

**Universidad Católica de Santa María**  
**Facultad de Ciencias Farmacéuticas,**  
**Bioquímicas y Biotecnológicas**  
Escuela Profesional de Ingeniería Biotecnológica



**EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DESULFURANTE DE  
LA CASCARILLA DE ARROZ TRANSFORMADA COMO  
ALTERNATIVA COMPETENTE EN EL TRATAMIENTO DE  
BIOGÁS**

Tesis presentada por el

**Bachiller:**

**Manrique Murillo, José Luis**

para optar el Título Profesional de:

**Ingeniero Biotecnólogo**

Asesor:

**Ing. Manrique Pino, Pamela**

**Lizeth**

*Arequipa – Perú*  
*2019*

FORMATO UNICO PARA TRAMITACIÓN DE TÍTULO PROFESIONAL

DE: **MANRIQUE MURILLO, José Luis**

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE INGENIERO BIOTECNOLOGO

**"EVALUACION DE LA CAPACIDAD DESULFURANTE DE LA CASCARILLA DE ARROZ TRANSFORMADA COMO ALTERNATIVA COMPETENTE PARA EL TRATAMIENTO DE BIOGAS"**

DICTAMINADORES: **Dr. Jaime Cárdenas García** 2) **Ing. Cinthia Córdova Barrios**

DICTAMEN DE PLAN: Señor Decano de la Facultad de Ciencias Farmacéuticas, Bioquímicas y Biotecnológicas, en atención a su designación, el Jurado Dictaminador del Plan de Tesis informa que: hechas las observaciones y subsanadas las correcciones; consideramos se encuentra APTO para continuar con el trámite de acuerdo al Reglamento de Grados y Títulos de la Facultad

Atentamente  
FIRMAS:

FECHA 10/9/18

ASESOR: **Ing. Pamela Manrique Pino**

DICTAMEN ASESORÍA: Señor Decano de la Facultad de Ciencias Farmacéuticas, Bioquímicas y Biotecnológicas, en atención a su designación como Asesora en el presente Trabajo de Investigación, cumpro con informar que este se ha desarrollado de acuerdo a los objetivos trazados y se encuentra APTO para continuar con los trámites estipulados en el Reglamento de Grados y Títulos de nuestra Facultad.  
Atentamente

FIRMA

FECHA 28/12/18

DICTAMINADORES BORRADOR DE TESIS:

- 1) **Dr. Jaime Cárdenas García** 3) **Ing. Cinthia Córdova Barrios**  
2) **Ing. Eugenia Zeballos Delgado**

DICTAMEN FINAL: Señor Decano de la Facultad de Ciencias Farmacéuticas, Bioquímicas y Biotecnológicas, atendiendo a su designación como Dictaminadores del presente Borrador de Tesis y luego de hechas las observaciones y correcciones pertinentes, cumpliendo con las exigencias mínimas establecidas para un trabajo de investigación de Tesis profesional, es que consideramos APTO para continuar con los trámites estipulados en el Reglamento de Grados y Títulos de la Facultad.  
Atentamente

FIRMA

FECHA 11/1/19

JURADOS: PRESIDENTE **DR. JAIME CARDENAS GARCIA**  
VOCAL **ING. EUGENIA ZEBALLOS DELGADO**  
SECRETARIO **ING. CINTHIA CORDOVA BARRIOS**

FECHA 22/01/19

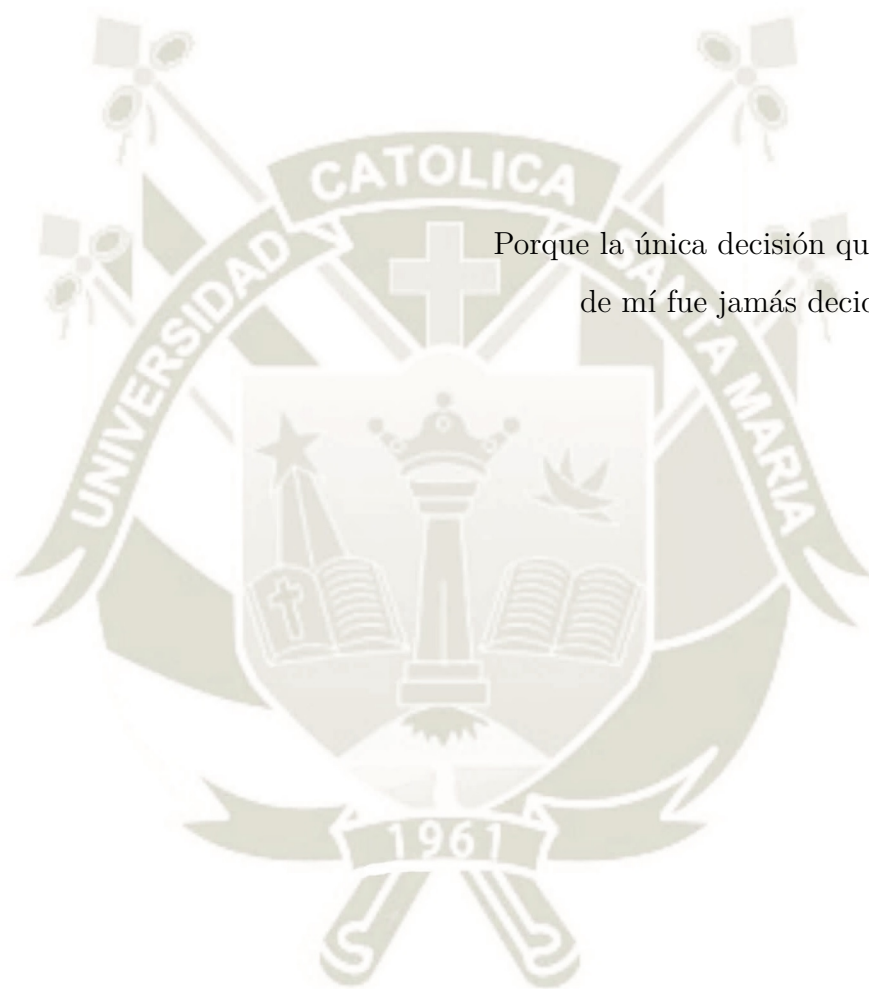
HORA 17.00

LOCAL C-402

FIRMA DEL DECANO

FECHA

# Dedicatoria



A Dios.

Porque la única decisión que tomó respecto  
de mí fue jamás decidir nada por mí.

# Agradecimientos

Es importante para mí agradecer pues esta tesis no se hubiese concretado sin la cercanía ni el apoyo de ciertas almas.

Gracias a todos aquellos que confiaron en mí y en este proyecto, sin su apoyo y energía, estas páginas no existirían.

Dr. Manrique y Lic. Libia. Pepe y Libia mis amorosos padres, gracias por haberme brindado todo lo que necesité para formarme, sin la base y amor que ustedes me dieron, hoy no podría ser quien soy.

Dra. Rosario. Mi hermana, gracias por amarme, cuidarme y elegir entrar en mi vida, tu felicidad es la mía, vamos juntos desde siempre. Te amo.

Ing. Mishell Vera. Mi pareja, mi compañera, tu presencia embellece mi vida, tu entrega y apoyo nutre mis días. Es fácil amar cuando alguien brilla, pero tú me has acompañado en los momentos más oscuros. Esta tesis, también es tuya amor.

A todo el equipo de BiotCorp, gracias por la oportunidad de ser parte de ustedes, todo lo aprendido es invaluable. Gracias.

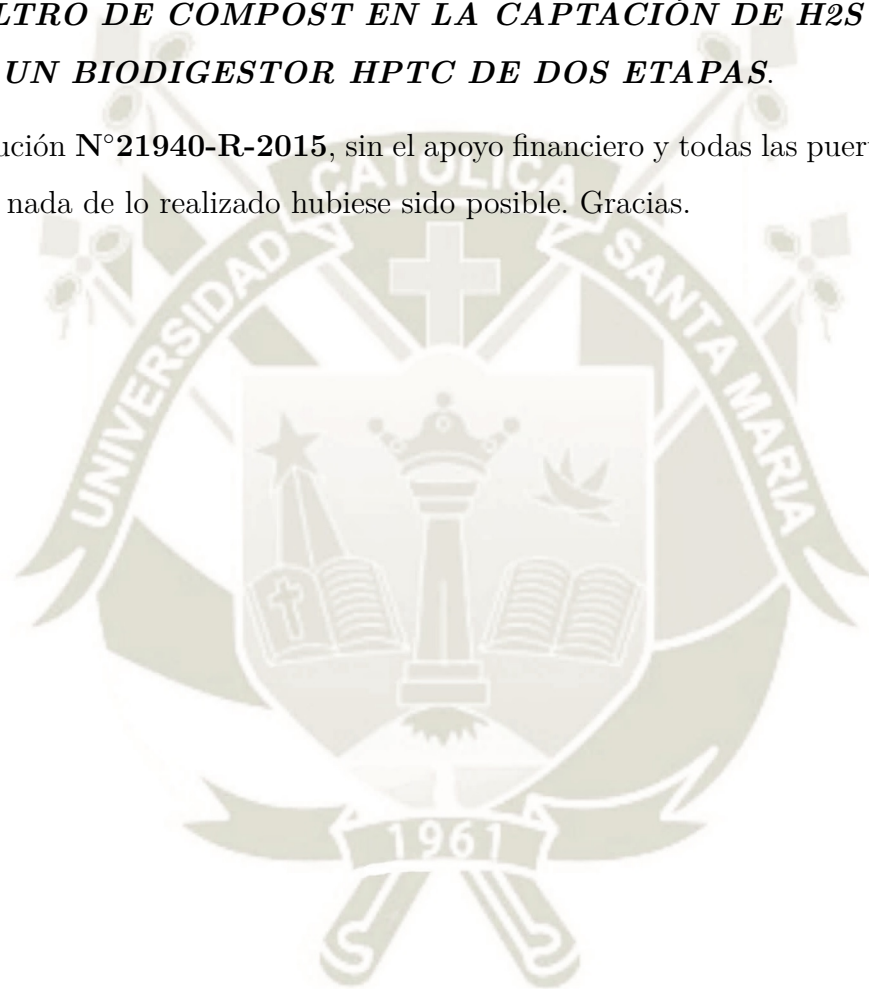
Ing. Camilo, Dr. Jorge Aguilar, Dr. Badhin Gómez y todo el equipo del CIIM por enseñarme, guiarme, apoyarme, por ser incondicionales, nunca se guardan nada, siempre lo dan todo. Gracias.

Ingeniera Pamela Manrique. Gracias Pame, por ofrecer tu trabajo y amistad, por diseñar cada detalle, tu entrega y cariño también forman parte de estas páginas.

A Matty y Napo. Mis buenos amigos, yo quisiera ser civilizado como lo son ustedes.

Quiero también agradecer de manera particular a la **Universidad Católica Santa María** junto con su Vicerrectorado de Investigación dirigido por el Dr. Gonzalo Hermilio Dávila del Carpio, a IngBioProductores y a la red E-Quipu, al Ing. Oscar Medina y a la Ing. Pamela Tupayachi por formular y gestionar el proyecto: ***COMPARACIÓN DE LA EFICIENCIA ENTRE UN FILTRO DE CARBÓN ACTIVADO Y UN BIOFILTRO DE COMPOST EN LA CAPTACIÓN DE H<sub>2</sub>S DE BIOGÁS PARA UN BIODIGESTOR HPTC DE DOS ETAPAS.***

Resolución N°21940-R-2015, sin el apoyo financiero y todas las puertas que abrieron para mi, nada de lo realizado hubiese sido posible. Gracias.



# Contenido

Contenido	IV
Índice de Figuras	VIII
Índice de Tablas	XI
Introducción	XIV
Glosario	XVI
Resumen	XVII
Abstract	XIX
Objetivos	XXI
Hipótesis	XXII
1. Marco Teórico	1
1.1. ARROZ	1
1.1.1. Aspectos Básicos	1
1.1.2. El Arroz en el Perú y el mundo	2
1.2. CASCARILLA DE ARROZ	4
1.2.1. Aspectos Básicos	4

1.2.2.	Cascarilla de Arroz en el Perú . . . . .	4
1.3.	CARBÓN . . . . .	5
1.3.1.	Química Elemental . . . . .	5
1.4.	CARBÓN ACTIVADO . . . . .	8
1.4.1.	Aspectos Básicos . . . . .	8
1.4.2.	Estructura y Porosidad . . . . .	8
1.4.3.	Química del Carbón Activado . . . . .	11
1.4.4.	Naturaleza Anfotera . . . . .	13
1.4.5.	Áreas y Superficies del Carbón Activado . . . . .	14
1.4.6.	Características del Carbón Activado Industrial . . . . .	14
1.4.7.	Métodos de Obtención de CA . . . . .	15
1.4.8.	Formas y Aplicaciones del Carbón Activo . . . . .	18
1.5.	FUNDAMENTOS DE ADSORCIÓN . . . . .	18
1.5.1.	Isotermas de Adsorción . . . . .	19
1.6.	ÁCIDO SULFÚRICO ( <i>aq</i> ) . . . . .	22
1.7.	PLANEAMIENTOS FACTORIALES . . . . .	24
1.7.1.	Experimentos Factoriales . . . . .	26
1.7.2.	Modelos Lineales Generalizados . . . . .	26
1.7.3.	Diseño Factorial Multinivel . . . . .	26
<b>2.</b>	<b>Materiales y Métodos</b>	<b>28</b>
2.1.	MATERIALES . . . . .	28
2.1.1.	Muestras y Unidades Biológicas . . . . .	28
2.1.2.	Material de Laboratorio . . . . .	28
2.1.3.	Insumos y Reactivos Químicos . . . . .	29
2.1.4.	Equipos e Instrumentación . . . . .	29

2.1.5. Software . . . . .	29
2.1.6. Otros . . . . .	30
2.2. MÉTODOS . . . . .	30
2.2.1. Evaluación del rendimiento obtenido del proceso productivo de cada material adsorbente producido a base de Cascarilla de Arroz . . . . .	30
2.2.2. Evaluación en campo de la adsorción de $H_2S$ y la interacción con otros gases presentes en el Biogás . . . . .	32
2.2.3. Descripción de la capacidad adsorptiva mediante isotermas del material estadísticamente más eficiente y su contraste con un carbón activado comercial. . . . .	34
2.2.4. Diseño y Ensamblaje de Filtros Piloto . . . . .	35
<b>3. Resultados y Discusión</b>	<b>36</b>
3.1. Evaluación del rendimiento de cada etapa del proceso productivo de cada material producido a base de Cascarilla de Arroz . . . . .	36
3.2. Pruebas en campo de la capacidad de adsorción de $H_2S$ de los distintos filtros y medición de su interacción con otros componentes gaseosos presentes en el Biogás. . . . .	39
3.2.1. Data Procesada respecto al $H_2S$ . . . . .	41
3.2.2. Data Procesada respecto al $CH_4$ . . . . .	48
3.2.3. Data Procesada respecto al $O_2$ . . . . .	55
3.3. Descripción de la capacidad adsorptiva mediante isotermas del material estadísticamente más eficiente y su contraste con un carbón activado comercial. . . . .	57
3.3.1. Obtención de Adsorbancias . . . . .	57
3.3.2. Isoterma de Freundlich . . . . .	63
3.3.3. Isoterma de Langmuir . . . . .	65
3.4. Diseño Piloto Ensamblaje y Propuesta de un Escalado de Filtros . . . . .	68

Conclusiones	71
Recomendaciones	73
Bibliografía	74
Anexos	82
A.	83
B.	84
C.	85
D.	86
E.	87
F.	88
G.	89
H.	90
I.	91
J.	92
K.	93
L.	94
M.	95
N.	96

# Índice de Figuras

1.1. Gráfica de Utilización y Produccion de Arroz en el tiempo. . . . .	3
1.2. Estructura 2D del Grafeno. . . . .	6
1.3. Estructura 3D del Diamante. . . . .	6
1.4. Estructura 3D del Grafito. . . . .	6
1.5. Estructura 3D del Fulereo C60. . . . .	7
1.6. Estructura 3D de los Nanotubos . . . . .	7
1.7. Estructura de los Pentagrafenos . . . . .	7
1.8. Representación Esquemática de un Carbón Activo . . . . .	9
1.9. Modelo 3D del plegamiento de las microcristalitas . . . . .	9
1.10. Poros en un Carbón Activo . . . . .	11
1.11. Grupos Superficiales de un Carbón Activado . . . . .	12
1.12. Naturaleza Anfótera del Carbon . . . . .	13
1.13. Isotermas de Lagmuir y BET . . . . .	21
1.14. Ciclo del Azufre . . . . .	23
1.15. Modelo General de un Proceso ó Sistema . . . . .	25
2.1. Sistema para Control de Flujo de Biogás . . . . .	33
2.2. Filtro Piloto. . . . .	35
3.1. Producto Final $AC_{ARROZ}$ y $HR_{KOH}$ . . . . .	37

3.2. Promedios del rendimiento de cada material . . . . .	38
3.3. Promedios Adsorción $H_2S$ para materiales . . . . .	41
3.4. Promedios Adsorción $H_2S$ para limaduras . . . . .	42
3.5. Interacciones en la Adsorción $H_2S$ . . . . .	43
3.6. Promedios Adsorción $CH_4S$ para materiales . . . . .	48
3.7. Promedios Adsorción $CH_4S$ para limaduras . . . . .	49
3.8. Interacciones en la Adsorción $CH_4$ . . . . .	50
3.9. Promedios Adsorción $O_2$ para materiales . . . . .	55
3.10. Promedios Adsorción $O_2$ para limaduras . . . . .	55
3.11. Interacciones en la adsorción de $O_2$ . . . . .	56
3.12. Curva de Calibración . . . . .	58
3.13. Absorbancias para $AC_{ARROZ}$ . . . . .	59
3.14. Absorbancias para $CAC$ . . . . .	59
3.15. Isoterma Freundlich $AC_{ARROZ}$ . . . . .	63
3.16. Modelo F para $AC_{arroz}$ . . . . .	64
3.17. Isoterma Freundlich $CAC$ . . . . .	64
3.18. Modelo F para $CAC$ . . . . .	65
3.19. Isoterma Langmuir $AC_{ARROZ}$ . . . . .	66
3.20. Modelo L para $AC_{arroz}$ . . . . .	66
3.21. Isoterma Langmuir para $CAC$ . . . . .	67
3.22. Modelo L para $CAC$ . . . . .	67
C.1. Imagen del “Char” . . . . .	85
D.1. Imagen del $HR_{KOH}$ . . . . .	86
E.1. Usos y Purificación del Biogás . . . . .	87

K.1. Triángulo de Explosividad del Biogás . . . . .	93
N.1. Curvas de Adsorción para $AC_{arroz}$ . . . . .	96
N.2. Curvas de Adsorción para $CAC$ . . . . .	96



# Índice de Tablas

1.1. Composición del grano de arroz. . . . .	2
1.2. Datos Estadísticos del Arroz Molido a nivel mundial. . . . .	3
1.3. Estudios de Usos Alternativos de la Cascarilla de Arroz. . . . .	4
1.4. Alótropos del Carbón. . . . .	5
1.5. Clasificación de Poros según IUPAC. . . . .	10
1.6. Parámetros y Normativas para Carbón Activado Industrial . . . . .	15
1.7. Límites de exposición al $H_2S$ . . . . .	24
1.8. Diseño Factorial Multinivel . . . . .	27
2.1. Factores y Niveles para el Diseño Experimental . . . . .	32
2.2. Matriz Aleatorizada para pruebas en campo . . . . .	33
3.1. Rendimiento de cada material adsorbente . . . . .	36
3.2. ANOVA para el rendimiento de los materiales . . . . .	38
3.3. Prueba de multiples rangos . . . . .	39
3.4. Resultados de Medición en Campo . . . . .	40
3.5. ANOVA para adsorción de $H_2S$ . . . . .	43
3.6. Comparaciones múltiples de cada Material . . . . .	44
3.7. Comparaciones múltiples para limadura de Fe . . . . .	44
3.8. Coeficientes para Modelo Lineal Generalizado para $H_2S$ . . . . .	45

3.9. Anova para modelo lineal general H <sub>2</sub> S . . . . .	45
3.10. Valores Modelo Lineal General H <sub>2</sub> S . . . . .	47
3.11. ANOVA para la adsorción de CH <sub>4</sub> . . . . .	50
3.12. Comparaciones Multiples de cada Material . . . . .	51
3.13. Comparaciones Multiples para presencia de Limadura . . . . .	51
3.14. Coeficientes para Modelo Lineal Generalizado para CH <sub>4</sub> . . . . .	52
3.15. Anova para modelo lineal general H <sub>2</sub> S . . . . .	52
3.16. Valores Modelo Lineal General CH <sub>4</sub> . . . . .	54
3.17. Absorbancias para Curva de Calibración . . . . .	57
3.18. Tabla Resumen (AC <sub>ARROZ</sub> ) de Absorbancias, Tiempos y Ce . . . . .	61
3.19. Tabla Resumen (CAC) de Absorbancias, Tiempos y Ce . . . . .	62
3.20. Tabla Valores Modelo F para AC <sub>ARROZ</sub> . . . . .	63
3.21. Tabla Valores Modelo F para CAC . . . . .	64
3.22. Tabla Valores Modelo L para AC <sub>ARROZ</sub> . . . . .	66
3.23. Tabla Valores Modelo L para CAC . . . . .	67
A.1. Relación de Impregnación . . . . .	83
B.1. Composición Cascarilla Arroz . . . . .	84
F.1. Mediciones Inicial de Biogas BLoque 1 . . . . .	88
F.2. Mediciones Inicial de Biogas BLoque 2 . . . . .	88
G.1. Matriz Ordenada de Pruebas en Campo . . . . .	89
H.1. Pesos del Rendimiento de cada Material . . . . .	90
I.1. Tabla coeficiente M.L.G para H <sub>2</sub> S . . . . .	91
J.1. Tabla coeficiente M.L.G para CH <sub>4</sub> . . . . .	92

L.1. Absorbancias para $AC_{ARROZ}$ . . . . .	94
M.1. Absorbancias para CAC . . . . .	95



# Introducción

El  $H_2S$  se presenta como un agregado indeseable en la producción de biogás terminando por dañar estructuras, si bien los métodos actualmente desarrollados son eficaces en la depuración de  $H_2S$  no ofrecen alternativas ecológicas, de bajo costo y sobre todo de re-aprovechamiento de los recursos naturales de la región.

El Biogás no representa un problema en sí mismo, de hecho, se presenta como una alternativa ecológica al gas común derivado del petróleo, pero la presencia de  $H_2S$  en él, superior a 10 ppm se traduce en serios problemas para el operario tanto en el manejo como en el procesamiento del biogás por su toxicidad, alto poder corrosivo, disminución del poder calorífico del gas, generación de olores desagradables y tóxicos dentro de muchas indeseables características.

En la actualidad existen métodos como lavados químicos, adsorción en lechos, tratamientos biológicos, entre otros; que se enfocan en la desulfuración de efluentes gaseosos pero no llegan a satisfacer las necesidades ya que si bien logran conseguir desulfurar eficazmente el biogás, no aprovechan los recursos de la región Arequipa.

Es por ello, que la presente investigación busca brindarle un uso alternativo a un subproducto de la industria arrocera como lo es la cascarilla del arroz y transformarla en un material poroso que remueva el ácido sulfhídrico presente en el Biogás.

Bajo estas premisas es que se hace necesario conocer a fondo las características del material obtenido, el rendimiento y su eficacia son dos factores que incrementarán su rentabilidad y lo harán atractivo desde un punto de vista económico.

Actualmente las investigaciones realizadas respecto al tema no toman en cuenta las interacción de diversos factores y niveles que existen para cada test, es por ello que este proyecto se centró en la optimización para reducir el número de ensayos y poder definir

el material estadísticamente "mejor".

Para los fines previamente mostrados es que se produjeron tres materiales de los cuales se calculó su rendimiento y llevó a cabo un diseño ANOVA para conocer el material del que se pudiese obtener una mayor cantidad.

Previamente a las pruebas en campo se fabricó un solo filtro piloto con el material que reportó mayor rendimiento para ser puesto a prueba en el Fundo "La Católica" - El Pedregal (Majes). Se realizó una determinación indirecta de azufre presente en el filtro por medio de técnicas yodimétricas pre establecidas.

Una vez comprobada la efectiva captación de  $H_2S$  es que se propuso un modelo aleatorizado de trabajo con 16 tratamientos en dos bloques para lo cual se utilizó un diseño factorial multinivel.

Del mismo modo, se llevó a cabo un test de adsorción de azul de metileno del material estadísticamente mejor y se comparó con las curvas de adsorción de un carbon activado comercial ya posicionado en el mercado. De dicho test se lograron obtener las isotermas de adsorción.

Los filtros piloto fueron dimensionados y se propone un filtro escalado que soporte una carga mayor de biogás, el filtro escalado respetó las dimensiones del filtro piloto así como el tiempo de retención.

Por lo tanto el presente proyecto pretende aportar una metodología eficaz para la producción de un material de calidad específica a partir de un sub producto agrícola como lo es la Cascarilla de Arroz, así como el diseño de filtros piloto que contendrán matrices de distintas calidades que captarán prioritariamente Sulfuro de Hidrógeno de efluentes primordialmente gaseosos. Con esto se podrán sentar las bases para desarrollar una nueva tecnología de producción, creando la posibilidad de desarrollar estudios posteriores de factibilidad para la implantación de una planta biotecnológica productora de diversas calidades de Carbón.

## Glosario

- Arroz Cascara : El grano del arroz después de trillado y aventado. Se conoce también como arroz con cáscara y arroz bruto. Se utiliza sobre todo como alimento humano.
- Cáscara de Arroz: También conocida con cascarilla, es la capa lignocelulosica que protege a cada grano de arroz y tiene potenciales usos en la producción de energía.
- Carbono Fijo: es el residuo carbonoso resultante de la volatilización de los demás elementos de un material, su valor se calcula de de sustraer de 100 la suma de porcentajes de humedad, cenizas y volátiles.
- Porosidad: Se refiere a los espacios no llenado de un material con capacidad de ser saturados por algún compuesto.
- Superficie Específica: Es un propiedad de los sólidos que refiere a la cantidad de espacio que pueden cubrir, se físicamente como el área superficial de un sólido por unidad de masa ( $m^2/gr$ )
- Activacion del Carbon: Proceso que dota al carbon de cierta porosidad mediante la generación de espacios.
- Adsorción: Proceso mediante el cuál un determinado compuesto queda atrapado en la superficie de los poros de un adsorbente.
- Isoterma: Es un representación termodinámica de un proceso cualquiera donde la temperatura es una constante.
- Ácido Sulfhídrico: Es un ácido hidrácido (en solución acuosa), presente también en su forma gaseosa como un gas fétido, tóxico y corrosivo.
- Diseño Experimental: Es una herramienta estadística que permite optimizar un proceso o experimento sobre el cuál se manipulan deliberadamente una o más variables.



## Resumen

El presente proyecto de investigación buscó darle un uso alternativo a la cascarilla de arroz (que suele ser desechada) mediante su transformación en un Carbón Activado (y otros distintos materiales adsorbentes) y probar su capacidad de retener Ácido Sulfhídrico, gas tóxico, corrosivo y comunmente presente en la producción de Biogás. La activación de la cascarilla se llevó a cabo de manera química utilizando Potasa Caústica al 40 % (base fuerte) para la lisis de ciertas estructuras lignocelulósicas para su posterior carbonización. Debido a que la bibliografía sugiere que la adición de un óxido metálico suele mejorar el proceso de adsorción es que se optimizó el proceso productivo, mediante un diseño factorial multinivel.

El rendimiento máximo lo registró el material  $HR_{KOH}$  y fue de 94.45 %, no obstante se perfiló como una alternativa poco atractiva debido a su escasa porosidad y consiguientemente baja retención de contaminantes.

Las pruebas en campo mostraron similares comportamientos entre  $AC_{arroz}$ ,  $AC_{FeO}$  y  $CAC$  en la captación de  $H_2S$ , así que se optó por contrastar al carbon activado hecho a base cascarilla de arroz ya que el  $AC_{FeO}$  significa y producto caro.

El contraste entre  $CAC$  y  $AC_{arroz}$  se realizó mediante isotermas obteniéndose ajustes similares para ambos materiales; el  $AC_{arroz}$  se ajustó mejor a la isoterma de langmuir mostrando un  $R^2$  de 0.9937 ( $R$  en Freundlich = 0.986), comportamiento similar mostro el carbón comercial al ajustarse con un factor de determinación de 0.9965 para langmuir y 0.957 para Freundlich.

A su vez se esbozó un filtro piloto y se le escaló para mayores cargas de efluente gaseoso, obteniéndose que el tiempo de retención para el filtro es de 1.75 segundos, y sus dimensiones escaladas responden a 39,317cm de largo y 2.71cm de diámetro.

**Palabras Clave:** *Adsorción, Biogás, Carbón Activado, Filtros.*

## Abstract

The present research project sought to give an alternative use to rice husk (which is usually discarded) by transforming it into Activated Carbon (and others different adsorbent materials) and test its ability to retain sulfuric acid that is a gas toxic, corrosive and commonly present in the production of Biogas.

The activation of the husk was carried out chemically using 40% Caustic Powder (strong base) for the lysis of certain lignocellulosic structures for subsequent carbonization.

The literature suggests that the addition of a metal oxide usually improves it, so the process of adsorption is that the productive process was optimized, through a design multilevel factorial.

The maximum yield was recorded by the HR KOH material and was 94.45%, however it is profiled as an unattractive alternative due to its low porosity and consequent Low retention of contaminants.

Field tests showed similar behaviors between AC rice, AC FeO and CAC in the uptake of H<sub>2</sub>S, so we opted to check the activated carbon made to rice husk base since the AC FeO means and expensive product.

The contrast between CAC and AC rice was made using isotherms, obtaining adjustments similar for both materials; the AC rice was better adjusted to the langmuir isotherm showing an R<sup>2</sup> of 0.9937 (R in Freundlich = 0.986), similar behavior showed

commercial coal when adjusted with a determination factor of 0.9965 for Langmuir and 0.957 for Freundlich.

At the same time, a pilot filter was sketched and scaled for higher effluent loads gaseous, obtaining that the retention time for the filter is 1.75 seconds, and its scaled dimensions correspond to 39.317cm long and 2.71cm in diameter.

**Keywords:** *Adsorption, Biogas, Activated Carbon, Filters.*



## Objetivo general

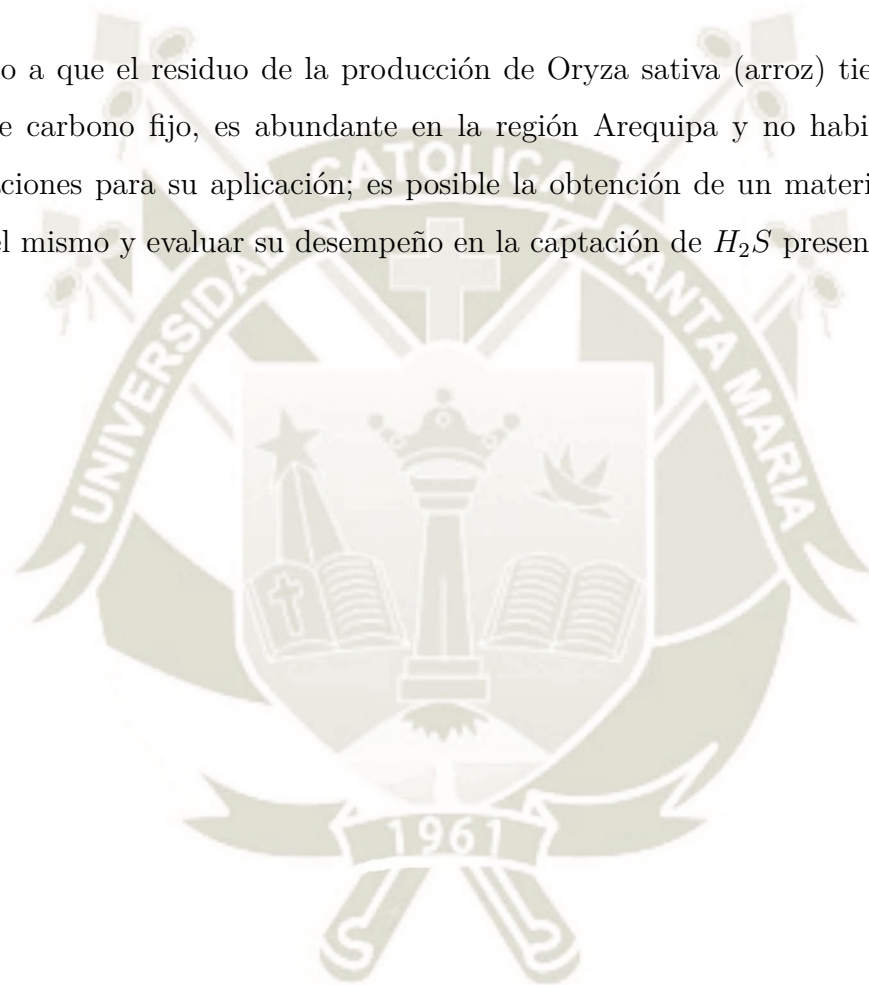
Evaluar la Capacidad desulfurante de la Cascarilla de Arroz Transformada como Alternativa Competente para el tratamiento de Biogás.

## Objetivos específicos

1. Evaluar el rendimiento del proceso productivo de cada material adsorbente obtenido a base de Cascarilla de Arroz como materia prima.
2. Evaluar en campo la capacidad de los distintos filtros de Adsorción de  $H_2S$  y la interacción con otros gases presentes en el Biogás.
3. Describir la capacidad adsorptiva del material más eficiente producido en base a cascarrilla de arroz y contrastarlo con un carbón activado comercial mediante isotermas de adsorción.
4. Diseñar y ensamblar filtros piloto para ser probados en campo y tener medidas de partida para un posterior escalamiento.

## Hipótesis

Debido a que el residuo de la producción de *Oryza sativa* (arroz) tiene un alto contenido de carbono fijo, es abundante en la región Arequipa y no habiendo suficientes investigaciones para su aplicación; es posible la obtención de un material adsorbente a partir del mismo y evaluar su desempeño en la captación de  $H_2S$  presente en biogás.



# Capítulo 1

## Marco Teórico

### 1.1. ARROZ

#### 1.1.1. Aspectos Básicos

El arroz (*Oryza sativa*) es una especie vegetal perteneciente al género de las Gramíneas y presenta muchas variantes genéticas, consecuentemente el género *Oryza* se ramifica en función a los distintos autores que lo han estudiado; algunas secciones o especies son la *Oryza Euoriza*, *Oryza Potamophila*, *granulara Roschev*, entre otras, razón por la cuál unificar el conocimiento sobre sus características morfológicas principales es sumamente difícil. Empero la especie *Oryza sativa*, es aparentemente, la que menos controversia ocasiona entre los académicos del tema.<sup>1</sup>

Este grano es muy antiguo (3000 a.C – 4000 a.C) y su origen sea probablemente chino ya que las primeras siembras se le atribuyen a el emperador Shen-Nung; aún así es factible que el cultivo sea más antiguo y de otras zonas de Asia.<sup>1</sup>

El grano de arroz junto con los frijoles y el maíz es uno de los cultivos más relevantes en diversos países de América Latina.<sup>2</sup>

El cultivo del arroz en la época de la América Colonial era considerado como marginal y fue la introducción de los esclavos de origen africano la que posicionó a este grano como un alimento básico de supervivencia, convirtiéndose hoy en un producto de gran demanda comercial.<sup>2</sup>

Hoy en día, poco más del 50% de la población en el planeta consume arroz en la mayoría de sus comidas.<sup>3</sup>

El grano de arroz no es sino el fruto de la planta misma del arroz, la cuál tiene tallos principalmente medianos y altos (entre 60cm y 180cm de altura) al final de los cuales crece una pequeña panícula sobre la cual crecen los granos.<sup>4</sup>

Sobre su composición química, estudiada en fracciones, el Arroz Cáscara y la cáscara presentan elevadas cantidades de ceniza en comparación a las otras fracciones.<sup>5</sup> (Ver Tabla 1.1)

Tabla 1.1: Composición aproximada del grano de arroz calculada en base seca.<sup>5</sup>

	Arroz Cáscara	Grano Integral	Grano Pulido	Cáscara	Salvado	Embrión
<b>Proteína</b>	6.7 - 8.3	8.3 - 9.6	7.3 - 8.3	2.3 - 3.2	13.2 - 17.3	17.7 - 23.9
<b>Lípidos</b>	2.1 - 2.7	2.1 - 3.3	0.4 - 0.6	0.4 - 0.7	17.0 - 22.9	19.3 - 23.8
<b>Fibra Cruda</b>	8.4 - 12.1	0.7 - 1.2	0.3 - 0.6	40.1 - 53.4	9.5 - 13.2	2.8 - 4.1
<b>Cenizas</b>	3.4 - 6.0	1.2 - 1.8	0.4 - 0.9	15.3 - 24.4	9.2 - 11.5	6.8 - 10.1
<b>Almidón</b>	62.1	77.2	90.2	1.8	16.1	2.4
<b>Fibra Dietaria</b>	19.1	4.5	2.7	77.3	27.6 - 33.3	

### 1.1.2. El Arroz en el Perú y el mundo

La siembra y cosecha del grano de arroz es una de las principales actividades agrícolas a nivel mundial.<sup>6</sup>

La FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura), en su SMA (seguimiento del mercado del arroz), proporciona anualmente los datos más recientes respecto al comercio mundial del arroz; en Abril del 2018, los más recientes datos indicaron que en América Latina y el Caribe, la producción de arroz se incrementó en niveles sin precedentes aumentando esta a 28.0 millones de toneladas.<sup>7</sup>

La base de datos del Sistema de Información del Mercado Agrícola (AMIS) indicó que a nivel mundial el pronóstico de producción 2018/19 de arroz asciende a 511.796 millones de toneladas. Dichos datos se detallan en la Tabla 1.2.<sup>8</sup>

En la Figura 1.1 se muestra la evolución en el tiempo de la producción y la utilización del arroz en los últimos periodos de tiempo, la línea azul representando la utilización del producto y la línea roja la producción, llegando ambas a su tope en el periodo 2018/19.

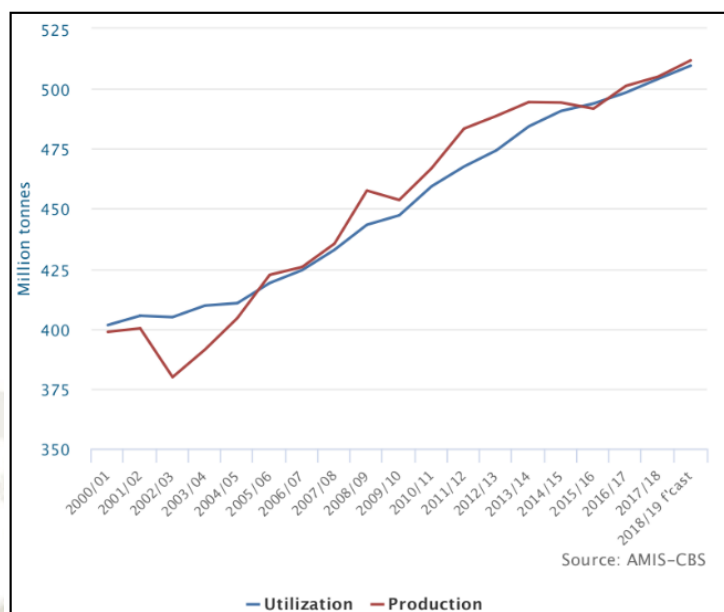


Figura 1.1: Gráfica Tiempo vs Millones de Toneladas Utilizadas y Producidas de Arroz Molido a nivel mundial según el Sistema de Información del Mercado Agrícola<sup>8</sup>

Tabla 1.2: Data Estadística más Relevante respecto al Arroz Molido para el Comercio Mundial<sup>8</sup>

	2016/17	2017/18	2018/19
	<i>Millones</i>	<i>de</i>	<i>Toneladas</i>
<b>Producción</b>	501.170	505.041	511.796
<b>Suministro Doméstico</b>	667.641	672.834	682.231
<b>Uso Doméstico</b>	498.401	504.114	509.612
<b>Comercio &amp; Exportación</b>	48.078	47.827	47.310
<b>Closing Stocks</b>	167.793	170.435	173.435

En el Perú entre agosto de 2017 y julio de 2018 se han sembrado 34.3 miles de hectáreas, de las cuáles 16'600 corresponden al departamento de Arequipa; bajo estos datos y en términos generales, la Zona Sur (Arequipa, Moquegua, Tacna, Ayacucho, Apurímac, Cusco y Puno) evidenció un aumento de 3.6% por los mayores niveles de producción obtenidos en distintos departamentos, en esta zona se registraron distintos niveles de incremento en la producción de diversos productos dentro de ellos el arroz cáscara que creció un 12%.<sup>9</sup>

## 1.2. CASCARILLA DE ARROZ

### 1.2.1. Aspectos Básicos

Durante la producción del arroz, como en todo proceso, se generan subproductos como el salvado y la cascarilla, los cuales, suelen ser vendidos como alimento pecuario aunque no signifique ningún suplemento ni complemento nutricionalmente valioso.<sup>10</sup>

Uno de los últimos fines de la cascarilla de arroz es su almacenaje en pesebreras para su posterior incineración ya que sumado a que es una masa de escasos valores nutritivos tiene un alto contenido de sílice (20%) lo cuál genera humos tóxicos en la quema de este material, es de muy baja biodegradabilidad y posee una baja densidad razón por la cuál tiene tendencia a la acumulación ya que al apilarse ocupa grandes espacios.<sup>11</sup> Por lo cuál el agricultor local suele optar por su quema sin control ni aprovechamiento.

Hoy en día, debido a los altos índices de generación y acumulación de la cascarilla es que se han llevado a cabo diversos ensayos para lograr darle un uso y valor agregado a la cascarilla de arroz.<sup>11</sup> (Ver Tabla 1.3)

Tabla 1.3: Estudios de Usos Alternativos de la Cascarilla de Arroz.<sup>11</sup>

Estudio 1	Obtención de Etanol por Vía Fermentativa
Estudio 2	Tostado para su uso en el Cultivo de Flores
Estudio 3	Generación de Energía (Ladrilleras, Secado de Arroz, cereales)
Estudio 4	Combustión Controlada para uso como sustrato en cultivos hidropónicos
Estudio 5	Obtención de concreto, cerámica y cemento
Estudio 6	Aprovechamiento de la cascarilla de Arroz en compostaje y como lecho filtrante
Estudio 7	Obtención de materiales adsorbentes
Estudio 8	Fuente de sustancias químicas (carboximetilcelulosa de sodio, dióxido de SiO <sub>2</sub> , Nitruro de Silicio, furfural)
Estudio 9	Producción de Aglomerados (tableros)
Estudio 10	Material Adsorbente en construcción
Estudio 11	Cama en avicultura, porcicultura y transporte de ganado
Estudio 12	Cenizas en cultivos (frutas)

Es así que este material se perfila como el residuo agrícola de mayor interes energético.<sup>12</sup>

### 1.2.2. Cascarilla de Arroz en el Perú

En el caso de Perú, solo en el año 2016 se produjeron 3165.7 miles de toneladas de Arroz con Cascarilla, producto que, a nivel nacional, registra un rendimiento aproximado de 7.5 toneladas de producto por hectárea cultivada. Solamente en Arequipa se cosechan

alrededor de 19 939 hectáreas por año y ya que en esta Región el rendimiento de este producto asciende a 13 toneladas por hectárea son poco más de 250' 051 toneladas de arroz con cáscara producidas al año. <sup>9</sup> La cáscara de arroz es el segundo componente de mayor abundancia en el mismo, representando un 20 % del rendimiento de arroz en el molino (grano entero 55 %) <sup>13</sup>, significando entonces un promedio de 50 010.2 toneladas de este subproducto por año y cerca de 139 toneladas producidas diariamente en Arequipa.

9

## 1.3. CARBÓN

### 1.3.1. Química Elemental

El Carbón es el elemento número 6 de la tabla periodica, tiene un peso de 12 u.m.a y una configuración electronica  $1s^2 2s^2 2p^2$  en su estado basal <sup>14</sup>, es uno de los elementos más abundates en el planeta <sup>15</sup> y también uno de los más versátiles ya que existen varias formas alótropas de él en la naturaleza <sup>16</sup> como se detalla en la Tabla 1.4

Tabla 1.4: Principales Formas Alotrópicas del Carbón <sup>16-21</sup>

ALÓTROPO	DATOS GENERALES	ESTRUCTURA
<b>Grafeno</b>	Alotropo que consiste en átomos de carbono fuertemente cohesionados, con una superficie plana ligeramente ondulada.	Ver Figura 1.2
<b>Diamante</b>	Existe Naturalmente como la configuración termodinamicamente más estable de atomos de carbon. Extremadamente duro.	Ver Figura 1.3
<b>Grafito</b>	Es el alotropo del carbón más estable a menores presiones que el diamante y buen conductor eléctrico.	Ver Figura 1.4
<b>Fulerenos (C60, C70, C540)</b>	Forma alotropica capaz de adoptar una forma geometrica esférica, el Icosaedro de Da Vinci (C60) es un ejemplo clásico.	Ver Figura 1.5
<b>Nanotubos</b>	Alotropo del Carbón formado por una ó varias capaz de grafeno enrolladas sobre sí mismas.	Ver Figura 1.6
<b>Penta Grafeno</b>	Recientemente estudiado, este alótropo forma diversas formas con anillos de 5 carbonos y es teóricamente altamente estable.	Ver Figura 1.7

- Elaboración Propia-

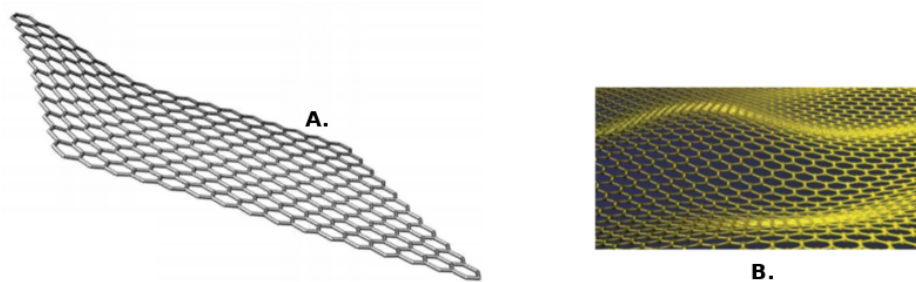


Figura 1.2: A, Estructura bidimensional, plana y ondulada del grafeno. B, Estructura computarizada del grafeno  
22,23

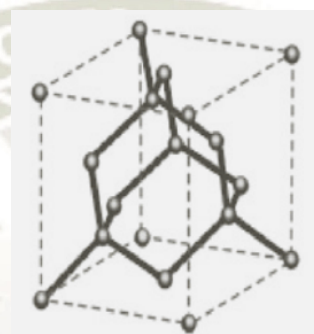


Figura 1.3: Diamante. Es uno de los 2 alótropos tridimensionales del carbono, es ampliamente conocido por su extrema dureza y estabilidad  
20

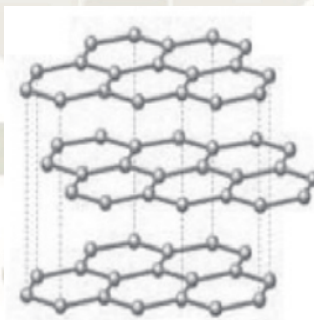
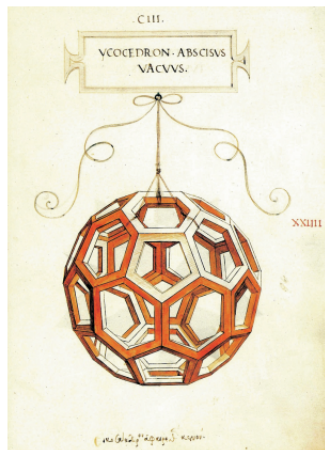


Figura 1.4: Grafito. Es el alótropo más abundante, fue usado por culturas neolíticas y se encontró un depósito enorme en Inglaterra en los años 1500.<sup>20</sup>



**A.**



**B.**

Figura 1.5: A, Yeocedron Absicis Vacuus que refiere al Fulereo C60. B, Estructura del Fulereo C60 formando una esfera compuesta de anillos de 5 y 6 carbonos siendo 60 en total, existen también los fulerenos C70 y C540 <sup>23</sup>

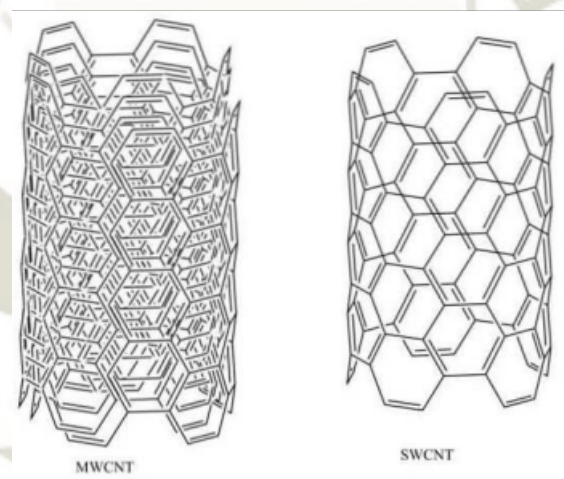


Figura 1.6: Dibujo de nanotubos de pared simple (SWNT's) y de pared múltiple (MWNT's)<sup>19</sup>

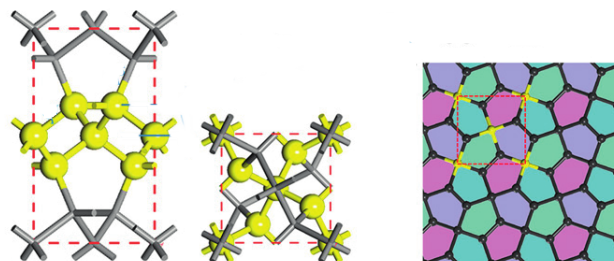


Figura 1.7: El pentagafeno es un alotropo del carbono similar al grafeno formado por atomos de carbono dispuestos en pentágonos, es altamente estable<sup>16</sup>

## 1.4. CARBÓN ACTIVADO

### 1.4.1. Aspectos Básicos

El carbón activado se puede definir como un material amorfo basado en el carbono y que posee una elevada porosidad la cuál sumada a su gran área superficial lo dota de una excepcional capacidad adsortiva. <sup>24</sup>

El uso del carbón activado se remonta varios años atrás; hacia el año 1500 la cultura egipcia ya lo utilizaba como adsorbente para propósitos médicos e incluso los antiguos Hindúes purificaban el agua que bebían utilizando una especie de filtro artesanal de carbón activado; este material recibió una especial atención en la primera guerra mundial ya que se presentó como una alternativa de adsorbente gaseoso para ser usado en las máscaras antigás de protección. <sup>24</sup>

Entre los años 1900 y 1901 R. Von Ostrejko (“inventor del carbón activado”) patentó varios métodos para “activar” al carbón <sup>25</sup>; primero carbonizaba materiales lignocelulósicos con cloruros de metales, método que actualmente sería la activación química, como segunda alternativa, Ostrejko proponía carbonizar a la materia prima con vapor de agua o CO<sub>2</sub> para luego pasarla por una gasificación suave, esta metodología derivaría hoy en día en la activación física (ó térmica) <sup>26</sup>

El carbón activado, como todo carbón, puede ser producido casi a partir de cualquier material, no obstante, generalmente es producido a partir de materiales con un alto porcentaje de carbono fijo en su composición, por ejemplo, ciertos desechos vegetales como cascaras ó algunos tipos de maderas <sup>27</sup>

### 1.4.2. Estructura y Porosidad

El diamante y el grafito son las principales formas alotrópicas del carbón siendo el grafito quién provee las principales estructuras sobre las que se basan los demás tipos de carbones <sup>28</sup>.

Los carbones activos, desde un punto de vista estructural eran considerados como formas estructuralmente amorfas de carbon <sup>29</sup>. No obstante, hoy en día se sabe que tienen

una estructura microcristalina que puede considerarse como un punto contraste o punto intermedio de las dos formas alotrópica más ordenadas del carbon (diamante y grafito)<sup>28</sup> como se aprecia en las Figuras 1.8 y 1.9.



Figura 1.8: Representación Esquemática de un Carbón Activo<sup>28</sup>



Figura 1.9: Modelo 3D de la estructura microcristalina del carbon activado<sup>6</sup>

El carbón activo puede obtenerse de distintas maneras, la activación química y la activación física<sup>30</sup> tal como Ostrenjko lo sugería alrededor del año de 1900<sup>25</sup>.

El potencial del carbón activado de remover impurezas depende directamente de su capacidad de adsorción; la relación entre el contaminante removido y la capacidad adsorptiva es directamente proporcional, siendo el peso y/o el volumen utilizado un factor que no influye de manera significativa; mientras mayor sea la capacidad de adsorción, mayor será la cantidad de contaminante depurado<sup>31</sup>.

Las propiedades físicas del CA vienen dadas por la estructura porosa del mismo, es decir, por la distribución de los diferentes tipos de poros y esta cualidad es una consecuencia directa de la naturaleza del proceso que se siguió para la obtención del carbón activado<sup>30</sup>.

Sin embargo, cabe mencionar que las particularidades finales del carbón activo son

dependientes en gran medida de la materia prima que se utilizó para su producción puesto que es esta última y su composición quien establece las características estructurales del carbón que resultará al final de la activación.<sup>32</sup>

En los carbones activados a diferencia del grafito las capas de microcristalitas están dispuestas en gran desorden, bajo esta disposición los planos hexagonales se encuentran superpuestos y/o desplazados entre sí, formando espacios de distintos tamaños que reciben el nombre de poros<sup>28</sup>.

En 1960 se propuso una distribución para los diferentes tipos y tamaños de poros que fue aceptada por la comunidad científica<sup>33</sup>.

Tabla 1.5: Clasificación de Poros según IUPAC.

	Microporo	Mesoporo	Macroporo
Radio Efectivo (nm)	<2	2 - 50	>50
Volumen (cm <sup>3</sup> /gr)	0.15 - 0.70	0.1 - 0.2	0.2 - 0.4
Área superficial específica (%)	95 %	<5 %	-0 %
Condensación Capilar	No	Sí	No
Energía de Adsorción	Alta	Media	Muy Baja

Obtenido de: *Manrique P. 2013*<sup>6</sup>

Ante esta clasificación dada por Dubinin en 1960, es que se hace necesario explicar las limitaciones y mecanismos de adsorción característicos de cada rango de tamaño de poros.

Los microporos son las cavidades de menor radio efectivo dentro de un carbón activo (<2nm), su volumen oscila entre 0.15 a 0.70 cm<sup>3</sup>/gr y su área superficial específica constituye aproximadamente el 95 % del área superficial total del CA<sup>6</sup>. Debido a que sus dimensiones son moleculares es que su llenado se realiza a presiones bajas y no existirían efectos de condensación capilar; ya que su área superficial específica es del 95 % es que el volumen ocupado por estos poros varía entre 0.2 - 0.6 ml/gr de adsorbato líquido; los microporos son unas estructuras muy complejas que merecen un mayor estudio, aún así se sabe que en ellos la energía de interacción entre moléculas es ampliamente superior a la de una superficie no porosa<sup>28</sup>.

Algunos autores encuentran una cuarta clasificación, los submicroporos, que abarcan rangos más pequeños de radios efectivos y que, contrastándose con los microporos se

puede afirmar que en los submicroporos la condensación capilar sigue sin ser posible y que cuando el tamaño de poro aumenta, aún en mínima medida, la energía disminuye drásticamente <sup>28</sup>.

Los mesoporos son los poros de tamaño intermedio, tienen un radio efectivo entre 2 y 50 nm, en ellos la adsorción se lleva a cabo a presiones ligeramente mayores que en los microporos por lo que se posibilita la condensación capilar; usualmente el volumen de estos poros asciende a 0.1 ml/gr de adsorbato líquido y su superficie es <5% de la superficie total de adsorbente; debido a que la condensación capilar es factible en este tipo de porosidad es que es usada junto con pruebas de porosimetría de mercurio y ciertos cálculos matemáticos para evaluar a dichos poros<sup>28</sup>. Una característica de estos poros es que debido a que su llenado depende directamente de la condensación capilar es que generan isothermas con ciclos de histéresis <sup>34</sup>. En los mesoporos al tener un ancho mayor al de los microporos su energía de adsorción sufre una súbita disminución <sup>28</sup>.

Los macroporos son los más simples y según algunos puntos de vista, los menos efectivos en contraste con los microporos y mesoporos; debido a que poseen el área superficial más pequeña entre todos los tipos de poros (<0.5m<sup>2</sup>/gr) es que su rol en los procesos adsorptivos no es relevante; sus particulares dimensiones tampoco permiten la condensación capilar y suelen ser caracterizados mediante porosimetría de mercurio <sup>28</sup>.

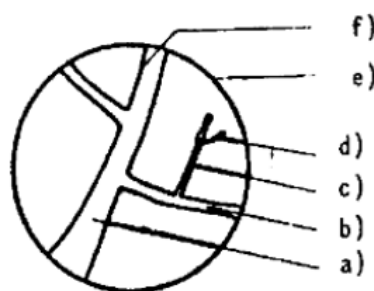


Figura 1.10: Poros en un Carbón Activo; donde: a)Macroporos, b)Mesoporos, c)Submicroporos, d)Microporos, e)Superficie Externa, f)Superficie Interna. <sup>28</sup>

### 1.4.3. Química del Carbón Activado

Aparte de la estructura basada en láminas microcristalinas, la textura porosa y la distribución del tamaño de poros; el carbón activado posee una estructura química que

influye significativamente en su capacidad de adsorción <sup>24</sup>.

En un carbón activo el carbono es el elemento más abundante estando presente en un 85 % - 95 %, empero existen otros elementos como nitrógeno (0.5 %), azufre (1 %), hidrógeno (0.5 %) y oxígeno (6 % - 7 %). Todos estos heteroátomos derivan directamente de la materia prima asociada a la producción del carbón <sup>24</sup> y dan lugar a diferentes grupos superficiales; las interacciones del carbón con diversos compuestos dependerá de la existencia de estos superficiales y el nivel de deslocalización de los electrones  $p$  de los átomos de carbono de los planos basales <sup>35</sup>

#### 1.4.3.1. Grupos Superficiales “Carbono - Oxígeno”

Cuando se habla de grupos superficiales se hace referencia a los bordes, que son los que constituyen la principal superficie de adsorción, cuando en esta superficie existen reactivos orgánicos o inorgánicos se altera el comportamiento de dicha superficie y con ello, las propiedades adsorptivas del carbón; consecuentemente se tornan eficaces en la remoción de diferentes compuestos. <sup>24</sup>

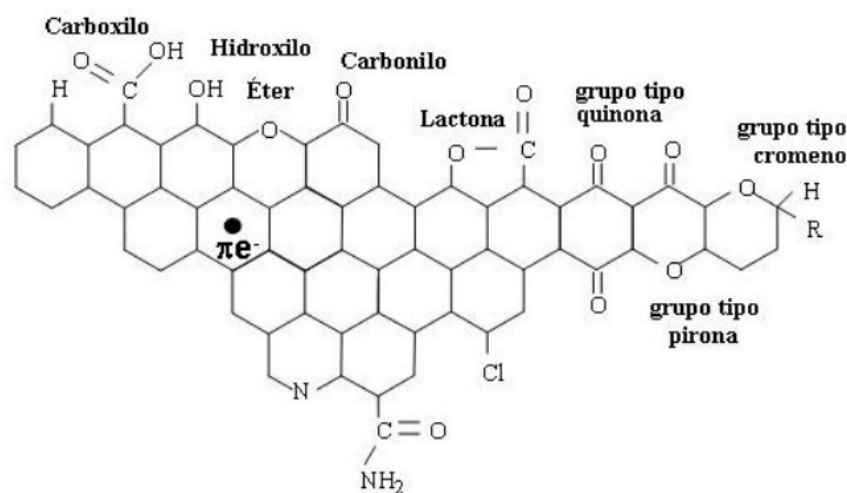


Figura 1.11: Representación Esquemática de los Principales Grupos Superficiales que pueden encontrarse en un Carbón Activado. <sup>36</sup>

Algunos ensayos de rayos X evidenciaron que los heteroátomos mencionados se encuentran anclados a los bordes y esquinas de las capas aromáticas dando lugar a pequeños complejos en la superficie, llamados también “grupos superficiales”; complejos como carbono-oxígeno, carbono-hidrógeno, carbono-nitrógeno, carbono-azufre y carbono-

halógeno; dentro de ellos el grupo carbono-oxígeno es quizá el más relevante ya que se dice que las combinaciones del oxígeno son las que tienen una intervención más significativa en las características de superficie como polaridad, acidez y humectabilidad así como propiedades físico-químicas; convirtiendo al CA en un material eficiente y útil. <sup>24</sup>

#### 1.4.4. Naturaleza Anfótera

Un compuesto anfótero es, por definición, aquel que actúa como ácido o como base dependiendo de la sustancia con la que reacciona.

Un aspecto importante de la química del CA es su naturaleza anfótera y esto se debe a que en su superficie se pueden encontrar compuestos tanto de carácter ácido como básico. <sup>36</sup>

Los grupos ácidos se orientan hacia la “donación” de protones, sobre todo en medio básico y los grupos básicos en contraste, se inclinan hacia la aceptación de protones cuando se encuentran en medio ácido; es así que es factible la aparición de cargas positivas ó negativas en la superficie del carbón. Esto permite concluir que la naturaleza de un carbón será ácida o básica dependiendo tanto de la fuerza ácida ó básica del carbón como del medio en el que se encuentre. <sup>36</sup>

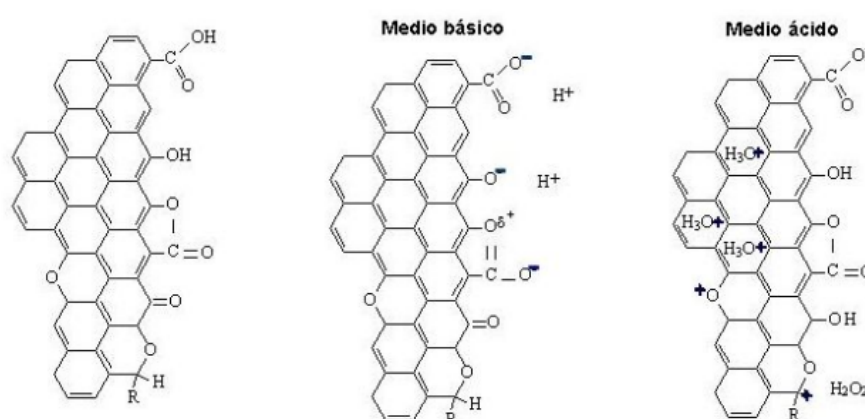


Figura 1.12: Representación Esquemática del carácter ácido y básico de algunos grupos oxigenados. <sup>36</sup>

### 1.4.5. Áreas y Superficies del Carbón Activado

El área superficial de un material es una propiedad de gran relevancia; esto se debe a que de esta propiedad dependerán las interacciones químicas del material con diferentes compuestos, ya sean estos sólidos, líquidos o gaseosos. <sup>37</sup>.

El área superficial específica es una propiedad de los materiales sólidos que relaciona al área de superficie total con la masa del sólido <sup>38</sup>; en el caso del carbón activo se puede definir como el área disponible de la partícula de CA para la adsorción <sup>6</sup>.

Es sabido que el CA tiene un área superficial extraordinaria y esto responde a un principio que indica que a menor sea el tamaño de la partícula mayor será el área superficial, esto viene siendo dado por simples cálculos matemáticos.

La American Society for Testing Materials indica en su normativa ASTM D 3037 que el procedimiento para determinar el área superficial específica es un análisis BET de adsorción de nitrógeno <sup>6</sup>

### 1.4.6. Características del Carbón Activado Industrial

Cuando el carbón activado se destina a su comercialización debe ser caracterizado y sus propiedades evaluadas a través de métodos analíticos normalizados por instituciones que los respalden. La ASTM de U.S.A es el organismo que brinda los parámetros y normativas a seguir por la mayoría de fabricantes de carbón activado; paralela a la ASTM se encuentran otros organismos como AWWA (también de Estados Unidos) y la DIN de Alemania. <sup>6</sup>.

Bansal y Donnet <sup>39</sup> en 1998 reportaron los principales parámetros y especificaciones para carbón activado granular y en polvo. Ver tabla 1.6.

Tabla 1.6: Principales parámetros de un carbón activado granular para el tratamiento de agua y sus normas de análisis <sup>39</sup>

PARÁMETRO	UNIDADES	VALORES TÍPICOS	NORMA
Número de Yodo	<i>mg/g</i>	500 - 1200	ASTM D-4607
Área Superficial	<i>m<sup>2</sup>/g</i>	500 - 1200	Adsorción de N <sub>2</sub> (BET) ASTM D-3037
Radio medio de poro y Volumen total de poro.	<i>nm y cm<sup>3</sup></i>	0.7 - 500 0.2 - 1.0	ASTM C-699
Densidad Aparente	<i>g/cm<sup>3</sup></i>	0.26 - 0.65	ASTM D-2854
Dureza	<i>Adimensional</i>	30 - 99	ASTM D-3802
Rango de tamaño de partícula	<i>Malla Estándar Americana (U.S. STd Sieve)</i>	4x8 - 20x50	ANSI/AWWA B604-90
Tamaño efectivo de partícula	<i>mm</i>	0.4 - 3.3	ANSI/AWWA B604-90
Coefficiente de Uniformidad	<i>Adimensional</i>	<2.1	ANSI/AWWA B604-90
Contenido de cenizas totales	<i>% base seca</i>	3 - 15	ASTM D-2866
Solubles en agua	<i>% base seca</i>	0.5 - 7	ASTM D-5029
pH del extracto acuoso	<i>pH</i>	2 - 11	ASTM D-3838
Humedad (al empacar)	<i>%</i>	2 - 15	ASTM D-2867
Longitud de semidecloración	<i>cm</i>	2 - 10	DIN 19603

## 1.4.7. Métodos de Obtención de CA

### 1.4.7.1. Método Físico

La preparación de carbon activo por medio de la activación física (térmica ó pirolítica) del material lignocelulósico supone dos etapas: la carbonización del material de partida y la activación del mismo. <sup>30</sup>.

El proceso de carbonización es el responsable de la mesoporividad, es importante resaltar que la mesoporividad del material dependerá en gran medida de la estructura física del material de partida, ésta es llamada, “mesoporividad indígena”. <sup>40</sup>

Este método comienza con la carbonización, ésta es la encargada de remover la hu-

medad y demás elementos “no-carbonosos” como hidrógeno, azufre y oxígeno; estos son eliminados en forma de productos gaseosos volátiles debido a que el material de partida termina por descomponerse. <sup>30,41</sup>

Generalmente la activación física está acompañada de una gasificación parcial del material carbonoso con  $CO_2$ , vapor de agua ó aire generando reacciones que son endotérmicas, razón por la cuál deben ser provistas de energía; esto se suele hacer llevando a cabo la combustión del material; la combustión también incrementará el porcentaje de carbono fijo. <sup>42</sup>

La pirólisis o carbonización consiste en una “leve” calefacción del material lignocelulósico (400 a 850 °C) por un lapso de 60 a 120 minutos, al verse eliminados los compuestos volátiles y quedando gran parte de carbono fijo (80 % aproximadamente), los átomos de carbono, a causa de la energía de la combustión buscan un nuevo ordenamiento y forman anillos aromáticos para formar planos grafiticos que luego se condensarán y formarán estructuras grafiticas microcristalinas. <sup>40,43-45</sup>

Al reordenarse los átomos de carbono, estos, lo hacen en un inicio de manera irregular creando agujeros intersticiales que debieran permanecer libres, no obstante se bloquean con carbono amorfo, alquitranes u otros residuos. Los carbones activados por métodos puramente físicos no llegan entonces, a tener características satisfactorias para ser utilizados como adsorbentes o cómo filtros. <sup>39,43</sup>

Posterior a la carbonización se efectúa un segundo procedimiento que es la activación, ésta consiste en un tratamiento oxidante a altas temperaturas, los agentes oxidantes pueden ser  $CO_2$ , vapor de agua, aire ó cualquier mezcla de ellos; éste procedimiento tendrá como consecuencia un aumento en la porosidad (y ensanchamiento de los poros) y en el área superficial del material la cuál oscilará entre 625m<sup>2</sup>/gr y 1000m<sup>2</sup>/gr dependiendo del agente oxidante utilizado. <sup>28,43,44</sup>

#### 1.4.7.2. Método Químico

La activación química ocurre en dos etapas que si bien es cierto son distintas entre sí, se dan de manera simultánea, razón por la cuál no son pocos los autores que consideran a la activación química como un proceso que involucra un solo paso. Básicamente el proceso

consta en recurrir a ciertos agentes químicos como  $ZnCl_2$ ,  $H_3PO_4$ ,  $KOH$ ,  $K_2CO_3$ , entre otros para desarrollar porosidad del material basándose en la deshidratación y degradación. <sup>46,47</sup>

Seguidamente se realiza una pirólisis que se verá modificada por causa del lavado previo con un “agente activante”, esta metodología de activación viene siendo la menos “amigable” con el medio ambiente. <sup>45,47</sup>

La combustión en los métodos químicos suele ser a temperaturas menos agresivas que en la activación física ( $400^\circ C - 900^\circ C$ ). <sup>46,47</sup>

El agente químico activante modifica directamente el curso normal de la pirólisis debido a que la presencia de estos agentes promueve la deshidratación y/o la degradación, es decir que los fenómenos de lisis, deshidratación, combustión, etc suceden simultáneamente; la deshidratación impedirá la formación de alquitranes y con todo ello se logra obtener un grado de porosidad mayor en comparación a los métodos físicos. <sup>44,47,48</sup>

El  $ZnCl_2$  y el  $H_3PO_4$  son los agentes deshidratantes más comunes, hinchan a las partículas en el momento de la impregnación con el agente por lo que la resistencia mecánica del precursor, disminuirá. El  $KOH$  influye en un severo ensanchamiento de los microporos pero no cumple ningún rol determinante en la pirólisis. <sup>44,49</sup>

Entre la materia prima y el agente activante se establece una relación de impregnación; éste parámetro implica una cantidad determinada de reactivo químico que, dependiendo de su recuperación y/o reutilización podría dotar al método de un significativo beneficio económico. Otros parámetros relacionados con el proceso de activación química son la temperatura de activación y el tiempo de residencia. <sup>6,39</sup>

#### 1.4.7.3. Reactivación del CA

Una de las grandes ventajas del carbón activo es la posibilidad de su reactivación; cuando un carbón activado llega a cierto punto de saturación toma el nombre de “carbón agotado” y dependiendo de su dureza se perderá capacidad adsorptiva a lo largo de la reactivación. <sup>39,50</sup>

Un carbon activo se puede recupera (o reactivar) hasta en 30 ocasiones, dicha reactivación suele ser térmica utilizando temperaturas mayores a los  $950^\circ C$  ya que el carbon

está provisto de una estructura gráfica que lo hace resistente a diferentes condiciones extremas y generalmente no se aprecian pérdidas significativas en el poder de adsorción. 50,51

#### 1.4.8. Formas y Aplicaciones del Carbón Activo

El carbón activado suele presentarse en forma granular (0.6 - 4.0 mm) y en polvo (44 um), cuándo es en polvo puede ser de grano fino o grueso. 52,53

Ya sea granular ó en polvo, el carbón activado tiene una gran variedad de usos ya sea en medio líquidos (tratamiento de aguas residuales, decoloración, mejoración de licores, purificación de grasas, entre muchos otros) y gaseosos (desodorización, almacenaje y separación de gases, máscara de protección, etc). 26

### 1.5. FUNDAMENTOS DE ADSORCIÓN

Se define al término adsorción como la capacidad que tiene una determinada sustancia de adsorber, es decir, de retener dentro de su estructura morfológica a moléculas de otra sustancia. 54

El proceso de adsorción no es sino la consecuencia de la insaturación y el desbalance de las fuerzas moleculares presentes en la superficie sólida ó *adsorbente*. 24

En este proceso el *adsorbente* es quién “atrapa” a la otra sustancia conocida como *adsorbato* en lo que se conoce como una “trampa laberíntica” en donde el *adsorbato* entra voluntariamente para luego no poder salir y queda retenido en el adsorbente. 24,54

Cuándo el adsorbente (que suele ser sólido) entra en contacto con la materia líquida o gaseosa (adsorbato) se lleva a cabo una interacción entre los campos de fuerza debido a que la matriz sólida buscará el equilibrio reteniendo en su superficie a las moléculas de adsorbato. 25

Este fenómeno se presenta de dos tipos distintos, la adsorción física y la química. En la primera juegan un rol importante las fuerzas de *Van Der Waals* ya que el adsorbato se une a través de éstas fuerzas débiles al adsorbente, éste tipo de adsorción es de naturaleza

puramente electrostática y se puede comparar y/o entender como la condensación de un gas en un sólido. <sup>55,56</sup>

La adsorción química ó quimisorción es más compleja que la fisiosorción; este tipo de adsorción es de naturaleza específica debido a que el adsorbato genera enlaces fuertes y localizados en los centros activos del adsorbente, aquí los electrones de enlace entre ambas partes se reordenan y los orbitales respectivos se alteran, cambian de manera similar a una reacción química y cómo tal, se verá favorecida por temperaturas altas. <sup>55-57</sup>

### 1.5.1. Isotermas de Adsorción

Cuándo se habla de la adsorción de un gas por una matriz sólida, es lógico notar que este fenómeno se verá afectado por la presión del gas en sistema; consecuentemente, en un determinado sistema, a una temperatura constante, la variación de la cantidad de gas adsorbida con la presión constituye un isoterma de adsorción. <sup>28</sup>

Las isotermas pueden ser de varios tipos y formas dependiendo de la naturaleza del adsorbente <sup>28</sup>. Algunas de las más estudiadas son la isoterma de Langmuir, la isoterma de Freundlich, la ecuacion de Brunauer, Emmett, Teller (quién clasificaría a las isotermas en seis tipos <sup>28</sup>) y la gráfica de Dubinin.

#### 1.5.1.1. Isoterma de Langmuir

La isoterma de Langmuir fue el primer modelo relevante que intentó explicar a la adsorción, es válido para sistemas de adsorción mono-capa (ó de capa simple). <sup>55,56</sup>

Langmuir parte del presupuesto de que la adsorción máxima se dá en una monocapa saturada de moléculas de adsorbato sobre la superficie del adsorbente, siendo constante la energía de adsorción la energía de adsorción. <sup>56</sup>

La ecuación de Langmuir puede expresar de la siguiente manera. <sup>58</sup>

$$C_s = \frac{Q_{max}K_l C_g}{1 + K_l C_g} \quad (1.1)$$

*Ecuación 2.1 Modelo matemático de la adsorción según Irving Langmuir.*

donde:

$C_s$  es la cantidad total adsorbida (adsorbato por unidad de masa de adsorbente),  $Q_{max}$  es la cantidad máxima que puede ser adsorbida por la monocapa,  $C_g$  es la concentración en la fase gaseosa y  $K_l$  es la constante de adsorción de Langmuir.

### 1.5.1.2. Ecuación de Brunauer, Emmett y Teller

El modelo de BET se encuentra íntimamente relacionado a Langmuir debido al hecho de ambos suponen que la adsorción se dá en multicapas, el modelo de BET difiere en el hecho de que en este caso se forman varias capas de moléculas de adsorbato en la superficie y la ecuación de Langmuir se aplica en cada capa.<sup>56</sup>

Éste modelamiento sugiere que no es necesario que se encuentre saturada y/o formada una capa previa para que se inicien las siguientes capas; esto quiere decir que la condición de equilibrio incluirá diferentes superficies.<sup>56</sup>

La ecuación de Brunauer, Emmett y Teller se puede expresar de la siguiente manera.<sup>56</sup>

$$q_e = \frac{BCQ^\circ}{(C_s - C)[1 + (B - 1)(\frac{C}{C_s})]} \quad (1.2)$$

*Ecuación 2.2 Modelo matemático BET para descripción de procesos adsortivos.*

donde:

$C_s$  es la concentración de saturación del soluto,  $C$  es la concentración en solución medida en el equilibrio,  $Q^\circ$  es el número de moles de soluto adsorbidos por peso unitario de adsorbente que forman una monocapa completa en la superficie,  $q_e$  es el número de moles de soluto adsorbidos por peso unitario y para la concentración  $C$  y  $B$  es una constante que representa la energía de interacción con la superficie.

Para una mejor interpretación de los datos se puede expresar la misma ecuación de forma lineal ( $y = mx + b$ ):<sup>56</sup>

$$\frac{C}{(C_s - C)q_e} = \left(\frac{B - 1}{BQ^\circ}\right)\left(\frac{C}{C_s}\right) + \frac{1}{BQ^\circ} \quad (1.3)$$

*Ecuación 2.3 Modelo matemático BET en su forma linealizada.*

En la figura 1.13 se puede visualizar de manera panorámica los gráficos correspondientes a los modelos BET y Langmuir, en ambos casos el proceso isotérmico de adsorción describe comportamientos diferentes.

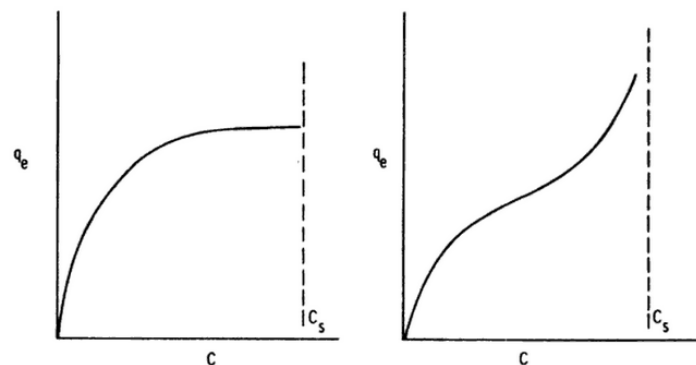


Figura 1.13: Isothermas Típicas para los modelos de adsorción de Langmuir y Brunauer, Emmett y Teller.<sup>56</sup>

### 1.5.1.3. Isotherma de Freundlich

La ecuación de Freundlich cubre ciertas limitantes de Langmuir ya que Langmuir solo es aplicable en ciertos rangos intermedios de presiones de vapor; se trata de un caso especial para superficies heterogéneas y no para adsorción en monocapa.<sup>25,56</sup>

Esta ecuación es ampliamente utilizada en procesos de sorción de compuestos inorgánicos hidrofóbicos.<sup>58</sup>

La ecuación de Freundlich tiene una gran aplicabilidad en la comparación de carbones en polvo utilizados en el tratamientos de aguas.<sup>56</sup>

Esta ecuación se puede representar de la siguiente manera:<sup>58</sup>

$$C_s = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1.4)$$

#### *Ecuación 2.4 Modelo matemático de la isoterma de Freundlich*

donde:

$C_s$  es la cantidad de compuesto retenido por unidad de masa de adsorbente,  $K_f$  es el coeficiente de Freundlich (indicala capacidad de sorción del adsorbente),  $C_e$  es la concen-

tracción del compuesto en la disolución de equilibrio y  $\frac{1}{n}$  es un parámetro adimensional conocido como parámetro de heterogeneidad (indica la desviación de la isoterma de la linealidad).<sup>59</sup>

#### 1.5.1.4. Ecuación de Dubinin - Radushkevich

La ecuación de Dubinin - Radushkevich (DR) es mayormente utilizada para explicar la adsorción en superficies microporosas ( como carbones activos y zeolitas) y para expresar matemáticamente el mecanismo de adsorción con una distribución de la energía gaussiana en una superficie heterogénea.<sup>60-62</sup>

La ecuación DR solo admite un rango de presiones relativas; de  $1 \times 10^{-5}$  a 0.3, que correspondería a un rango de 85 % - 95 % de llenado de los microporos.<sup>60</sup>

Expresada en forma lineal, la ecuación de Dubinin - Radushkevich se expresa de la siguiente manera:<sup>6,60</sup>

$$\ln q_e = \ln q_m - Be^2 \quad (1.5)$$

#### *Ecuación 2.5 Modelo linealizado de Dubinin-Radushkevich*

donde:

$q_m$  (mol/g) es un dato teórico que referencia a la capacidad de saturación de la monocapa,  $e$  es el potencial de Polanyi ( $e = RT \ln(1 + \frac{1}{C_e})$ ) y  $B$  ( $\text{mol}^2/\text{J}^2$ ) una constante dada por la energía libre ( $E = 1/(2B)^{1/2} = J/\text{mol}$ ) del medio de adsorción por molécula de adsorbato.

## 1.6. ÁCIDO SULFHÍDRICO (aq)

El ácido sulfhídrico es un gas de aroma extremadamente desagradable presente en muchas formas, su densidad es superior a la del aire ( $1,36 \text{ Kg/m}^3$ ), fue descubierto en 1777 por Scheel, su aroma se asemeja al de un huevo podrido razón por la cuál lo bautizaron como *aire fétido*.<sup>63</sup>

Éste ácido hidrácido debíese llevar como nombre correcto “sulfuro de hidrógeno”, lo que supondría que es un haluro, pero dicha nomenclatura parecería extraña ya que supondría un reemplazo del hidrógeno por sí mismo, para evitar cualquier confusión se le suele considerar al  $H_2S$  como una disolución acuosa, tornándose un ácido hidrácido y llevando siempre el sufijo “*aq*”.<sup>64</sup>

El ácido sulfhídrico<sub>aq</sub>, además de existir naturalmente en volcanes, emanaciones submarinas, petróleo, entre otros, también suele presentarse como producto de diversas actividades humanas; entre muchas otras: el tratamiento de aguas de desagües, producción de papel y la producción de biogás, representando en este último una gran problemática.<sup>65</sup>

La figura 1.14 muestra el ciclo del azufre, aquí se observa como el ácido sulfhídrico se forma principalmente por reducción bacteriana de sulfato ó por las emisiones geoquímicas de fuentes de sulfuro y volcanes.<sup>66</sup>

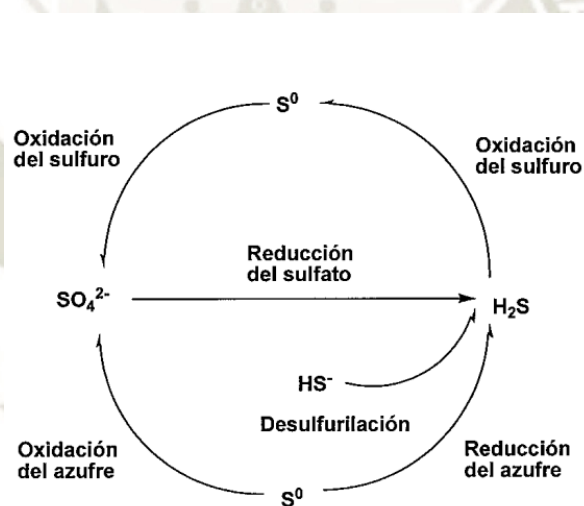


Figura 1.14: El  $H_2S$  se forma principalmente por reducción bacteriana de sulfato ó por las emisiones geoquímicas de fuentes de sulfuro y volcanes.<sup>66</sup>

El Biogás no representa un problema en sí mismo, de hecho, se presenta como una alternativa ecológica al gas común derivado del petróleo, pero la presencia de  $H_2S$  en él, superior a 10 ppm como se muestra en la Tabla 1.7, se traduce en serios problemas para el operario tanto en el en el manejo como en el procesamiento del biogás por su toxicidad y alto poder corrosivo, formación de anhídrido sulfuroso ( $SO_2$ ) (altamente tóxico y corrosivo durante la combustión); disminución del poder calorífico del gas, promoción de la

producción de hidratos; formación de compuestos sulfurados como mercaptanos (*RSR*), sulfuros de carbonilo (*SCO*) y disulfuro de carbono (*CS<sub>2</sub>*) los cuales poseen, dentro de muchas indeseables características, olores sumamente desagradables.<sup>67</sup>

Tabla 1.7: Límites de exposición al *H<sub>2</sub>S* y posibles efectos en la salud.<sup>68</sup>

0 - 20 ppm <i>H<sub>2</sub>S</i>		21 - 99 ppm <i>H<sub>2</sub>S</i>		100 - 1000 ppm <i>H<sub>2</sub>S</i>	
0.00047 ppm	Umbral de percepción. 50% de las personas perciben el olor.	A estos niveles se han excedido los límites OEL		Los límites IDLH se han excedido.	
0.13 ppm	Umbral de percepción	en todas las regiones. Usar protección respiratoria y gafas.		Usar protección respiratoria y gafas	
0.77 ppm	Olor perceptible				
4.6 ppm	Se insensibiliza el olfato.	27 ppm	Olor fuerte y desagradable.	100 ppm	Irritación de y vías respiratorias
5 ppm	Cambios metabólicos en las personas. Clínicamente norelevante	30 ppm	Hasta ese nivel se percibe el olor a huevo podrido.	150 ppm	El olfato puede paralizarse rápidamente (2 - 15 min)
10 ppm	Irritaciones en los ojos. Enrojecimiento, Ardor.			200 ppm	Dolores intensos de cabeza y náuseas
10 - 20 ppm	Irritación dolorosa en ojos, nariz y garganta. Cefalea Intensa. Insomnio. Irritabilidad. Bronquitis. Neumonía.	30 - 100 ppm	El olor se vuelve empalagoso. Daños en los ojos. Migrañas y náuseas.	500 - 1000ppm	Pérdida de conciencia. Estimulación violenta del sistema nervioso. Parálisis respiratoria. Muerte

## 1.7. PLANEAMIENTOS FACTORIALES

Para hablar de sobre un planeamiento factorial es necesario hacer una definición de lo que se conoce como “experimento”; un experimento puede definirse cómo un prueba o serie de pruebas que se llevan a cabo dentro de un sistema (ó proceso), dicho sistema se verá afectado por los cambios que se puedan llevar a cabo en las variables de “entrada” y esto tendrá una repercusión directa en la respuesta de “salida”<sup>69</sup>

Ante esta problemática comenzaron a surgir diversas técnicas de optimización que pudiesen ahorrar tiempo y dinero. El planeamiento *one-at-a-time*, la “matriz” de todas las combinaciones posibles y el “Planeamiento Experimental Factorial”.<sup>70</sup>

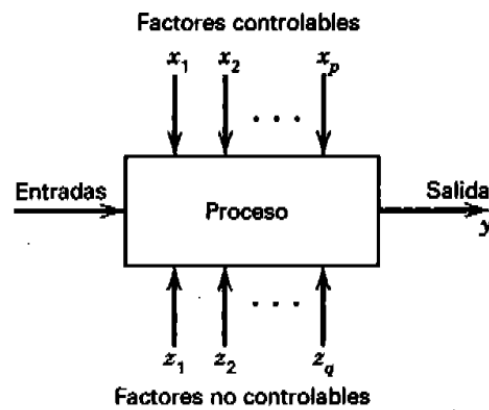


Figura 1.15: Modelo General de un Proceso ó Sistema.<sup>69</sup>

En la Figura 1.15 se observa un proceso influenciado por variables y factores controlables y no controlables y los objetivos del experimento serían probablemente: Determinar las variables que tienen mayor influencia en “ $y$ ”, y/o determinar cuál es conjunto de variables y orden correcto (ajuste) de las “ $x$ ” para que “ $y$ ” esté siempre cerca de un valor deseado y/o determinar cuál es el ajuste de las “ $x$ ” que influenciará para que los efectos de “ $z$ ” (factores no controlables) sean mínimos.<sup>69</sup>

El planeamiento *one-at-a-time* consiste en escoger un solo factor de manera aleatoria y variar sus niveles; el resto de factores permanecen fijos en un determinado nivel siendo un diseño poco recomendable debido a que demanda un número excesivo de pruebas, tiempo y recursos para realizarlas y un nulo análisis de la interacciones entre factores.<sup>70</sup>

La matriz de todas las combinaciones posibles nace cómo una metodología alterna al planeamiento *one-at-a-time* y pretende incluir a las interacciones que el planeamiento *one-at-a-time* no incluye; éste método explora todo el campo el campo experimental y cada de uno de sus resultados pero demanda demasiados ensayos y gasto de recursos.<sup>70</sup>

El planeamiento experimental factorial nace con la base de las matrices de todas las combinaciones posibles siendo éste un método que puede ser llevado a cabo usando un menor número de pruebas y aún así explorando todo el espacio experimental y sus respuestas; este planeamiento se encuentra íntimamente relacionado al “análisis de superficie de respuesta”.<sup>69</sup>

### 1.7.1. Experimentos Factoriales

Los experimentos factoriales son aquellos en los que se investigan simultáneamente los efectos de cierto número de factores; estos experimentos se centran en encontrar la combinación de niveles y factores que optimizan la respuesta (o variable independiente).<sup>71</sup>

Ya que la humanidad siempre ha tendido a "modelar la realidad", es decir, a buscar modelos matemáticos que representen los distintos fenómenos que la rodean es que surgen los diseños factoriales que son estrategias para localizar la región óptima en un determinado experimento.<sup>72</sup>

Los modelos pueden ser de primer y de segundo orden. Cuando se trata de un modelo de primer orden, se pueden usar cuatro metodologías; el diseño factorial, las fracciones de la serie, el diseño simplex y el diseño Plackett-Burman.<sup>6,69</sup>

Cuando los modelos son de segundo orden se procesa la data por un diseño central compuesto ó por un diseño equirradial o por medio del diseño Box-Behnken. Los tres son arreglos para modelar los diseños factoriales de segundo orden.<sup>6,69</sup>

Existen también otros tópicos de diseño y análisis de experimentos que el experimentador puede encontrar potencialmente útiles, como por ejemplo, el modelo lineal generalizado, el método de Box-Cox, el diseño factorial multinivel, entre otros.<sup>69</sup>

### 1.7.2. Modelos Lineales Generalizados

El modelo lineal generalizado (GLM) es básicamente un modelo de regresión y como todo modelo de regresión, estará conformado por un componente aleatorio, una función de los factores del diseño ( $x$ ) y algunos parámetros desconocidos ( $\beta$ ).<sup>69</sup>

### 1.7.3. Diseño Factorial Multinivel

Es sabido que los diseños factoriales son utilizados en experimentos que incluyen varios factores cuando es necesario estudiar el efecto de estos factores en una variable de respuesta y un caso especial es el de los  $k$  factores, este tipo de diseño toma el nombre de "diseño  $2^k$ ".<sup>69</sup>

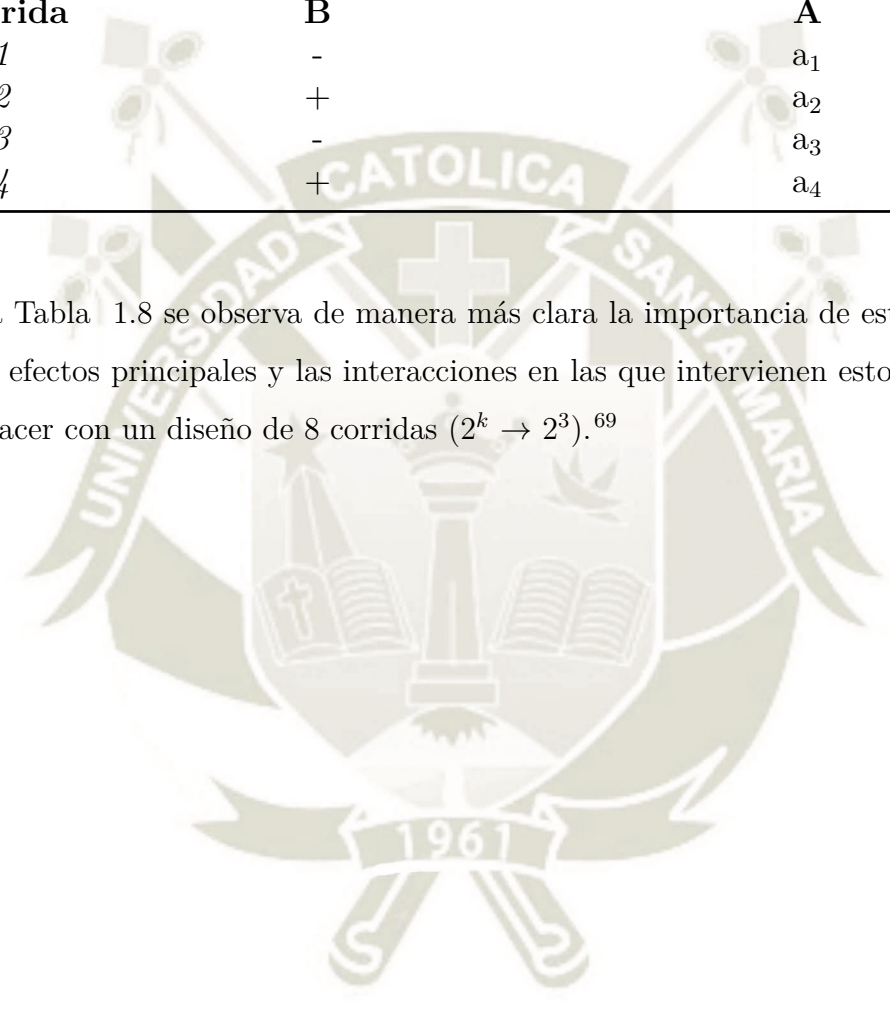
Cuando se tienen factores con dos y cuatro niveles es factible introducirlos en un

diseño  $2^k$ , los pasos a seguir serían codificar un tabla que contenga la data, por ejemplo en la tabla 1.8 se observa un factor  $A$  con cuatro niveles y un factor  $B$  con 2 niveles.<sup>69</sup>

Tabla 1.8: Tabla de un Diseño Factorial Multinivel donde  $A$  tiene 4 niveles y  $B$  tiene dos niveles.<sup>69</sup>

	Factores con Dos Niveles	Factores con Cuatro Niveles
<b>Corrida</b>	<b>B</b>	<b>A</b>
1	-	$a_1$
2	+	$a_2$
3	-	$a_3$
4	+	$a_4$

En la Tabla 1.8 se observa de manera más clara la importancia de estimar todos los posibles efectos principales y las interacciones en las que intervienen estos factores, esto puede hacer con un diseño de 8 corridas ( $2^k \rightarrow 2^3$ ).<sup>69</sup>



## Capítulo 2

### Materiales y Métodos

#### 2.1. MATERIALES

##### 2.1.1. Muestras y Unidades Biológicas

- Cascarilla de Arroz

##### 2.1.2. Material de Laboratorio

- Pinzas
- Crisoles
- Guantes de Nitrilo
- Matraz de 500 mL
- Beakers de 50 mL, 200 mL y 500 mL
- Probetas 500 mL y 1000mL
- Bagueta
- Balanza

### 2.1.3. Insumos y Reactivos Químicos

- Azul de Metileno - “Mezcla Preparada en Hospital HNCASE”
- Ácido Sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) (1M) - “Reactivo Controlado - UCSM”
- Almidón al 0.4 % - Genérico
- Tricloruro de Hierro ( $FeCl_3$ ) - “ChemiLab”
- Sulfato de Hierro (II) 7HIDRATADO ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) “ChemiLab”
- Hidróxido de Sodio ( $NaOH$ ) - “ChemiLab”
- Hidróxido de Potasio ( $KOH$ ) - Presentación en escamas - “Genérico”
- Carbón Activado Granular - “Genérico” - “Obtenido de Hospital HNCASE”
- Carbón Activado Pulverizado - “ChemiLab”
- Sílica Gel - “Genérico”
- Agua Destilada

### 2.1.4. Equipos e Instrumentación

- Espectrofotómetro BOECO S200 UV/VIS
- Horno Mufla - Thermolyne
- Desecador
- Hot Stirrer
- Analizador de Gases (*BIOGAS5000*)

### 2.1.5. Software

- Software StatGraphics Centurion XV Versión 15.2 (StatPoint Inc., Warrenton, Virginia, EE.UU)
- LibreOffice Calc version 5.0., Linux 4.13., Build ID: 1:5.4.6-0ubuntu0.17.10.1

### 2.1.6. Otros

- Papel Aluminio
- Cajas de Cartón
- Tubería PVC
- Teflón
- Respirador Reutilizable de Media Cara de 3M<sup>tm</sup> 6000
- Guantes de Neopreno Anticorrosivos
- Lentes de Seguridad 3M (*sinpolarizado*)
- Bandeja de Acero Inoxidable

## 2.2. MÉTODOS

### 2.2.1. Evaluación del rendimiento obtenido del proceso productivo de cada material adsorbente producido a base de Cascarilla de Arroz

Se produjeron tres materiales adsorbentes los cuales fueron denominados bajo una codificación determinada.  $HR_{KOH}$  para un material basado en el lavado de la cascarilla de arroz con potasa cáustica,  $AC_{arroz}$  para denominar a una calidad de carbon activado proveniente de calcinar el material previamente mencionado y  $AC_{FeO}$  para denominar un carbón activado hecho a base de cascarilla de arroz pero impregnado en moléculas de un óxido metálico. El rendimiento de la producción de los distintos materiales responderá a la relación de gramos de material obtenido vs gramos de materia prima utilizada. A continuación se detallan los procedimientos para la obtención de los materiales.

#### 2.2.1.1. Obtencion del $HR_{KOH}$

La obtención del primer material poroso se realizó empleando cascarilla de arroz como materia prima. Inicialmente, con el fin de eliminar el polvo, suciedad y demás impurezas,

se lavó la cascarilla de arroz con abundante agua destilada y se escurrió el exceso de agua para luego dejarla toda la noche a temperatura ambiente. Seguidamente se realizó la activación con un agente activante, para lo cuál se utilizó Potasa Caústica ( $KOH$ ) al 40 % como agente activante de la cascarilla de arroz <sup>6</sup> ( ver **Anexo A**), se embebió la cascarilla en dicha solución y se dejó en reposo entre 4 y 8 horas. Luego de ello se escurrió el exceso de líquido con gasa, quedando solo la materia prima. (El líquido resultante es de color café oscuro, arrastra con él varias impurezas y recibe el nombre de char (ver **Anexo C**), en diversos procesos industriales se genera de distintas formas y tiene por lo tanto, distintas naturalezas). Finalmente se secó todo el material escurrido en una estufa a 90 °C por 24 horas. En este punto es que se obtuvo el primer material adsorbente (ver **Anexo D**). El rendimiento fue determinado por diferencia de pesos ( $g_f - g_0$ ).

#### 2.2.1.2. Obtención del $CA_{arroz}$

En esta etapa del proceso se optó por la calcinación como procedimiento físico para eliminar materiales volátiles. La carbonización de un material con elevado porcentaje de carbono fijo genera varios núcleos aromáticos y dependiendo de la temperatura y tiempos de calcinación se obtendrán diferentes porosidades; dicha calcinación se llevó a cabo según protocolo<sup>6</sup> a 600 °C durante media hora y se almacenó en cajas forradas de aluminio que contendrán pequeños sobres con gránulos de sílica gel como prevensor de humedad. <sup>73</sup>. El rendimiento fue determinado por diferencia de pesos ( $g_f - g_0$ ).

#### 2.2.1.3. Obtención del $CA_{FeO}$

El carbón activado impregnado en óxido de hierro tiene cierta eficacia reportada en la captación de arsénico, plomo, mercurio entre otros. <sup>74</sup> Es así que una fracción del segundo material adsorbente ( $CA_{arroz}$ ) se impregnó con  $FeO$  según la metodología propuesta por Zhang. <sup>75</sup> El rendimiento fue determinado por diferencia de pesos ( $g_f - g_0$ ).

## 2.2.2. Evaluación en campo de la adsorción de $H_2S$ y la interacción con otros gases presentes en el Biogás

Debido a que son tres materiales producidos a lo largo de las distintas etapas del proceso, teniendo al carbón activado comercial como un cuarto material de prueba habiéndose duplicado las pruebas y habiendo sido llevadas a cabo en distintos días de medición es que se optó por realizar una matriz aleatorizada de las distintas pruebas que se llevaron a cabo; esto para eliminar cualquier error de medición que pudiera deberse a variables no controlables.

En la planta de Biogás del Fundo “La Católica” (Majes - El Pedregal) se utilizó el Analizador de Gases (*BIOGAS5000*) con la ayuda del cuál se obtuvieron lecturas de Metano ( $CH_4$ ), Dióxido de carbono ( $CO_2$ ), Oxígeno ( $O_2$ ), y Sulfuro de Hidrógeno ( $H_2S$ ) (éste último en ppm).

Para evaluar la capacidad adsortiva de los materiales obtenidos  $HR_{KOH}$ ,  $CA_{ARROZ}$  y  $CA_{FeO}$ , se llevaron a cabo pruebas en campo con un Analizador de Gases *BIOGAS5000* y Tests de adsorción de Azul de Metileno del material que sea estadísticamente más eficiente comparándolo con un Carbón Activado Comercial; en el **Anexo G** se puede observar la matriz original ordenada.

Tabla 2.1: Factores y Niveles del diseño experimental para la evaluación de la adsorción de contaminantes en Biogás

FACTORES	-1	-0.333	0.333	1
<b>A: Tipo de Adsorbente</b>	$HR_{KOH}$	$AC_{ARROZ}$	$AC_{FeO}$	$CAC$
<b>B: Limaduras de Hierro</b>	sin			con

Donde:  $HR_{KOH}$ : Cascarrilla de Arroz lavada con  $KOH$  al 40 %,  $AC_{ARROZ}$ : Carbón Activado de Arroz,  $AC_{FeO}$ : Carbón Activado de Arroz impregnado con  $FeO$  y  $CAC$ : Carbón Activado Comercial.

Tabla 2.2: Matriz Experimental Aleatorizada para la Evaluación de la Adsorción de contaminantes de Biogás

Tratamiento	Bloque	Variables Codificadas		Variables Reales	
		A	B	Tipo de Adsorbente	Limaduras de Hierro
T3	1	0.333	-1	$AC_{FeO}$	sin
T2	1	-0.333	-1	$AC_{ARROZ}$	sin
T1	1	-1	-1	$HR_{KOH}$	sin
T6	1	-0.333	1	$AC_{ARROZ}$	con
T5	1	-1	1	$HR_{KOH}$	con
T7	1	0.333	1	$AC_{FeO}$	con
T8	1	1	1	$CAC$	con
T4	1	1	-1	$CAC$	sin
T11	2	0.333	-1	$AC_{FeO}$	sin
T13	2	-1	1	$HR_{KOH}$	con
T12	2	1	-1	$CAC$	sin
T14	2	-0.333	1	$AC_{ARROZ}$	con
T10	2	-0.333	-1	$AC_{ARROZ}$	sin
T9	2	-1	-1	$HR_{KOH}$	sin
T16	2	1	1	$CAC$	con
T15	2	0.333	1	$AC_{FeO}$	con

Dichas pruebas necesitaron de una cantidad conocida de biogás, razón por la cuál se diseñó un sistema piloto de retención de gas con el objetivo de conocer el volumen de gas que fluirá por los filtros en los sucesivos ensayos.



Figura 2.1: Sistema Diseñado para el almacenaje temporal de un volumen conocido de Biogás que transitará por los filtros piloto. *Agradecimiento a Ing. Oscar Medina de Biotcorp*

### 2.2.3. Descripción de la capacidad adsortiva mediante isotermas del material estadísticamente más eficiente y su contraste con un carbón activado comercial.

El comportamiento del Carbon Activado obtenido de cascarilla de arroz se comparó con el de un Carbon Activado Comercial ya posicionado en el mercado, esto se determinó mediante isotermas, dichas isotermas se obtuvieron de un Test de Adsorción de Azul de Metileno con la metodología de *Muñoz et all.* <sup>76</sup>

Se trabajó con Azul de Metileno Comercial Líquido cuya concentración de fábrica es de 1,1 g/L; se hizo un barrido en el espectrofotómetro BOECO S200 UV/VIS de la solución *stock* para determinar la longitud de onda ( $\lambda$ ) a la cual se procederían a leer el resto de muestras.

Seguidamente se realizaron diluciones hasta obtener un rango de concentraciones que permitirían tener un coeficiente de determinación y una línea de tendencia para la interpolación datos.

Para el desarrollo de las pruebas siguientes se tomó como base el estudio de *Castellar et all* <sup>77</sup> y de *Dávila.* <sup>78</sup> En tal sentido se partió de una solución *stock* de 1100mg/L y se evaluó el efecto de la concentración inicial del colorante en un rango de diluciones de 300 mg/L a 1100mg/L, disolviendo la cantidad requerida de azul de metileno en agua destilada. Posteriormente se llevó a cabo un protocolo basado en un artículo de la *RIOC* <sup>76</sup> quienes a su vez se basaron en la técnica propuesta por *Gurses et all* <sup>79</sup> junto con la metodología ya propuesta por *Grey Castellar et all* <sup>77</sup>, el procedimiento constó en añadir 1000 mg de Carbón Activado ( $CA_{ARROZ}$ ) a 100 mL de cada disolución, dejar en agitación y tomar muestras alícuotas cada 15 minutos, se separó el Carbón Activo por centrifugación a 5000 rpm durante 5 minutos y se analizó la concentración de Azul de Metileno usando un espectrofotómetro BOECO S200 UV/VIS a 625 nm.

Las isotermas estudiadas para contrastar el  $CA_{ARROZ}$  y el  $CAC$  fueron la Isoterma Freundlich y la Isoterma de Langmuir.

#### 2.2.4. Diseño y Ensamblaje de Filtros Piloto

Para los filtros piloto se empleó tubería PVC. Se terrajaron los bordes para la instalación de tapas que sirvieron como soportes de pequeños picos para controlar la entrada y salida de cada filtro. Al interior de cada filtro se colocó una cama delgada de gasa que cumplió la función de tamiz para partículas grandes y todo el interior estuvo con el material adsorbente. Las partes principales de los filtros se detallan en la figura 3.4.

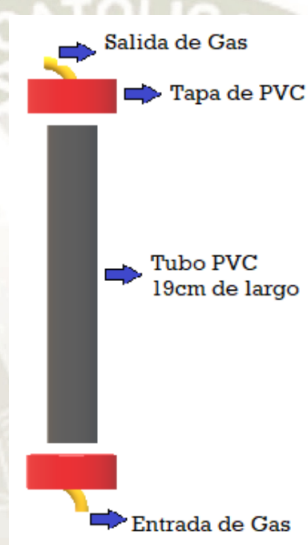


Figura 2.2: Representación Bidimensional de las principales partes del Filtro Piloto

Así mismo se propuso un escalamiento que respete las dimensiones del filtro piloto y el tiempo de retención como lo sugiere *MaryFischer*.<sup>80</sup>

## Capítulo 3

### Resultados y Discusión

#### 3.1. Evaluación del rendimiento de cada etapa del proceso productivo de cada material producido a base de Cascarilla de Arroz

Para evaluar los rendimientos en cada etapa del proceso se pesaron los gramajes de cada material adsorbente. Con el fin de eliminar cada vez más componentes de la materia prima es que se llevo a cabo una metodología en serie donde cada vez se perdía peso, dichas perdidas fueron registradas y cada pesaje se realizó por triplicado, posteriormente se llevó a cabo un Analisis de Varianza para determinar la significancia de los distintos pesos. Todos los datos fueron procesados en términos de porcentaje.

Tabla 3.1: Rendimiento del material adsorbente en las diferentes etapas de producción

Repetición	Cascarilla	$HR_{KOH}$	$CA_{ARROZ}$	$CA_{FeO}$
1	100.00 %	93.53 %	46.33 %	48.95 %
2	100.00 %	91.22 %	46.18 %	48.65 %
3	100.00 %	95.61 %	46.65 %	48.59 %

La cascarilla de arroz activada con KOH (la relación de impregnación se detalla en el **Anexo A**) muestra un rendimiento promedio de 94.45 %, valor muy por encima del 46.49 % y 48.73 % del carbón activado hecho de cascarilla de arroz y el carbón activado

impregnado de óxido de hierro, respectivamente.

Para el  $HR_{KOH}$  se buscó eliminar las impurezas y lisar ciertas moléculas como la celulosa y sílice que la constituyen <sup>81</sup>; el rendimiento de este primer material fue de 95.45 %, es decir que el material lisado y arrastrado junto con el char"se aproximó al 5.55 %. *Prada et all* proponen una composición química de la cascarilla en la cuál se indica que la misma esta conformada por un 39.1 % de carbono, 5.2 % de hidrógeno, 0.6 % de nitrógeno, % de oxígeno, un 0.1 % de Azufre y el 17.8 % restante de cenizas <sup>11</sup> (**Anexo B**), estas aproximaciones reportan que el carbono es el elemento más abundante, por lo cuál se puede afirmar que son los sólidos volátiles y la materia orgánica los principales componentes de la cascarilla siendo estos mismos los arrastrados con los lavados con Potasa Caustica.

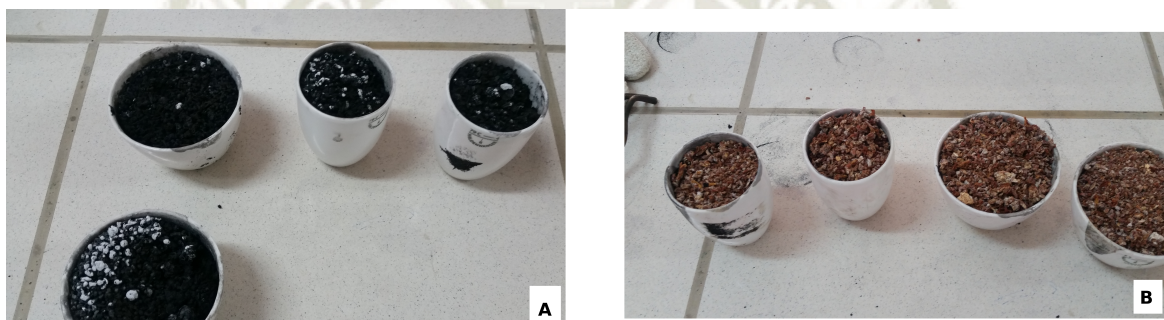


Figura 3.1: Foto de dos materiales adsorbentes en su versión final, donde. A: $AC_{ARROZ}$  y B: $HR_{KOH}$

En la figura 3.1 se aprecian a simple vista las texturas y formas finales del  $CA_{ARROZ}$  y del  $HR_{KOH}$ , el carbón activado es de color negro, granulado mientras que la cascarilla activada es de color "madera", granulada también.

Originalmente, la cascarilla de arroz es de apariencia seca, quebradiza, pajosa y su color se encuentra entre el dorado pálido y el amarillo oscuro, el  $HR_{KOH}$  es de color terracota, extremadamente débil con tendencia volverse polvo, debido al tiempo y temperatura de secado se encuentra totalmente deshidratado, aún así contiene trazas de azufre, potasio y otros elementos que al ser inhalados pueden causar irritación por lo que se debe trabajar con equipo de protección respiratoria.

El  $CA_{ARROZ}$  se asemeja por mucho a un carbon activado comercial, es de consistencia suave y aparenta una densidad baja.

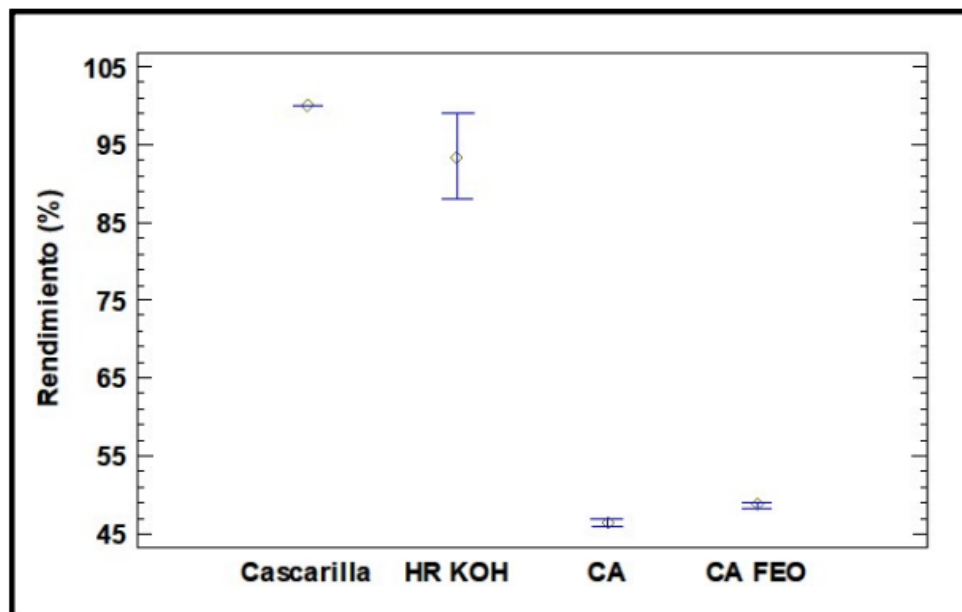


Figura 3.2: Diagrama de Bigotes que esquematiza los rendimientos de cada material según etapas

Un diagrama de caja y bigotes ayuda a describir visualmente determinada data numérica a través de sus cuartiles y promedios, para la grafica mostrada solo se observan los promedios debido a que las variables (que son el tipo de material) son de orden cualitativa.

Previo a realizar un prueba ANOVA para determinar la verdadera significancia entre los distintos datos respecto al rendimiento, podemos observar que el  $HR_{KOH}$  tiene un rendimiento mayor, esto se debe a este material no ha pasado por un proceso de calcinación por la cuál no logrado deshacerse de material volátil ni se han generado la misma cantidad y calidad de poros que sí han generado los otros dos materiales.

Tabla 3.2: Analisis de la Varianza para el rendimiento de los materiales adsorbentes según etapas

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor P
Entre grupos	7325.1	3	2441.7	1986.23	0.0000
Intra grupos	9.83453	8	1.22932		
Total (correlación)	7334.93	11			

Puesto que el valor “ $P$ ” obtenido del análisis de varianza de la prueba es menor que 0.05, se entiende que existe diferencia estadísticamente significativa entre los promedios de rendimientos de las cuatro etapas del proceso de producción, esto nos permite afirmar

que se descarta la "hipótesis nula"(igualdad de medias), es decir que sí hay diferencia entre los rendimientos.

Por ello y para estandarizar cuáles etapas presentan rendimientos similares o diferentes es que se llevó a cabo la prueba de multiples rangos de LSD Fisher utilizando el software Statgraphic, éste test es altamente sensible a las diferencias entre los datos, en la tabla 3.3 se observan codificaciones diferentes para cada material.

Tabla 3.3: Prueba de Multiples Rangos para la Evaluación de Rendimientos de los Materiales Adsorbentes según etapas

	Promedio Rendimiento	Grupos homogéneos
Cascarilla	100 +/- 0	D
HR <sub>KOH</sub>	93.45 +/- 5.46	C
CA <sub>ARROZ</sub>	46.39 +/- 0.6	A
CA <sub>FeO</sub>	48.73 +/- 0.48	B

Cómo se puede ver en la tabla 3.3; dicha prueba estadística sirvió para conocer los límites sobre los cuáles se mueven los promedios de rendimiento de cada material, sentándose así las primeras bases para la repetibilidad del experimento.

### 3.2. Pruebas en campo de la capacidad de adsorción de $H_2S$ de los distintos filtros y medición de su interacción con otros componentes gaseosos presentes en el Biogás.

Las pruebas en campo se llevaron a cabo siguiendo una matriz basada en el diseño de bloques completamente aleatorizados, esto para minimizar el efecto de variabilidad, es decir, que cada tratamiento tenga la misma probabilidad de ser afectado por variables que no necesariamente se logran controlar (ubicación, material de partida del biodigestor, errores del operador, tiempo, etc).

Para dichas pruebas se utilizó un Analizador portátil por infrarrojos para biogás, BIO-

GAS 5000, diseñado para lecturas de metano,  $CO_2$ ,  $H_2S$ , y Oxígeno en procesos como: Evaluación de la eficiencia de un biodigestor, recuperación de metano, monitoreo de gases provenientes de agua residuales entre otros similares.

Tabla 3.4: Matriz ordenada de los resultados obtenidos en las mediciones llevadas a cabo en la Planta de Biogás - Fundo "La Católica"

Bloque	Tipo de absorbente	Linadura	H2S (ppm)	CO2 (%)	CH4 (%)	O2 (%)	Bal (%)
1	-1	-1	574	37.5	56.2	1	5.3
1	-0.333333	-1	59	35.6	54.3	1.5	8.6
1	0.333333	-1	12	35	55.5	1.4	8.2
1	1	-1	17	14.8	25.7	12.9	46.5
1	-1	1	547	37.2	55.9	1.2	15
1	-0.333333	1	75	27.8	42.4	4.8	25
1	0.333333	1	53	30	55.6	1.2	16.9
1	1	1	44	11.2	27.3	13.8	48.5
2	-1	-1	602	35	54.5	1.2	6.2
2	-0.333333	-1	6	27.3	49.8	3.6	19.3
2	0.333333	-1	6	35.6	56.8	1.1	6.5
2	1	-1	15	13.9	27.5	11.4	47.1
2	-1	1	705	39	53.8	0.8	16.2
2	-0.333333	1	16	28.9	53.5	1.4	21
2	0.333333	1	123	33.7	44.2	0.7	13.8
2	1	1	49	14.9	22.5	12	51.6

La tabla 3.4 muestra la data recopilada en la planta de biogás del Fundo "La Católica", de manera ordenada, codificada y sistematizada, se aprecian en la primer columna los bloques 1 y 2 que corresponden a 2 días de medición, las siguientes dos columnas refieren a la codificación utilizada en la plataforma Statgraphic y las columnas restantes a las mediciones obtenidas por el analizador de gases.

El biogás es una mezcla compuesta prioritariamente por  $CH_4$  y  $CO_2$ , aún así se logran encontrar partículas y trazas de otros gases que deberán ser removidos dependiendo del uso que se pretenda darle al biogás.

### 3.2.1. Data Procesada respecto al $H_2S$

La purificación del biogás tiene una gran importancia debido a que esto aumentará el poder calorífico del mismo y hará que el biogás cumpla con ciertos requerimientos para diferentes aplicaciones que se desee darle. (**Anexo E**).

Debido al alto poder corrosivo del Ácido Sulhúrico es que el biogás no puede ser utilizado ni calderas, ni en motores, ni en celdas de combustible, etc, es por ello debe ser removido del biogás.<sup>82</sup>

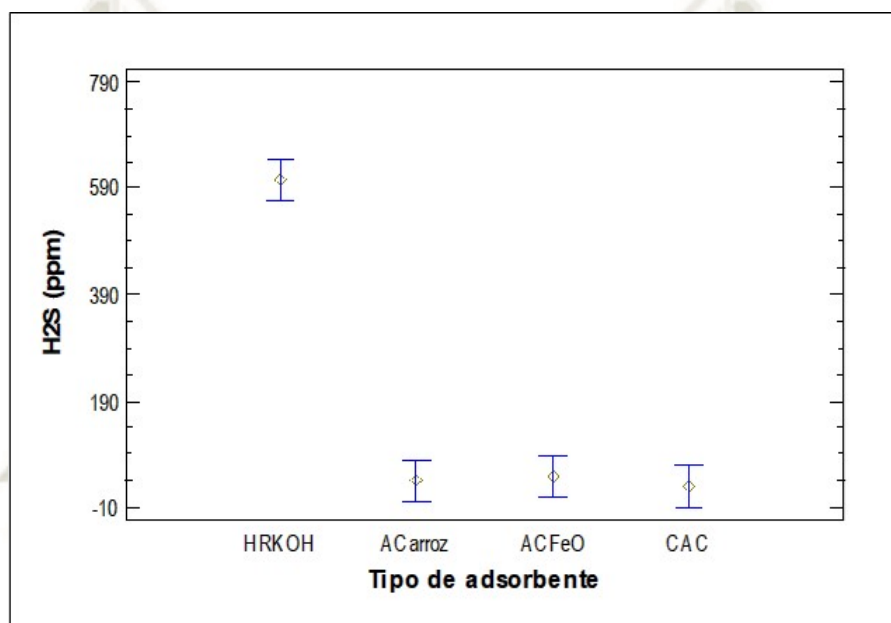


Figura 3.3: Promedios de adsorción de  $H_2S$  (ppm) para los distintos tipos de materiales adsorbentes

Un diagrama de bigotes sirve para visualizar mejor promedios, La gráfica en la figura 3.3 muestra los promedios de adsorción de  $H_2S$  de los distintos materiales probados en campo, en dicha gráfica se observa que el  $HR_{KOH}$  tiene, aparentemente, el peor de los promedios al ser el material que gráficamente, deja mayor cantidad de  $H_2S$  (ppm) libre para ser detectado por el analizador de gases.

El carbon activado comercial y el carbón activado producido a partir de cascarilla de arroz parecen no diferir en su adsorción, lo mismo que el  $AC_{FeO}$ ; en el 2007 *Qiao Li Zhang et all* de la Universidad de Tongji en Shangai - China, diseñaron un método para preparar un carbon activado impregnado de moléculas de Óxido de Fierro y evaluaron su capacidad

adsortiva de Arsénico y si bien su material se ajustaba perfectamente a la isoterma de Langmuir y mostraba alentadores datos respecto a la adsorción, la presencia de un óxido metálico parecía no afectar significativamente al área superficial ni a la estructura porosa del carbón activado<sup>75</sup>, dato que corrobora el diagrama de bigotes 3.3.

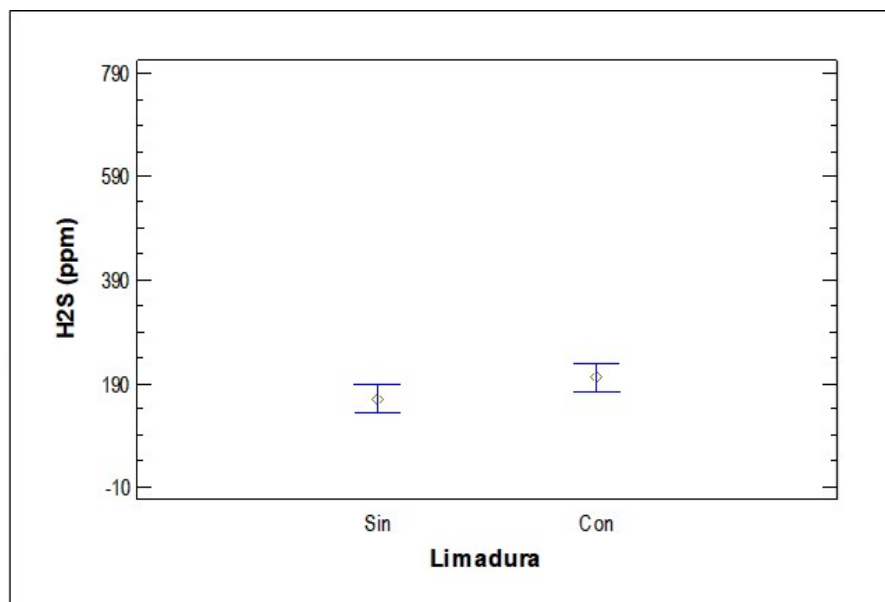


Figura 3.4: Promedios de adsorción de  $H_2S$  (ppm) para la presencia de limaduras de hierro

Respecto a las limaduras de hierro; estas han sido evaluadas como factores aislados y el diagrama de bigotes arroja un resultado que podría interpretarse como si la presencia o ausencia de limaduras significase lo mismo, no se observa ninguna diferencia notable entre los promedios.

Las limaduras de hierro utilizadas fueron recolectadas de un centro de procesamiento de metales de la región Arequipa, a pesar de haber sido lavadas y separadas del polvo y de la tierra con un imán, no sufrieron una mayor transformación y fueron utilizadas en su estado puro dentro de los filtros y es por ello que pudieron no haber mostrado interacción alguna en la adsorción ya que *Vázquez Valencia et all* al diseñar todo un sistema de purificación de Biogás lavaron las limaduras con NaOH para que el óxido se adquiriera la configuración  $Fe_2O_3$  que interactuará rápidamente con el  $H_2S$ <sup>83</sup>

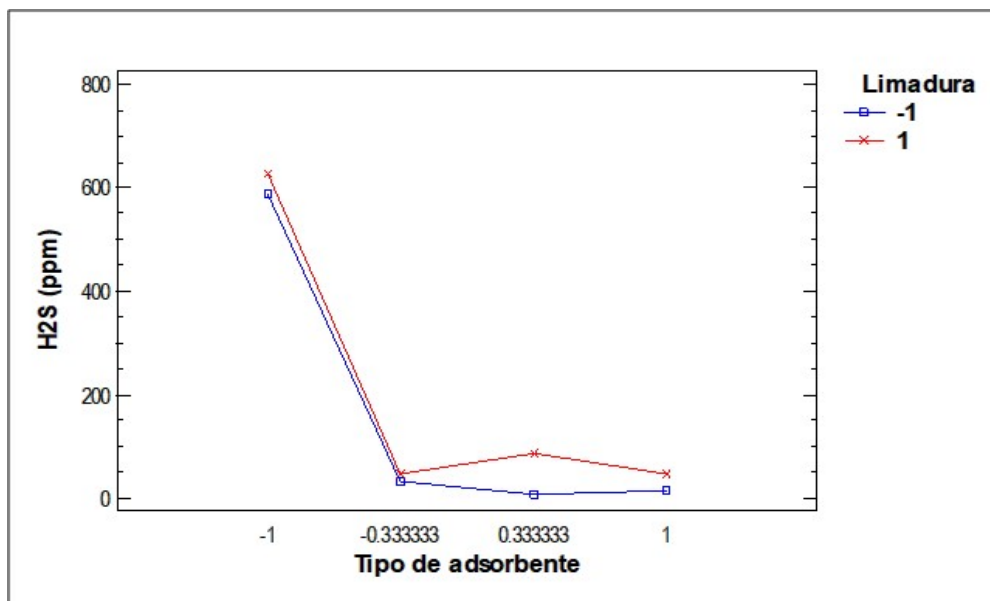


Figura 3.5: Gráfica de interacciones en la adsorción de  $H_2S$  (ppm)

La grafica en la figura 3.5 logra resumir la dos anteriores, en esta vemos el comportamiento de los distintos materiales en simultáneo con la presencia de limaduras y se corroboran los presupuestos antes mencionados, el material que no guarda relacion con los demás es el  $HR_{KOH}$  y la presencia de limaduras no parece intervenir significativamente en la adsorción, lo mismo que su ausencia.

Tabla 3.5: Analisis de la varianza para la adsorción de  $H_2S$  para la interacción de distintos factores

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razon -F-	Valor -P
Tipo de Adsorbente	9666482	3	3221161	130.30	0.00001
Limadura	6440.06	1	6440.06	2.78	0.1337
Tipo de adsorbente*Limadura	2344.19	3	781.396	0.34	0.7987
Residual	18501.5	8	2312.69		
Total	993768	15			

La tabla Anova 3.5 confirma los presupuestos anteriores; al considerar el Tipo de Adsorbente como una variable, el valor P no supera el 0.05 normativo, por lo cuál se confirma que este factor es altamente significativo en el proceso. Por el contrario, los valores P de la presencia de limadura y la interaccion de "Tipo de adsorbente\*Limadura" no influyen de manera significativa en el proceso.

La razón F de Fischer responde al siguiente enunciado: 'Cuánto más difieran las medias entre sí, mayor será el valor F', por lo que al tener un valor F de **130.3** para "Tipo de Adsorbente", **2.78** y **0.34** para 'presencia de limadura' y la interacción de 'Tipo de adsorbente\*Limadura' respectivamente da a entender que únicamente el Tipo de adsorbente es un factor que varía significativamente sus medias, siendo a su vez el único factor que afectará de manera relevante la adsorción de  $H_2S$ .

Tabla 3.6: Tabla de comparaciones múltiples de cada material

Tipo de Adsorbente	Promedio	Grupos Homogéneos
CAC	31.25	A
ACarroz	39.0	A
AC FeO	48.5	A
HR KOH	607.0	B

La tabla de comparaciones múltiples 3.6 resumen los promedios y según sea el caso, otorga una codificación distinta a cada material, siendo el único que difiere al resto el  $HR_{KOH}$ , reafirmando que este es el material con una media estadísticamente diferente del resto.

Tabla 3.7: Tabla de comparaciones múltiples para la presencia de limadura de hierro

Presencia de Limadura	Promedio	Grupos Homogéneos
Sin	161.375	A
Con	201.5	A

La tabla de comparaciones múltiples para limaduras de hierro 3.7 le otorga una misma codificación tanto a la presencia como a la ausencia de limaduras por lo que podemos afirmar que este factor no varía las medias en la adsorción y por ende no interviene de manera significativa en la misma.

Con la finalidad de generar un modelo matemático que explique el comportamiento de la adsorción de  $H_2S$  en función de los dos factores evaluados (Tipo de adsorbente y presencia de limadura) se realizó el análisis por medio de **Modelos Lineales Generalizados** mostrando los coeficientes en la Tabla 3.8, generando con ello la ecuación mostrada.

Tabla 3.8: Tabla Resumida de los Coeficientes para Modelo Lineal Generalizado para  $H_2S$

Parámetro	Estimado
Constante	181.438
Tipo de Adsorbente	425.563
Tipo de Adsorbente	-142.438
Tipor de Adsorbente	-132.938
Limadura	-20.0625
Tipo de Adsorbente * Limadura	-13.5625
Tipo de Adsorbente * Limadura	19.4375
Tipo de Adsorbente * Limadura	-4.8125

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{S libre (ppm)} = & 181,438 + (425,563)(\text{TipodeAdsorbente}) - (142,438)(\text{TipodeAdsorbente}) \\ & - (132,938)(\text{TipodeAdsorbente}) - (20,0625)(\text{Limadura}) - (13,5625)(\text{TipodeAdsorbente} * \\ & \text{Limadura}) + (19,4375)(\text{TipodeAdsorbente} * \text{Limadura}) - (4,8125)(\text{TipodeAdsorbente} * \\ & \text{Limadura}) \end{aligned}$$

Para verificar que el modelo lineal generado es adecuado para describir los datos se realizó el analisis de varianza respectivo tal y como se muestra en la tabla 3.9 en la cual se observa que el modelo propuesto tiene un valor -P de 0.00001 y un factor de determinación de 0.9813 por lo cual podemos afirmar que es significativo y adecuado para describir los datos.

Tabla 3.9: Analisis de varianza para el modelo linela generalizado desarrollado para la evaluación de la adsroci3n de  $H_2S$  (ppm)

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razon -F	Valor -P-
Modelo	975266	7	139324	60.24	0.00001
Residual	18501.5	8	2312.69		
Total	993768	15			

- $R^2 = 0.9814$
- $R^2$  ajustado = 96.5092 %
- Error Estandar = 48.0904

Para poder usar la ecuación se detalla en la Tabla 3.10 los niveles de cada factor categórico empleado siendo estos:

- Tipo de adsorbente
- Limaduras

Es importante recalcar ello puesto que el número de **términos** será igual al **número de niveles menos 1**, observando que efectivamente para Tipo de adsorbente con cuatro niveles se tiene una ecuación con tres términos que permiten explicarla, de igual manera para limadura que presenta dos niveles se tiene un solo término explicativo.

La Tabla 3.10 muestra los valores a asignar para cada término de la ecuación 4.1, con forma.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_k X_k \quad (3.1)$$

Por ejemplo cuándo se desee conocer el valor de H<sub>2</sub>S libre cuando se tiene un filtro de HRKOH sin limadura, se deberá considerar el valor de 181.438 para la constante, en el término X<sub>1</sub> colocar 1, en X<sub>2</sub> y X<sub>3</sub> considerar como 0; como el ejemplo señalado es sin limadura, el término X<sub>4</sub> será reemplazado por 1, así mismo, tenemos la interacción HRKOH\*sinlimadura por lo cuál se deberá colocar en los términos X<sub>5</sub>, X<sub>6</sub> y X<sub>7</sub> los valores de 1, 0, 0 respectivamente.

Tabla 3.10: Valores que se asignarán al modelo lineal generalizado para predecir la adsorción de H<sub>2</sub>S

FACTORES E INTERACCIONES		TÉRMINOS		
Nivel	Tipo de absorbente	X1	X2	X3
-1	HRKOH	1	0	0
-0.333	ACarroz	0	1	0
0.333	ACFeO	0	0	1
1	CAC	-1	-1	-1
Limadura		X4		
-1	Sin	1		
1	Con	0		
Interacciones		X5	X6	X7
Sin	HRKOH	1	0	0
	ACarroz	0	1	0
	ACFeO	0	0	1
	CAC	-1	-1	-1
Con	HRKOH	0	0	0
	ACarroz	0	0	0
	ACFeO	0	0	0
	CAC	0	0	0

### 3.2.2. Data Procesada respecto al $CH_4$

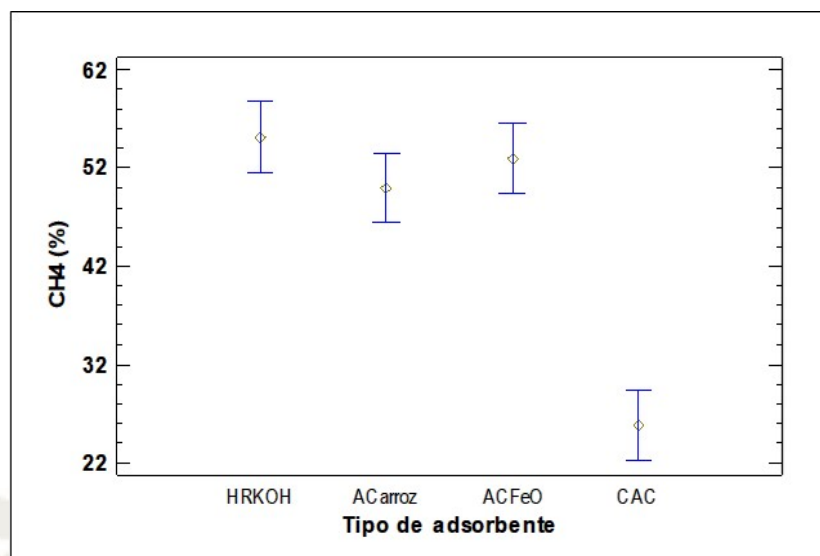


Figura 3.6: Promedios de adsorción de  $CH_4$  (%) para los distintos tipos de materiales adsorbentes

En la grafica 3.6 podemos visualizar de mejor manera la adsorción de  $CH_4$  de los distintos materiales probados en campo. El *CAC* muestra el promedio más bajo lo cuál nos hace suponer que tiene una interacción poco deseable en el biogás ya que el  $CH_4$  es un componente de vital importancia en la capacidad combustible del biogás, el resto de materiales (*HR<sub>KOH</sub>*, *AC<sub>ARROZ</sub>*, *AC<sub>FeO</sub>*) muestran promedios mayores por lo que se deduce que su interacción con el metano es menor y por ende se perfilan como probables mejores alternativas.

Según el manual de Biogás de la FAO, un biogás rico en metano es aquel que tiene un porcentaje mayor al 95 % de metano en su composición <sup>82</sup>, es decir que si bien la mayoría de los materiales probados no interfieren mayormente en la presencia de metano en el biogás, este biogás no puede perfilarse aún como una combustible alternativa al tener mediciones iniciales de 55 % - 58 % de metano. (**Anexo F**)

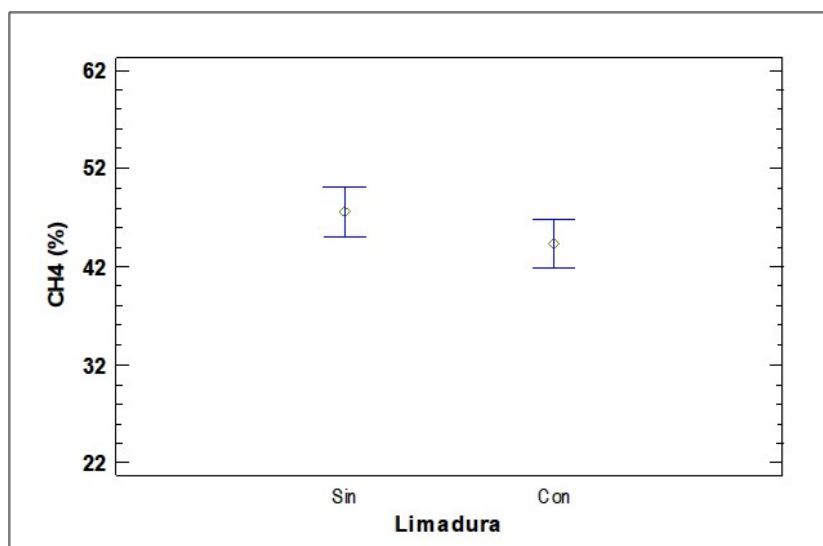


Figura 3.7: Promedios de adsorción de  $CH_4$  (%) para la presencia de limaduras

Las limaduras de hierro utilizadas fueron recolectadas de un centro de procesamiento de metales de la región Arequipa, a pesar de haber sido lavadas y separadas del polvo y de la tierra con un imán, no sufrieron una mayor transformación y fueron utilizadas en su estado puro dentro de los filtros.

Al igual que en la adsorción de  $H_2S$ , estas han sido evaluadas como factores aislados; el diagrama de bigotes en la figura 3.7 arroja un resultado que podría interpretarse como si la presencia o ausencia de limaduras significase lo mismo, no se observa ninguna diferencia notable entre los promedios.

Vázquez Valencia *et al* diseñaron un sistema de purificación de Biogás y en su metodología explican que lavaron las limaduras con  $NaOH$  y con agentes detergentes, si bien no mencionan datos relacionados a la adsorción de metano <sup>83</sup> el comportamiento es el mismo que para  $H_2S$ , por lo que se infiere que estos lavados básicos son necesarios para lograr que las limaduras cobren cierta relevancia en la adsorción.

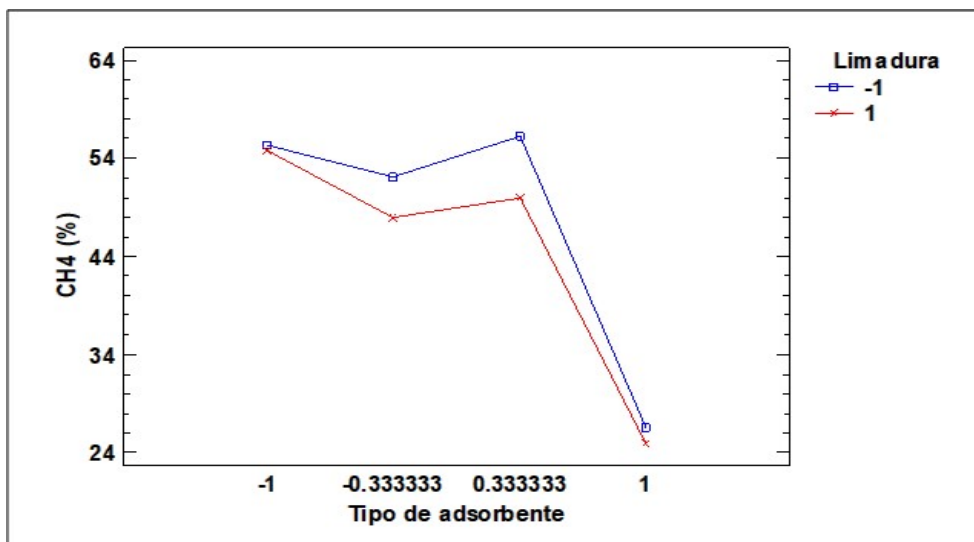


Figura 3.8: Gráfica de interacciones en la adsorción de  $CH_4$  (%)

La gráfica de la figura 3.8 resume los diagramas de bigotes anteriores, aquí observamos el comportamiento de los diferentes adsorbentes en simultáneo con la presencia o ausencia de limaduras y se corroboran los presupuestos antes mencionados, el material que muestra un cambio brusco en la gráfica es el *CAC*. La presencia de limaduras no afecta mayormente el comportamiento de la adsorción.

Tabla 3.11: Análisis de la varianza para la adsorción de  $CH_4$  para la interacción de distintos factores

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razon -F-	Valor -P
Tipo de adsorbente	2232.88	3	744.292	38.58	0.00001
Limadura	39.3756	1	39.3756	2.04	0.1910
Tipo de Adsorbente*Limadura	19.6369	3	6.54562	0.34	0.7978
Residual	154.345	8	19.2931		
Total	2446.23	15			

La tabla Anova 3.11 confirma los presupuestos anteriores, al considerar Tipo de adsorbente como una variable, el valor -P no supera el 0.05 normativo, por lo cuál podemos afirmar que es factor es altamente significativo en el proceso. Por el contrario los valores -P de presencia de limadura y la interacción "Tipo de Adsorbente\*Limadura" no influyen de manera significativa en el proceso.

La razón F de Fischer responde al siguiente enunciado: 'Cuánto más difieran las medias entre sí, mayor será el valor F', por lo que al tener un valor F de **744.3** para "Tipo de Adsorbente", **39.3** y **6.6** para 'presencia de limadura' y la interacción de 'Tipo de adsorbente\*Limadura' respectivamente dá a entender que el Tipo de adsorbente es el factor que más varía sus medias, siendo a su vez el factor que influirá de manera más relevante a la adsorción de  $CH_4$ .

Tabla 3.12: Tabla de Comparaciones Múltiples para cada Material

Tipo de Adsorbente	Promedio	Grupos Homogéneos
CAC	25.75	A
ACarroz	50.00	B
ACFeO	53.025	B
HRKOH	55.1	B

El objetivo de las comparaciones múltiples es comparar entre sí a las medias de distintos tratamientos; La tabla de comparaciones múltiples 3.12 le otorga codificaciones iguales a ACarroz, ACFeO y HRKOH, diferenciando únicamente el Carbon Activado Comercial, indicando que este material se comporta de manera distinta al resto.

Tabla 3.13: Tabla de Comparaciones Múltiples para la presencia de Limadura

Presencia de Limadura	Promedio	Codificación
Sin Limadura	44.4	A
Con Limadura	47.5375	A

La tabla de comparaciones múltiples 3.13 le otorga una misma codificación a la presencia y a la ausencia de limaduras. Este factor no es significativo.

Con la finalidad de generar un modelo matemático que explique el comportamiento de la adsorción de  $CH_4$  en función de los dos factores evaluados (Tipo de adsorbente y presencia de limadura) se realizó el análisis por medio de **Modelos Lineales Generalizados** mostrando los coeficientes en la Tabla 3.14, generando con ello la ecuación mostrada.

Tabla 3.14: Tabla Resumida de los Coeficientes para Modelo Lineal Generalizado para  $CH_4$

Parámetro	Estimado
Constante	45.9688
Tipo de Adsorbente	9.13125
Tipo de Adsorbente	4.03125
Tipor de Adsorbente	7.05625
Limadura	1.56875
Tipo de Adsorbente * Limadura	-0.48125
Tipo de Adsorbente * Limadura	-1.55625
Tipo de Adsorbente * Limadura	0.71875

$$CH_4 \text{ libre (\%)} = 45.9688 + (9,13125)(TipodeAdsorbente) + (4,03125)(TipodeAdsorbente) + (7,05625)(TipodeAdsorbente) + (1,56875)(Limadura) - (0,48125)(TipodeAdsorbente * Limadura) - (1,55625)(TipodeAdsorbente * Limadura) + (0,71875)(TipodeAdsorbente * Limadura)$$

Para verificar que el modelo lineal generado es adecuado para describir los datos se realizó el análisis de varianza respectivo tal y como se muestra en la tabla 3.15 en la cuál se observa que el modelo propuesto tiene un valor de -P de 0.00001, por lo cuál podemos afirmar que es significativo y adecuado para describir los datos con un  $R^2$  de 0.9369.

Tabla 3.15: Analisis de varianza para el modelo linela generalizado desarrollado para la evaluación de la adsroci3n de H2S (ppm)

Fuente	Suma de Cuadrados	GL	Cuadrado Medio	Razon -F	Valor -P-
Modelo	2291.890	7	327.413	16.97	0.0003
Residual	154.345	8	19.2931		
Total	2446.23	15			

- $R^2 = 0.9369$
- $R^2$  ajustado = 88.1697
- Error Estandar = -4.39239

Para poder usar el modelo matemático propuesto es que se detalla en la tabla 3.16 los niveles de cada factor categórico empleado siendo estos:

- Tipo de Adsorbente
- Limaduras

Es importante recalcar esto puesto que el número de términos será igual al número de niveles menos 1; podemos decir entonces que para "Tipo de Adsorbente" con cuatro niveles, se tiene una ecuación con tres términos que permiten explicarla, de igual manera para "Limadura" que presenta dos niveles se tendrá un solo término explicativo.

La tabla 3.16 muestra los valores a asignar para cada término de la ecuación 4.2, con forma:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_k X_k \quad (3.2)$$

Por ejemplo cuando se desee conocer el valor de  $CH_4$  libre cuando se tiene un filtro de  $HR_{KOH}$  sin limadura se deberá considerar el valor de 45.9688 para la constante, en el término  $X_1$  colocar 1, en  $X_2$  y  $X_3$  considerar como 0, como el ejemplo señalado es sin limadura, el término  $X_4$  será reemplazado por 1, así mismo, tenemos la interacción  $HR_{KOH} * \text{sin limadura}$  por lo cual se deberá colocar en los términos  $X_5$ ,  $X_6$  y  $X_7$  los valores de 1,0,0 respectivamente.

Tabla 3.16: Valores que se asignarán al modelo lineal generalizado para predecir la adsorción de CH<sub>4</sub>

FACTORES E INTERACCIONES		TÉRMINOS		
Nivel	Tipo de absorbente	X1	X2	X3
-1	HRKOH	1	0	0
-0.333	ACarroz	0	1	0
0.333	ACFeO	0	0	1
1	CAC	-1	-1	-1
Limadura		X4		
-1	Sin	1		
1	Con	0		
Interacciones		X5	X6	X7
Sin	HRKOH	1	0	0
	ACarroz	0	1	0
	ACFeO	0	0	1
	CAC	-1	-1	-1
Con	HRKOH	0	0	0
	ACarroz	0	0	0
	ACFeO	0	0	0
	CAC	0	0	0

### 3.2.3. Data Procesada respecto al $O_2$

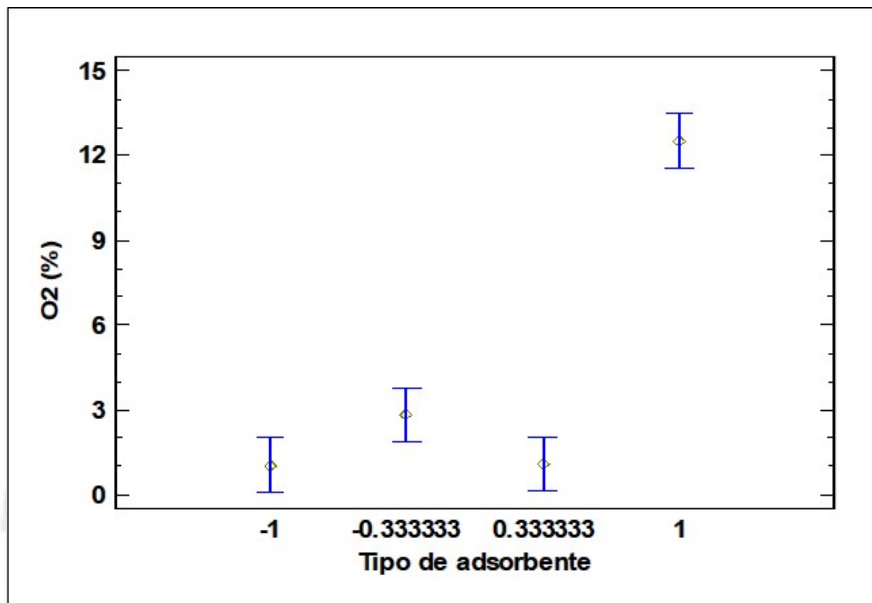


Figura 3.9: Promedios de adsorción de  $O_2$  (%) para los distintos tipos de materiales adsorbentes

El tipo de adsorbente 1 que corresponde Carbón Activado Comercial se presenta como el material con un promedio más elevado, esto sería un indicador de que este material es el que mejor adsorbe oxígeno. Empero no es un dato muy distinto a los demás ya que los promedios en la gráfica oscilan entre el 2% y el 12% aproximadamente.

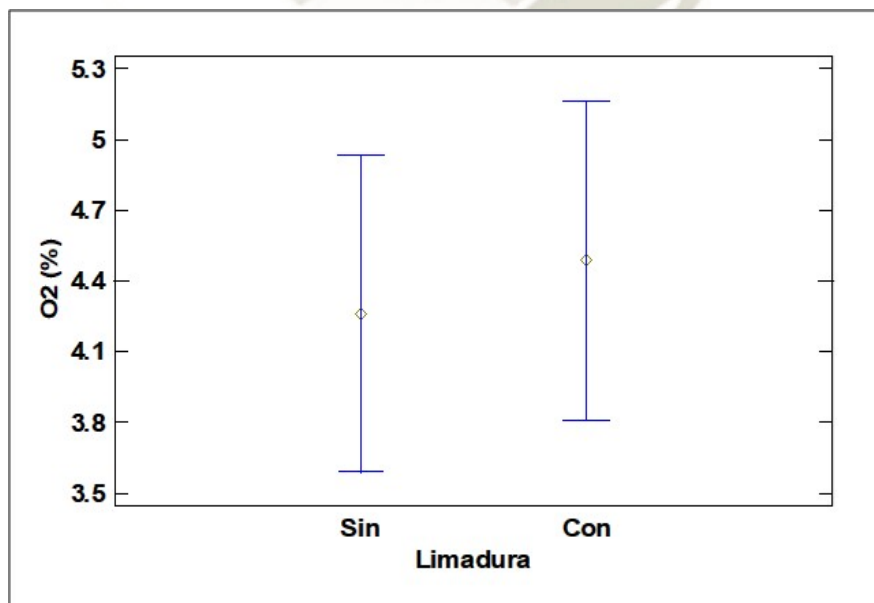


Figura 3.10: Promedios de adsorción de  $O_2$  (%) para la presencia de limaduras

En la grafica 3.10 se observa un rango amplio de promedios para la limadura estudiada con un factor individual, aún así, entre la presencia y la ausencia de limadura no existe mucha diferencia.

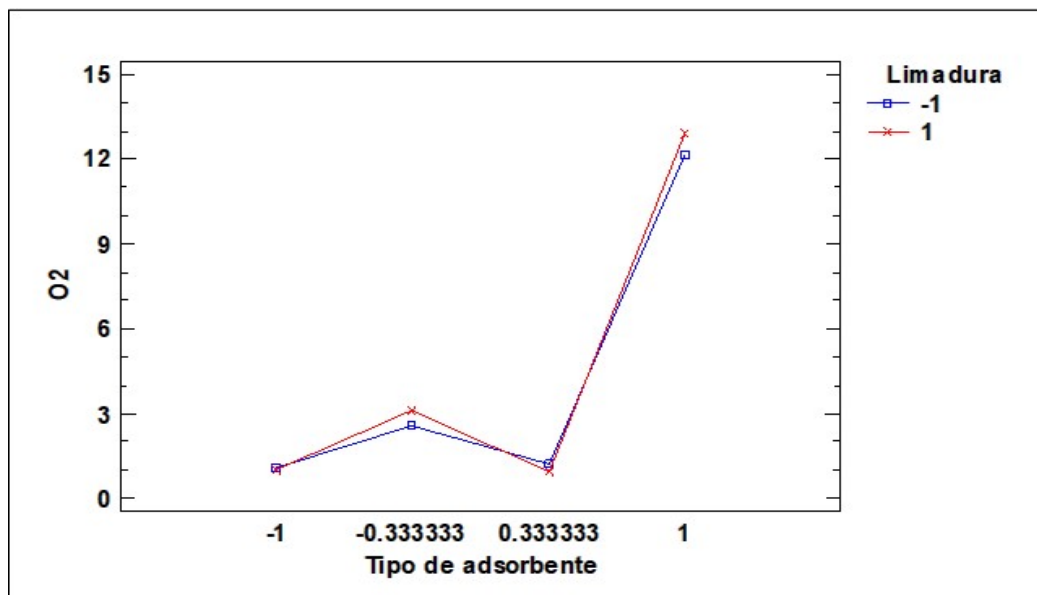


Figura 3.11: Gráfica de interacciones en la adsorción de  $O_2$  (%)

Los comportamientos comparados para los distintos materiales y con la presencia y ausencia de limaduras son bastante similares perfilándose el carbón activado comercial como aquel que retiene mayor contenido de oxígeno. Nuevamente se afirma que la limadura no llega a ser relevante en el proceso.

Para entender bien el estudio de la interacción de los distintos materiales con el oxígeno presente por defecto en el biogás es necesario entender que el biogás suele tener una composición promedio que consta de metano ( $CH_4$ ) 50-70 %, dióxido de carbono ( $CO_2$ ) 30-50 %, nitrógeno (N) 0.5-3 %, ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ) 0.1- 2 %, hidrogeno (H) 1-2 % <sup>84</sup>.

El oxígeno es un elemento poco presente en el biogás (2-4 %) y es que al trabajar con concentraciones mayores al 11 % de oxígeno se aumenta el riesgo de explosividad del biogás, esto según el triángulo de explosividad del biogás reportado en el **Anexo K**. <sup>85</sup>

### 3.3. Descripción de la capacidad adsorptiva mediante isotermas del material estadísticamente más eficiente y su contraste con un carbón activado comercial.

Debido a que el  $AC_{ARROZ}$  se perfiló como el material producido a base de cascarilla de arroz que mayores bondades presenta en que lo que a adsorción de  $H_2S$  refiere, es que se optó por realizar ensayos de adsorción de azul de metileno para calcular sus isotermas de Freundlich y Langmuir ya que son las más comunes en lo que refiere a procesos termodinámicos de adsorción y compararlas con las isotermas de un Carbon Activado Comercial.

#### 3.3.1. Obtención de Adsorbancias

Las pruebas en azul de metileno son comunes en la industria para caracterizar materiales porosos como polvos minerales o carbones activados, es por ello que se llevo a cabo un metodología autogenerada que permita conocer la cantidad de azul de metileno necesaria para cubrir la superficie total del  $AC_{ARROZ}$ .

Para ello fue necesario hacer diluciones de azul de metileno y medir sus absorbancias, las diluciones debieron encontrarse dentro de un rango específico que permita la intrapoliación de datos para las posteriores mediciones; la data obtenida del espectrofotometro se detalla en la tabla 3.17.

Tabla 3.17: Absorbancias obtenidas para la curva de calibración

Concentración (mg/ml)	Absorbancia
0.125	0.037
0.250	0.090
0.5	0.186
1	0.347
2	0.626
3	0.870
4	1.145

De dicha tabla los valores de 0.125 y 0.250 fueron obtenidos con la ecuación de la recta

que obtuvo un factor de determinación de 0.9967; esto con el onjetivo de tener el rango de concentraciones necesario para la intrapolación de la data de las mediciones posteriores.

Seguidamente se procedió a realizar una Curva (ó recta) de calibración a una longitud de onda de 625nm según el barrido, este en un valor es corroborado gracias al trabajo de diversos autores como *Castellar*<sup>77</sup>, *Gurses*<sup>79</sup>, y *Muñoz*<sup>76</sup> quienes obtuvieron valores de  $\lambda$  de 664nm, 666nm y 660nm para sus barridos, lo que confirma que el barrido estuvo dentro de un margen de data aceptable y obteniendo un factor de determinación de 0.9967.

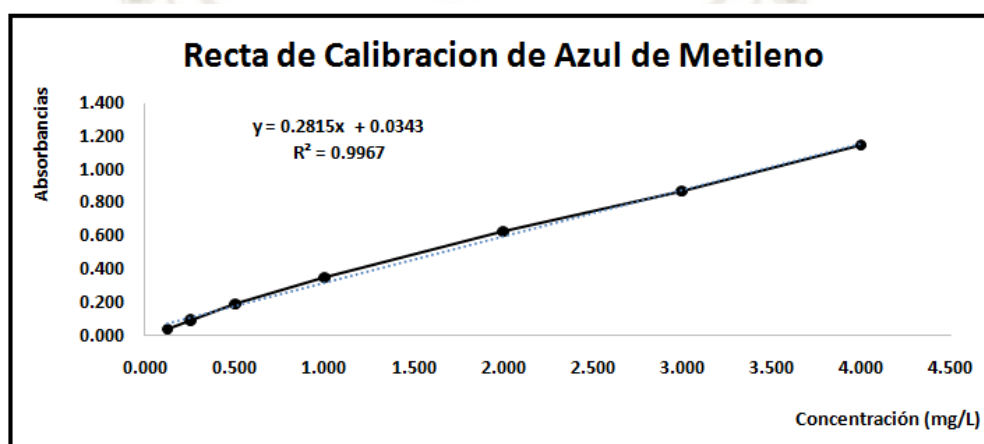


Figura 3.12: Curva de Concentración para el cálculo de otras concentraciones

La ecuación de la recta de calibración responde a la forma  $y = mx + b$  donde:

- $y$  = absorbancia obtenida para una muestra determinada
- $m = 0.2815$
- $x$  = concentración de una disolución
- $b = 0.0343$

Posteriormente se realizaron diluciones de 300, 500, 700, 900 y 1100mg/L (Azul Metileno/Agua) y se enfrentaron a 1gr de material adsorbente. Se sacaron alícuotas de 300ul de muestra cada 15 minutos (siendo los tiempos, 15', 30', 45', 60', 75', 90', 105' y 120') y se completa a 10ml de agua, luego de una centrifugación para separar las partículas de material adsorbente se midieron las absorbancias a 625nm obteniendo la data para las

gráficas 3.13 y 3.14.

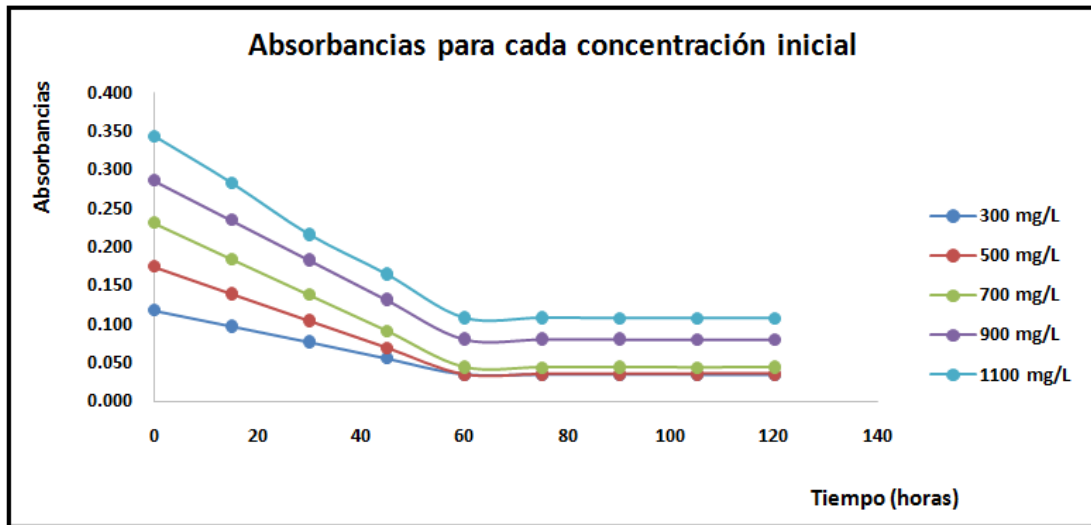


Figura 3.13: Absorbancias medidas para cada  $C_e$  de Carbón Activado producido a partir de Cascarilla de Arroz

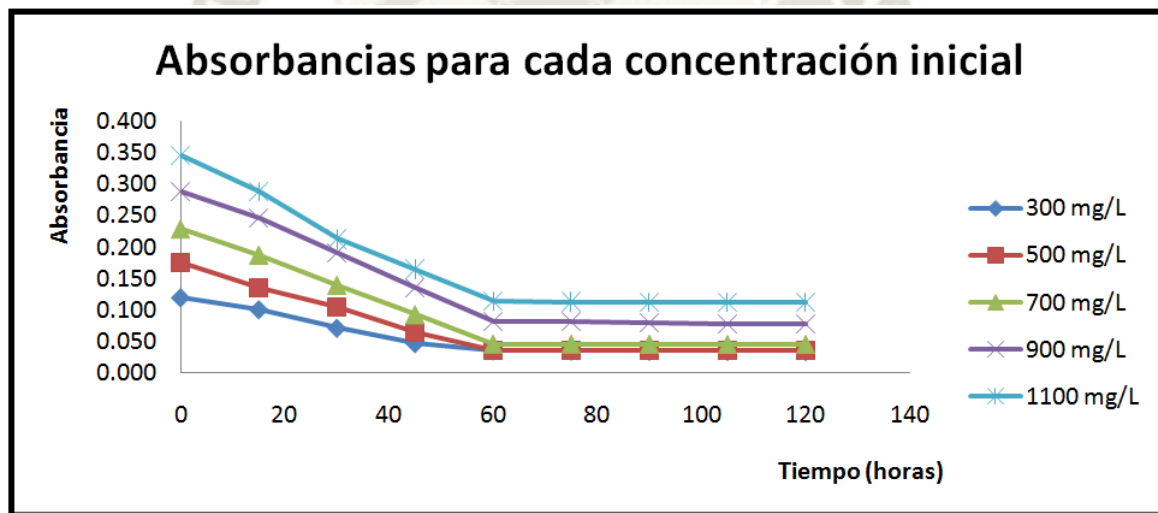


Figura 3.14: Absorbancias medidas para cada  $C_e$  de Carbón Activado Comercial

Los datos de las gráficas 3.13 y 3.14 se encuentran disponibles en los **anexo L** y **M**; a partir de dichos datos se lograron construir las tablas resumen (3.18 y 3.19) a partir de las cuales se lograron construir las gráficas de curvas de adsorción de azul de metileno de cada material ( $AC_{ARROZ}$  y  $CAC$ ).

Al trabajar con todas las concentraciones en conjunto se pudieron construir las tablas 3.18 y 3.19 donde se aprecia que se trabajó durante 120 minutos siendo aproximadamente

60 minutos el tiempo en el cuál se alcanza el equilibrio entre el adsorbato libre en solución y el adsorbato retenido por gramo de material.

Como se ver comparando ambas tablas, los valores para  $AC_{ARROZ}$  y  $CAC$  son bastante similares por lo que se vió conveniente representar más adelante las isotermas de cada uno para un mejor entendimiento de su proceso de adsorción.

Cabe recalcar que los datos fueron trabajados bajo un límite de diluciones que el espectrofotómetro pudiese leer ya que por encima de ciertas concentraciones la transmitancia sería ínfima y ya que esta misma es la inversa de la absorbancia, se tendría absorbancias, en teoría, muy elevadas, empíricamente irreales.

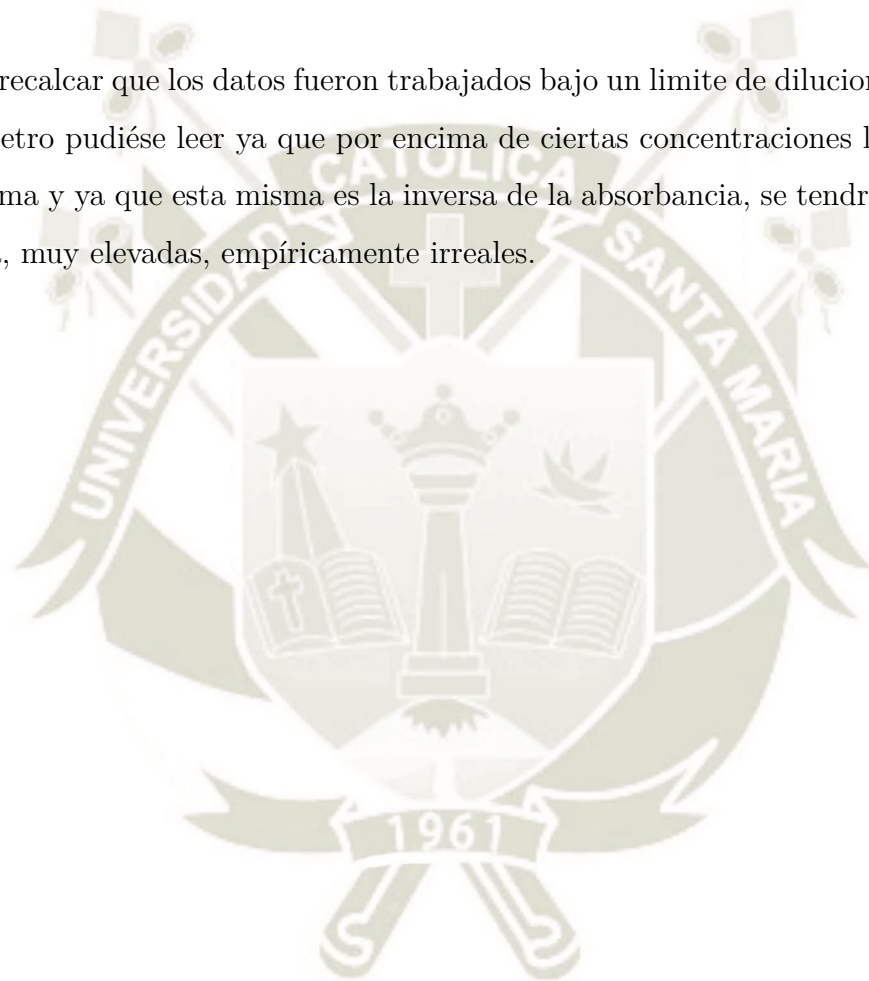


Tabla 3.18: Tabla de resultados de la adsorción de Azul de Metileno en cada unidad de tiempo para Carbon Activo producido a partir de Cascarilla de Arroz

Tiempo (min)	Concentraciones de Azul de Metileno														
	300			500			700			900			1100		
	Az.M (mg/L)	qt (mg/g)	Az.M (mg/L)	qt (mg/g)	Az.M (mg/L)	qt (mg/g)	Az.M (mg/L)	qt (mg/g)	Az.M (mg/L)	qt (mg/g)	Az.M (mg/L)	qt (mg/g)			
0	297.336	0.266	499.822	0.018	698.877	0.112	894.139	0.586	1100.000	0.000					
15	225.670	7.433	373.243	12.676	534.141	16.586	713.181	18.682	884.756	21.524					
30	152.079	14.792	248.944	25.106	368.772	33.123	530.732	36.927	648.019	45.198					
45	75.933	22.407	124.653	37.535	204.223	49.578	348.083	55.192	465.553	63.445					
60	1.486	29.851	1.348	49.865	37.098	66.290	166.765	73.323	265.025	83.498					
75	1.291	29.871	2.451	49.755	35.651	66.435	165.984	73.402	264.377	83.562					
90	0.885	29.911	3.351	49.665	36.650	66.335	165.645	73.436	263.582	83.642					
105	0.691	29.931	4.297	49.570	35.016	66.498	164.940	73.506	262.911	83.709					
120	0.217	29.978	4.459	49.554	35.915	66.409	164.164	73.584	262.626	83.737					
	<b>Ce</b>	<b>qe</b>	<b>Ce</b>	<b>qe</b>	<b>Ce</b>	<b>qe</b>	<b>Ce</b>	<b>qe</b>	<b>Ce</b>	<b>qe</b>	<b>Ce</b>	<b>qe</b>	<b>qe</b>		

Tabla 3.19: Tabla de resultados de la adsorción de Azul de Metileno en cada unidad de tiempo para Carbón Activo Comercial

Tiempo (min)	Concentraciones de Azul de Metileno														
	300			500			700			900			1100		
	Azul.M (mg/L)	qt (mg/g)	Ce	Azul.M (mg/L)	qt (mg/g)	Ce	Azul.M (mg/L)	qt (mg/g)	Ce	Azul.M (mg/L)	qt (mg/g)	Ce	Azul.M (mg/L)	qt (mg/g)	Ce
0	298.233	0.177		499.231	0.077		689.938	1.006		899.093	0.091		1100	0.000	
15	231.764	6.824		356.453	14.355		541.872	15.813		751.818	14.818		894.956	20.504	
30	128.611	17.139		249.674	25.033		370.792	32.921		550.927	34.907		630.285	46.972	
45	43.185	25.681		104.393	39.561		204.107	49.589		355.554	54.445		460.333	63.967	
60	2.951	29.705		3.545	49.646		37.169	66.283		165.875	73.412		283.934	81.607	
75	1.934	29.807		2.451	49.755		36.951	66.305		165.601	73.440		277.702	82.230	
90	1.553	29.845		2.021	49.798		36.652	66.335		160.735	73.927		276.002	82.400	
105	1.062	29.894		1.397	49.860		35.222	66.478		155.132	74.487		275.135	82.487	
120	0.089	29.991	Ce	1.031	49.897	Ce	35.336	66.466	Ce	154.098	74.590	Ce	275.287	82.471	Ce

### 3.3.2. Isoterma de Freundlich

Herbert Freundlich describió un ajuste para entender los procesos de adsorción, dicho ajuste responde a una adsorción en bicapa, es decir que representa que la adsorción ocurre en una capa inicial y posteriormente se produce una condensación.

Se modeló ambos procesos de adsorción bajo el ajuste de Freundlich, con ellos se logró obtener un  $R^2$  de 0.986 para el  $AC_{ARROZ}$  y de 0.957 para el  $CAC$ , se calcularon además las energías de unión  $K_f$  y las intensidades de adsorción "n"; que deben tener valores mayores a 1 respecto a las energías de unión y entre 2 y 10 para las intensidades de adsorción.

Con estos datos se pudo calcular un valor del "Modelo F" tanto empírico como calculado con la ecuación de Freundlich y se pudo comparar ambos comportamientos.

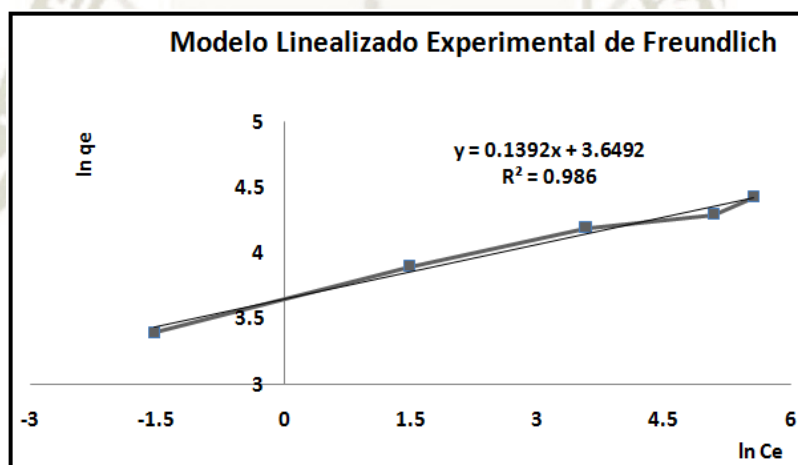


Figura 3.15: Isoterma de Freundlich para  $AC_{ARROZ}$

Tabla 3.20: Tabla Valores Modelo F para  $AC_{ARROZ}$

Co	Ce [AM] mg/L	qe (mg/g)	Modelo F
300	0.217	29.978	31.006
500	4.459	49.554	47.332
700	35.915	66.409	63.281
900	164.164	73.584	78.188
1100	262.626	83.737	83.473

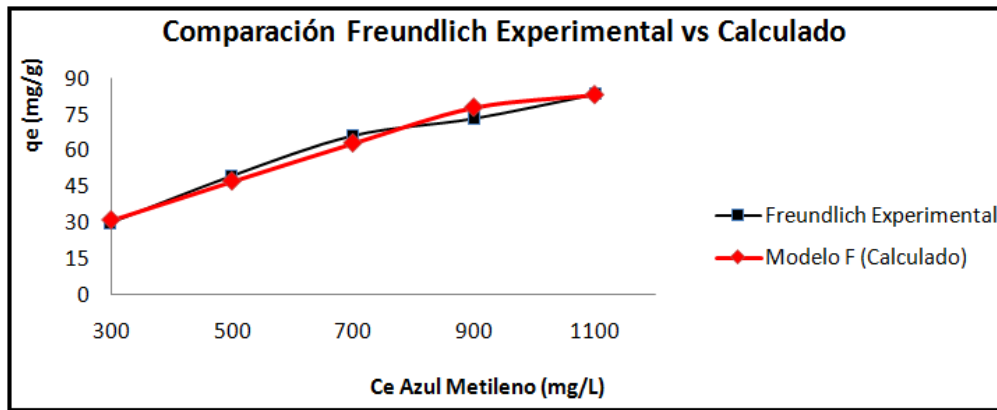


Figura 3.16: Grafica de comparación del valor del Modelo F empírico del  $AC_{KOH}$  vs el valor calculado

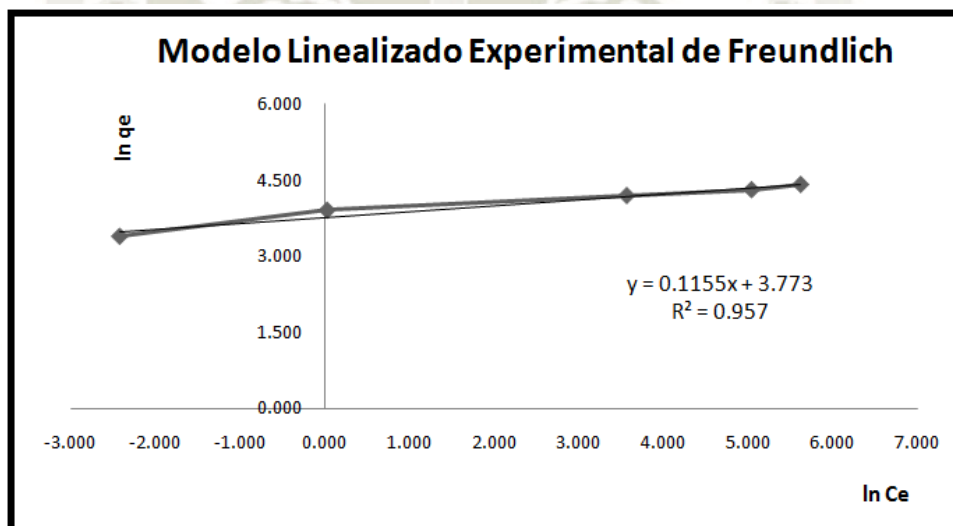


Figura 3.17: Isoterma de Freundlich para  $CAC$

Tabla 3.21: Tabla Valores Modelo F para  $CAC$

Co	Ce [AM] mg/L	qe (mg/g)	Modelo F
300	0.089	29.991	32.9078
500	1.031	49.897	43.6632
700	35.336	66.466	65.6762
900	154.098	74.590	77.8538
1100	275.287	82.471	83.25

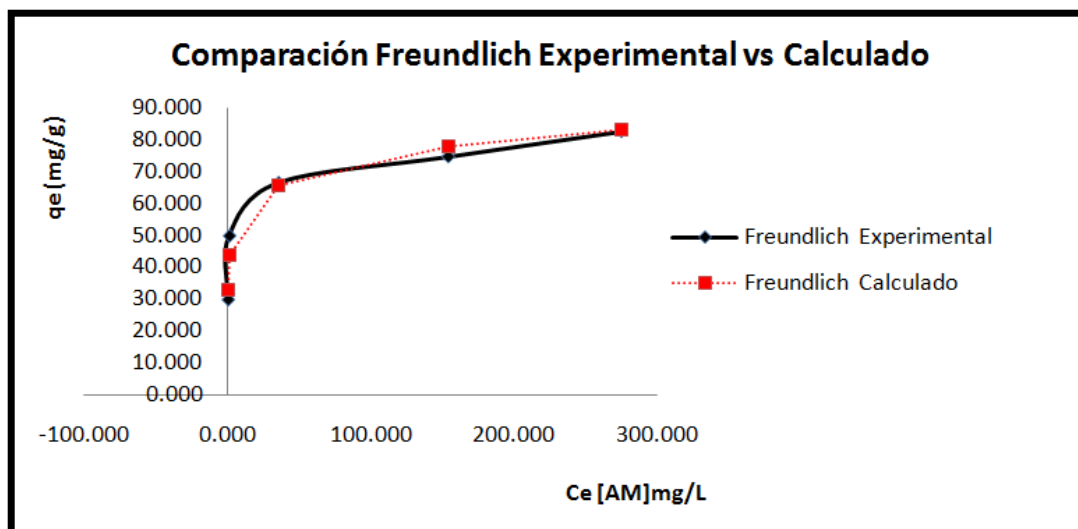


Figura 3.18: Grafica de comparación del valor del Modelo F empírico del  $CAC$  vs el valor calculado

### 3.3.3. Isoterma de Langmuir

Irving Langmuir postulo una isoterma que mereció un premio nobel de química, dicho modelo asume un número inmenso, casi infinito de probables sitios activos sobre los cuales se unirá el adsorbato, por lo que se puede hablar de un tipo de adsorción en monocapa ya que todos estos sitios se encontrarían dispersos de manera homogénea en la superficie.

Se modeló ambos procesos de adsorción bajo el ajuste de Langmuir, con ellos se logró obtener un  $R^2$  de 0.9937 para el  $AC_{ARROZ}$  y de 0.9965 para el  $CAC$ , se calcularon además la capacidad de adsorción máxima de cada material ( $q_{max}$ ) y la energía de adsorción  $K_L$ .

Con estos datos se pudo calcular un valor del "Modelo L" tanto empírico como calculado con la ecuación de Langmuir y se pudo comparar ambas comportamientos.

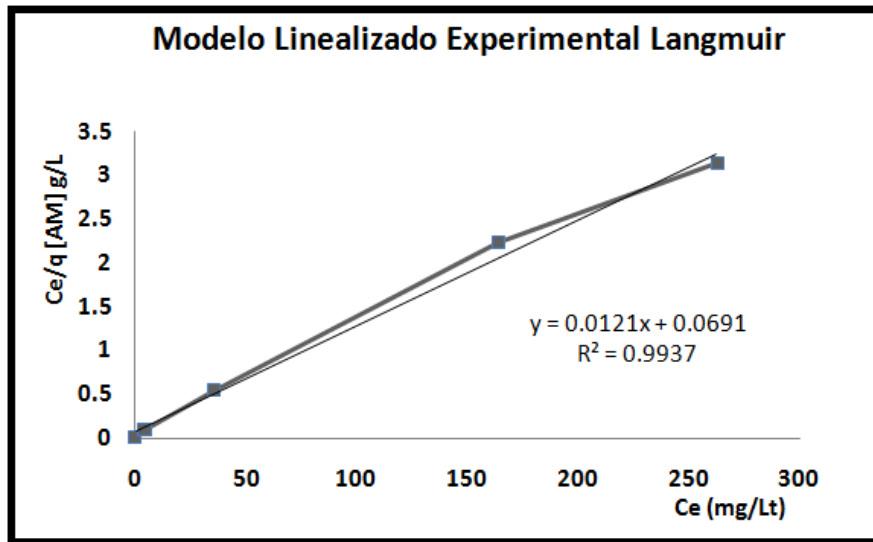


Figura 3.19: Isoterma de Langmuir para  $AC_{ARROZ}$

Tabla 3.22: Tabla Valores Modelo L para  $AC_{ARROZ}$

$C_0$	$C_e$ [AM] mg/L	$q_e$ (mg/g)	$C_e/q_e$	Modelo L
300	0.217	29.978	0.007	3.017
500	4.459	49.554	0.090	36.224
700	35.915	66.409	0.541	71.301
900	164.164	73.584	2.231	79.865
1100	262.626	83.737	3.136	80.885

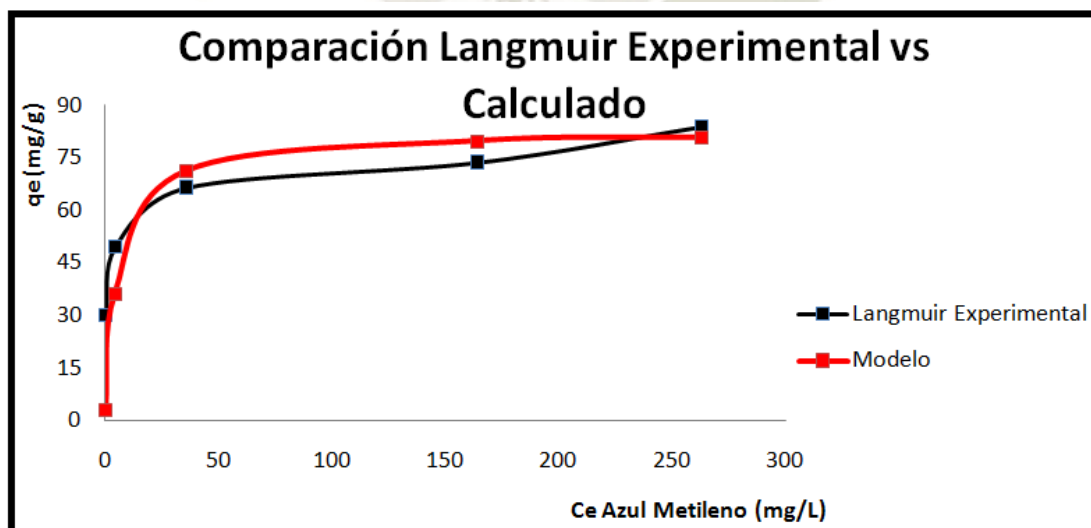


Figura 3.20: Gráfica de comparación del valor del Modelo L empírico del  $AC_{KOH}$  vs el valor calculado

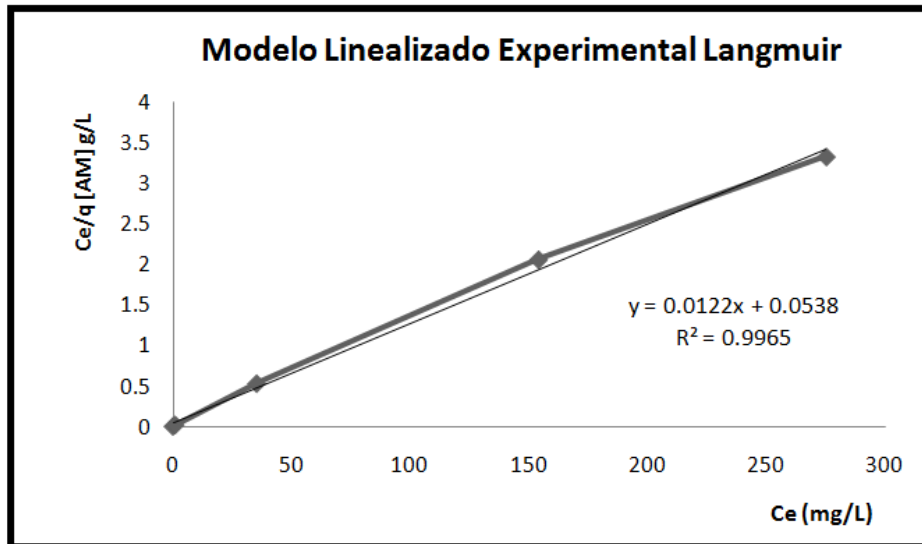


Figura 3.21: Isoterma de Langmuir para *CAC*

Tabla 3.23: Tabla Valores Modelo L para *CAC*

$C_o$	$C_e [AM] \text{ mg/L}$	$q_e \text{ (mg/g)}$	$C_e/q_e$	Modelo L
300	0.0891	29.991	0.00297	1.4693
500	1.0309	49.897	0.0206	14.4627
700	35.336	66.466	0.5316	76.9972
900	154.098	74.59	2.0659	85.5658
1100	275.287	82.471	3.3379	86.8315

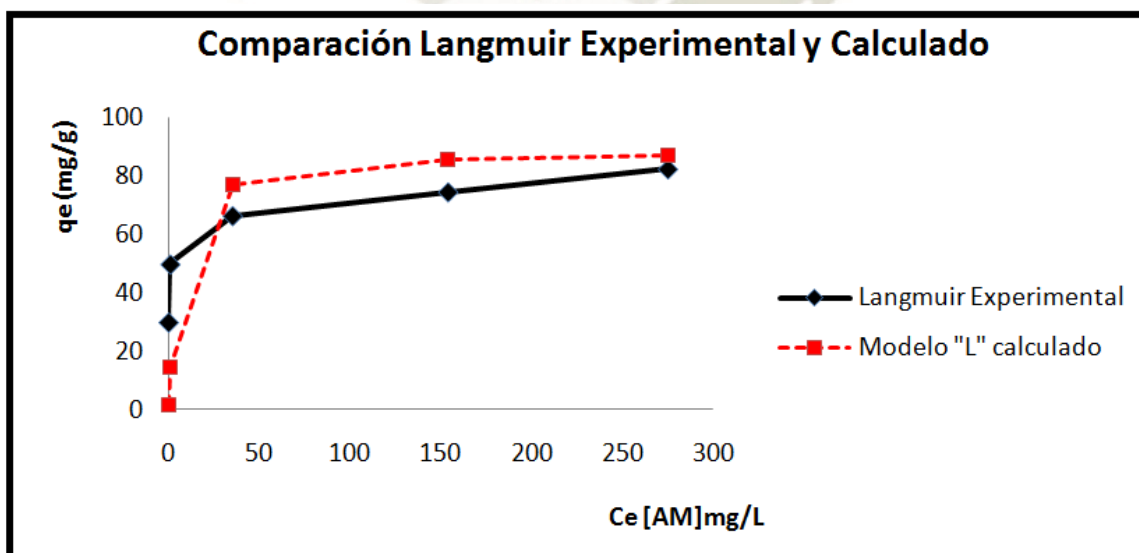


Figura 3.22: Gráfica de comparación del valor del Modelo L empírico del *CAC* vs el valor calculado

### 3.4. Diseño Piloto Ensamblaje y Propuesta de un Escalado de Filtros

Para diseñar un filtro escalado piloto (es decir, de pruebas preliminares) se necesitó un modelo a pequeña escala a partir del cuál se conseguirán hacer las modificaciones pertinentes.

Para los filtro pilotos se utilizó tubería pvc de 23cm de largo y un diámetro externo de 1,27cm, se fabricaron tapas que serían las entradas y salidas con un pequeño recubrimiento de gasa (como material inerte) para evitar la fuga de material.

Para el escalado se deben respetar ciertos parámetros como Tiempo de Retención y Relación Altura vs Diámetro.

Se necesitaron algunos datos empíricos que se obtuvieron de uno de los biodigestores de la planta de biogás del Fundo "La Católica" (*Agradecimientos a ING BIOPRODUCTORES*) y con los cuáles se consiguió realizar un escalamiento que soporte una mayor carga de Biogás.

Los datos que sirvieron cómo punto de partida fueron:

- Altura del Filtro Piloto (h) = 23 cm
- Diámetro Externo Filto P. (D) = 1.27 cm
- Flujo aproximado (inicial) = 1 L/min ó 16,66 cm<sup>3</sup>/seg
- Flujo aproximado que debiera soportar = 5 L/min ó 83.33 cm<sup>3</sup>/seg

Con esta data recopilada se puede proceder a calcular algunos datos.

- Relación h/D=18.11 (es decir que la altura será 18.11 veces el diámetro)

$$V_1 = \frac{\pi * D^2}{4} * h \quad (3.3)$$

$$V_1 = 29,14 \quad (3.4)$$

La ecuación 4.3 nos dió el valor del volumen del filtro escalado, ahora se podrá calcular el volumen de un nuevo filtro, más grande, escalado, que soporte una carga mayor de biogás y que respete el tiempo de retención, cuyo cálculo se detalla en la ecuación 4.5.

$$Tr = \frac{Volumen}{Flujo} \quad (3.5)$$

$$Tr = \frac{29,14}{16,66} \quad (3.6)$$

$$Tr = 1,75seg \quad (3.7)$$

El tiempo de retención de 1.75 segundos es un dato que debe ser respetado junto la relación Altura/Diámetro, esto quiere decir, que estos valores serán constantes.

A continuación se procede a escalar el filtro para una carga de 83.333 cm<sup>3</sup>/seg.

$$Tr = \frac{V_2}{Flujo_2} \quad (3.8)$$

$$Tr * F_2 = V_2 \quad (3.9)$$

$$1,75 * 83,33 = V_2 \quad (3.10)$$

$$V_2 = 145,666 \quad (3.11)$$

El valor último de  $V_2$  (145.666) será el volumen del filtro escalado, con este dato podemos calcular las dimensiones de altura y diámetro del filtro escalado.

$$V_2 = \frac{\pi * D^2}{4} * h \quad (3.12)$$

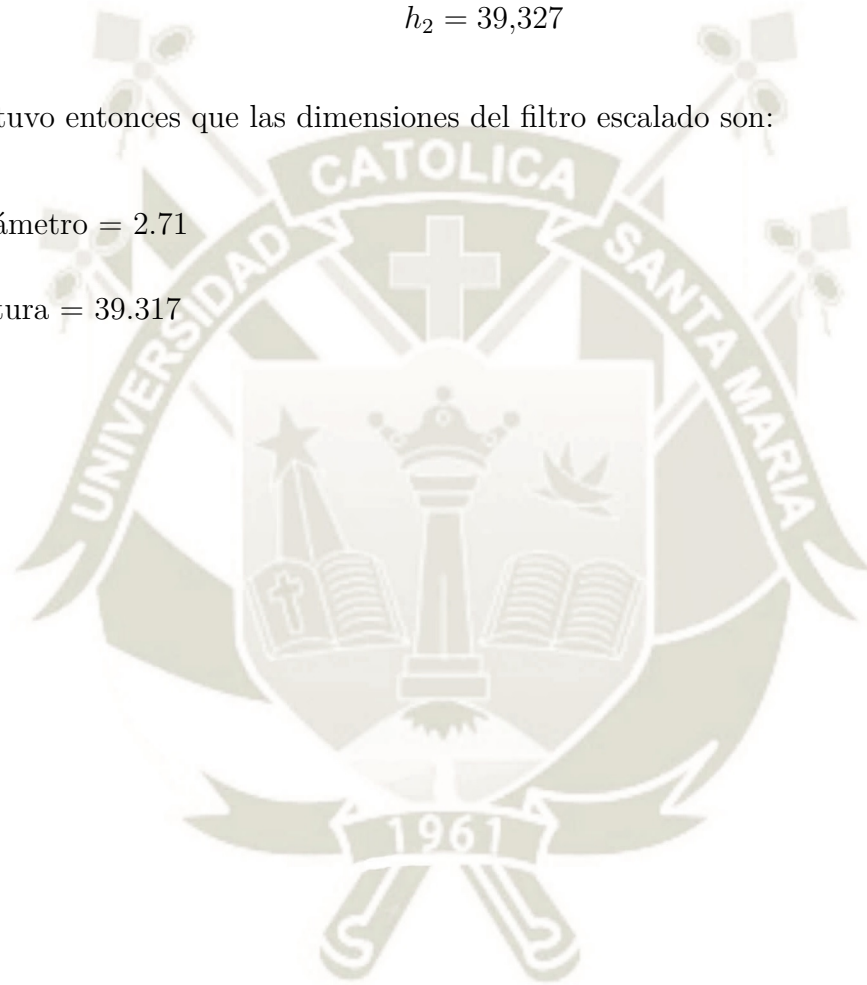
$$145,666 = \frac{\pi * D^2}{4} * 18,11D \quad (3.13)$$

$$D_2 = 2,71 \quad (3.14)$$

$$h_2 = 39,327 \quad (3.15)$$

Se obtuvo entonces que las dimensiones del filtro escalado son:

- Diámetro = 2.71
- Altura = 39.317



# Conclusiones

## Primera Conclusión

El rendimiento global del proceso productivo de cada uno de los materiales adsorbentes perfiló a la Cascarilla de Arroz lavada con Potasa Caústica ( $HR_{KOH}$ ) como el material con mayor porcentaje de rendimiento de 94.45 %; en segundo lugar se encuentra el Carbon activo impregnado en moléculas de óxidos de fierro ( $AC_{FeO}$ ) que alcanzó un 48.73 % de rendimiento y el material que menor rendimiento reporta es el carbon activado granular hecho a base de cascarilla ( $AC_{arroz}$ ), que alcanzó un promedio del 46.49 % de rendimiento. Un analisis de varianza indicó que la diferencia entre materiales es significativa.

## Segunda Conclusión

Las pruebas en campo fueron satisfactorias dado que el  $AC_{arroz}$ , el  $AC_{FeO}$  y el  $CAC$  mostraron un excelente comportamiento en la captación de  $H_2S$  al mostrar promedios de 39 %, 48.5 % y 31.25 % de  $H_2S$  libre, respectivamente; a su vez sus interacciones con el metano son mínimas excepto por el  $CAC$  ya que es el material que más metano captura dejando solo un 25.75 % libre.

El  $HR_{KOH}$  es el menos eficiente en la captación de  $H_2S$  al dejar un aproximado de 607 ppm libres de lecturas iniciales de aproximadamente 1000 ppm. Su interacción con el metano, a pesar de ser mínima, perfila al  $HR_{KOH}$  como una opción a descartar debido a que se busca una casi nula adsorción de  $CH_4$  porque de otro modo el biogás perdería toda capacidad de ser combustible.

El procesamiento estadístico de las pruebas en campo permitió dilucidar que, la pre-

sencia o ausencia de limaduras de hierro no es un factor que influya significativamente en los ensayos, por lo tanto, este factor puede ser ignorado ya que no afectará ningún proceso adsorptivo.

Por lo cuál podemos concluir que el  $AC_{ARROZ}$  se presenta como la mejor alternativa para reemplazar a un carbon activado comercial ya que no muestra comportamientos inferiores respecto al  $AC_{FeO}$  y este último supone un encarecimiento del producto ya que se requiere de ciertos insumos adicionales para su producción.

### Tercera Conclusión

Las pruebas de adsorción de azul de metileno funcionan muy bien como pruebas estándar para conocer la capacidad adsorptiva de un material, permitiendo estas mismas, obtener datos suficientes para modelar isotermas.

Estas pruebas permitieron conocer que los carbones activos cubren toda su superficie aproximadamente a los 60 minutos.

Tanto el Carbon Comercial como el producido en base a cascarilla de arroz se ajustan mejor a la isoterma de Langmuir, ambos tienen un factor de determinación de 0.957 y 0.986 respectivamente bajo el modelo de Freundlich, son en sí valores más que aceptable, sin embargo sus valores de  $R^2$  para Langmuir son de 0.9965 para el carbon comercial y 0.9937 para el carbon hecho de cascarilla; todo ello permite afirmar que ambos carbones adsorben en monocapa, es decir que tienen un número infinito de sitios activos en su superficie.

### Cuarta Conclusión

Una próxima y probable versión de filtro tendría un largo de 39,3 cm y debería contar con 2.7 cm de diámetro externo, esto para que sea capaz de soportar cargas de 5 litros por minuto.

## Recomendaciones

- Realizar ensayos en otras fuentes que pudiésem emitir descargas más grandes de  $H_2S$ .
- Implementar protocolos de seguridad para el operario ya que el proceso productivo en escalas ligeramente altas, es riesgoso debido a las altas temperaturas y generación de vapores tóxicos.
- Realizar estudios de factibilidad económica respecto a la implantación de una planta o industria biotecnológica que logre producir carbon activado en nuestra localidad.
- Realizar estudios de otras potenciales materias primas de la región que actualmente sean desechadas pero que, en base a lo ya conocido, podrían tener un uso altamente rentable.
- Realizar estudios más exhaustivos que supongan otras Isotermas y pruebas BET para caracterizar mejor el material obtenido.
- Estudiar el comportamiento de materiales distintos al policloruro de vinilo para la producción de filtros de uso industrial en plantas de biogás en fase operativa.

## Bibliografía

- [1] Degiovanni B VM, Martínez R CP, Francisco MO. Producción eco-eficiente del arroz en América Latina. Ciat;.
- [2] Cabezas Bolaños E, M Espinoza Esquivel A. El arroz en América: Su introducción y primeras siembras. 2000 01;p. 7–18.
- [3] FAO F. Rice market monitor. 2018;.
- [4] Almarza MBR. Determinación de la Composición Química y Propiedades Físicas y Químicas del Pulido de Arroz (*Oryza sativa* L.);.
- [5] Pincioli M. Proteínas de arroz: propiedades estructurales y funcionales. Facultad de Ciencias Agrarias y Forestales; 2011.
- [6] MANRIQUE PINO PL. OPTIMIZACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO A PARTIR DE CASCARILLA DE ARROZ Y SU USO EN LA ADSORCIÓN DE CROMO (VI);.
- [7] FAO F. Seguimiento del Mercado de Arroz de la FAO. 2018;.
- [8] FAO-AMIS. Statistic at a Glance - World Rice (Milled) at a glance. 2018;.
- [9] Albuja VCCJ. Boletín estadístico de producción agrícola y ganadera. 2017;.
- [10] Errasti Cabrera M, Werner de Dios Ortega A, Sánchez Rodríguez AA, Fernández-Aballí Altamirano C. Ingeniería Energética. 2015;36(1):50–60.
- [11] Prada-Matiz A, Castillo CEC. La descomposición térmica de la cascarilla de arroz: una alternativa de aprovechamiento integral. Orinoquia. 2010;14(2):155–170.
- [12] Assureira E. Rice husk—an alternative fuel in Perú. Carbon. 2002;34:38–43.

- [13] Llerena Gonzales JL, Martínez M, José L. Elaboración de un Envase Biodegradable a partir de Almidón Obtenido de Arroz Quebrado (*Oryza Sativa*), Queratina Obtenida de Residuos Avícolas (Plumas) Fortificado con Residuos de Cáscaras de Mango (*Mangifera Indica*);
- [14] Fitzer E, Kochling KH, Boehm H, Marsh H. Recommended terminology for the description of carbon as a solid (IUPAC Recommendations 1995). *Pure and Applied Chemistry*. 1995;67(3):473–506.
- [15] Martín-Martínez JM, et al. Adsorción física de gases y vapores por carbones. Universidad de Alicante. Secretariado de Publicaciones; 1990.
- [16] Shunhong Z, Jian Z, Qian W, Xiaoshuang C, Yoshiyuki K, Puru J. Penta-graphene: A new carbon allotrope. *Radio electronics Nanosystems Information Technology*. 2015;7(2).
- [17] Dresselhaus MS, Dresselhaus G, Eklund PC. *Science of fullerenes and carbon nanotubes: their properties and applications*. Elsevier; 1996.
- [18] Falcao EH, Wudl F. Carbon allotropes: beyond graphite and diamond. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*. 2007;82(6):524–531.
- [19] Andrade Guel ML, López López LI, Sáenz Galindo A. Nanotubos de carbono: funcionalización y aplicaciones biológicas. *Revista mexicana de ciencias farmacéuticas*. 2012;43(3):9–18.
- [20] Méndez Medrano MG, Rosu HC, Torres González L. Grafeno: el alótropo más prometedor del carbono. *Acta Universitaria*. 2012;22(3).
- [21] Jensen AW, Wilson SR, Schuster DI. Biological applications of fullerenes. *Bioorganic & medicinal chemistry*. 1996;4(6):767–779.
- [22] Rodríguez González C, Kharissova OV. Propiedades y aplicaciones del grafeno. *Ingenierías*. 2008;11(38):17–23.
- [23] Martín N. Sobre fullerenos, nanotubos de carbono y grafenos. *Arbor*. 2011;187(Extra\_1):115–131.

- [24] Bansal RC, Goyal M. Activated carbon adsorption. CRC press; 2005.
- [25] Stevenson MK, Leckie JO, Eliassen R. Preparation and Evaluation of Activated Carbon Produced from Municipal Refuse. Department of Civil Engineering, Stanford University.; 1972.
- [26] Sevilla U. Manual Del Carbón Activo. Obtenido de <http://www.elaguapotable.com/Manual%20del%20carb%C3%B3n%20activo.pdf>. 2010;.
- [27] Li L, Quinlivan PA, Knappe DR. Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. Carbon. 2002;40(12):2085–2100.
- [28] Martín-Martínez JM, et al. Adsorción física de gases y vapores por carbones. Universidad de Alicante. Secretariado de Publicaciones; 1990.
- [29] Droguett SE. Elementos de catálisis heterogénea. Organizacin [U+0324] de los Estados Americanos (OEA).: Programa Regional de Desarrollo Cientf [U+0315]ico y Tecnolg [U+0324]ico. Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos, Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico; 1983.
- [30] Rugayah A, Astimar A, Norzita N. Preparation and characterization of activated carbon from palm kernel shell by physical activation with steam. Journal of Oil Palm Research. 2014;26(3):251–264.
- [31] Corporation C. ARE YOU CONCERNED ABOUT ACTIVATED CARBON QUALITY?; 1998.
- [32] Suzuki R, Andrade A, Sousa J, Rollemberg M. Preparation and characterization of activated carbon from rice bran. Bioresource technology. 2007;98(10):1985–1991.
- [33] Dubinin M. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. Chemical Reviews. 1960;60(2):235–241.
- [34] López RH. Caracterización de medios porosos y procesos percolativos y de transporte. Universidad Nacional de San Luis, Argentina. 2004;.
- [35] Mattson JS, Mark HB. Activated Carbon: Surface Chemistry and Adsorption from Solution, by James S. Mattson [and] Harry B. Mark, Jr. M. Dekker; 1971.

- [36] Fombuena M, Valentín A. Manual del carbón activo. Aguapedia U Sevilla. 2010;p. 1–89.
- [37] microanalitica argentina s r l. Micromeritics - The Science and Technology of Small Particles - Área Superficial;.
- [38] IUPAC GB. IUPAC Compendium of Chemical terminology - specific surface area (in surface chemistry); 1972.
- [39] Bansal RC, Donnet JB, Stoeckli F. Active carbon. Marcel Dekker; 1988.
- [40] Marsh H, Reinoso FR. Activated Carbon. Elsevier Science; 2006.
- [41] Smith TD. 167. Amorphous carbon. Journal of the Chemical Society (Resumed). 1952;p. 923–927.
- [42] López Valencia JP, et al. Desarrollo de un carbón activado granular mediante activación física en un horno rotatorio. Universidad Nacional de Colombia sede Medellín;.
- [43] Ioannidou O, Zabaniotou A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production—a review. Renewable and sustainable energy reviews. 2007;11(9):1966–2005.
- [44] Martínez Fierro MC. Preparación y caracterización de carbón activo a partir de lignina para su aplicación en procesos de descontaminación de aguas. 2012;.
- [45] Valencia JPL. Desarrollo de un carbón activado granular mediante activación física en un horno rotatorio;.
- [46] Nor NM, Lau LC, Lee KT, Mohamed AR. Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control—a review. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2013;1(4):658–666.
- [47] Ospina-Guarín VM, Buitrago-Sierra R, López-López DP. Preparación y caracterización de carbón activado a partir de torta de higuera. TecnoLógicas. 2014;p. 75–84.
- [48] Rodríguez-Reinoso F, Molina-Sabio M, González M. The use of steam and CO<sub>2</sub> as activating agents in the preparation of activated carbons. Carbon. 1995;33(1):15–23.

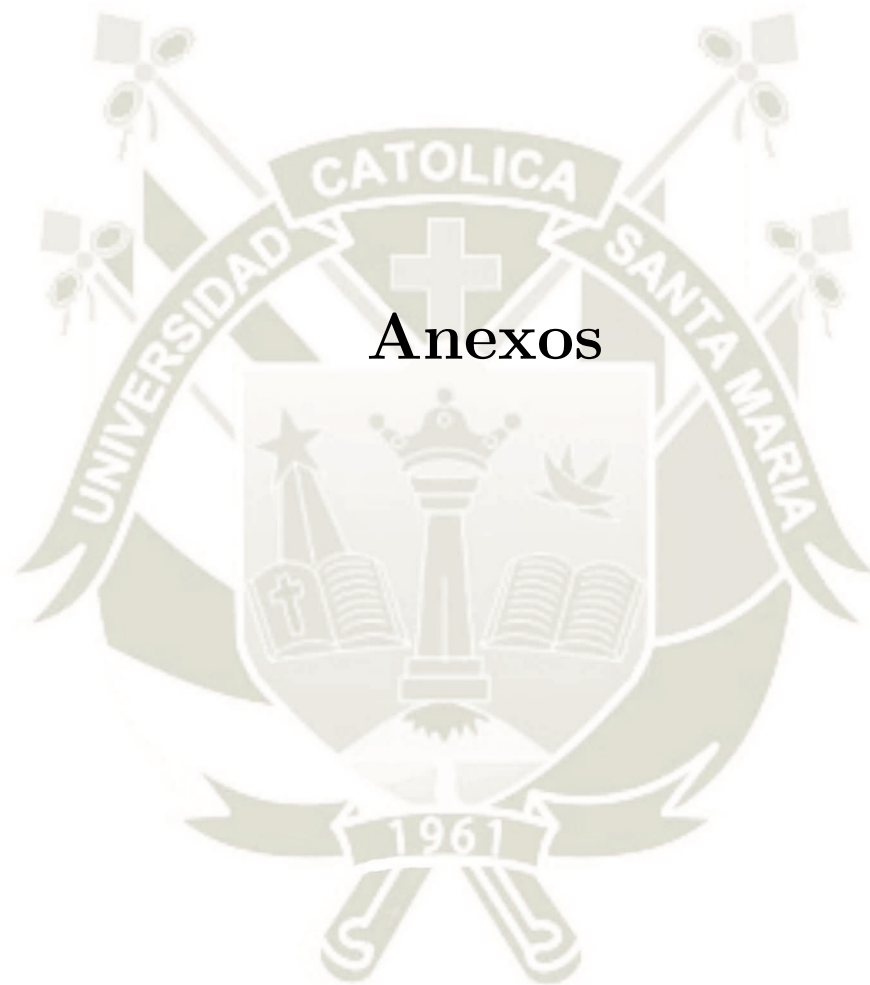
- [49] Belhachemi M, Rios RV, Addoun F, Silvestre-Albero J, Sepulveda-Escribano A, Rodriguez-Reinoso F. Preparation of activated carbon from date pits: Effect of the activation agent and liquid phase oxidation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2009;86(1):168–172.
- [50] Ramalho RS, Beltrán DJ, de Lora F. Tratamiento de aguas residuales. Reverté; 1990.
- [51] Kádárová J, Imrich P, Liptaj T, Vidlář J, Vašek J, Foldyna F, et al. Reactivity of mechanical activated coals for special utilization. *Journal of materials science*. 2004;39(16-17):5467–5470.
- [52] Najm IN, Snoeyink VL, Suidan MT, Lee CH, Richard Y. Effect of particle size and background natural organics on the adsorption efficiency of PAC. *Journal-American Water Works Association*. 1990;82(1):65–72.
- [53] Radovic LR. *Chemistry & Physics of Carbon: Volume 31*. CRC Press; 2012.
- [54] Fernandez PINO F. Análisis de los Sistemas de Refrigeración Solar por Adsorción;.
- [55] Suárez LMC. Introducción a la catálisis heterogénea. Univ. Nacional de Colombia; 2002.
- [56] Weber WJ. Control de la calidad del agua: procesos fisicoquímicos. Reverté; 1979.
- [57] Hougen OA, Watson KM, Ragatz RA. Principios de los procesos químicos. Reverté; 1982.
- [58] Garrido BR. Movilidad, biodisponibilidad y degradación inducida de isómeros de hexaclorociclohexano (HCH) en suelos contaminados. Tese de doutoramento. Universidade de Santiago de Compostela, Servizo de Publicacións e Intercambio Científico; 2009.
- [59] Clausen L, Larsen F, Albrechtsen HJ. Sorption of the herbicide dichlobenil and the metabolite 2, 6-dichlorobenzamide on soils and aquifer sediments. *Environmental science & technology*. 2004;38(17):4510–4518.
- [60] Dubinin MM, Zaverina E, Radushkevich L. Sorption and structure of active carbons. I. Adsorption of organic vapors. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*. 1947;21(3):151–162.

- [61] Dada A, Olalekan A, Olatunya A, Dada O. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of  $Zn^{2+}$  unto phosphoric acid modified rice husk. IOSR Journal of Applied Chemistry. 2012;3(1):38–45.
- [62] Nguyen C, Do D. The Dubinin–Radushkevich equation and the underlying microscopic adsorption description. Carbon. 2001;39(9):1327–1336.
- [63] Sinobas MR, Santisteban M. Manual de física y elementos de química. Imp. de Eusebio Aguado; 1856.
- [64] Chang R. Química, 2003. MacGraw-Hill, Séptima edición, México (Traducción del inglés Ma Del Carmen Ramírez Medeles, Rosa Zugazagoitia Herranz). 2003;.
- [65] ATSDR. Resumen de Salud Pública - Ácido Sulhídrico;. Available from: [https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es\\_phs114.html](https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs114.html).
- [66] Wu BZ. Determinación de Sulfuro de Hidrógeno en Gases y Ácido Sulhídrico en aguas;.
- [67] Semprún L, Solano R, Sánchez J, Carruyo G, í ngel Ramos M, Enao JA, et al. Removal of  $H_2S$  using a natural clay modified with a surfactant and incorporating Cu, Fe and Zn into the structure. Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería Universidad del Zulia. 2011;34(1).
- [68] Dragerwerk-Company.  $H_2S$  un reto creciente en la industria del gás y el petróleo;. Available from: <https://www.draeger.com/Library/Content/h2s-e-book-9072501-es.pdf>.
- [69] Montgomery DC. Design and Analysis of Experiments. John Wiley & Sons, Incorporated; 2017. Available from: <https://books.google.com.pe/books?id=Py7bDgAAQBAJ>.
- [70] Haaland PD. Experimental design in biotechnology. vol. 105. CRC press; 1989.
- [71] EP BG. Statistics for experimenters: an introduction to design, data analysis, and model building; 1978.

- [72] Bartés AP, Llabrés XTM, Cintas G, Fernández LP. Métodos estadísticos: control y mejora de la calidad. Politecnos: Matemáticas y estadística. Edicions UPC; 2004. Available from: <https://books.google.com.pe/books?id=ALLFs4H0\RcC>.
- [73] Bula Silvera AJ, Juvinao J. Comportamiento del gel de sílice como filtro deshumidificador en sistemas de acondicionamiento de aire por compresión de vapor. Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia. 2004;(31).
- [74] Reed BE, Vaughan R, Jiang L. As (III), As (V), Hg, and Pb removal by Fe-oxide impregnated activated carbon. Journal of Environmental Engineering. 2000;126(9):869–873.
- [75] Zhang QL, Lin Y, Chen X, Gao NY. A method for preparing ferric activated carbon composites adsorbents to remove arsenic from drinking water. Journal of hazardous materials. 2007;148(3):671–678.
- [76] Muñoz Á, Alcántara D, Pat FN, Sandoval I, Cremades I. Determinación del valor de sorción de azul de metileno para " fillers" mediante espectrofotometría visible; 2013.
- [77] Castellar G, Angulo E, Zambrano A, Charris D. Adsorption equilibrium of methylene blue dye on activated carbon. Revista UDCA Actualidad & Divulgación Científica. 2013;16(1):263–271.
- [78] Carazas D, Derenisse C. Remoción de Cromo (VI) en Medio Acuoso Utilizando el Endocarpio del Fruto de la Olea Europaea (Olivo), Aplicando un Análisis Factorial 24;.
- [79] Gürses A, Doğar c, Yalçın M, Açıkyıldız M, Bayrak R, Karaca S. The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. Journal of Hazardous Materials. 2006;131(1-3):217–228.
- [80] Fischer ME. Biogas purification: H<sub>2</sub>S removal using biofiltration. University of Waterloo; 2010.
- [81] Valverde A, Sarria B, Monteagudo JP. Análisis comparativo de las características fisicoquímicas de la cascarilla de arroz. Scientia et technica. 2007;1(37).

- [82] FAO GdC, GEF. Manual de Biogás. Chile: Remoción de Barreras para la Electrificación Rural con Energía Renovables. Ministerio de Energía - Gobierno de Chile;. Available from: <http://www.fao.org/docrep/019/as400s/as400s.pdf>.
- [83] Valencia LV, Acosta JM, Díaz RI, Gálvez LR. Diseño, construcción y evaluación de un sistema de purificación y compresión para biogás. Lacandonia. 2017;9(2):59–66.
- [84] Arvizu J, Huacuz JM. Biogás de rellenos sanitarios para producción de electricidad. Boletín IIE. 2003;27(4):118–123.
- [85] Manuel Maciejczyk GGAAdB. Seguridad en Plantas de Biogás: Peligros y Medidas de Seguridad;. Available from: [https://www.4echile.cl/4echile/wp-content/uploads/2017/11/2\\_Hazards-and-Safety-Measures\\_Maciejczyk\\_ES.pdf](https://www.4echile.cl/4echile/wp-content/uploads/2017/11/2_Hazards-and-Safety-Measures_Maciejczyk_ES.pdf).





## Anexo A

Tabla A.1: Rendimiento del proceso de Impregnación para el agente activante hidróxido de potasio (KOH) sobre cascarilla de arroz<sup>6</sup>

Relación de Impregnación (g. Ag activ/g. Mat.Pr)	Solución (/ %)	Peso Inicial (/ %)	Peso Final Secado (/ %)	Relación g. final/g. inicial	Rendimiento (/ %)
0.5	10	50	42.4257	0.9485	94.85
2.0	40	50	78.2658	1.565	156.53
1.25	25	50	64.51000	1.290	129.02

## Anexo B

Tabla B.1: Composición Química de la Cascarilla de Arroz y de las cenizas de la cascarilla de arroz<sup>11</sup>

Cascarilla de Arroz		Ceniza de Cascarilla de Arroz	
Componente	%	Componente	%
Carbono	30.1	Ceniza de Silice	94.1
Hidrógeno	5.2	Oxido de Calcio	0.55
Nitrogeno	0.6	Óxido de Magnesio	0.95
Oxígeno	37.2	Óxido de Potasio	2.10
Azufre	0.1	Óxido de Sodio	0.11
Cenizas	17.8	Sulfato	0.06
		Cloro	0.05
		Oxido de Titanio	0.05
		Oxido de Aluminio	0.12
		Otros	1.82
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>Total</b>	<b>100</b>

## Anexo C



Figura C.1: Char, líquido de color café oscuro, arrastra con él varias impurezas y su naturaleza es variable

## Anexo D



Figura D.1: Material 01, Cascarilla de Arroz activada con KOH, lavada y secada, en este punto ya desarrolló un poco la porosidad

## Anexo E

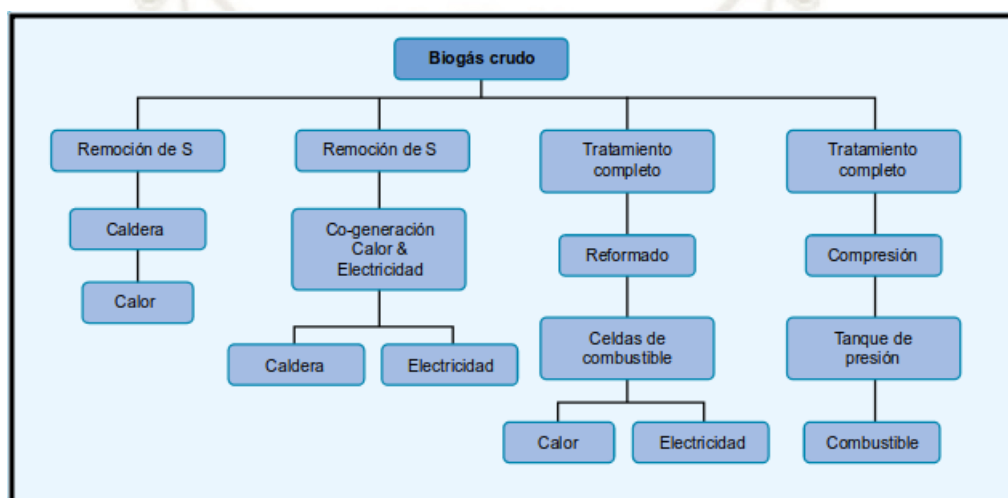


Figura E.1: Alternativas de uso del biogás y sus requerimientos de purificación<sup>82</sup>

## Anexo F

Tabla F.1: Data recopilada en la lectura inicial de biogás en el bloque 1

Compuesto	Cantidad	Unidad
CH <sub>4</sub>	55.0	%
CO <sub>2</sub>	37.2	%
O <sub>2</sub>	0.4	%
H <sub>2</sub> S	988	ppm
Bal	7.4	%

Tabla F.2: Data recopilada en la lectura inicial de biogás en el bloque 2

Compuesto	Cantidad	Unidad
CH <sub>4</sub>	57.2	%
CO <sub>2</sub>	39.3	%
O <sub>2</sub>	1	%
H <sub>2</sub> S	976	ppm
Bal	8.5	%

## Anexo G

Tabla G.1: Matriz Experimental Ordenada para la Evaluación de la Adsorción de contaminantes de Biogás

Tratamiento	Bloque	Variables Codificadas		Variables Reales	Limaduras de Hierro
		A	B	Tipo de Adsorbente	
T1	1	-1	-1	HR KOH	sin
T2	1	-0.333	-1	AC arroz	sin
T3	1	0.333	-1	AC FeO	sin
T4	1	1	-1	CAC	sin
T5	1	-1	1	HR KOH	con
T6	1	-0.333	1	AC arroz	con
T7	1	0.333	1	AC FeO	con
T8	1	1	1	CAC	con
T9	2	-1	-1	HR KOH	sin
T10	2	-0.333	-1	AC arroz	sin
T11	2	0.333	-1	AC FeO	sin
T12	2	1	-1	CAC	sin
T13	2	-1	1	HR KOH	con
T14	2	-0.333	1	AC arroz	con
T15	2	0.333	1	AC FeO	con
T16	2	1	1	CAC	con

## Anexo H

Tabla H.1: Peso en gramos de material adsorbente en las diferentes etapas de producción

Repetición	Cascarilla	HR KOH	CA arroz	CA FeO
1	1000.00	935.28	463.3437	489.51
2	1000.00	912.19	461.7850	486.48
3	1000.00	956.1	466.4962	485.87

## Anexo I

Tabla I.1: Tabla Completa de los coeficientes para la generación del Modelo Lineal Generalizado para adsorción de  $H_2S$

Parametro	Estimado	Error	Límite Inferior	Límite Superior	V.I.F
Constante	181.438	12.0226	153.713	209.162	
Tipo de adsorbente	425.563	20.8238	377.543	473.582	1.5
Tipo de adsorbente	-142.438	20.8238	-190.457	-94.4177	1.5
Tipo de adsorbente	-132.938	20.8238	-180.957	-84.9177	1.5
Limadura	-20.0625	12.0226	-47.7867	7.66174	1.0
Tipo de adsorbente*Limadura	-13.5625	20.8238	-61.5823	34.4573	1.5
Tipo de adsorbente*Limadura	19.4375	20.8238	-28.5823	64.4573	1.5
Tipo de adsorbente*Limadura	-4.8125	20.8238	-52.8323	43.2073	1.5

## Anexo J

Tabla J.1: Tabla Completa de los coeficientes para la generación del Modelo Lineal Generalizado para adsorción de  $CH_4$

Parametro	Estimado	Error	Límite Inferior	Límite Superior	V.I.F
Constante	45.9688	1.0981	43.4365	48.501	
Tipo de adsorbente	9.13125	1.90196	4.74531	13.5172	1.5
Tipo de adsorbente	4.03125	1.90196	-0.354694	8.41719	1.5
Tipo de adsorbente	7.05625	1.90196	2.67031	11.4	5
Limadura	1.56875	1.0981	-0.963476	4.10098	1.0
Tipo de adsorbente*Limadura	-0.48125	1.9086	-4.86719	3.90469	1.5
Tipo de adsorbente*Limadura	-1.55625	1.90196	-5.94219	2.82969	1.5
Tipo de adsorbente*Limadura	0.71875	1.90196	-3.66719	5.10469	1.5

## Anexo K

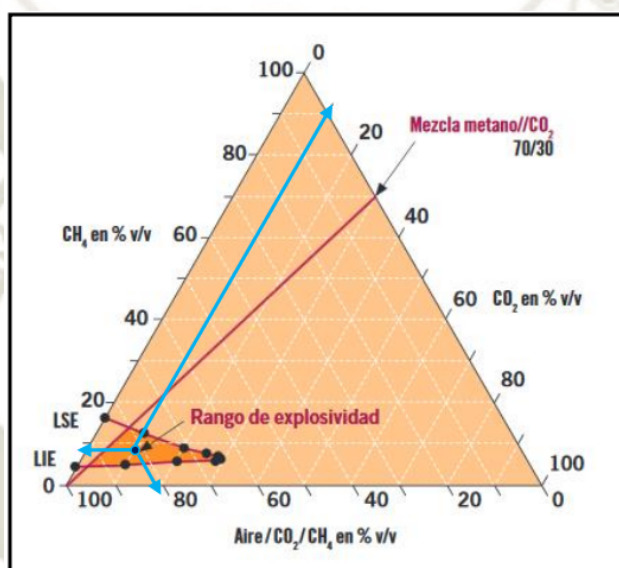


Figura K.1: El triángulo de explosividad del biogás muestra el rango de explosividad del biogás en relación con el contenido de metano. <sup>85</sup>

## Anexo L

Tabla L.1: Absorbancias de las distintas concentraciones iniciales a diferentes tiempos de medición luego de interactuar con 1gr de  $AC_{ARROZ}$

300mg/L (~ 0.3mg/ml)			
Tiempo	Absorbancia	Ce real	Co en el límite
0	0.118	297.336	0.297
15	0.098	225.670	0.226
30	0.077	152.079	0.152
45	0.056	75.933	0.076
60	0.035	1.486	0.001
75	0.035	1.291	0.001
90	0.035	0.885	0.001
105	0.034	0.691	0.001
120	0.034	0.217	0.000

500mg/L (~ 0.5mg/ml)			
Tiempo	Absorbancia	Ce real	Co en el límite
0	0.175	499.822	0.500
15	0.139	373.243	0.373
30	0.104	248.944	0.249
45	0.069	124.653	0.125
60	0.035	1.348	0.001
75	0.035	2.451	0.002
90	0.035	3.351	0.003
105	0.036	4.297	0.004
120	0.036	4.459	0.004

700mg/L (~ 0.7mg/ml)			
Tiempo	Absorbancia	Ce real	Co en el límite
0	0.231	698.877	0.699
15	0.185	534.141	0.534
30	0.138	368.772	0.369
45	0.092	204.223	0.204
60	0.045	37.098	0.037
75	0.044	35.651	0.036
90	0.045	36.650	0.037
105	0.044	35.016	0.035
120	0.044	35.915	0.036

900mg/L (~ 0.9mg/ml)			
Tiempo	Absorbancia	Ce real	Co en el límite
0	0.286	894.139	0.894
15	0.235	713.181	0.713
30	0.184	530.732	0.531
45	0.132	348.083	0.348
60	0.081	166.765	0.167
75	0.081	165.984	0.166
90	0.081	165.645	0.166
105	0.081	164.940	0.165
120	0.081	164.164	0.164

1100mg/L (~ 1.1mg/ml)			
Tiempo	Absorbancia	Ce real	Co en el límite
0	0.344	1100.177	1.100
15	0.283	884.756	0.885
30	0.217	648.019	0.648
45	0.165	465.553	0.466
60	0.109	265.025	0.265
75	0.109	264.377	0.264
90	0.108	263.582	0.264
105	0.108	262.911	0.263
120	0.108	262.626	0.263

## Anexo M

Tabla M.1: Absorbancias de las distintas concentraciones iniciales a diferentes tiempos de medición luego de interactuar con 1gr de CAC

Tiempo	300mg/L (~ 0.3mg/ml)		
	Absorbancia	Ce real	Co en el límite
0	0.119	298.233	0.298
15	0.100	231.764	0.232
30	0.071	128.611	0.129
45	0.047	43.185	0.043
60	0.036	2.951	0.003
75	0.035	1.934	0.002
90	0.035	1.553	0.002
105	0.035	1.062	0.001
120	0.035	0.089	0.000

Tiempo	500mg/L (~ 0.5mg/ml)		
	Absorbancia	Ce real	Co en el límite
0	0.175	499.231	0.499
15	0.135	356.453	0.356
30	0.105	249.674	0.250
45	0.064	104.393	0.104
60	0.036	3.545	0.004
75	0.035	2.451	0.002
90	0.035	2.021	0.002
105	0.035	1.397	0.001
120	0.035	1.031	0.001

Tiempo	700mg/L (~ 0.7mg/ml)		
	Absorbancia	Ce real	Co en el límite
0	0.229	689.938	0.690
15	0.187	541.872	0.542
30	0.139	370.792	0.371
45	0.092	204.107	0.204
60	0.045	37.169	0.037
75	0.045	36.951	0.037
90	0.045	36.652	0.037
105	0.045	35.222	0.035
120	0.045	35.336	0.035

Tiempo	900mg/L (~ 0.9mg/ml)		
	Absorbancia	Ce real	Co en el límite
0	0.288	899.093	0.899
15	0.246	751.818	0.752
30	0.190	550.927	0.551
45	0.135	355.554	0.356
60	0.081	165.875	0.166
75	0.081	165.601	0.166
90	0.080	160.735	0.161
105	0.078	155.132	0.155
120	0.078	154.098	0.154

Tiempo	1100mg/L (~ 1.1mg/ml)		
	Absorbancia	Ce real	Co en el límite
0	0.344	1100.000	1.100
15	0.287	894.956	0.895
30	0.212	630.285	0.630
45	0.164	460.333	0.460
60	0.115	283.934	0.284
75	0.113	277.702	0.278
90	0.112	276.002	0.276
105	0.112	275.135	0.275
120	0.112	275.287	0.275

# Anexo N

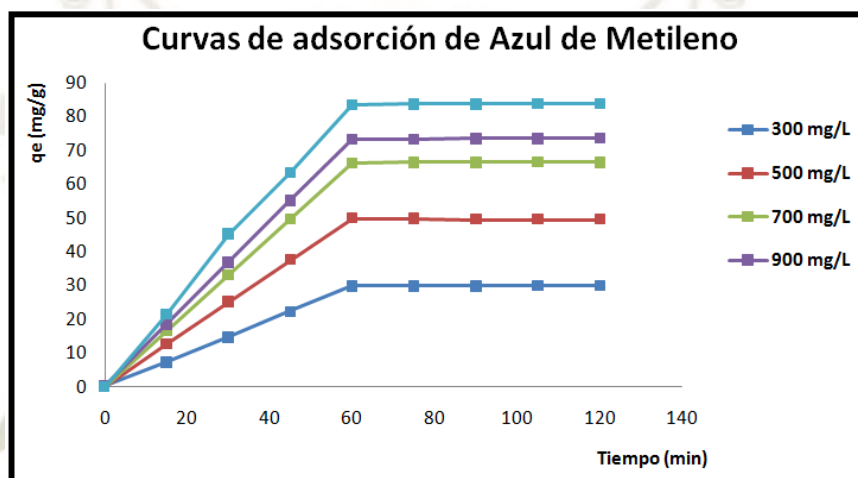


Figura N.1: Curvas de Adsorción para  $AC_{arroz}$

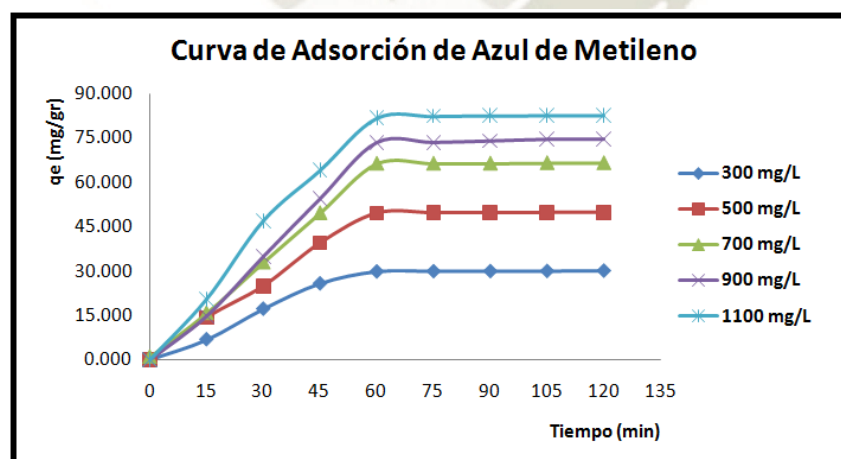


Figura N.2: Curvas de Adsorción para  $CAC$