonate, whereas deionized water was used for all procedures.

2.2. Preparation of biochars

Aiming to develop a suitable method for preparation of biochars capable of removing a mixture of anionic and cationic dyes, two chemical activation processes based on the protocols of F. Pua *et al.*³¹ and Vargas *et al.*²⁷ were performed. Biochars were prepared in a fixed-bed quartz reactor of 0.6 m (length) and 36 mm (inner diameter). To the best of our knowledge, this is the first time that adsorbents of this type have been prepared from CPH under an argon atmosphere for adsorption of dyes in artificial wastewater. The high price of argon is the main limitation for real applications. However, its role in the kinetics of the coal drying process³² and its effect on the roughness and morphology of carbon films³³ encouraged us to explore briefly its activity on the morphology of biochars derived from CPH.

2.2.1. Biochars *via* one-step NaOH activation. All the CPH waste was washed with distilled water and dried in an oven at 110 °C for 18 h. Next, the raw material was ground and sieved into a ro-tap to a mesh size between 350 and 500 μ m. Then, 5.0 g of CPH powder was stirred at 500 rpm for 2 h in 1 mol L⁻¹ NaOH at 20 ± 2 °C. After that, the CPH powder was filtered off

and dried in an oven at 90 °C for 12 h prior to pyrolysis. The activated CPH powder was placed under an argon atmosphere (the flow rate was set to 20 L h⁻¹) in a pyrolyzer which was heated to 750 °C at 4 °C min⁻¹ and kept at that temperature for 1 h. Finally, the biochars prepared by this method (AQ₁) were cooled to room temperature and washed with 0.1 mol L⁻¹ HCl followed by warm distilled water until pH 7. The obtained product was dried and stored in a desiccator for later use.

2.2.2. Biochars *via* two-step NaOH activation. Preparation of biochars was performed according to the literature²⁶ with minor modifications. First, CPH powder was placed in the pyrolyzer and heated from 25 to 550 °C at a heating rate of 4 °C min⁻¹ in an argon atmosphere. Next, the temperature was maintained at 550 °C for 1 h before activation with 1 mol L⁻¹ NaOH solution (stirred at 500 rpm) for 6 h. The obtained product was rinsed with distilled water until pH 7 and dried prior to pyrolysis in the same conditions as AQ₁. The biochars prepared by this method were denominated as AQ₂ and stored in a desiccator under ambient conditions.

2.3. Surface characterization and instrumental analysis

The morphology of CPH and the biochars were studied by field emission scanning electron microscopy (FESEM, HITACHI-SU 8230) and energy dispersive spectroscopy (EDS, XFlash FlatQUAD). The XRD patterns were recorded using an X-ray diffractometer (Bruker D8 Advance) for 2θ values in the range 10–60°. Absorbance was measured in a UV-vis spectrophotometer (GENESYS 10S, Thermo Scientific) and the textural properties of the biochars were studied by N2-sorption measurements at liquid nitrogen temperature using micrometrics GEMINI VII-equipment. ¹³C CP-MAS NMR analyses of solid powdered samples were conducted using Bruker Avance III-400 equipment, operating at a 9.4 T magnetic field $(\nu (^{1}H) = 400 \text{ MHz})$. All the NMR experiments were conducted at 295 K. The samples were packed into a 4 mm zirconia rotor using a Kel-F cap to close it. The packed rotor was spun at 5 kHz. The ¹³C resonance frequency was 100.57 MHz with a pulse sequence based on cross polarization with magic angle spinning and total sideband suppression (CP-MAS-TOSS). The ¹³C 90 degree pulse was set to 5 µs, the recycle delay was 3 s and the contact time during the cross polarization period (CP) was 2 ms. The highpower decoupling field was set to 83.3 kHz (P90(¹H) = 3 μ s) and adamantane was used as an external reference for ¹³C chemical shift calibration (38.5 ppm for CH_2 resonance).

2.4. Experimental details

All experiments were conducted in 250 mL Erlenmeyer flasks by taking 50 mL of ternary dye solution under batch conditions at room temperature. The artificial wastewater was prepared by dissolving accurately weighed amounts of each dye in deionized water. The ternary dye solution was prepared taking into consideration that the order of the dye addition to the mixture could change the colour intensity. Equal volumes of single dye-containing solutions were sequentially mixed in the following order: BG, MO and RB. The order was selected to maintain both the non-covalent and covalent forces,³⁴ and prevent changes to the colour intensity that result from mixing.

We believe that the sulphate and sulfonate groups from MO may be able to interact with amines and aromatic groups of RB and BG *via* van der Waals and weak C–H···O hydrogen bonds.³⁵

The effect of important parameters during the sorption process were explored such as pH, adsorbent dose, the effect of the initial dye concentration and the adsorption kinetics. The equilibrium was described by Langmuir and Freundlich isotherms and discussed in terms of its linearized equations. Finally, sodium chloride was consider as an interfering agent, due to its inhibitory effect on the removal of RB³⁶ and for its crucial role to attain high fixation of dyes in the textile industry.³⁷

3. Result and discussion

3.1. Characterization of biochars and CPH

The surface roughness and pore structure of CPH and the biochars were imaged by FESEM. The surface of CPH is shown in Fig. 1(a) and (b) where an irregular cracked surface with no porous structure is appreciated. After the treatment with NaOH, CPH powder was burnt off at 750 °C. One-step NaOH activation provides biochars with a structure similar to a honeycomb arrangement with a porosity diameter of 5-15 nm. Besides, very few micropores with mean diameter below 2 nm are shown in Fig. 1(c) and (d) where is also observed a non porous surface. In general, almost all particles exhibit a mesoporous structure due to the removal of some lignin, hemicellulose³⁸ or impurities produced by the activating agent. Inorganic matter in the way of salts probably played the role of a doping agent which could have induced irregularities in the configuration of some carbon atoms.³⁹ This morphology of cylindrical holes combined with non-porous surface is observed in AQ₁ structure (Fig. S1a, ESI[†]). The violent release of volatile organic compounds during pyrolysis could have produced the honeycomb mesoporous structure.⁴⁰ On the contrary, AQ₂ presents a macroporous structure which is surrounded by rare chaotic regions probably caused by the activation using a strong base like NaOH that induces this macroporous morphology (Fig. S1b, ESI[†]).⁴¹

The elemental composition of CPH (Fig. S2(a), ESI[†]) from the EDS-mapping technique is mainly C (50.6 wt%) and O (46.6 wt%) due to the biological composition rich in fatty esters, mucilage, gums and pectin.⁴² A low content of N (2.25 wt%) and Mg (0.55 wt%) was detected; N and Mg are usually found in inorganic matter when lignocellulosic precursors are used as raw material.⁴³ Nevertheless, the presence of oxygen is drastically reduced after pyrolysis because according to Rajarao *et al.*⁴⁰ the C=O and C-O groups are not stable above 550 °C and are usually degraded at around 700 °C. Lastly, the EDS-mapping of AQ₁ (Fig. S2(b), ESI[†]) shows a slightly superior carbon content (86.2 wt%) in contrast to AQ₂ (83.1 wt%) (Fig. S2(c), ESI[†]).

The presence of nitrogen in AQ_2 (3.47 wt%) is an indicator that inorganic matter is still remaining on the surface; this fact could explain the reason why the porosity was not developed efficiently. It is possible that during NaOH activation of CPH, almost all the mineral matter was removed, generating a raw material potentially effective to produce mesoporous biochars. This fact is confirmed by the absence of nitrogen and the lower content of magnesium in AQ_1 , Mg (0.71 wt%), compared to AQ_2 , Mg (1.68 wt%). The presence of silicon in AQ_1 (0.61 wt%) is associated with impurities during pyrolysis. Based on these findings, the activation process must be explored carefully because the success of a well-developed mesoporous structure depends directly on the activation process and the raw material employed during the pyrolysis. For instance, Vargas et al.^{26,27} reported that two-step NaOH activation provides biochars with a high porosity when flamboyant pods are used as starting material.

The CPH exhibits a classical CP MAS spectrum (Fig. 2(a)) of lignocellulosic biomass, which is basically composed of cellulose and lignin. The peak at 22.0 ppm is attributed to acetyl methyl groups of hemicellulose, whereas the peak at 56.0 ppm is assigned to lignin methoxy groups.²⁷ The region between 90 and 60 ppm is associated with carbinolic carbons present in CPH. The peaks



Fig. 1 FESEM images of (a and b) CPH and (c and d) AQ1.



Fig. 2 (a) CP-MAS-TOSS $^{13}C{}^{1}H{}$ -NMR spectrum of CPH at a spinning speed of 5 kHz, (b) characterization of AQ₁ and AQ₂ by Raman spectroscopy, (c) XRD patterns of AQ₁ and AQ₂, and (d) adsorption–desorption isotherms of AQ₁ and AQ₂.

at 65 ppm and 63.2 ppm are characteristic of the aliphatic C6 from native cellulose IB, typically found in similar materials to CPH such as cotton and wood.⁴⁴ Also, the intense peak centered at 72.5 ppm with a shoulder at 74.7 ppm may correspond to C2 and C5 respectively.⁴⁵ It is probably that the anisotropic nature of carbons in the structure produces broad peaks and overlapping as could be appreciated with the two small peaks of C4 present at around 88-89 ppm and 84.3 ppm. These peaks correspond to the crystalline and surface chains of cellulose,⁴⁴ while the resonance of C1 is notorious in the range of 90-82 ppm. The region around 100 ppm is typical of anomeric carbons from cellulose and hemicelullose. On the other hand, lignin can be found undoubtedly at 157-142 ppm as was expected. Furthermore, we tentatively assign the signals ranging from 140 to 110 ppm to lignin since cellulose and hemicellulose do not exhibit distinct peaks at these frequencies.⁴⁶ Finally, a broad distinctive peak of CPH is found between 165 and 186 ppm assigned to the carboxylic carbons from acetyl groups. The acquisition of the NMR spectrum for the modified and thermally treated samples $(AQ_1 \text{ and } AQ_2)$ was not possible due to the very intense artifacts and reflection in the FID signals.

In order to study the molecular vibration and structural order of biochars, Raman spectra were analysed in the range of 1800–800 cm⁻¹ as shown Fig. 2(b). As expected, AQ₁ and AQ₂ present two broad bands characteristic of activated carbons. The first band at $\sim 1575 \text{ cm}^{-1}$ is called G (Graphitic) and is related to the stretching vibrations of sp² carbon atoms in the carbon ring or long carbon chains in graphite. The band situated at ~ 1318 cm⁻¹ is denoted D (Defect) and is assigned to the disordered arrangement in materials with low symmetry, defects and disorder in this type of adsorbents.⁴⁷ Also, an overlapping peak (which reflects the presence of 3-5 fused benzene rings) between the D and G bands is studied through the ratio $I_{\rm V}/I_{\rm G}$, an important parameter regarding the amorphous structure of carbonaceous materials. This relation can be calculated using the intensities of the valley (I_V) and the G band $(I_{\rm G})$.⁴⁰ As is depicted in Fig. S3 (ESI^{\dagger}), AQ₁ and AQ₂ present very similar proportions of amorphous carbon with I_V/I_G values of 0.75 and 0.78, respectively. These results indicate that the porous structure of AQ_1 is slightly less amorphous than AQ_2 . Further important information could be obtained from the intensities (I_D/I_G) of the D and G bands, which are related to the crystallite sizes (La) and defects of carbon materials.⁴⁸ This parameter can be estimated using Raman spectroscopy by an advantageous general formula validated with any excitation laser wavelength λ (nm) in the visible range according to eqn (1):⁴⁹

La (nm) = (2.4)
$$(\lambda^4) \cdot (I_D/I_G)^{-1} (10^{-10})$$
 (1)

In this work, a 638 nm laser beam was used and La values of 30 and 34 nm were determined for AQ₁ and AQ₂, respectively. In both cases, the crystallite sizes are very similar but is clearly noted that the D band in AQ₁ is narrower than in AQ₂. This fact reflects the restricted distribution of crystallite sizes in AQ₁. This result is also confirmed by the ratio I_D/I_G , a parameter related to the graphitization of biochars (Fig. S3, ESI⁺).

Based on the I_D/I_G ratio, AQ₁ exhibits a major grade of disorder in relation to AQ₂ in spite of being structurally more crystalline. To sum up, it may be considered that AQ₁ is a polycrystalline biochar composed of a number of crystallites held together by thin layers of amorphous carbon distributed in some particular regions throughout the structure. The higher presence of oxygenated groups in AQ₁ compared to AQ₂ is deduced by the Raman intensities of each biochar. A decrease in the total Raman intensities is attributed to the loss of oxygenated functional groups, aliphatic chains and more predominantly to the growth of condensed aromatic ring systems.³⁸

As expected, the XRD patterns of AQ_1 and AQ_2 depicted in Fig. 2(c) reveal an intense peak at $2\theta = 29.5^{\circ}$ attributed to the inherent composition of cocoa bean husk as a raw material.⁴² This peak, as well as the peaks at 43.0° and 39.5 corresponding to the (101) and (100) planes, is due to the disordered graphitic phase of the biochars.⁵⁰ The (100) plane can be appreciated in the XRD pattern of CPH (Fig. S4, ESI[†]) at 38.1° and is consistent with the litererature.⁴² However, the (101) plane is not shown in the diffractogram of CPH and reflects a higher degree of graphitization in both biochars. The 002 diffraction profile represents the amorphous phase of carbon materials⁵¹ and is only appreciated in AQ₂ and CPH. This finding is in good agreement with the hypothesis that AQ₁ presents a more ordered structure compared to AQ₂ as was demonstrated by Raman analysis.

The textural characteristics of both biochars were determined by N₂ adsorption-desorption isotherms. The specific surfaces areas of both adsorbents were compared using the BET method. As is appreciated in Fig. 2(d), both curves are of pseudo-type II with an H3 hysteresis loop, typical of a mesoporous structure. It must be noticed that the H3 loop does not present a plateau at high P/P^0 values and therefore this type of isotherm should not be referred to as type IV.⁵² A pseudo-type II isotherm is very similar to type IV due to the presence of hysteresis characteristic of capillary condensation (which occurs in the desorption branch), while multilayer adsorption plays a crucial role on the adsorption side. In the microporous region of 0.05–0.3, the initial volume of AQ_2 is a bit higher than AQ₁. Also, it can be clearly noticed that AQ₁ presents an abrupt cut-off at $P/P^0 = 0.43$. This phenomenon is very common in mesoporous materials and in the case of AQ₁ is remarkably steep in comparison to AQ₂. This cut-off occurs in the range of 0.43-0.52 and is an indicator that both biochars possess pores in the range of 1.7-2 nm.52 This asseveration is confirmed in Fig. S5 (ESI[†]) where the mesopore width was calculated according to the BJH method. In both cases, the biochars show mesoporous structure (2 nm < mesopore width < 50 nm), AQ₁ being the most well-developed porous material from its mesopore and macropore size distribution as could be clearly appreciated in the inset of Fig. S5 (ESI[†]). Finally, it is common that very low pressures are excluded from the fitting range due to some physical phenomena such as lateral interactions, molecular width pores and so on.53 As a result, it was not possible to obtain both specific surface areas since the calculated C values were negative.

3.2. Application of the derivative spectroscopic method (DSM)

The determination of colourants in textile wastewater is a great concern of colour using industries since the presence of unnatural colour reduces the water quality tremendously for being unaesthetic and unpleasant.⁵⁴ In addition to this, textile effluents are usually a complex mixture of two or more dyes including the presence of neutral salts used for fixation of fibers. Hence, the application of the DSM emerged as an attractive alternative when is necessary to determine accurately the remaining concentration of a particular dye in a mixture solution without any separation after the adsorption process. The DSM has been studied deeply and it was concluded that it gives the lowest total errors in comparison to other methods⁵⁵ due to its reliability, high sensivity, less expensive instrumentation and simplicity. Due to the several advantages mentioned before, this method could be implemented in wastewater laboratories of many industries in order to establish strict quality control of the post treated water. However, a limitation of the DSM deals with the fact that all dyes present in the medium must be known or previously established. In that sense, many authors such as Ghaedi and co-workers have employed the DSM during the removal of binary,56 ternary,57 and quaternary58 mixtures of dyes even containing some heavy metal ions.^{8,9}

In order to provide an ideal adsorbent for a ternary dye mixture (2 cationic dyes and 1 anionic dye), both biochars were tested for the removal of 10 mg L^{-1} cationic dye (methylene blue) solution without any adjustment of the pH (Fig. S6, ESI⁺). Probably, the porous structure generated by the one-step NaOH activation process can be directly associated with the production of biochars with high affinity towards cationic dyes since encouraging results were obtained through this activation method. For this reason, AQ1 was selected and used for the removal of artificial wastewater containing a mixture of MO, RB and BG. Due to the overlap caused by the mixture of dyes (Fig. 3(a)), first and second order derivative spectra were acquired by the DSM and the appropriate wavelengths (λ) for each dye were determined using the zero crossing technique.⁵⁹ Based on this procedure, the first derivative spectrum is depicted in Fig. 3(b) and an adequate λ for each dye in the mixture was assigned. In the case of RB, it was not possible to find an appropriate λ at which the derivatives of both MO and BG were 0. Thus, the second derivative spectrum was recorded in order to establish the optimum λ for RB (592 nm) as shown Fig. 3(c).

3.3. pH at the point of zero charge (pH_{PZC})

 pH_{PZC} is an important characterization parameter related to the electrostatic interaction on the surface of adsorbents in relation to the pH of the medium. The pH_{PZC} of carbonaceous materials such as activated carbons can vary greatly depending strongly on the activation method by which they were prepared.⁶⁰ In order to explain the electrical interactions between AQ₁ and the colourants in the mixture, pH_{PZC} was determined by the batch equilibration technique detailed in previous work.⁶¹ In Fig. S7 (ESI†) it can be appreciated that the pH_{PZC} ($pH_f = pH_o$) of AQ₁ is around 7.85, which means that at a lower pH than 7.85 the



Fig. 3 Application of the DSM for selection of an adequate λ for each dye in artificial wastewater: (a) absorption spectra of MO, RB and BG in single and ternary mixtures (artificial wastewater) and (b) first and (c) second order derivative spectra of artificial wastewater and each dye in single solutions.

surface tends to be charged positively while at pH > 7.85 the surface may acquire negative charge. It is possible that the argon atmosphere could have influenced the almost neutral pH_{PZC} since the charge on the surface of biochars is associated with the atmosphere employed during pyrolysis.⁶² To achieve a basic character on activated carbons, a flow of H₂ ought to be used during the pyrolysis, while N₂ promotes the formation of acidic sites on the surface.⁶³

3.4. Effect of pH in single and ternary dye mixtures

pH is one of the most important parameters that must be established before the adsorption test with any kind of material. Hence, the mixture spectra were recorded from pH 3 until pH 10 since some dyes tend to be degraded at pH below 3 or beyond 10. In spite of this, some authors consider that the high adsorption increment at pH higher than 8 is basically due to the adsorption mechanism⁶⁴ rather than the degradation process that affects a great number of dyes under these conditions. Moreover, a few researchers³⁶ consider that extreme pH levels are suitable for testing an adsorbent material owing to the high stability of several dyes at extreme pH values. For this reason, the pH effect in the mixture was evaluated in the pH range of $3-10^{65-67}$ by scanning in the spectral window of 700–350 nm as described by Chieng et al.68 In accord with Chieng's protocol, the pH chosen was 6 as is appreciated in Fig. 4(a). The pH effect of each dye in the mixture was analysed in order to corroborate the results obtained in the previous analysis. For that purpose,



Fig. 4 (a) Absorption spectra of artificial wastewater at different pH levels. (b) Linear regression at λ selected by the DSM for each dye in the artificial wastewater in the range of 1–20 mg L⁻¹. (c) Concentration of each dye in the mixture at different pH values without adsorbent. (d) Removal percentage of MO, RB and BG in artificial wastewater in the pH range of 2–10 performed at room temperature, 150 rpm, 24 h and 10 mg of AQ₁.

the concentrations of BG, RB and MO in the mixture were determined using a linear calibration curve in the range of $1-25 \text{ mg L}^{-1}$ at 592, 631 and 377 nm, respectively, as is depicted in Fig. 4(b). As anticipated, the mixture presented the maximum absorbance at pH 6 because the remaining initial concentration of each dye was 10 mg L^{-1} , a value which continued being almost the same at this pH level. In that sense, the characteristic behaviour showed by RB in a single solution (Fig. S8(a), ESI[†]) is also perceived in the mixture since the initial concentration was not varied in the pH window as is noted in Fig. 4(c). The same tendency shown in single systems was observed for both BG and MO in the artificial wastewater. For instance, the absorbance of BG (Fig. S8(b), ESI[†]) decreased drastically at pH values out of the pH range of 5-6 whereas MO (Fig. S8(c), ESI⁺) was more stable above pH 4. These findings suggest that the dyes preserve their characteristic colour properties in spite of forming part of a new ternary system. All dyes tend to behave like in a single system even under basic conditions; the MO concentration remained almost constant while BG suffered degradation processes as was expected. Consequently, the pH was set to 6 in all the batch adsorption experiments as observed in Fig. 4(d). Despite the percentage removal of MO decreasing until pH 5, in acid

medium AQ₁ showed a better performance towards the removal of this anionic dye, rather than BG and RB (cationic dyes). In these conditions, the proportion of azo structures (-N=N-) is higher than at lower pH values in which MO is charged positively (quinoid form) generating competition with H⁺ ions for the same active sites.⁶⁹ On the contrary, RB increased its removal percentage, reaching a maximum at pH 6 (as well as MO) likely due to the presence of RB in zwitterionic form promoting in this way the aggregation of dimers and aggregates.⁷ As it was mentioned previously, the best pH for the adsorption process is 6 because in basic conditions the affinity of AQ₁ towards cationic dyes decayed considerably. However, this particular behaviour was not evidenced by MO and could be explained taking into consideration that at higher pH values MO is charged negatively and could compete with (OH)⁻ for the binding sites. However, azo interactions and predominantly π - π dispersive interactions (produced by MO aromatic rings) are playing a crucial role in the adsorption of the anionic dye onto the positively charged sites of AQ₁.⁷⁰

3.5. Effect of adsorbent dosage

The dosage effect of AQ₁ is clearly observed in Fig. 5 where the removal percentage of dyes in the mixture is directly proportional to the dose. When 10 mg of AQ₁ is added to the artificial wastewater, the intensity of the spectrum reflects that with increasing the dose, more binding sites are available in the aqueous medium. In this way, an interesting result could be appreciated when 20 mg of AQ₁ was used due to the remarkable decrease in the band around 650-600 nm. This is evidence of the extraordinary affinity of AQ1 towards BG principally (characteristic peak of BG between 650 and 600 nm)⁷¹ and the other dyes to a lesser extent. As the amount of adsorbent increases, the other bands decrease, being this fact an indicative that MO and RB are being adsorbed because the material is not saturated yet. At a dose of 40.0 mg, the MO remaining in the solution is almost imperceptible, while a light pink colour is observed due to the RB. This fact is confirmed by its characteristic band which is still evident in the absorption spectra



Fig. 5 Effect of the amount of AQ_1 , performed at room temperature, 150 rpm and 24 h, during the adsorption of artificial wastewater.

(533 nm). As displayed in Fig. S9 (ESI^{\dagger}), the adsorption of the colourants was totally reached using 50 mg of AQ₁. This finding is in line with the complete disappearance of the characteristic band of each dye in the spectrum of the ternary dye mixture shown in Fig. 5.

3.6. Influence of the initial concentration

The effect of the initial concentration in artificial wastewater is an important factor that provides information about the affinity of the adsorbent towards a particular dye in the mixture.⁷² As shown in Fig. 6, the adsorption capacity (q_e) of AQ₁ is affected negatively when the concentration of each dye in the mixture is increased in the range of 5–20 mg L^{-1} . The decrease in the adsorption capacity of RB and BG is a bit lower than MO, probably by the affinity of AO₁ towards cationic dyes due to the presence of carboxylic or lactonic groups on the carbon surface (Table S1, ESI[†]).⁷⁰ In the case of BG, the adsorption capacity is practically constant in the regions of 5-10 mg L^{-1} and 15–20 mg L^{-1} . However, MO presents a different behaviour in which the adsorption capacity of AQ1 decreases almost constantly. The shape of the curve means that the effect on the removal decreases quickly when the concentration of dyes in the mixture is increased. On the other hand, RB shows the opposite behaviour to that shown by MO since AQ₁ presents a high affinity towards cationic dyes. To sum up, it can be concluded that interactions are being favoured basically for the removal of cationic dyes like BG and RB rather than anionic such as MO. We consider that phenols and carboxylic acids,



Fig. 6 Effect of the initial concentration of each dye in the mixture determined by the DSM during the adsorption carried out at room temperature using 10 mg of AQ_1 , 150 rpm and 24 h.

which were quantified by Boehm titration (as shown Fig. S10, ESI \dagger), are playing a crucial role in the adsorption of MO as it was found before with modified coffee waste.⁷⁰

3.7. Kinetic studies

The adsorption rate of the ternary dyes in the mixture was studied in a period of time of 1-14 h as it was observed that the kinetics were not as fast as other adsorbents reported in the literature.^{70,73,74} As expected for previous results, BG shows major affinity towards AQ₁ (% $R \sim 90$) and also reaches the equilibrium within the first 2 h (Fig. 7), confirming the great affinity of AQ₁ towards BG. In the case of RB and MO, no more adsorption is observed after 4 and 8 h, respectively. These facts led us to conclude that the affinity of AQ₁ towards the mixture of dyes in artificial wastewater is in the following order: BG > RB > MO. For example, the equilibrium is reached after 4 h with RB even though a slight increment in the adsorption from 37 to 38 mg L^{-1} can be observed after two more hours. After that, little desorption occurs, attributed to the adsorption-desorption equilibrium in a multi-component system.⁷⁵ This is the reason we consider 4 h as the equilibrium time for removing RB in the mixture. A similar tendency was reported for removing RB using biochar of bagasse pith, which reached the equilibrium state during the first 6 h.76 Nevertheless, several adsorbents reach the equilibrium within the first 50 minutes.^{77–79} Based on these results, it is possible that active sites are being occupied principally by both cationic dyes (BG and RB) on the outer surface of AQ₁ in comparison to MO, which is charged negatively, inhibiting in this way the attraction forces. It must be highlighted that the pH_{PZC} of AQ₁ is 7.84; this value indicates that the surface of the biochar is almost neutral with still some negative charge, leading to competition between cationic dyes for occupying the sites on the monolayer. This presumption is in line with the pseudosecond order model⁸⁰ presented in Fig. S11(a) (ESI⁺), where the highest slope of MO reflects its slower adsorption rate. However, the correlation coefficient of MO is a bit lower than RB and BG respectively. In the literature can be found several



Fig. 7 Adsorption kinetics of MO, RB and BG in artificial wastewater determined by the DSM.

Paper

studies in which the pseudo-second order model is the predominant mechanism for adsorption of RB in aqueous solutions.^{81,82} According to these findings and due to the shape of the curve shown in Fig. 7, it can be reasonably deduced that another reason apart from the superficial negative charge of AQ_1 is promoting the adsorption of MO. In this sense, the pseudo-second order model is related to the pore structure of the adsorbent,⁷³ which could explain this behaviour due to the mesoporous structure of AQ1 as was demonstrated by BET and FESEM analyses. To summarize, the adsorption rate of BG and RB could be favoured by the negative charge on the surface of AQ₁ whereas the slower adsorption rate of MO after both dyes reach the equilibrium could be basically attributed to the porous structure of AQ1. The linear plot of the pseudo-first order model is depicted in the ESI[†] (Fig. S11(b)) and it could be appreciated that the correlation coefficients obtained by DMS for each dye in artificial wastewater were very low.

3.8. Isotherm modelling

The experimental data of q_e and C_e are adjusted through linearized equations in order to determine the model's parameters, which offer imperative information about the adsorption process and adsorbent–adsorbate interactions. As is appreciated in Fig. 8, the isotherms of BG and RB are close to an L shape as the adsorption capacity of AQ₁ is rising proportional to the affinity of the adsorbent towards these dyes in the mixture, while MO does not show this performance. The shape



Fig. 8 Adsorption isotherms of MO, RB and BG in artificial wastewater determined by the DSM.

of the isotherm is the first experimental tool to diagnose the nature of a specific adsorption process. The characteristic L shape of an isotherm means that there is not strong competition between the solvent and the adsorbate to occupy the binding sites.⁸³ The Langmuir equation is used to explain the monolayer adsorption to a homogeneous surface site, having 6 different linearized presentations. In this work, Langmuir type 1 eqn (2)⁸³ was used for discussing the adsorption process.

Langmuir type 1:
$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{bq_m} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m}$$
 (2)

The Freundlich equation is characteristic of heterogeneity on the adsorbent surface since the adsorption energy varies as a function of the surface as described in eqn (3)

Freundlich equation:
$$\ln q_{\rm e} = \ln K_{\rm F} + \frac{1}{n} \ln C_{\rm e}$$
 (3)

where q_e is the amount of dye per unit weight of AQ₁ at equilibrium (mg g^{-1}), C_e is the equilibrium concentration of the solute in the bulk solution (mg L^{-1}), q_m is the maximum adsorption capacity (mg g^{-1}), and *b* is a constant related to the free energy of adsorption (L mg⁻¹). $K_{\rm F}$ is the Freundlich empirical constant, and n is the intensity of adsorption constant. The parameters of the Langmuir and Freundlich models are presented in Table 1, where the correlation coefficient is close to 1 for cationic dyes according to the Langmuir model. This result is corroborated in Fig. S12(a) (ESI[†]) in which is clearly appreciated the high correlation between BG and RB and the Langmuir model in comparison to MO. This behaviour confirms our initial premise based on the high affinity of AQ₁ for cationic dyes and even for anionic dyes but to a lesser extent. Fig. 8 shows that AQ1 has a great affinity for BG and this dye is competing with RB for occupying the active sites on the monolayer. According to the kinetic results, the monolayer is preferentially filled by cationic dyes and after they reach the equilibrium the adsorption process still continues for a few more hours. This trend is predicted from the shape of the MO isotherm as the equilibrium concentration (C_e) reached was around 50 mg L⁻¹, in comparison to BG and RB, which reported values of 8 and 16 mg L^{-1} respectively. Therefore, the favourable nature of adsorption is expressed in terms of dimensionless equilibrium parameter $R_{\rm L} = 1/(1 + bC_0)$ where b is the Langmuir constant and C_0 is the initial concentration of

Table 1 Isotherm constant parameters and calculated correlation coefficients

	Dye	Isotherm constants						
Model	Abbreviation	$q_{\rm m}/({\rm mg~g^{-1}})$	$b/(10^{-4} \mathrm{L mg}^{-1})$	R^2 , $R_{\rm L}$				
Langmuir	RB	3450	8.43	0.995, 0.92				
U	BG	147.0	1.77	0.996, 0.98 0.987, 1.31				
	MO	666.6	-24.0					
	Dye	Isotherm cor	istants					
Model	Abbreviation	$\overline{K_{\rm f} \left({ m L} ~{ m mg}^{-1} ight)}$	n	R^2				
Freundlich	RB	2.546	0.851	0.997				
	BG	3.075	1.070	0.999				
	MO	1.814	1.060	0.991				

 Table 2
 Adsorption capacity and removal percentage of each dye in the mixture

Dye	$q_{\rm e}/{ m mg~g^{-1}}$	% R	$q_{ m e(NaCl)}/ m mg~g^{-1}$	$\% R_{(NaCl)}$
BG	35	70.4	49	98.3
RB	29	58.8	44	88.6
MO	27	53.7	44	89.4

the adsorbate. The $R_{\rm L}$ values indicate the type of isotherm to be irreversible $(R_{\rm L} = 0)$, favorable $(0 < R_{\rm L} < 1)$, linear $(R_{\rm L} = 1)$ or unfavourable $(R_L > 1)$.⁸³ In Table 2 can be appreciated that adsorption of dyes is only favourable for BG and RB $(0 < R_{L(RB)} < R_{L(BG)} < 1)$. The R_L calculated for MO is 1.31, which means that the adsorption process in unfavourable for this dye. Also, the values reported for $q_{\rm m}$ derived from the linear Langmuir equation are in agreement with the maximum q_e found experimentally as all dyes showed $q_{e(max)} < q_m$. Although the Langmuir model fits well for the adsorption of the ternary dye mixture through a chemisorption process, the Freundlich model also fits very well as displayed in Fig. S12(b) (ESI⁺) and Table 1 where high R^2 values can be appreciated (Table 1). Derived from the Freundlich equation, is assumed that *n* values less than 1 represent poor adsorption, and between 1 and 2 moderately poor, whereas 2-10 is considered good.⁸³ This phenomenon could be explained from the point of view that after the filling up of the monolayer, a physisoprtion process may be carried out. This phenomenon is not favorable because the charge on the surface is counteracted during cationic dyes adsorption. As a consequence, poor physical interactions are generated between the organic molecules remaining in the bulk and AQ1. Also, at pH 6 the adsorption process is maximized as $pH < pH_{PZC}$ even though the removal of MO is not as favorable as the cationic dyes at the same pH value. The adsorption capacity reached for MO is 69 mg g^{-1} and electrostatic forces are probably not only taking place during adsorption. This fact could be explained by the interaction between π electrons of basic sites in the basal plane of AQ₁ and the free electrons present in aromatic rings and -N=N- bonds. The presence of Ar during the synthesis could be inhibiting a high density of charge on the surface of AQ1. Órfao et al. described that activation of commercial activated carbon under an H_2 atmosphere produces an adsorbent with pH_{PZC} 10 and also argued that an N2 atmosphere stimulates the formation of acidic moieties.63

3.9. Influence of coexisting ions

To provide an ideal biochar, the effect of coexisting ions present in real effluents such as Na⁺ or Cl⁻ must be evaluated during the adsorption process. In this research, sodium chloride was used as an interfering agent since it affects the activity coefficients of OH^-/H_3O^+ during the dying process, inhibiting the adsorption of RB in the presence of this salt.⁷⁷ As depicted in Fig. 9, sodium chloridre has a synergetic effect on the removal of dyes in the mixture as the removal percetage increases and remains practically unalterable after 1 g L⁻¹. To determine the optimum coexisting ion concentration in the



Fig. 9 (a) Effect of sodium chloride on the removal of MO, RB and BG in artificial wastewater and (b) their corresponding absorption spectra varying the composition of NaCl in the ternary dye mixture.

medium for improving the removal of the ternary dye mixture, UV-vis spectra were recorded in artificial wastewater containing NaCl in the concentration range of 0–15 g L^{-1} as displayed in Fig. 9(b). The identification of characteristic bands of each dye in the mixture was achieved because the UV-vis spectra suffered a remarkably decrease when NaCl was present in the medium. As a consequence, the bands associated with MO and especially BG were reduced drastically. Interestingly, an hypsochromic shift of 574 nm (absorption peak in single solution) to 626 nm is associated with BG, probably by the generation of long donor-accept-type π -conjugated structures in the mixture.⁸⁴ The analysis confirms that when spectrally active molecules are interacting in liquids, the internal forces modify their electro-optical parameters⁸⁵ and thus, their spectral characteristics exhibit changes as bathochromic/hypsochromic shifts.⁸⁶ Though the typical band of RB has not been affected substantially by the presence of NaCl, the removal of RB is slighly improved until 5 g L⁻¹ where it reached a removal percentage of 88.5%. A similar situation is reported for tannery effluents, in

Paper

which the presence of both Na⁺ and NH₄⁺ promotes the adsorption of RB to some extent and it decreases after 5 g L^{-1,7}. On the other hand, when a zinc ferrite-nanocomposite was used for the removal of RB in the presence of NaCl, detrimental results were reached.⁷⁷ In the case of BG, the high tolerance towards the presence of Na⁺, K⁺, Li⁺ and several other ions⁸⁷ is in harmony with the maximum removal percentage of 98.5% (Table 2) reached at 5 g L⁻¹ and the disappearance of its particular band as is corroborated in Fig. 9(a). These results, suggest that random movements of dye molecules are being promoted by the repulsive electrostatic forces generated by sodium and chloride ions. The analysis also reveals that small amounts of NaCl inhibit the adsorption of RB to some extent rather than MO and BG.

4. Conclusion

The production of biochars prepared from CPH was carried out by one-step and two-step NaOH activation methods. Both biochars were morphologically characterized by XRD, Raman spectroscopy, FESEM/EDS and N2 sorption isotherms. Based on these results, one-step NaOH activation is the best method to provide biochars with a well-developed mesoporous structure capable of removing a mixture of BG, RB and MO in aqueous solution as artificial wastewater. Due to the continued growth of the textile and painting industries, it is necessary to develop economical and rapid methods in order to control the quality of highly coloured effluents. The derivative spectrophotometry method was able to accurately and reliably determine the concentration of each dye in the mixture without previous separation. The optimun adsorption properties of AQ₁ were established such as pH, dosage, initial dye concentration and kinetics. The affinity of AQ₁ towards each dye in the mixture was proposed according to the pseudo second-order model and was established in the following sequence: BG > RB > MO. The adsorption equilibrium of the ternary dye mixture was explained by the Langmuir model for BG and RB, whereas the Freundlich method fitted well for MO. Finally, the effect of sodium chloride as an interferent was evaluated due to the utilization of this salt widely in the textile industry. From these results it was confirmed that adsorption of RB is not promoted in the presence of this salt whereas the adsorption of BG and MO was enhanced under the influence of this interfering agent.

Conflicts of interest

The authors declare that they have no conflict of interest.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support of the project FC-F-2-2018 provided by the Vicerrectorado de Investigación of the Universidad Nacional de Ingeniería (National University of Engineering), Lima – Peru. Besides, the authors would like to express their gratitude to Ing. Rafael Chero, Bach. Paul Mayorga and the research groups of the National University of Engineering CEDEMAN, GIEA and LABINFIS for helping with some analysis. Also, we are especially grateful to Prof. Dr. Tiago Venâncio, from the NMR Lab of Federal University of São Carlos, in Brazil, for collecting the solid state NMR data. Finally, the authors Bryan M. Córdova and Ronny G. Huamani-Palomino are thankful to the Research Department of Faculty of Science (FC-UNI) for financial support.

References

- A. Mittal, D. Kaur, A. Malviya, J. Mittal and V. K. Gupta, Science Adsorption studies on the removal of coloring agent phenol red from wastewater using waste materials as adsorbents, *J. Colloid Interface Sci.*, 2009, 337, 345–354, DOI: 10.1016/j.jcis.2009.05.016.
- 2 P. C. C. Faria, J. J. M. Orfao and M. F. R. Pereira, Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries, *Water Res.*, 2004, **38**, 2043–2052, DOI: 10.1016/j.watres.2004.01.034.
- 3 J. Wang, M. Gao, T. Shen, M. Yu, Y. Xiang and J. Liu, Insights into the efficient adsorption of rhodamine B on tunable organo-vermiculites, *J. Hazard. Mater.*, 2019, **366**, 501–511, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.12.031.
- 4 G. Atun, N. Ayar, A. E. Kurtoğlu and S. Ortaboy, A comparison of sorptive removal of anthraquinone and azo dyes using fly ash from single and binary solutions, *J. Hazard. Mater.*, 2019, **371**, 94–107, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.03.006.
- 5 S. Xu, X. Niu, Z. Hou, C. Gao, J. Lu, Y. Pang, M. Fang, Y. Lu, Y. Chen, K. S. Joshy, T. Li and J. Xu, A multifunctional gelatine-quaternary ammonium copolymer: An efficient material for reducing dye emission in leather tanning process by superior anionic dye adsorption, *J. Hazard. Mater.*, 2020, 383, 121142.
- 6 Q. Liu, Y. Li, H. Chen, J. Lu, G. Yu and M. Möslang, Superior adsorption capacity of functionalised straw adsorbent for dyes and heavy-metal ions, *J. Hazard. Mater.*, 2020, 382, 121040, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121040.
- 7 J. Anandkumar and B. Mandal, Adsorption of chromium (VI) and Rhodamine B by surface modified tannery waste: Kinetic, mechanistic and thermodynamic studies, *J. Hazard. Mater.*, 2011, **186**, 1088–1096, DOI: 10.1016/ j.jhazmat.2010.11.104.
- 8 F. Poorebrahim, M. Ghaedi, K. Dashtian, M. Hidari and S. Kheirandish, Simultaneous removing of Pb2+ ions and alizarin red S dye after their complexation by ultrasonic waves coupled adsorption process: spectrophotometry detection and optimization study, *Ultrason. Sonochem.*, 2017, **35**, 51–60, DOI: 10.1016/j.ultsonch.2016.09.002.
- 9 M. Jamshidi, M. Ghaedi, K. Dashtian, S. Hajati and A. Bazrafshan, Ultrasound-assisted removal of Al 3+ ions and Alizarin red S by activated carbon engrafted with Ag nanoparticles: central composite design and genetic algorithm optimization, *RSC Adv.*, 2015, 5, 59522–59532, DOI: 10.1039/C5RA10981G.

- 10 S. Kheirandish, M. Ghaedi, K. Dashtian, F. Heidari, F. Pourebrahim and S. Wang, Chitosan extraction from lobster shells and its grafted with functionalized MWCNT for simultaneous removal of Pb2+ ions and eriochrome cyanine R dye after their complexation, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2017, **102**, 181–191, DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.03.035.
- F. Han, V. S. R. Kambala, R. Dharmarajan, Y. Liu and R. Naidu, Photocatalytic degradation of azo dye acid orange 7 using different light sources over Fe3+-doped TiO2 nanocatalysts, *Environ. Technol. Innovation*, 2018, **12**, 27–42.
- 12 U. Kamran, H. N. Bhatti, M. Iqbal, S. Jamil and M. Zahid, Biogenic synthesis, characterization and investigation of photocatalytic and antimicrobial activity of manganese nanoparticles synthesized from Cinnamomum verum bark extract, *J. Mol. Struct.*, 2019, **1179**, 532–539, DOI: 10.1016/ j.molstruc.2018.11.006.
- 13 K. Nadeem, G. T. Guyer and N. Dizge, Polishing of biologically treated textile wastewater through AOPs and recycling for wet processing, *J. Water Process Eng.*, 2017, **20**, 29–39, DOI: 10.1016/j.jwpe.2017.09.011.
- 14 M. Vinothkannan, C. Karthikeyan, G. Gnana, A. Rhan and D. Jin, One-pot green synthesis of reduced graphene oxide (RGO)/Fe3O4 nanocomposites and its catalytic activity toward methylene blue dye degradation, *Spectrochim. Acta, Part A*, 2015, **136**, 256–264.
- 15 P. Grassi, F. Caroline, J. Georgin and S. L. Jahn, Water treatment plant sludge as iron source to catalyze a heterogeneous photo-Fenton reaction, *Environ. Technol. Innovation*, 2020, **17**, 100544, DOI: 10.1016/j.eti.2019.100544.
- 16 M. Roosta, M. Ghaedi, N. Shokri, A. Daneshfar, R. Sahraei and A. Asghari, Optimization of the combined ultrasonic assisted/adsorption method for the removal of malachite green by gold nanoparticles loaded on activated carbon: experimental design, *Spectrochim. Acta, Part A*, 2014, **118**, 55–65, DOI: 10.1016/j.saa.2013.08.082.
- 17 V. K. Gupta, S. Agarwal and T. A. Saleh, Synthesis and characterization of alumina-coated carbon nanotubes and their application for lead removal, *J. Hazard. Mater.*, 2011, 185, 17–23, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.08.053.
- 18 V. K. Gupta, S. Khamparia, D. Jaspal and A. Malviya, Decolorization of mixture of dyes: A critical review, *Global J. Environ. Sci. Manage.*, 2015, 1, 71–94, DOI: 10.7508/gjesm.2015.01.007.
- 19 M. T. Yagub, T. K. Sen, S. Afroze and H. M. Ang, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2014, **209**, 172–184, DOI: 10.1016/ j.cis.2014.04.002.
- 20 M. Ahmaruzzaman and V. K. Gupta, Rice husk and its ash as low-cost adsorbents in water and wastewater treatment, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, **50**, 13589–13613, DOI: 10.1021/ ie201477c.
- 21 M. Maqbool, H. N. Bhatti, S. Sadaf, M. Zahid and M. Shahid, A robust approach towards green synthesis of polyaniline-Scenedesmus biocomposite for wastewater treatment applications, *Mater. Res. Express*, 2019, **6**, 55308.
- 22 F. Ishtiaq, H. N. Bhatti, A. Khan, M. Iqbal and A. Kausar, Polypyrole, polyaniline and sodium alginate biocomposites

and adsorption-desorption efficiency for imidacloprid insecticide, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2020, **147**, 217–232, DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.01.022.

- 23 H. N. Bhatti, Y. Safa, S. M. Yakout, O. H. Shair, M. Iqbal and A. Nazir, Efficient removal of dyes using carboxymethyl cellulose/alginate/polyvinyl alcohol/rice husk composite: Adsorption/desorption, kinetics and recycling studies, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2020, **150**, 861–870, DOI: 10.1016/ j.ijbiomac.2020.02.093.
- 24 E. Arévalo-Gardini, C. O. Arévalo-Hernández, V. C. Baligar and Z. L. He, Heavy metal accumulation in leaves and beans of cacao (Theobroma cacao L.) in major cacao growing regions in Peru, *Sci. Total Environ.*, 2017, **605–606**, 792–800, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.06.122.
- 25 R. Campos-vega, K. H. Nieto-figueroa and B. D. Oomah, Cocoa (Theobroma cacao L.) pod husk: Renewable source of bioactive compounds, *Trends Food Sci. Technol.*, 2018, **81**, 172–184, DOI: 10.1016/j.tifs.2018.09.022.
- 26 A. M. M. Vargas, C. A. Garcia, E. M. Reis, E. Lenzi, W. F. Costa and V. C. Almeida, NaOH-activated carbon from flamboyant (Delonix regia) pods: optimization of preparation conditions using central composite rotatable design, *Chem. Eng. J.*, 2010, 162, 43–50, DOI: 10.1016/j.cej.2010.04.052.
- 27 A. M. M. Vargas, A. L. Cazetta, C. A. Garcia, J. C. G. Moraes, E. M. Nogami, E. Lenzi, W. F. Costa and V. C. Almeida, Preparation and characterization of activated carbon from a new raw lignocellulosic material: Flamboyant (Delonix regia) pods, *J. Environ. Manage.*, 2011, **92**, 178–184, DOI: 10.1016/j.jenvman.2010.09.013.
- 28 A. Asfaram, M. Ghaedi, G. R. Ghezelbash and F. Pepe, Application of experimental design and derivative spectrophotometry methods in optimization and analysis of biosorption of binary mixtures of basic dyes from aqueous solutions, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2017, **139**, 219–227, DOI: 10.1016/j.ecoenv.2017.01.043.
- 29 J. Zolgharnein, M. Bagtash and T. Shariatmanesh, Simultaneous removal of binary mixture of Brilliant Green and Crystal Violet using derivative spectrophotometric determination, multivariate optimization and adsorption characterization of dyes on surfactant modified nano- γ -alumina, *Spectrochim. Acta, Part A*, 2015, 137, 1016–1028, DOI: 10.1016/j.saa.2014.08.115.
- 30 A. Parmar and S. Sharma, Derivative UV-vis absorption spectra as an invigorated spectrophotometric method for spectral resolution and quantitative analysis: Theoretical aspects and analytical applications: A review, *Trends Anal. Chem.*, 2016, 77, 44–53, DOI: 10.1016/j.trac.2015.12.004.
- 31 F. Ling Pua, M. S. Sajab, C. H. Chia, S. Zakaria, I. A. Rahman and M. S. Salit, Alkaline-treated cocoa pod husk as adsorbent for removing methylene blue from aqueous solutions, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2013, 1, 460–465, DOI: 10.1016/ j.jece.2013.06.012.
- 32 K. V. Slyusarskiv, K. B. Larionov, V. I. Osipov, S. A. Yankovsky, V. E. Gubin and A. A. Gromov, Non-isothermal kinetic study of bituminous coal and lignite conversion in air and in argon/air mixtures, *Fuel*, 2017, **191**, 383–392, DOI: 10.1016/ j.fuel.2016.11.087.

- 33 A. Khettache, M. Z. Touhami, H. Heinrich, L. Mahdjoubi and B. Bouzabata, Influence of argon flow rate on the surface morphology and roughness of the DLC films prepared by MW ECR\PACVD, *Carbon*, 2003, **41**, 2001–2003, DOI: 10.1016/S0008-6223(02)00446-3.
- 34 C. R. Minitha, M. Lalitha, Y. L. Jeyachandran, L. Senthilkumar and R. T. Rajendra Kumar, Adsorption behaviour of reduced graphene oxide towards cationic and anionic dyes: Co-action of electrostatic and $\pi - \pi$ interactions, *Mater. Chem. Phys.*, 2017, **194**, 243–252, DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.03.048.
- 35 A. Sikorski and D. Trzybiński, Structural insight into the interactions between a cationic dye and an anionic surfactant in crystals of 9-aminoacridinium dodecyl sulfate, *J. Mol. Struct.*, 2014, **1076**, 490–495, DOI: 10.1016/j.molstruc.2014.08.010.
- 36 F. Li, Y. Chen, H. Huang, W. Cao and T. Li, Removal of rhodamine B and Cr(VI) from aqueous solutions by a polyoxometalate adsorbent, *Chem. Eng. Res. Des.*, 2015, 100, 192–202, DOI: 10.1016/j.cherd.2015.05.030.
- 37 N. Arivithamani and V. R. G. Dev, Sustainable bulk scale cationization of cotton hosiery fabrics for salt-free reactive dyeing process, *J. Cleaner Prod.*, 2017, **149**, 1188–1199, DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.02.162.
- 38 M. Asadullah, M. Asaduzzaman and M. Shajahan, Chemical and structural evaluation of activated carbon prepared from jute sticks for Brilliant Green dye removal from aqueous solution, *J. Hazard. Mater.*, 2010, **174**, 437–443, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.09.072.
- 39 S. Zhang, X. Shi, R. Wróbel, X. Chen and E. Mijowska, Lowcost nitrogen-doped activated carbon prepared by polyethylenimine (PEI) with a convenient method for supercapacitor application, *Electrochim. Acta*, 2019, **294**, 183–191, DOI: 10.1016/j.electacta.2018.10.111.
- 40 R. Rajarao, I. Mansuri, R. Dhunna, R. Khanna and V. Sahajwalla, Study of structural evolution of chars during rapid pyrolysis of waste CDs at different temperatures, *Fuel*, 2014, **134**, 17–25, DOI: 10.1016/j.fuel.2014.05.054.
- 41 A. Ilnicka, P. Kamedulski, H. M. Aly and J. P. Lukaszewicz, Manufacture of activated carbons using Egyptian wood resources and its application in oligothiophene dye adsorption, *Arabian J. Chem.*, 2020, DOI: 10.1016/j.arabjc.2020.03.007.
- 42 M. Plaza-Recobert, G. Trautwein, M. Pérez-Cadenas and J. Alcañiz-Monge, Preparation of binderless activated carbon monoliths from cocoa bean husk, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2017, 243, 28–38, DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.02.015.
- 43 M. Pérez-Cadenas, M. Plaza-Recobert, G. Trautwein and J. Alcañiz-Monge, Development of tailored mesoporosity in carbonised cocoa bean husk, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2018, 256, 128–139, DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.08.005.
- 44 C. Rondeau-Mouro, H. Bizot and D. Bertrand, Chemometric analyses of the 1H-13C cross-polarization build-up of celluloses NMR spectra: A novel approach for characterizing the cellulose crystallites, *Carbohydr. Polym.*, 2011, 84, 539–549, DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.12.018.
- 45 A. Idström, S. Schantz, J. Sundberg, B. F. Chmelka, P. Gatenholm and L. Nordstierna, 13C NMR assignments of regenerated cellulose from solid-state 2D NMR spectroscopy,

Carbohydr. Polym., 2016, **151**, 480–487, DOI: 10.1016/ j.carbpol.2016.05.107.

- 46 L. Fu, S. A. Mccallum, J. Miao, C. Hart, G. J. Tudryn, F. Zhang and R. J. Linhardt, Rapid and accurate determination of the lignin content of lignocellulosic biomass by solid-state NMR, *Fuel*, 2015, **141**, 39–45, DOI: 10.1016/j.fuel.2014.10.039.
- 47 H. A. Ahsaine, M. Zbair, Z. Anfar, Y. Naciri, R. El, N. El Alem and M. Ezahri, Cationic dyes adsorption onto high surface area 'almond shell' activated carbon: Kinetics, equilibrium isotherms and surface statistical modeling, *Mater. Today Chem.*, 2018, 8, 121–132, DOI: 10.1016/j.mtchem.2018.03.004.
- 48 Z. Y. Yang, Y. H. Wang, Z. Dai, Z. W. Lu, X. Y. Gu, H. Zhao, G. Z. Sun, W. Lan, Z. X. Zhang, X. J. Pan, J. Y. Zhou and E. Q. Xie, Nature of improved double-layer capacitance by KOH activation on carbon nanotube-carbon nanofiber hierarchical hybrids, *Carbon*, 2019, **146**, 610–617, DOI: 10.1016/ j.carbon.2019.02.057.
- 49 L. G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y. A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L. N. Coelho, R. Magalhães-Paniago and M. A. Pimenta, General equation for the determination of the crystallite size La of nanographite by Raman spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 163106, DOI: 10.1063/1.2196057.
- 50 P. Baishya and T. K. Maji, A comparative study on the properties of graphene oxide and activated carbon based sustainable wood starch composites, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2018, **115**, 970–977, DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.04.192.
- 51 N. Iwashita, C. R. Park, H. Fujimoto, M. Shiraishi and M. Inagaki, Specification for a standard procedure of X-ray diffraction measurements on carbon materials, *Carbon*, 2004, 42, 701–714, DOI: 10.1016/j.carbon.2004.02.008.
- 52 K. S. Sing and R. T. Williams, Physisorption hysteresis loops and the characterization of nanoporous materials, *Adsorpt. Sci. Technol.*, 2004, **22**, 773–782, DOI: 10.1260/0263617053499032.
- 53 T. S. Van Erp and J. A. Martens, A standardization for BET fitting of adsorption isotherms, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2011, 145, 188–193, DOI: 10.1016/j.micromeso.2011.05.022.
- 54 C. I. Pearce, J. R. Lloyd and J. T. Guthrie, The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review, *Dyes Pigm.*, 2003, 58, 179–196, DOI: 10.1016/S0143-7208(03)00064-0.
- 55 T. C. Ohaver and G. L. Green, Numerical error analysis of derivative spectrometry for the quantitative analysis of mixtures, *Anal. Chem.*, 1976, 48, 312–318, DOI: 10.1021/ac60366a016.
- 56 M. Dastkhoon, M. Ghaedi, A. Asfaram, M. Hossein, A. Azqhandi, S. Hajati and M. K. Purkait, Simultaneous removal of dyes onto nanowires adsorbent use of ultrasound assisted adsorption to clean waste water: Chemometrics for modeling and optimization, multicomponent adsorption and kinetic study, *Chem. Eng. Res. Des.*, 2017, 124, 222–237, DOI: 10.1016/j.cherd.2017.06.011.
- 57 S. Mosleh, M. R. Rahimi, M. Ghaedi, K. Dashtian, S. Hajati and S. Wang, Ag3PO4/AgBr/Ag-HKUST-1-MOF composites as novel blue LED light active photocatalyst for enhanced degradation of ternary mixture of dyes in a rotating packed bed reactor, *Chem. Eng. Process.*, 2017, **114**, 24–38, DOI: 10.1016/j.cep.2017.01.009.

- 58 S. Dashamiri, M. Ghaedi, K. Dashtian, M. R. Rahimi, A. Goudarzi and R. Jannesar, Ultrasonic enhancement of the simultaneous removal of quaternary toxic organic dyes by CuO nanoparticles loaded on activated carbon: Central composite design, kinetic and isotherm study, *Ultrason. Sonochem.*, 2016, **31**, 546–557, DOI: 10.1016/ j.ultsonch.2016.02.008.
- 59 A. Varghese and L. George, Simultaneous first order derivative spectrophotometric determination of vanadium and zirconium in alloy steels and minerals, *Spectrochim. Acta, Part A*, 2012, **95**, 46–52, DOI: 10.1016/j.saa.2012.04.092.
- 60 S. Lee, Z. Zhang, X. Wang, L. D. Pfefferle and G. L. Haller, Characterization of multi-walled carbon nanotubes catalyst supports by point of zero charge, *Catal. Today*, 2011, 164, 68–73, DOI: 10.1016/J.CATTOD.2010.10.031.
- 61 B. M. Córdova, C. R. Jacinto, H. Alarcón, I. M. Mejía, R. C. López, D. De Oliveira, E. T. G. Cavalheiro, T. Venâncio, J. Z. Dávalos and A. C. Valderrama, Chemical modification of sodium alginate with thiosemicarbazide for the removal of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solutions, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2018, **120**, 2259–2270, DOI: 10.1016/ j.ijbiomac.2018.08.095.
- 62 M. F. R. Pereira, S. F. Soares and L. Figueiredo, Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups, *Carbon*, 2003, **41**, 811–821, DOI: 10.1016/S0008-6223(02)00406-2.
- 63 J. J. M. Órfão, A. I. M. Silva, J. C. V. Pereira, S. A. Barata, I. M. Fonseca and P. C. C. Faria, Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons—influence of pH, *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, **296**, 480–489, DOI: 10.1016/ J.JCIS.2005.09.063.
- 64 G. O. El-sayed, M. M. Yehia and A. A. Asaad, Assessment of activated carbon prepared from corncob by chemical activation with phosphoric acid, *Water Resour. Ind.*, 2014, 7–8, 66–75, DOI: 10.1016/j.wri.2014.10.001.
- 65 M. Ghaedi, H. Hossainian, M. Montazerozohori, A. Shokrollahi and F. Shojaipour, A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green, *Desalination*, 2011, 281, 226–233, DOI: 10.1016/j.desal.2011.07.068.
- 66 M. P. Tavlieva, S. D. Genieva, V. G. Georgieva and L. T. Vlaev, Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash, *J. Colloid Interface Sci.*, 2013, **409**, 112–122, DOI: 10.1016/j.jcis.2013.07.052.
- 67 B. K. Nandi, A. Goswami and M. K. Purkait, Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, *J. Hazard. Mater.*, 2009, **161**, 387–395, DOI: 10.1016/ j.jhazmat.2008.03.110.
- 68 H. I. Chieng and L. B. L. Lim, Effective adsorption of toxic brilliant green from aqueous solution using peat of Brunei Darussalam: isotherms, thermodynamics, kinetics and regeneration studies, *RSC Adv.*, 2015, 34603–34615, DOI: 10.1039/c5ra01572c.
- 69 J. Zhao, X. Wang, L. Zhang, X. Hou, Y. Li and C. Tang, Degradation of methyl orange through synergistic effect of zirconia nanotubes and ultrasonic wave, *J. Hazard. Mater.*, 2011, **188**, 231–234, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.01.100.

- 70 R. Lafi and A. Hafiane, Removal of methyl orange (MO) from aqueous solution using cationic surfactants modified coffee waste (MCWs), *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2015, 1–10, DOI: 10.1016/j.jtice.2015.06.035.
- 71 D. A. Cerrón-Infantes and M. M. Unterlass, Síntesis ecoamigables de colorantes, *Rev. Química*, 2018, **32**, 18–31.
- 72 R. G. Huamani-palomino, C. R. Jacinto, H. Alarcón, I. M. Mejía, R. C. López, D. De Oliveira, E. T. G. Cavalheiro, T. Venâncio, J. Z. Dávalos and A. C. Valderrama, Chemical modification of alginate with cysteine and its application for the removal of Pb (II) from aqueous solutions, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2019, **129**, 1056–1068, DOI: 10.1016/J.IJBIOMAC.2018.09.096.
- 73 F. Ahmad, W. M. A. W. Daud, M. A. Ahmad and R. Radzi, Using cocoa (Theobroma cacao) shell-based activated carbon to remove 4-nitrophenol from aqueous solution: Kinetics and equilibrium studies, *Chem. Eng. J.*, 2011, 178, 461–467, DOI: 10.1016/J.CEJ.2011.10.044.
- 74 F. Ahmad, W. M. A. W. Daud, M. A. Ahmad and R. Radzi, Cocoa (Theobroma cacao) shell-based activated carbon by CO₂ activation in removing of Cationic dye from aqueous solution: Kinetics and equilibrium studies, *Chem. Eng. Res. Des.*, 2012, 90, 1480–1490, DOI: 10.1016/J.CHERD.2012.01.017.
- 75 M. Sadeghi, A. Zabardasti, S. Farhadi, S. Yekta and D. Mirzaei, Immobilization of Cr-MIL-101 over the NiO/13X zeolite nanocomposite towards ultrasound-assisted destruction of organic dyes in aqueous medi, *J. Water Process Eng.*, 2019, **32**, 100946, DOI: 10.1016/J.JWPE.2019.100946.
- 76 H. M. H. Gad and A. A. El-sayed, Activated carbon from agricultural by-products for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution, *J. Hazard. Mater.*, 2009, 168, 1070–1081, DOI: 10.1016/j.jwpe.2014.02.003.
- 77 K. Rachna, A. Agarwal and N. B. Singh, Preparation and characterization of zinc ferrite—Polyaniline nanocomposite for removal of rhodamine B dye from aqueous solution, *Environ. Nanotechnol., Monit. Manage.*, 2018, 9, 154–163, DOI: 10.1016/J.ENMM.2018.03.001.
- 78 S. Vadivel, M. Vanitha, A. Muthukrishnaraj and N. Balasubramanian, Graphene oxide–BiOBr composite material as highly efficient photocatalyst for degradation of methylene blue and rhodamine-B dyes, *J. Water Process Eng.*, 2014, 1, 17–26, DOI: 10.1016/j.jwpe.2014.02.003.
- 79 J. Yu, B. Li, X. Sun, J. Yuan and R. Chi, Polymer modified biomass of baker's yeast for enhancement adsorption of methylene blue, rhodamine B and basic magenta, *J. Hazard. Mater.*, 2009, **168**, 1147–1154, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.02.144.
- 80 M. Pirilä, G. J. F. Cruz, K. Ainassaari, M. M. Gomez and L. Matějová, Adsorption of As (V), Cd (II) and Pb (II), in Multicomponent Aqueous Systems using Activated Carbons, *Water Environ. Res.*, 2017, **89**, 846–855, DOI: 10.2175/106143017X14902968254412.
- 81 K. Shen and M. A. Gondal, Removal of hazardous Rhodamine dye from water by adsorption onto exhausted coffee ground, *J. Saudi Chem. Soc.*, 2017, 21, S120–S127, DOI: 10.1016/j.jscs.2013.11.005.
- 82 L. Ding, B. Zou, W. Gao, Q. Liu, Z. Wang, Y. Guo and X. Wang, Adsorption of Rhodamine-B from aqueous solution

using treated rice husk-based activated carbon, *Colloids Surf.*, *A*, 2014, **446**, 1–7, DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.01.030.

- 83 O. Hamdaoui and E. Naffrechoux, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, *J. Hazard. Mater*, 2007, **147**, 381–394, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.01.021.
- 84 Y. Fu, W. Yu, W. Zhang, Q. Huang, J. Yan, C. Pan and G. Yu, Sulfur-rich covalent triazine polymer nanospheres for environmental mercury removal and detection, *Polym. Chem.*, 2018, 9(30), 4125–4131, DOI: 10.1039/C8PY00419F.
- 85 A. C. Benchea, D. Babusca, A. C. Morosanu, G. Dimitriu and D. O. Dorohoi, Spectral study of Rhodamine dyes in binary solutions, *J. Mol. Struct.*, 2017, **1140**, 71–76, DOI: 10.1016/ j.molstruc.2016.12.091.
- 86 V. S. Saakov, V. Z. Drapkin, A. I. Krivchenko, E. V. Rozengart, Y. V. Bogachev and M. N. Knyazev, *Derivative spectrophotometry and electron spin resonance (ESR) spectroscopy for ecological and biological questions*, 2013, ISBN 9783709110.
- 87 H. Tavallali and M. Ostovar, Trace spectrophotometric determination of brilliant green in fish farming water samples, *Int. J. ChemTech Res.*, 2009, **1**, 199–203.