

NANOCARBÓN ACTIVADO SINTETIZADO POR TRATAMIENTO TÉRMICO (FLUJO-N₂) SOBRE RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS DE VAINA DE CACAO APLICADO EN REMOCIÓN

NANOACTIVATED CARBON SYNTHESIZED BY THERMAL TREATMENT (FLOW-N₂) OVER LIGNOCELLULOSIC WASTES FROM COCOA POD HUSK APPLIED IN REMOVAL

Zenaida Guerra Que¹, Kristal de María Jesús de la Cruz², Hortensia Eliseo Dantés³,
Adib Abiu Silahua Pavón⁴, Pedro García Alamilla⁵

<https://doi.org/10.61117/ipsumtec.v8i1.360>

¹ Doctora en Ciencias con orientación en Materiales. Tecnológico Nacional de México-Instituto Tecnológico de Villahermosa, Laboratorio de Investigación 1 Área de Nanotecnología, zenaida.gq@villahermosa.tecnm.mx, ID Orcid: 0000-0001-8389-7930, 99330461111, Km. 3.5 Carretera Villahermosa-Frontera, Cd. Industrial, C.P. 86010 Villahermosa, Tabasco, México.

² Doctora en Ciencias en Ecología y Manejo de Sistemas Tropicales. Tecnológico Nacional de México-Instituto Tecnológico de Villahermosa, Laboratorio de Investigación 1 Área de Nanotecnología, kristal.jd@villahermosa.tecnm.mx, ID Orcid: 0000-0003-4102-1193, 993 217 1091, Km. 3.5 Carretera Villahermosa-Frontera, Cd. Industrial, C.P. 86010 Villahermosa, Tabasco, México.

³ Doctora en Ciencias de la Administración. Tecnológico Nacional de México-Instituto Tecnológico de Villahermosa, hortensia.ed@villahermosa.tecnm.mx, ID Orcid: 0000-0003-4006-4669, 9933110762 Km. 3.5 Carretera Villahermosa-Frontera, Cd. Industrial, C.P. 86010 Villahermosa, Tabasco, México.

⁴ Doctor en Ciencias con orientación en Materiales. Tecnológico Nacional de México-Instituto Tecnológico de Villahermosa, Laboratorio de Investigación 1 Área de Nanotecnología, adib.sp@villahermosa.tecnm.mx, ID Orcid: 0000-0001-5344-1430, 993 102 9658, Km.1 carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, C.P. 86690, Cunduacán, Tabasco, México

⁵ Doctor en Ciencias en Alimentos. División Académica de Ciencias Agropecuarias (DACA), Universidad Juárez Autónoma de Tabasco (UJAT). pedro.garciaa@ujat.mx, ID Orcid: 0000-0002-5325-1327, 9932150675, Carretera Villahermosa-Teapa Km 25 Ra. La Huasteca. Centro, Tabasco. C.P. 86280, México.

Resumen – Nanomateriales, es decir materiales a escala nanométrica, con dimensiones menores a 100 nm, usando residuos lignocelulósicos (biomasa residual) como materia prima para la síntesis, son una alternativa sustentable, que coadyuva a los principios de la química verde y la economía circular. El método de síntesis ocupado está basado en un proceso de deslignificación, promovido por pirólisis, para ello, se usó una mufla tubular marca Nabertherm con un tubo de cuarzo. El proceso se llevó a cabo a temperaturas de 500°C y 700°C por 1 o 2 horas en presencia de flujo de N₂, usando un controlador Proporcional Integral Derivativo (PID), lo que generó NanoCarbón Activado (NCA), a partir de Cáscara de Cacao.

Los sistemas eutrofizados producto del mal manejo de aguas residuales domésticas incluyen consecuencias negativas como salud humana, destrucción de ecosistemas acuáticos y deterioro de calidad de agua de consumo humano. Es por ello, que probamos nuestro NAC en muestras líquidas tomadas de Laguna de las Ilusiones, considerada un área Natural Protegida de nuestro Estado, para demostrar la capacidad de los nanomateriales bioadsorbentes sintetizados coadyuvando con tecnologías eficientes, modernas y de bajo costo en la eliminación de contaminantes en sistemas reales.

Los experimentos de adsorción se realizaron en condiciones de 30 °C, alcanzando los % de remociones

eficientes de 70% de Carbón Orgánico Total (COT). Además, en comparación a los materiales tratados con agentes químicos, estos alcanzaron 70% de Demanda Química de Oxígeno (DQO) con condiciones más severas de 35°C. Por lo que, la mejora en la economía del proceso fue demostrada con el NCA sintetizado por tratamiento térmico.

Palabras Clave: nanomateriales bioadsorbentes, impacto ambiental, manejo de residuos, remoción, contaminantes acuosos, residuos lignocelulósicos.

Abstract – Nanomaterials, that is, materials on a nanometric scale, with dimensions less than 100 nm, using lignocellulosic waste (residual biomass) as raw material for synthesis, are a sustainable alternative, which contributes to the principles of green chemistry and the circular economy. The synthesis method used is based on a delignification process, promoted by pyrolysis, for this, a Nabertherm brand tubular muffle with a quartz tube was used. The process was carried out at temperatures of 500°C and 700°C for 1 or 2 hours in the presence of N₂ flow, using a Proportional Integral Derivative (PID) controller, which generated Nano Activated Carbon (NCA), from cocoa shell.

Eutrophic systems resulting from poor management of domestic wastewater include negative consequences such

as human health, destruction of aquatic ecosystems and deterioration in water quality for human consumption. That is why we tested our NAC in liquid samples taken from Laguna de las Ilusiones, considered a Protected Natural Area of our State, to test the capacity of synthesized bioadsorbent nanomaterials contributing to efficient, modern, and low-cost technologies in the elimination of contaminants in real systems.

The adsorption experiments were carried out under conditions of 30 °C, reaching an efficient 70% removal. Furthermore, compared to materials treated with chemical agents, these reached 70% but with more severe conditions of 35°C. Therefore, the improvement in the economy of the process was achieved with the NAC synthesized by thermal treatment.

Key words – bioadsorbent nanomaterials, environmental impact, waste management, remotion, aqueous pollutants, lignocellulosic wastes.

INTRODUCCIÓN

Las Áreas Naturales Protegidas (ANP) son pilares fundamentales en la conservación de la biodiversidad y en la preservación de los ecosistemas. Sin embargo, estas áreas se enfrentan a una creciente amenaza debido a la contaminación antropogénica derivada de las aguas negras, que puede comprometer la salud de los ecosistemas acuáticos y terrestres que albergan. La Laguna de las Ilusiones en Tabasco, México, no es una excepción, y su valor ecológico y socioeconómico se ve amenazado por la presencia de contaminantes acuosos domésticos que afectan su calidad de agua y la biodiversidad que habita en ella [1-3].

Hay que tener en cuenta que cada año en el mundo se vierten a los cuerpos de agua millones de metros cúbicos de aguas residuales, provenientes de actividades antropogénicas derivadas de descargas municipales, industriales y/o agrícolas, ya sea tratadas de forma inadecuada o sin tratamiento alguno. Por esta razón se debe de tener en cuenta el buen uso del agua en los diferentes sectores que se utiliza, ya que se sabe que la escasez de agua en los últimos años ha ido aumentando considerablemente en México y el mundo [4-5]. Debido a estos datos, se entiende la preocupación elevada de que las fuentes de consumo humano sigan preservándose para las generaciones futuras, lamentablemente gracias a la cantidad enorme de aguas residuales domésticas proveniente de la industria y de las casas habitación, no se tiene la cobertura para procesar estos residuos en Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR) o que no cuentan con los tratamientos adecuados para la eliminación de ciertos contaminantes que son muy difíciles de degradar, es que estamos haciendo que peligre el futuro de este vital recurso, para que sea suficiente para la población del mundo[4-7].

Incluso, hay cuerpos de agua dulce en diferentes partes del mundo, ya sean ríos, lagos y lagunas que ya han sido cerrados para su uso como agua de consumo humano y recreación, por la elevada contaminación que presentan, y los efectos adversos en salud para los seres humanos y organismos acuáticos [8]. Aunado a esto actualmente, hay zonas en el mundo que presentan agotamiento del agua proveniente del estrés hídrico; que incluye las sequías extremas, debido al calentamiento global. Las altas temperaturas modifican el ciclo del agua, y la cantidad de agua que cae y es almacenada en los cuerpos de agua dulce, ha disminuido con respecto a años anteriores [4,9].

Una de las causas principales de esta disminución es debido a la eutrofización, la cual se refiere al aporte en exceso de nutrientes orgánicos provenientes de materia orgánica biodegradable, tales como: restos alimenticios, heces fecales y orina, además debido a su descomposición microbiana puede existir exceso de nutrientes principalmente Nitrógeno (N) y Fósforo (P), en un ecosistema acuático. Otra de fuente de exceso de Nitrógeno y Fósforo, es derivada de los campos agrícolas que son nutridos a través de fertilizantes sintéticos y que llegan por escurrimientos y pendientes de los terrenos a los cuerpos de agua dulce [2, 3, 10].

Este proceso de eutrofización provoca la abundancia de algas, lirios acuáticos y plantas superficiales, ya que se alimentan de la exuberancia de materia orgánica biodegradable, al realizar el proceso de fotosíntesis de las plantas, se incrementan exponencialmente sobre la superficie del cuerpo de agua, debido a que llegan a ser vertidos estas sustancias por la falta de capacidad de Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales, y de eliminar previamente estas sustancias [11]. Lo que sucede a continuación, es la disminución de la cantidad de oxígeno disuelto en agua, lo que provoca, la muerte de peces, reptiles o especies que habiten ese cuerpo de agua dulce, además de la proliferación de microorganismos anaerobios, que muchos de ellos, son de tipo patógeno. Este ambiente anaerobio produce generación de toxinas, por la liberación de estas sustancias a través de la secreción de microorganismos patógenos. Los animales pueden a su vez actuar como vector biológico afectando a otras especies y alcanzar incluso a los seres humanos. Las condiciones anóxicas del fondo dan lugar al crecimiento de bacterias que producen toxinas letales para los seres vivos que interactúan con el cuerpo de agua, afectando a la calidad de las aguas, siendo no aptas para el consumo humano. Por último, en aspectos de estética, las aguas adquieren un olor nauseabundo, perdiendo el agua su cristalinidad y transparencia [2, 3, 10, 11].

La aplicación de tecnologías innovadoras y de bajo costo se convierte en una necesidad apremiante para la preservación de las ANP en México [12]. Una de las

tecnologías emergentes más prometedoras es el uso de nanomateriales bioadsorbentes para la eliminación de contaminantes en sistemas acuáticos [13-15]. Estos nanomateriales ofrecen propiedades únicas de adsorción y pueden ser una solución eficaz y sostenible para mejorar la calidad del agua en la Laguna de las Ilusiones. Los nanomateriales bioadsorbentes, derivados de fuentes naturales o sintéticas, tienen una alta área superficial y una gran capacidad de adsorción de contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en el agua. Su aplicación en la Laguna de las Ilusiones podría contribuir significativamente a la remoción de metales pesados, compuestos orgánicos y otros contaminantes acuosos domésticos que amenazan la salud de este ecosistema acuático. Además de su eficacia en la eliminación de contaminantes, los nanomateriales bioadsorbentes también presentan ventajas como su biocompatibilidad, bajo impacto ambiental y posibilidad de regeneración y reutilización, lo que los convierte en una opción atractiva para la preservación de ANP como la Laguna de las Ilusiones [16-19].

El objetivo de este proyecto es utilizar nanomateriales, que son materiales con dimensiones menores a 100 nanómetros, elaborados a partir de residuos lignocelulósicos (biomasa residual) como materia prima para su síntesis. Estos nanomateriales, tienen propiedades adsorbentes. Dependiendo de las condiciones experimentales durante su síntesis, se pueden obtener como carbón activado o parcialmente carbonizado, con propiedades nanométricas, es llamado NanoCarbón Activado.

La materia prima, vaina de cacao (*Theobroma Cacao* L.) para la síntesis del carbón activado, fue seleccionada en este estudio, al ser un producto residual que se acumula diariamente en los mercados y beneficiadoras del Estado de Tabasco. El proyecto puesto en marcha obtuvo Nanocarbón activado a base de residuos lignocelulósicos de Cáscara de Cacao (CC) a la cual se le hicieron tratamientos de lavado, secado, triturado, pulverizado y seguido de una calcinación en una mufla tubular a una temperatura de 500 y 700°C con un flujo de N₂. Esto resultó en un nanomaterial bioadsorbente con capacidad para remover contaminantes de cuerpos acuíferos contaminados. En Tabasco, especial atención tiene la Laguna de las Ilusiones, ya que presenta severos daños ambientales, y gratificadamente fue demostrado su capacidad de remoción, con muestras tomadas en esta Área Natural Protegida de nuestro Estado.

DESARROLLO

Metodología

A) Síntesis de los Nanomateriales

El método de síntesis se llevó a cabo en el Laboratorio de Investigación I, Área de Nanotecnología en el Tecnológico Nacional de México, específicamente en el Instituto Tecnológico de Villahermosa, ubicado en el km 3.5 de la carretera Villahermosa-Frontera.

Se reunió y examinó la información relevante en la literatura científica para comprender los métodos de preparación y los parámetros que afectan más significativamente las propiedades estructurales y texturales de los materiales nanoadsorbentes basados en biomasa. Existen diversas técnicas, incluyendo inmersión en soluciones químicas ácidas y/o alcalinas, así como tratamientos térmicos, ultrasónicos, por microondas, entre otros.

Para la síntesis del nanomaterial, escogimos residuos de productos agroindustriales de gran impacto económico en nuestro Estado Tabasco y en la Región Sur-sureste, derivado del procesamiento de los granos de cacao. Para el proceso de preparación se realizó un paso preliminar, que incluía deshidratado y pulverizado, en la cáscara de cacao.

El paso preliminar para la cáscara de cacao incluyó eliminar el pericarpio y endocarpio para solo mantener el mesocarpio y exocarpio. Con este proceso quedo expuesta la cáscara de cacao a partir de su vaina, estos residuos fueron obtenidos de un productor local, que vende al menudeo, grano seco para preparación de pozol en el municipio de Nacajuca, Tabasco. Se redujo en tamaño las cáscaras de la vaina de cacao cortándolas en trozos para un lavado eficiente y que, al momento del secado, la transferencia de calor sea lo más homogéneo posible. El lavado se hizo en tres tiempos, el primero con agua purificada, el segundo con agua destilada y el tercer lavado con agua desionizada a 40°C. Después del lavado fue secado por convección forzada para retirar el agua superficial de la vaina. Posterior a la eliminación del agua superficial se pesó la muestra y se llevó a un proceso de secado en horno a 100°C durante un periodo de 24 horas.

El proceso de deslignificación para la síntesis de los nanomateriales fue llevado a cabo con el método de síntesis por tratamiento térmico. El polvo finamente generado de cáscara de cacao previamente lavado y deshidratado de la misma forma que el tratamiento anterior fue colocado en una mufla tubular Nabertherm en un tubo de cuarzo con entrada y salida de gas(N₂). La muestra seca fue calcinada a una temperatura de 500 y 700 °C durante 1 hora ocupando una velocidad de calentamiento de 10°C/min y una velocidad de flujo volumétrico de 75 ml/min (1.25 ml/s). Con este método térmico de síntesis se generó un polvo de color oscuro, característico del carbón activado, con estructura nanoporosa y nanocristales, atribuyendo características

de NanoCarbón Activado, a partir de las caracterizaciones por EIR y MEB.

Se detallan los experimentos de síntesis llevados en la cabo en la Tabla 1 (se incluye el tratamiento alcalino, reportado en otra publicación).

Tabla 1. Condiciones experimentales ocupadas en el tratamiento térmico y alcalino.

Método	Condiciones experimentales ocupadas
Alcalino-Cacao	Blanco
	Tratado con NaOH 0.1 M
	Tratado con NaOH al 5M
N ₂ -Cacao	Blanco
	500°C por 2 horas, 10 °C/min, 1.25 ml/s de N ₂ (con enfriamiento gradual).
	500°C por 1 hora, 10 °C/min, 1.25 ml/s de N ₂ (sin enfriamiento gradual).
	500°C por 1 hora, 10 °C/min, 1.25 ml/s de N ₂ (réplica, sin enfriamiento gradual).
	500°C por 1 hora, 10 °C/min, 1.25 ml/s de N ₂ (réplica, con enfriamiento gradual).
	700°C por 1 hora, 10 °C/min, 1.25 ml/s de N ₂ (réplica, sin enfriamiento gradual).
	700°C por 1 hora, 10 °C/min, 1.25 ml/s de N ₂ (réplica, con enfriamiento gradual).

B) Caracterización de los nanomateriales sintetizados por Microscopía Electrónica de Barrido y Espectrofotometría de Infrarrojo

La Microscopía Electrónica de Barrido también conocida como SEM (del inglés, Scanning Electron Microscopy), o MEB por sus siglas en español, es una técnica de obtención de imágenes ampliamente utilizada en investigación de materiales debido a su alta resolución y capacidades de analizar características morfológicas, estructurales y químicas de las muestras bajo estudio. Los estudios de MEB se llevaron a cabo utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido (modelo Hitachi S-3000N) a una tensión de aceleración de electrones de 20 kV. Este análisis se realizó por parte del Centro de Investigación de Ciencia y Tecnología Aplicada de Tabasco de la División Académica de Ciencias Básicas de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, así como la colaboración de Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP), en la facultad de Ciencias Químicas en el Laboratorio de Pruebas Analíticas no destructivas, con el apoyo del Dr. Gerardo Enrique Córdova Pérez.

Se seleccionó el método de Espectrofotometría de Infrarrojo, también conocida como IR, por sus siglas en inglés. Se basa en la interacción de la radiación infrarroja con la materia por absorción, emisión o reflexión. De esta forma, los espectrofotómetros de infrarrojo (IR) se utilizan ampliamente para identificar sustancias químicas con determinados grupos funcionales. Este análisis se llevó a cabo en el laboratorio especializado ingeniería de procesos, ubicado en la División Académica de Ciencias Agropecuarias de la UJAT, con la colaboración del Dr. Pedro García Alamilla.

C) Experimentos de remoción de contaminantes en muestras líquidas tomadas en la Laguna de las Ilusiones

Se identificó el sitio idóneo para la toma de muestras, en este caso fue el Vaso Cencali ya que se considera la zona más contaminada de la Laguna de las Ilusiones. El procedimiento de muestreo se basó en la Norma NMX-AA-003-1980 Aguas residuales-Muestreo. Para el proceso de muestreo se usó guantes de nitrilo, cubrebocas y una bata limpia, en recipiente muestreador se enjuagó 10 veces antes de efectuar el muestreo, el enjuague se hizo llenando por completo el recipiente y sumergido totalmente.

El recipiente muestreador se sujetó a un tubo de PVC, dicho tubo nos brindaba una profundidad de muestreo de 30 cm, el muestreo se realizó con guantes en cada mano y cubrebocas, se extrajo aproximadamente 1 litro. La muestra fue etiquetada para ser identificada de manera correcta en cualquier momento, se introdujo en una hielera a 277K (4°C) para el transporte al lugar de los experimentos de adsorción o remoción de contaminantes.

Para los experimentos de adsorción o remoción, llevamos a cabo diseño experimental de 3 factores con 2 niveles y una réplica para la adsorción de contaminantes en muestras tomadas en Laguna de las Ilusiones, un 2³. Los factores a controlar en los experimentos fueron: 1) Temperatura del medio (30°C y 50 °C), 2) Carga del adsorbente (2 g/l y 4 g/l; 0.300 g y 0.600 g de material nanoadsorbente) y 3) pH del medio (2 y 6). La Tabla 2 detalla las condiciones de los 8 experimentos generados ocupado un 2³, los cuales fueron posteriormente llevados a cabo de manera aleatoria.

Tabla 2. Diseño experimental de 3 factores con 2 niveles y una réplica para la adsorción de contaminantes en muestras tomadas en Laguna de las Ilusiones (2³).

Experimento	Factor A Temperatura del medio (°C)	Factor B Carga del adsorbente (g)	Factor C pH del medio

1	30	0.300	2
2	50	0.300	2
3	30	0.600	2
4	50	0.600	2
5	30	0.300	6
6	50	0.300	6
7	30	0.600	6
8	50	0.600	6

En un vaso de precipitado de 250 mL se le adicionó 0.3 ó 0.6 g de nanomaterial bioadsorbente sintetizado con biomasa de Cáscara de Cacao usando tratamiento térmico a 500 °C y 150 mL de la solución problema regulado a pH 6 o pH 2 usando goteo con Ácido Clorhídrico, sobre una parrilla de calentamiento con agitación magnética, regulando la velocidad de agitación constante a 600 rpm y la temperatura a 30 ó 50°C. El tiempo del proceso fue de 180 min. Se tomaron muestras cada media hora y a tiempo cero. Previo análisis estas serán filtradas para evitar presencia de residuos del bioadsorbente y luego depositadas en tubos eppendorf, envueltas con papel aislante de la luz y guardadas en refrigerador, para su posterior análisis. Luego hacer medición de Demanda Química de Oxígeno, para ello se usaron viales Hanna rango medio de 0 a 1500 mg/L, se tomaron 2 ml de muestra para posteriormente ser digeridos a 150°C por 2 h y luego medidos con un espectrofotómetro compatible, el espectrofotómetro visible marca Hanna iris modelo HI801-01 de 115 V, a 600 nm.

Otro análisis ocupado fue el Carbón Orgánico Total (COT). La determinación de los valores de COT de la solución inicial y final tratada con los nanoadsorbentes sintetizados por tratamiento térmico fue realizada con un equipo Shimadzu. En este método (diferencial) el Carbón Total (CT) y el carbón Inorgánico (CI) se determinan separadamente, y el COT puede ser calculado al restar el CI del CT.

DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

A) Caracterización de los nanomateriales sintetizados por Microscopia Electrónica de Barrido y Espectrofotometría de Infrarrojo

Las propiedades morfológicas y texturales de la biomasa de la cáscara de la mazorca de cacao ocupando tratamientos térmicos con Flujo de nitrógeno a 500 y 700°C respectivamente, con un tiempo del proceso de 1 y 2 horas respectivamente, se investigaron mediante Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), así como la comparación con el blanco, se presentan en la Figura 1-3.

Luego del proceso de deshidratado y pulverizado, las muestras perdieron aproximadamente un 70% en peso de humedad. Además, luego del tratamiento térmico, en el que se tomaron 20 g de las muestras deshidratadas, hubo una pérdida de peso aproximadamente de 60%.

La Figura 2 muestra las micrografías MEB de una zona de la muestra tomada aleatoriamente de la Cáscara de Cacao, deshidratada y pulverizada con tratamiento térmico con Flujo de nitrógeno a 500°C, en un tiempo del proceso de 1 hora con enfriamiento lento. La estructura lignocelulósica presenta aun luego del tratamiento cristales amorfos, posiblemente por la presencia de hemicelulosa, pectina, lignina [20]. Sin embargo, igual presenta mayor número de cristales tridimensionales en forma semiesférica y en forma de barras;

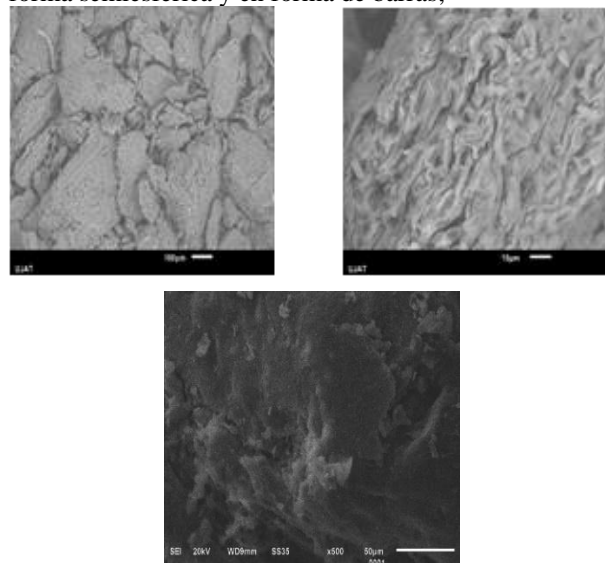


Figura 1. Micrografías de Cáscara de Cacao (CC) deshidratada y pulverizada sin tratamiento térmico.

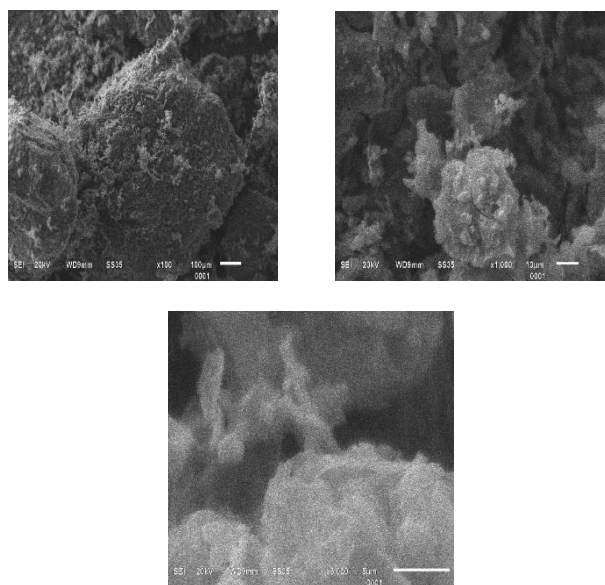


Figura 2. Micrografías de Cáscara de Cacao (CC) tratada con Flujo de nitrógeno a 500 °C por 1 hora, con enfriamiento lento.

además, una superficie más áspera, por lo tanto, mayor porosidad, debido a mayor número de cavidades oscuras, en comparación al material blanco. En particular, se destacan estas estructuras individuales alargadas tipo barra en los nanocristales que se logran apreciar. Este material se puede considerar policristalino. Lo que indica que esta concentración, promueve una parcial hidrólisis en la biomasa residual del cacao [21].

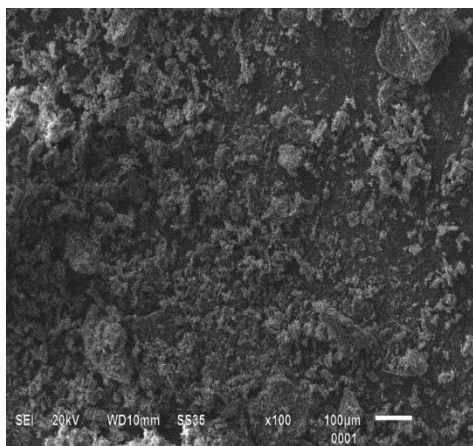


Figura 3. Micrografía de Cáscara de Cacao (CC) tratada con Flujo de nitrógeno a 500 °C por 2 horas, con enfriamiento lento.

La Figura 3 muestra la micrografía MEB de una zona de la muestra tomada aleatoriamente de la Cáscara de Cacao, deshidratada y pulverizada con tratamiento térmico con Flujo de nitrógeno a 500°C, en un tiempo del proceso de 2 horas con enfriamiento lento. La imagen se presenta con una ampliación de X100, si la comparamos con de la misma ampliación en la Figura 2, nos permite de manera cualitativa inferir que tiene tamaños de cristales más pequeños, a mayor tiempo de calcinación.

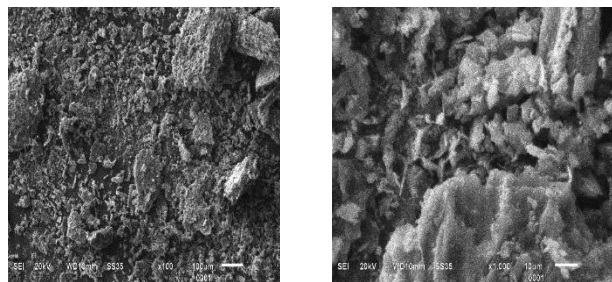


Figura 4. Micrografía de Cáscara de Cacao (CC) tratada con Flujo de nitrógeno a 700 °C por 1 hora, con enfriamiento lento.

La Figura 4 muestra la micrografía MEB de una zona de la muestra tomada aleatoriamente de la Cáscara de Cacao, deshidratada y pulverizada con tratamiento térmico con Flujo de nitrógeno a 700°C, en un tiempo del proceso de 1 hora con enfriamiento lento. Las imágenes se presentan con una ampliación de X100 y X1000.

Los resultados de Análisis de Espectroscopia De Infrarrojo con Transformada de Fourier para muestras de Cáscara de Cacao deshidratada y tratada térmicamente con Flujo de nitrógeno a 500°C, en un tiempo del proceso de 1 hora con enfriamiento lento, respectivamente, se presentan en las Figuras 5-6.

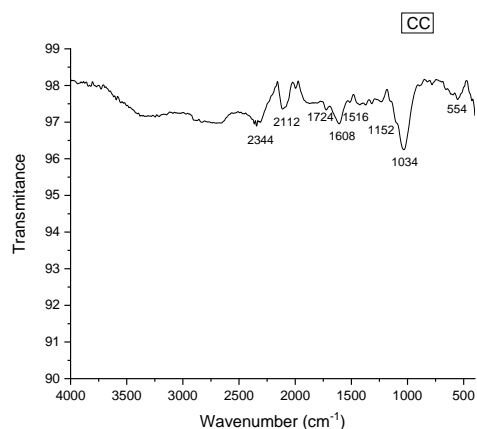


Figura 5. Espectro Infrarrojo con Transformada de Fourier de Cáscara de Cacao (CC) deshidratada y pulverizada sin tratamiento térmico.

La Figura 5, se observa una banda a 1724 cm^{-1} la cual se atribuye a la vibración de estiramiento de los grupos acetilo y urónico del éster en pectina, mientras que los ácidos carboxílicos de hemicelulosas o al enlace éster del grupo carboxílico de los ácidos ferúlico y p-cumárico de lignina, se asocia 1516 cm^{-1} .

La banda a 1318 cm^{-1} en la Figura 5, se atribuye a las vibraciones aromáticas en el plano del enlace -C=C- de la lignina, en conjunto con los picos de flexión fuera del plano =CH a 874 y 830 cm^{-1} .

La banda 1258 cm^{-1} en el espectro de la Figura 6, de Cáscara de Cacao deshidratada y pulverizada tratada térmicamente a 500°C se atribuye al C=C en vibraciones aromáticas planas debido a la presencia de lignina y éter C-O-C que se extiende desde el enlace éter que se encuentra en la lignina.

La banda a 1724 cm^{-1} que está presente en la Figura 5, después del tratamiento térmico desapareció (Figura 6), lo que demostró que todos los enlaces éster de las hemicelulosas fueron escindidos por el tratamiento. Sin

embargo, este tratamiento no afecta los enlaces éter entre la lignina y las hemicelulosas [20].

La desaparición de esta banda, acorde a Outtara et al [2023] [22] justifica la ruptura de todos los enlaces éster de las hemicelulosas tras el tratamiento térmico, los cambios en esta región se atribuyen a la vibración de estiramiento C = O con el anillo de benceno (lignina) y los grupos carbonilo y acetilo en el componente xilano de las hemicelulosas.

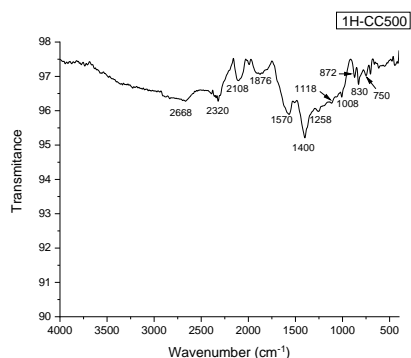


Figura 6. Espectro Infrarrojo con Transformada de Fourier de CC tratada con flujo de Nitrógeno a 500 °C por 1 hora.

Los resultados de Análisis de Espectroscopia De Infrarrojo con Transformada de Fourier para muestras de Cáscara de Cacao tratada térmicamente con Flujo de nitrógeno a 700°C, en un tiempo del proceso de 1h con y sin enfriamiento gradual, respectivamente, se presentan en las Figuras 7-8.

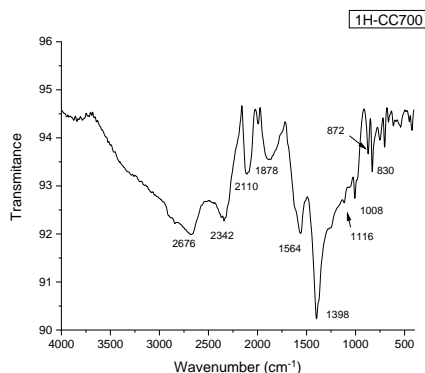


Figura 7. Espectro Infrarrojo con Transformada de Fourier de CC tratada con flujo de Nitrógeno a 700 °C por 1 hora, sin enfriamiento gradual.

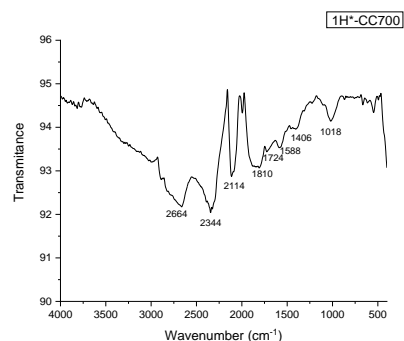


Figura 8. Espectro Infrarrojo con Transformada de Fourier de CC tratada con flujo de Nitrógeno a 700 °C por 1 hora, con enfriamiento gradual.

La banda a 1724 cm⁻¹ que está presente en la Figura 8, CC tratada térmicamente a 700°C, con enfriamiento gradual, desapareció en la Figura 7, con las mismas condiciones, solo que el material fue enfriado drásticamente luego de terminado el tratamiento térmico. Lo que demostró que todos los enlaces éster de las hemicelulosas fueron escindidos por el tratamiento, para este material. Sin embargo, este tratamiento no afecta los enlaces éter entre la lignina y las hemicelulosas [20].

B) Experimentos de remoción de contaminantes en muestras líquidas tomadas en la Laguna de las Ilusiones

El parámetro Demanda Química de Oxígeno y Carbón Orgánico Total, lo usamos en este estudio para determinar la eficiencia en los tratamientos de remoción de contaminantes presentes en una matriz compleja de muestra líquida tomada en Laguna de las Ilusiones, en el Vaso Cencali, de la Ciudad de Villahermosa, Tabasco, México.

Con el objetivo de hacer un proceso más amplio en discusión, primero probamos los nanomateriales adsorbentes sintetizados con Cáscara de Cacao, tratada alcalinamente, para hacer un estudio comparativo, de la eficiencia con los nanomateriales sintetizados térmicamente y los tratados con agentes químicos.

La Laguna de las Ilusiones presenta mucha variabilidad en su contenido inicial en contaminantes, medidos por DQO₀ y COT₀, estos efectos, son atribuidos a épocas de sequías y la época de lluvia, que provocan una dilución natural de los contaminantes. La caracterización inicial de Demanda Química de Oxígeno, tomada el día 20 de marzo de 2024, nos generó un DQO₀ de 1100 mg/l con un pH 5. En el mes de mayo, alcanzó valores de 2000 y 5000 mg/l, respectivamente. El 21 de agosto de 2024 nos dio DQO₀ de 87 mg/l con un pH 6-7. Para el mes de septiembre nos dio DQO₀ de 30 y 80 mg/l, respectivamente con un pH 6-7.

En los resultados de COT y DQO, se controlaron los parámetros de Temperatura, pH y carga del adsorbente para la remoción de contaminantes en la Laguna de las Ilusiones. Los resultados de COT y DQO, demostraron que no se logró eliminar efectivamente la matriz compleja de contaminantes presentes en la Laguna de las Ilusiones, pero consideramos, por los resultados preliminares previos, que había indicios, que lo que estaba afectando a los resultados, era por factores del método. Además, se mejoró la cristalinidad y transparencia del agua luego del proceso de remoción, se logró apreciar de manera cualitativa, como se muestra en la Figura 42. Por lo tanto, la calidad del agua se mejoró ya que la transparencia está asociada a la cantidad de partículas suspendidas. De manera cuantitativa, se puede medir a través de análisis de Turbiedad y determinación de Sólidos Suspendidos Totales.

Tabla 3. Resultados de COT y DQO de un diseño experimental 2³, cuyos parámetros a controlar fueron Temperatura, pH y carga del adsorbente para la remoción de contaminantes en la Laguna de las Ilusiones.

Muestra	DQO (mg/l)	COT (ppm)
E ₂ T ₀	220	4.66
E ₂ T ₁₅₀	239	-
E ₂ T ₁₈₀	259	24.10
E ₈ T ₀	78	7.10
E ₈ T ₁₅₀	76	-
E ₈ T ₁₈₀	94	124.6
E ₅ T ₀	28	7.90
E ₅ T ₁₅₀	50	-
E ₅ T ₁₈₀	78	48.21
E ₇ T ₀	5	7.38
E ₇ T ₁₅₀	54	-
E ₇ T ₁₈₀	52	74.59

En los resultados de COT y DQO, se controlaron los parámetros de Temperatura, pH y carga del adsorbente para la remoción de contaminantes en la Laguna de las Ilusiones. Los resultados de COT y DQO, demostraron que no se logró eliminar efectivamente la matriz compleja

de contaminantes presentes en la Laguna de las Ilusiones, usando nanomateriales sintetizados térmicamente.

Aunque consideramos, por los resultados preliminares previos, que había indicios, que lo que estaba afectando a los resultados, era por factores del método de medición en DQO y COT. En particular a un pH 6 ligeramente ácido durante los experimentos de adsorción, la Corona de Piña tratada ácidamente ha mostrado, valores más que destacados, de 100% de remoción de DQO. La mazorca de cacao tratada alcalinamente alcanzó entre un 70 a un 75% luego de 180 min de adsorción. Además, se destaca que a 90 min la corona de piña ya habría logrado su equilibrio másico, mejorando los tiempos de proceso, al quedar en menor tiempo. Aunque en ambos casos, los resultados de transparencia y cristalinidad no fueron alcanzados a simple vista.

Además, se mejoró la cristalinidad y transparencia del agua luego del proceso de remoción de contaminantes usando los nanomateriales tratados térmicamente, se demostró de manera cualitativa, como se observa en la Figura 9 y 10. Por lo tanto, la calidad del agua se mejoró ya que la transparencia está asociada a la cantidad de partículas suspendidas. De manera cuantitativa, se puede medir a través de análisis de Turbiedad y determinación de Sólidos Suspendidos Totales.

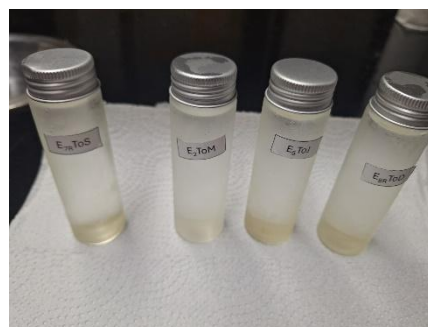


Figura 9. Apariencia física de muestras para COT y DQO antes del proceso de remoción de contaminantes.



Figura 10. Apariencia física de muestras para COT y DQO después del proceso de remoción de contaminantes.

Se repitió el experimento 7, junto con su réplica, para tomar medidas correctivas, de los anteriores experimentos, se presentan los resultados de DQO y COT en la Tabla 4.

El análisis hecho por nuestro grupo de investigación nos permite inferir que un factor que pudo haber contribuido a no apreciarse la mejora en remoción con la medición del DQO, es que se debió regular el pH con un ácido que no provocará la lixiviación del carbón activado, es decir, su tamaño de partícula se reduce aún más, ya que tanto en COT como en DQO, aumento el contenido con respecto al tiempo, pero cualitativamente, se observa que la turbiedad fue mejorada, por lo que se harán los ajustes para encontrar un ácido que no provoque alteraciones en el nanocarbón activado, en el tamaño de partícula, ya que ocupamos filtros con tamiz de 0.42 μm , la opción es comprar filtros con tamiz de 0.20 μm , e incluso hacer por dilución el control de pH, como se hizo en el estudio previo con materiales tratados con agentes químicos, ya que allí no se presentó, este efecto.

Tabla 4. Resultados de COT y DQO de un diseño experimental 2³, repetición de experimento 7 para la remoción de contaminantes en la Laguna de las Ilusiones.

Muestra	DQO (mg/l)	COT (ppm)
E ₇ T ₀	35	29.82
E ₇ T ₁₈₀	54	9.08
E ₇ T ₀	33	8.20
E ₇ T ₁₈₀	50	44.66

Otro factor decisivo, en la veracidad de los resultados es que el NanoCarbón Activado al ser un residuo biodegradable, contribuye al COT y al DQO, si no es eliminado efectivamente, por lo que, aunque elimine contaminantes del medio líquido, para verificar cuanto elimina, se debe retirar efectivamente, de las muestras a analizar. Se pueden hacer pruebas para medir turbiedad con turbidímetros y Sólidos suspendidos totales para corroborar las mejoras, en proyectos futuros, ya que finalmente lo que se busca es mejorar la calidad del agua, y el nanocarbón activado al ser biodegradable, no le está agregando toxicidad al efluente doméstico, en cambio sí elimina efectivamente contaminantes de la matriz compleja de la Laguna. Otro factor a mejorar es que la adición del HCl para regular el pH puede afectar el análisis de DQO, ya que la presencia de cloruros contribuye la oxidación en los viales HANNA. Otra causa, el uso de filtros limpios y secos, suficientes para eliminación del nanocarbón bioadsorbente, ya que no tenían suficientes, al no limpiar los que usaron un día antes, para tener más disponibles, cuando el filtro se

saturaba con el nanocarbón activado, era muy difícil tomar el volumen del líquido. Incluso se usó la centrifugadora, pero al ser muy pequeña, con un alcance de máximo 4000 rev/min, no pudo ser efectiva para remover al 100% el nanocarbón. En uno de los experimentos exitosos, se observó que el uso adecuado de filtros limpios y secos fue determinante para el resultado positivo.

CONCLUSIONES

El tratamiento térmico de la cáscara de cacao a 500 y 700 °C bajo flujo de nitrógeno mejoró su capacidad de adsorción al modificar su estructura y composición, aumentando el contenido de carbono y reduciendo el oxígeno, según lo confirmado por los análisis de EIR y EDX. Esto optimizó las propiedades del bioadsorbente al eliminar hemicelulosa, favoreciendo su aplicación en la remoción de contaminantes en la Laguna de las Ilusiones. Los ensayos demostraron mejoras en la transparencia del agua y una reducción parcial de DQO y COT, alcanzando hasta un 70% de remoción en ciertos experimentos. Sin embargo, la eliminación completa de contaminantes no se logró debido a factores como el tipo de ácido utilizado para ajustar el pH y la saturación de los filtros.

Las limitaciones en el equipo, como la disponibilidad de filtros limpios y la eficiencia de la centrifugadora, afectaron la medición de DQO y COT, resaltando la necesidad de mejoras en la instrumentación para una evaluación más precisa. Además, el uso de HCl para regular el pH podría estar alterando los resultados debido a la presencia de cloruros, por lo que se recomienda explorar otros ácidos o métodos de dilución. En general, el empleo de nanomateriales bioadsorbentes para el tratamiento de aguas residuales representa un avance en la protección ambiental, requiriendo personal especializado para optimizar su aplicación y contribuir a la mejora de la calidad del agua en entornos impactados.

Futuras investigaciones apartir de este trabajo podrían centrarse en optimizar síntesis del nanocarbón activado para mejorar su capacidad de adsorción mediante modificaciones con metales de transición.

Asimismo, estudiar su regeneración y reutilización para evaluar su viabilidad a largo plazo en el tratamiento de aguas residuales.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Ricárdez de la Cruz G, López Ocaña G, Bautista Margulis RG, Torres Balcázar CA. Laguna de las Ilusiones y su entorno urbano: Aguas residuales, urbanas y sedimentos. *Kuxulkab*, 2016: 22(43)
- [2] Chapa-balcorta C, Guerrero-Arenas R. Eutrofización: abundancia que mata. ¿cómo ves? 2014;(January 2010).
- [3] Arana Ravell JM. Comunidades de microalgas en cuerpos de agua eutrofizados de Yucatán [Tesis de

Maestría]. Yucatán:Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C.; 2023.

[4] Organización de las Naciones Unidas, Departamento de Asuntos Económicos y Sociales. Informe de los Objetivos de Desarrollo Sostenible Edición Especial, Por un plan de rescate para las personas y el planeta. Nueva York, Estados Unidos de América: Departamento de Derechos de Autor de la Organización de las Naciones Unidas; 2023.

[5] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Programa Sectorial de Medio Ambiente y Recursos Naturales 2020-2024. Cd. De México, México: Gobierno de México; 2020

[6] Reynolds KA.Tratamiento de Aguas Residuales en Latinoamérica *Identificación del Problema*. Agua Latinoamérica; 2002

[7] United States Environmental Protection Agency, Office of Wastewater Management. Toxicity Reduction Evaluation Guidance for Municipal Wastewater Treatment Plants. Washington DC, United States of America: USA government; 1999.

[8] Fernández Cirelli A y Du Mortier C. Evaluación de la condición del agua para consumo humano en Latinoamérica. Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua. *Solar Safe Water*. 2005;1:11-26

[9] Bucher E, Castro G & Floris V. Freshwater Ecosystem Conservation: Towards a Comprehensive Water Resources Management Strategy. 1997

[10] Quirós, Rolando. «La eutrofización de las aguas continentales de Argentina.» *I Reunión de la Red Temática sobre Eutrofización de Lagos y Embalses*, 16 y 17 de Marzo de 2000: 12

[11] Ledesma C, Bonansea M, Rodríguez C & Sánchez A. Determinación de indicadores de eutrofización en el embalse Río Tercero, Cordoba (Argentina). *Revista Ciência Agronômica*, 2013: 419-425.

[12] Mara D. Domestic Wastewater Treatment in Developing Countries. *London: Earthscan*; 2004.

[13] Arris S, Bencheikh LM, Miniái HA. Preparation and characterisation of an natural adsorbent used for elimination of pollutants in wastewater. *Energy Procedia* [Internet]. 2012;18:1145–51. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2012.05.129>

[14] Bhattacharjee C, Dutta S, Saxena VK. A review on biosorptive removal of dyes and heavy metals from wastewater using watermelon rind as biosorbent. *Environ Adv* [Internet]. 2020;2(September):100007. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2020.100007>

[15] Dai Y, Sun Q, Wang W, Lu L, Liu M, Li J, et al. Utilizations of agricultural waste as adsorbent for the removal of contaminants: A review. *Chemosphere*

[16] Ahmad Khan, E., Shahjahan, & Alam Khan, T. (2018). Adsorption of methyl red on activated carbon derived from custard apple (*Annona squamosa*) fruit shell: Equilibrium isotherm and kinetic studies. *Journal of Molecular Liquids*, 1195–1211

[17] Goswami AD, Trivedi DH, Jadhav NL, Pinjari D V. Sustainable and green synthesis of carbon nanomaterials: A review. *J Environ Chem Eng* [Internet]. 2021;9(5):106118. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106118>

[18] Velvizhi G, Goswami C, Shetti NP, Ahmad E, Kishore Pant K, Aminabhavi TM. Valorisation of lignocellulosic biomass to value-added products: Paving the pathway towards low-carbon footprint. *Fuel* [Internet]. 2022;313(December 2021):122678. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122678>

[19] Vinayagam V, Murugan S, Kumaresan R, Narayanan M, Sillanpää M, Viet N Vo D, et al. Sustainable adsorbents for the removal of pharmaceuticals from wastewater: A review. *Chemosphere*. 2022;300(March).

[20] Giannakoudakis DA, Zormpa FF, Margellou AG, Qayyum A, Colmenares-Quintero RF, Len C, et al. Carbon-Based Nanocatalysts (CnCs) for Biomass Valorization and Hazardous Organics Remediation. *Nanomaterials*. 2022;12(10).

[20] Akinjokun AI, Petrik LF, Ogunfowokan AO, Ajao J, Ojumu TV. Isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from cocoa pod husk (CPH) biomass wastes. *Heliyon* [Internet]. 2021;7(4):e06680. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06680>.

[21] Zambrano-Mite LF, Villasana Y, Bejarano ML, Luciani C, Niebieskikwiat D, Álvarez W, et al. Optimization of microfibrillated cellulose isolation from cocoa pod husk via mild oxalic acid hydrolysis: A response surface methodology approach. *Heliyon*. 2023;9(6)

[22] Ouattara LY, Kouassi EKA, Soro D, Yao KB, Fanou GD, Drogui AP, et al. Optimization of thermochemical hydrolysis of potassium hydroxide-delignified Cocoa (*Theobroma cacao* L) pod husks under low combined severity factors (CSF) conditions. *Sci African* [Internet]. 2023;22(October 2022):e01908. Available

Rol de contribución	Autor (es)
Conceptualización	Zenaida Guerra Que
Curación de datos	Zenaida Guerra Que
Metodología	Zenaida Guerra Que (principal), Kristal de María Jesús de la Cruz
Administración del proyecto	Zenaida Guerra Que (principal), Pedro García Alamilla
Recursos	Zenaida Guerra Que, (principal), Pedro García Alamilla
Software	Hortensia Eliseo Dantés
Supervisión	Kristal de María Jesús de la Cruz

Validación	Adib Abiu Silahua Pavón
Visualización	Pedro García Alamilla
Redacción- preparación borrador original	Zenaida Guerra Que (principal), Kristal de María Jesús de la Cruz
Redacción- revisión y edición del trabajo	Kristal de María Jesús de la Cruz



Esta obra está bajo una licencia internacional Creative Commons Atribución 4.0.