

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA
FACULTAD DE CIENCIAS FARMACÉUTICAS, BIOQUÍMICAS Y
BIOTECNOLÓGICAS
PROGRAMA PROFESIONAL DE INGENIERÍA
BIOTECNOLÓGICA



OPTIMIZACIÓN DE LA PRODUCCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO
A PARTIR DE CASCARILLA DE ARROZ Y SU USO EN LA
ADSORCIÓN DE CROMO (VI)

Tesis Presentada por el Bachiller:

Pamela Lizeth Manrique Pino

Para optar por el título profesional de:

Ingeniero Biotecnólogo

Asesor:

José A. Villanueva Salas, PhD.

Arequipa - Perú
2013

PRESENTACIÓN

Señor Decano de la Facultad de Ciencias Farmacéuticas, Bioquímicas y Biotecnológicas.

Señor Director del Programa Profesional de Ingeniería Biotecnológica.

Señores Miembros del Jurado Dictaminador de la Tesis

De conformidad con las disposiciones del Reglamento de Grados y Títulos del Programa Profesional de Ingeniería Biotecnológica, pongo a vuestra consideración el presente trabajo de investigación titulado:

OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO PRODUCTIVO DE CARBÓN ACTIVADO DE CASCARILLA DE ARROZ Y SU USO EN LA ADSORCIÓN DE CROMO (VI)

El trabajo de investigación fue realizado aplicando los conocimientos adquiridos durante mi formación universitaria, el mismo que al ser aprobado me permitirá optar por el Título Profesional de Ingeniero Biotecnólogo.

Arequipa, 4 de Diciembre del 2013

"Busca dentro de ti la solución de todos los problemas, hasta aquellos que creas más exteriores y materiales"

Amado Nervo

"Empieza haciendo lo necesario, después lo posible, y de repente te encontrarás haciendo lo imposible."

San Francisco de Asís

DEDICATORIA

A mi familia por ser mi soporte, por haber hecho de mí la persona que soy hoy en día.

A mi esposo Luis, por ser mi compañero y amigo incondicional, por estar siempre a mi lado apoyándome y escuchándome. Porque sé que siempre podré contar contigo, por ser un gran papá y en especial porque te amo con todo mi corazón.

A mis hijitas Valeria y Luana, lo más valioso que tengo en mi vida, por ser mi motor y motivo para seguir adelante y esforzarme cada día, por llenar mis días de felicidad, por enseñarme que es posible amar sin medida y por entender que tuve que sacrificar muchas horas a su lado, en las que no pude participar de sus juegos y sonrisas; y a pesar de ello ustedes me mostraron un inmenso cariño, haciéndome saber que todo vale la pena, que el esfuerzo trae recompensas. A ustedes dos, mis hijitas preciosas, porque todo lo hago por ustedes, porque las amo infinitamente.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por regalarme la vida, por ser él quien guía mis pasos y alumbra mi camino para seguir adelante a pesar de las adversidades, porque conociéndole me hizo ser una mejor persona capaz de amar, perdonar y perseverar.

A mis papás, Clemente y Maritza, por su incondicional apoyo y esfuerzo para hacer de mí una buena persona y una gran profesional, porque siempre los vi trabajar muchísimo solo por darnos lo mejor, a mí y a mi hermana.

A mi hermana Patty, por compartir conmigo momentos de alegría y tristeza, por escucharme y comprenderme, porque sé que siempre puedo contar con ella.

A mi esposo Luis, por estar siempre a mi lado y apoyarme en mis proyectos y sueños, porque en todo este tiempo me ayudaste a cuidar a nuestras hijitas demostrándome que eres una gran persona y un gran papá.

A mis hijitas, Valeria y Luana, por comprender a su corta edad que mamá tenía que “hacer cosas” en la Universidad o en la computadora, y porque a pesar de ello siempre me demostraron su cariño y me regalaban sonrisas, las quiero mucho.

A Juanis y Lidia, por ser mamás sustitutas de mi Vale y Luana, por cuidarlas como yo misma lo haría en todo este tiempo.

A la señora Justina y al señor Flavio, por apoyarme siempre y darme ánimos para seguir adelante; a mi cuñado Willy, por ayudarme a resolver mis dudas a pesar de la distancia y brindarme su tiempo.

A mi asesor, el Dr. José Villanueva, por sus valiosos consejos, porque me supo orientar y siempre estuvo dispuesto a absolver mis dudas y prestarme su apoyo.

A los miembros del jurado: al Dr. Jaime Cárdenas, al Blgo. Iván Paz Aliaga, y a la Ing. Cinthia Córdova Barrios, por su amabilidad, consejos y valiosas contribuciones.

A la señora Normita, por su amabilidad y servicio, por hacer mi paso por el laboratorio un tiempo agradable, por escucharme y convertirse en mi amiga.

A mis amigos, David, María Alejandra, Joshelyn, Miguel y Gabriel, por compartir conmigo cinco años de universidad donde hubo alegrías, tristezas, preocupaciones, amanecidas y triunfos, porque siempre están dispuestos a ayudarme y sobre todo porque aun somos amigos y lo seguiremos siendo.

Y a todos aquellos que de una manera u otra fueron parte de este proceso.

*Muchas gracias señor por la dicha de conocer
personas tan maravillosas.*

RESUMEN

En la presente investigación se empleó cascarilla de arroz como residuo biomásico para la producción de carbón activado mediante activación química, con dos agentes activantes distintos, hidróxido de potasio y ácido fosfórico. El proceso productivo fue optimizado en base a un diseño factorial 2^3 completo y procesado mediante la metodología de superficie de respuesta, con la finalidad de realizar la optimización simple y dual de las respuestas rendimiento y área superficial. El rendimiento global del proceso, para el diseño con hidróxido de potasio obtuvo un máximo de 43.35 % y áreas superficiales entre los 2.51 m^2/g y 699.85 m^2/g , sin embargo, la optimización dual realizada permitió identificar un punto óptimo máximo, correspondiente a un rendimiento de 20.56 % y un área superficial de 690.49 m^2/g , a las condiciones de relación de impregnación de 2 gramos de agente activante/gramos de materia prima, 600 °C y 0.5 horas. Por su parte el diseño con ácido fosfórico mostró mejores resultados, obteniéndose un rendimiento global máximo de 63.74 %, y mayores áreas superficiales, en el rango de 139.96 m^2/g y 1445.23 m^2/g ; de igual manera con la optimización dual realizada, se identificó el punto óptimo máximo, correspondiente a un rendimiento de 45.91 % y un área superficial de 1445.23 m^2/g , a las condiciones de relación de impregnación de 2.06 gramos de agente activante/gramos de materia

prima, 359.09 °C y 1.83 horas. La adsorción de cromo (VI) sobre carbon activado de cascarilla de arroz preparado en el presente estudio, siguió una cinética de pseudo-segundo orden y un ajuste al modelo de la isoterma de Langmuir, siendo la capacidad de adsorción de 52.57 mg/g y 78.85 mg/g para el carbón activado preparado con hidróxido de potasio y ácido fosfórico respectivamente.

Palabras claves: carbón activado, activación química, diseño factorial, metodología de superficie de respuesta, cromo (VI).



ABSTRACT

In this research, rice husk was used as a biomass residue for activated carbon production through chemical activation, using potassium hydroxide and phosphoric acid as activating agents. Based on a 2^3 full factorial design, the production process was optimized and processed within a response surface methodology, in order to perform a single and dual optimization for yield and surface area. The design including potassium hydroxide resulted on up to 43.35 % as an overall yield of the process and between $2.51 \text{ m}^2/\text{g}$ and $699.85 \text{ m}^2/\text{g}$ as surface area. However, an optimum maximum point corresponding to a yield of 20.56 % and a surface area of $690.49 \text{ m}^2/\text{g}$ was identified with the dual optimization with conditions of 2 grams of activating agent/gram of raw material (impregnation ratio), 600°C and 0.5 hours. Meanwhile, the design including phosphoric acid improved and higher results with up to 63.74 % as an overall yield of the process and between $139.96 \text{ m}^2/\text{g}$ and $1445.23 \text{ m}^2/\text{g}$ as surface area. Likewise, an optimum maximum point corresponding to a yield of 45.91 % and a surface area of $1445.23 \text{ m}^2/\text{g}$ was identified with the dual optimization with conditions of 2.06 grams of activating agent/gram of raw material (impregnation ratio), 359.09°C and 1.83 hours. Adsorption of chromium (VI) on activated carbon prepared rice husk in the present study follows the pseudo-second-order rate kinetics and a satisfactory fitted to the Langmuir isotherm model, being the adsorption capacity of 52.57 mg/g and 78.85 mg/g for the activated carbon prepared with potassium hydroxide and phosphoric acid respectively.

Keywords: activated carbon, chemical activation, factorial design, response surface methodology, chromium (VI).

ÍNDICE DE CONTENIDO

DEDICATORIA	iii
AGRADECIMIENTOS	iv
RESUMEN.....	vi
ABSTRACT.....	viii
ÍNDICE DE CONTENIDO.....	ixx
CAPÍTULO I: GENERALIDADES	i
1.1 INTRODUCCIÓN	2
1.2 HIPÓTESIS.....	3
1.3 OBJETIVOS	4
1.3.1 Objetivo General.....	4
1.3.2 Objetivos específicos	4
1.4 JUSTIFICACIÓN	5
1.5 VARIABLES	6
1.5.1 Variables Independientes.....	6
1.5.2 Variables Dependientes	6
CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO	8
2.1 ARROZ.....	9
2.1.1 Generalidades.....	9
2.1.2 Cascarilla de arroz.....	10
2.1.2.1 Usos de la cascarilla de arroz.....	10
2.2 CARBÓN ACTIVADO	11
2.2.1 Carbono.....	11
2.2.2 Definición	11
2.2.3 Estructura cristalina	12
2.2.4 Estructura porosa	14
2.2.5 Estructura química	17
2.2.5.1 Grupos superficiales	19
2.2.5.2 Naturaleza anfótera	20
2.2.6 Propiedades y especificaciones.....	21

2.2.6.1	Área superficial.....	21
2.2.6.2	Número de yodo.....	22
2.2.6.3	Radio medio de poro.....	23
2.2.6.4	Volumen total de poro	23
2.2.6.5	Distribución del tamaño de partícula	24
2.2.6.6	Densidad aparente.....	24
2.2.6.7	Dureza.....	24
2.2.6.8	Contenido de cenizas totales.....	25
2.2.6.9	Humedad (al empacar).....	25
2.2.7	Precusores.....	25
2.2.8	Métodos de obtención.....	26
2.2.8.1	Método Físico	26
2.2.8.2	Método químico.....	28
2.2.9	Reactivación del carbón activado	29
2.2.10	Formas del carbón activado	30
2.2.11	Aplicaciones.....	30
2.3	ADSORCIÓN	31
2.3.1	Isotermas de adsorción.....	33
2.3.1.1	Ecuación de isoterma de Langmuir	34
2.3.1.2	Ecuación de isoterma de Freundlich.....	35
2.3.1.3	Ecuación de isoterma de BET.....	35
2.3.1.4	Ecuación de isoterma de Dubinin	38
2.3.1.5	Clasificación de isotermas en sistema sólido-gas	39
2.3.1.6	Clasificación de isotermas en sistemas sólido-líquido	41
2.4	CROMO.....	41
2.4.1	Especiación	42
2.4.2	Toxicología	44
2.4.3	Procesos industriales.....	46
2.4.4	Tecnologías de remoción	46
2.5	PLANEAMIENTOS FACTORIALES	47

2.5.1 Experimentos Factoriales.....	48
2.5.2 Metodología de superficies de respuesta	49
2.5.2.1. Diseños para ajustar modelos de primer orden.	49
2.5.2.2 Diseños para ajustar modelos de segundo orden.....	51
CAPÍTULO III: MATERIALES Y MÉTODOS	51
3.1 CAMPO DE VERIFICACIÓN.....	52
3.1.1 Lugar de ejecución	52
3.1.2 Ubicación espacial	52
3.2 MATERIALES	52
3.2.1 Material biológico.....	52
3.2.2 Material de laboratorio.....	52
3.2.2.1 Material de vidrio.....	52
3.2.2.2 Equipos y aparatos	53
3.2.2.3 Otros materiales	53
3.2.2.4 Reactivos.....	54
3.2.3 Software	54
3.3 MÉTODOS	55
3.3.1 Pretratamiento de la materia prima: lavado, secado y tamizado.....	55
3.3.2 Caracterización de materia prima	55
3.3.3 Optimización de la obtención de carbón activado con ácido fosfórico e hidróxido de potasio como agentes activantes	56
3.3.3.1 Impregnación del agente activante	57
3.3.3.2 Carbonización	58
3.3.3.3 Lavado y secado.....	58
3.3.3.4 Caracterización del carbón activado obtenido	59
3.3.3.5 Análisis estadístico	60
3.3.4 Ensayos de adsorción.....	60
3.3.4.1 Validación del método espectrofotométrico de difenilcarbazida para la determinación de cromo (VI).....	60
3.3.4.2 Cinética de la reacción de adsorción de cromo (VI) por carbón activado.....	62

3.3.4.3 Ensayos de adsorción de cromo (VI) por carbón activado	62
CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIONES	63
4.1 RESULTADOS Y DISCUSIONES	64
4.1.1. Pretratamiento de la materia prima: lavado, secado y tamizado.....	64
4.1.2 Caracterización de la materia prima	65
4.1.3 Optimización de la obtención de carbón activado con ácido fosfórico e hidróxido de potasio como agentes activantes.....	68
4.1.3.1 Impregnación del agente activante	69
4.1.3.2 Carbonización (Hayashi, Kazehaya, Muroyama, & Watkinson, 2000). 74	
4.1.3.3 Lavado y secado.....	80
4.1.3.4 Evaluación global del rendimiento del proceso productivo.....	81
4.1.4 Caracterización del carbón activado obtenido	85
4.1.4.1 Adsorción de nitrógeno.....	87
4.1.5 Análisis estadístico.....	108
4.1.5.1 Análisis estadístico para el agente activante hidróxido de potasio (KOH)	110
4.1.5.2 Análisis estadístico para el agente activante ácido fosfórico (H ₃ PO ₄) 130	
4.1.4 Ensayos de adsorción.....	153
4.1.4.1 Validación del método espectrofotométrico de difenilcarbazida para la determinación de cromo (VI)	153
4.1.4.2 Cinética de la reacción de adsorción de cromo (VI) por carbón activado de cascarilla de arroz	156
4.1.4.3 Ensayos de adsorción de cromo (VI) sobre carbón activado de cascarilla de arroz.....	160
CAPÍTULO V: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	163
5.1 CONCLUSIONES	164
5.2 RECOMENDACIONES	167
BIBLIOGRAFÍA	168
ANEXOS	181

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Formas alotrópicas principales del carbón.	12
Figura 2.2 Modelo esquemático de la estructura cristalina del carbón activado.	13
Figura 2.3. Formas de los distintos tipos de poro.	16
Figura 2.4. Representación esquemática de los principales grupos superficiales y la distribución de la densidad electrónica en la superficie de carbones activados.....	19
Figura 2.5. Clasificación de isotermas en sistema sólido-gas.....	39
Figura 2.6. Clasificación de isotermas en sistemas sólido-líquido.	42
Figura 2.7. Diagrama Eh-pH para cromo.....	43
Figura 2.8. Diagrama de especiación de Cr (VI) en función del pH.....	43
Figura 4.1. Gráfica de pérdida de humedad para los grupos G1, G2 y G3.	64
Figura 4.2. Cambios físicos en cascarilla de arroz producidos por la impregnación con hidróxido de potasio (KOH)..	70
Figura 4.3. Gráfica de rendimiento de impregnación con hidróxido de potasio (KOH).	71
Figura 4.4. Cambios físicos en cascarilla de arroz producidos por la impregnación con ácido fosfórico (H_3PO_4).	72
Figura 4.5. Gráfica de rendimiento de impregnación con ácido fosfórico (H_3PO_4).. .	73
Figura 4.6. Gráfica de caja y bigotes.....	77
Figura 4.7. Evolución del rendimiento en el proceso productivo de carbón activado realizado con hidróxido de potasio (KOH).	83
Figura 4.8. Evolución del rendimiento en el proceso productivo de carbón activado realizado con ácido fosfórico (H_3PO_4).....	84
Figura 4.9. Isotermas de adsorción para el diseño con hidróxido de potasio (KOH). 89	
Figura 4.10. Isotermas de adsorción para el diseño con hidróxido de potasio (KOH).	90
Figura 4.11. Isotermas de adsorción para el diseño con hidróxido de potasio (KOH).	91

Figura 4.12. Distribución del tamaño de poros para el diseño con hidróxido de potasio (KOH).	99
Figura 4.13. Isotermas de adsorción para el diseño con ácido fosfórico (H_3PO_4). ...	101
Figura 4.14. Isotermas de adsorción para el diseño con ácido fosfórico (H_3PO_4). ...	102
Figura 4.15. Isotermas de adsorción para el diseño con ácido fosfórico (H_3PO_4). ...	103
Figura 4.16. Distribución del tamaño de poros para el diseño con ácido fosfórico (H_3PO_4). ..	107
Figura 4.17. Diagrama de dispersión de factores. En azul se muestran los puntos referidos a los niveles bajo y alto de cada factor y en rojo los puntos centrales.....	109
Figura 4.18. Diagrama de pareto para la respuesta rendimiento con el diseño de hidróxido de potasio (KOH).	111
Figura 4.19. Gráfica de efectos principales e interacciones para la respuesta rendimiento con el diseño de hidróxido de potasio (KOH).	113
Figura 4.20. Análisis de residuos para el modelo refinado.	116
Figura 4.21. Superficie de respuesta estimada para rendimiento en el diseño con hidróxido de potasio.....	118
Figura 4.22. Gráfica de contornos de la respuesta estimada para rendimiento en el diseño con hidróxido de potasio.....	118
Figura 4.23. Diagrama de pareto para área superficial del diseño con hidróxido de potasio (KOH).....	119
Figura 4.24. Gráfica de efectos principales e interacciones para área superficial del diseño realizado con hidróxido de potasio (KOH).....	122
Figura 4.25. Análisis de residuos para el modelo refinado.....	125
Figura 4.26. Superficie de respuesta estimada para área superficial en el diseño con hidróxido de potasio.....	127
Figura 4.27. Gráfica de contornos de la respuesta estimada para área superficial en el diseño con hidróxido de potasio.....	127
Figura 4.28. Superficie de respuesta estimada para la función deseabilidad en el diseño con hidróxido de potasio.....	128
Figura 4.29. Gráfica de contornos superpuestos.	128

Figura 4.30. Diagrama de pareto para la respuesta rendimiento en el diseño realizado con ácido fosfórico (H_3PO_4).....	131
Figura 4.30-A. Diagrama de pareto para el modelo de segundo orden en el análisis de la respuesta rendimiento para el diseño con ácido fosfórico (H_3PO_4)..	134
Figura 4.31. Gráfica de efectos principales e interacciones para rendimiento en el diseño con ácido fosfórico (H_3PO_4).....	136
Figura 4.32. Análisis de residuos para el modelo refinado..	139
Figura 4.33. Superficie de respuesta estimada para rendimiento en el diseño con ácido fosfórico en función de los factores relación de impregnación y la temperatura con dos perspectivas diferentes.....	140
Figura 4.34. Gráfica de contornos de la respuesta estimada para rendimiento en el diseño con ácido fosfórico.	141
Figura 4.35. Superficie de respuesta estimada para rendimiento en el diseño con ácido fosfórico en función de los temperatura y tiempo con dos perspectivas diferentes..	142
Figura 4.36. Gráfica de contornos de la respuesta estimada para rendimiento en el diseño con ácido fosfórico.	143
Figura 4.37. Diagrama de pareto para área superficial en el diseño con ácido fosfórico (H_3PO_4).	144
Figura 4.38. Gráfica de efectos principales e interacciones para área superficial. ...	147
Figura 4.39. Análisis de residuos para el modelo refinado.	149
Figura 4.40. Superficie de respuesta estimada para área superficial en el diseño con ácido fosfórico en función de los factores relación de impregnación y temperatura.	151
Figura 4.41. Superficie de respuesta estimada para área superficial en el diseño con ácido fosfórico en función de los factores temperatura y tiempo con dos perspectivas diferentes.	151
Figura 4.42. Gráfica de contornos de la respuesta estimada para área superficial en el diseño con ácido fosfórico.	152
Figura 4.43. Superficie de respuesta estimada para la función deseabilidad en el diseño con ácido fosfórico.	154

Figura 4.44. Gráfica de contornos superpuestos..	154
Figura 4.45. Curva de calibración para la cuantificación de cromo (VI).....	155
Figura 4.46. Cinética de adsorción de cromo (VI).....	157
Figura 4.47. Porcentaje de remoción de cromo (VI).	161



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Clasificación de poros según IUPAC.....	14
Tabla 2.2. Principales parámetros de un carbón activado granular para el tratamiento de agua y sus normas de análisis.....	22
Tabla 2.3. Principales efectos clínicos de la exposición a Cr (VI).	45
Tabla 3.1 Niveles de variables para el diseño factorial.....	57
Tabla 3.2. Diseño factorial completo 2^3	57
Tabla 3.3. Curva de calibración para análisis espectrofotométrico	61
Tabla 4.1 Pruebas de múltiple rangos para % de humedad de los tres grupos experimentales G1, G2 y G3.....	65
Tabla 4.2. Análisis inmediato de la cascarilla de arroz.....	66
Tabla 4.3. Análisis de distribución normal para el proceso de carbonización con el agente activante hidróxido de potasio (KOH).....	75
Tabla 4.4. Tabla resumen para el proceso de carbonización del diseño desarrollado con hidróxido de potasio.	76
Tabla 4.5. Análisis de distribución normal para el proceso de carbonización con el agente activante ácido fosfórico (H_3PO_4).	78
Tabla 4.6. Tabla resumen para el proceso de carbonización del diseño desarrollado con ácido fosfórico (H_3PO_4).....	79
Tabla 4.7. Tabla resumen para el proceso de lavado y secado del diseño desarrollado con hidróxido de potasio (KOH).....	81
Tabla 4.8. Tabla resumen para el proceso de lavado y secado del diseño desarrollado con ácido fosfórico (H_3PO_4).....	81
Tabla 4.9. Tabla resumen para el rendimiento del proceso productivo de carbón activado con el agente activante hidróxido de potasio (KOH).	83
Tabla 4.10. Tabla resumen para el rendimiento del proceso productivo de carbón activado con el agente activante ácido fosfórico (H_3PO_4).	84

Tabla 4.11. Tabla resumen para tipo de carbón activado obtenido en el diseño con el agente activante hidróxido de potasio (KOH).....	86
Tabla 4.12. Tabla resumen para tipo de carbón activado obtenido en el diseño con el agente activante ácido fosfórico (H_3PO_4)	86
Tabla 4.13. Tabla resumen del análisis de adsorción de nitrógeno N_2 para los tratamientos correspondientes al diseño realizado hidróxido de potasio (KOH) como agente activante.....	94
Tabla 4.14. Tabla resumen del análisis de adsorción de nitrógeno N_2 para los tratamientos correspondientes al diseño realizado con ácido fosfórico (H_3PO_4) como agente activante.....	104
Tabla 4.15. Áreas superficiales para precursores biomásicos preparados por impregnación con ácido fosfórico.....	105
Tabla 4.16. Hoja de trabajo para para el diseño con hidróxido de potasio (KOH)...	111
Tabla 4.17. Análisis de varianza para rendimiento en el diseño con el agente activante hidróxido de potasio (KOH).	112
Tabla 4.18. Análisis de varianza el modelo refinado correspondiente a rendimiento en el diseño con el agente activante hidróxido de potasio (KOH).....	115
Tabla 4.19. Análisis de varianza para área superficial en el diseño con el agente activante hidróxido de potasio (KOH).	120
Tabla 4.20. Análisis de varianza del modelo refinado para área superficial en el diseño con el agente activante hidróxido de potasio (KOH).....	123
Tabla 4.21. Hoja de trabajo para para el diseño con ácido fosfórico (H_3PO_4).....	131
Tabla 4.22. Análisis de varianza para rendimiento en el diseño con el agente activante ácido fosfórico (H_3PO_4)	132
Tabla 4.23. Matriz correspondiente para el diseño central compuesto con el agente activante ácido fosfórico (H_3PO_4).....	134
Tabla 4.24. Análisis de varianza para rendimiento en el diseño central compuesto con el agente activante ácido fosfórico (H_3PO_4).....	135
Tabla 4.25. Análisis de varianza para rendimiento en el diseño central compuesto con el agente activante ácido fosfórico (H_3PO_4) del modelo refinado.	138

Tabla 4.26. Análisis de varianza para área superficial en el diseño con el agente activante ácido fosfórico (H_3PO_4).....	145
Tabla 4.27. Análisis de varianza para área superficial en el diseño con el agente activante ácido fosfórico (H_3PO_4) del modelo refinado.....	148
Tabla 4.28. Precisión del método espectrofotométrico para la cuantificación de cromo (VI).....	156
Tabla 4.29. Constantes de modelos de pseudo primer y segundo orden en la cinética de adsorción de cromo (VI) sobre carbón activado de cascarilla de arroz.....	157
Tabla 4.30. Ensayos de adsorción de materiales a base de cascarilla de arroz.	159





CAPÍTULO I: GENERALIDADES

1.1 INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el desarrollo de la sociedad y sus actividades ha traído consigo cambios importantes, tanto en el área de la salud, telecomunicaciones y en procesos de manufactura. Sin embargo, a medida que la población y su nivel de desarrollo han ido creciendo, lo ha hecho también el consumo per cápita, generando una contaminación diversificada causada por todo tipo de compuestos químicos en la actividad agrícola (plaguicidas, purines), urbana (RSU), industrial (compuestos químicos diversos, emisiones gaseosas) y minera (cianuros, metales)

Se puede decir que toda actividad es generadora potencial de un residuo, en el caso del cultivo de arroz, principal actividad económica a nivel mundial con más de 160 millones de hectáreas de cultivo, se puede identificar a la cascarilla, como residuo con problemas de almacenamiento, no comestible debido a su gran contenido de sílice, baja cantidad de nutrientes, prohibido para consumo humano, restringido en el uso de forraje según la FDA (Food and Drug Administration) de los Estados Unidos, y con muy poco poder calorífico, lo que conlleva muchas veces a su quema con fines de eliminación, generando en el proceso humos contaminantes.

Es por ello, que la presente investigación buscó emplear cascarilla de arroz para la obtención de carbón activado en atmósfera autogenerada, con la finalidad de transformar dicho residuo en una fuente de materia prima.

Así mismo, las respuestas, rendimiento y área superficial, en el proceso productivo de carbones activados son fundamentales para poder obtener un material atractivo económicamente que además posea elevada capacidad de adsorción, sin embargo, diversas investigaciones realizadas no consideran la optimización simultánea de dichas respuestas, obteniendo condiciones óptimas que generan una elevada área superficial pero un mínimo rendimiento o viceversa, a diferencia de dichos trabajos, la presente investigación buscó la

optimización dual de las respuestas del proceso productivo para poder obtener elevados rendimientos y áreas superficiales de manera simultánea.

El diseño elaborado para tales fines, fue un diseño factorial completo 2^3 , el cual se trabajó de manera independiente para cada agente activante, hidróxido de potasio y ácido fosfórico, registrando los rendimientos de cada etapa del proceso y del proceso en general para la respectiva optimización. Del mismo modo una vez obtenido el carbón activado se procedió al análisis de adsorción de nitrógeno para identificar las áreas superficiales específicas en cada tratamiento, optimizando de manera independiente y simultánea dichas respuestas.

Adicionalmente el producto obtenido fue sometido a una prueba de adsorción de cromo (VI) con la finalidad de comprobar su capacidad para adsorber contaminantes en este caso, metales, aunque sus aplicaciones pueden ser muy variadas aplicadas a muchos otros compuestos y contaminantes en fase líquida y fase gaseosa; y de manera más selectiva aún, realizando modificaciones en su superficie.

Por tanto la presente investigación podrá sentar las bases para desarrollar una nueva tecnología de producción de carbón activado a partir de cáscarilla de arroz en el Perú, pudiendo realizarse estudios de factibilidad para la implementación de una planta biotecnológica productora de carbón activado en la región de Arequipa, que no solo traerá beneficios económicos mediante la generación de empleo, sino también implicará una nueva alternativa en la mitigación de la contaminación ambiental proveniente de las actividades antropogénicas, lo cual se traduce finalmente en una mejora para la salud de la población y un avance en lo que respecta al desarrollo sostenible de nuestra sociedad y el medio ambiente.

1.2 HIPÓTESIS

Siendo la cascarilla de arroz un residuo biomásico abundante procedente del cultivo de arroz cáscara, es probable, la obtención de carbón activado, la

optimización de su proceso productivo para la obtención de elevados rendimientos y área superficiales, y su empleo como adsorbente de Cr (VI).

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo General

- Realizar la optimización simple y dual del proceso productivo de carbón activado de cascarilla de arroz, con los agentes activantes hidróxido de potasio y ácido fosfórico; y comprobar su capacidad para adsorber metales contaminantes como el cromo (VI).

1.3.2 Objetivos específicos

1. Identificar el rendimiento global y de cada etapa del proceso productivo de carbón activado, tanto con hidróxido de potasio como con ácido fosfórico, como agentes activantes en diseños independientes.
2. Realizar la optimización para la respuesta rendimiento en el proceso productivo de carbón activado, tanto en el diseño con hidróxido de potasio como en el diseño con ácido fosfórico.
3. Realizar la optimización del área superficial obtenida luego del proceso productivo de carbón activado, tanto en el diseño con hidróxido de potasio como en el diseño con ácido fosfórico.
4. Realizar la optimización dual de las respuestas rendimiento y área superficial, tanto en el diseño con hidróxido de potasio como en el diseño con ácido fosfórico.
5. Comprobar la capacidad de adsorción de cromo (VI) sobre el carbón activado producido.

1.4 JUSTIFICACIÓN

El cultivo de arroz es considerado como una de las actividades agrícolas más importantes, a nivel mundial es el segundo en producción y el tercero en área cosechada dentro del grupo de los cereales, así mismo, en el Perú representa el tercer cultivo con mayor producción, reportando en marzo del presente año (2013) una producción de más de 271 mil toneladas métricas.

Lamentablemente, la gran producción de dicho cereal ocasiona también una elevada generación de residuos agrícolas, puesto que la cáscarilla de arroz constituye aproximadamente un 20 % en peso del grano, generando problemas de espacio por la acumulación de este desecho (Gutiérrez R., 1998). A diferencia de otros cereales, la cascarilla de arroz no es comestible debido a su gran contenido de sílice (aproximadamente 22 %), a su baja cantidad de nutrientes (Gaceta, 2009) y por estar prohibido para consumo humano y restringido en el uso de forraje según la FDA (Food and Drug Administration) de los Estados Unidos; posee además muy poco poder calorífico siendo poco apto como combustible. Debido a ello, la cascarilla de arroz se convierte en un material poco utilizado y normalmente incinerado para reducir su volumen generando humos contaminantes.

Por otro lado, la contaminación ambiental causada por actividades antropogénicas se vuelve un problema creciente, en donde efluentes industriales y domésticos con llevan al deterioro de nuestro medio ambiente, poniendo en peligro el desarrollo sostenible y la vida misma.

Es por ello, que la presente investigación busca valorizar la cáscarilla de arroz, mediante la obtención de un nuevo producto, el carbón activado, material característicamente poroso con elevadas áreas superficiales, con gran capacidad para adsorber una amplia gama de contaminantes para la obtención de efluentes de calidad.

Con este estudio se podrán sentar las bases para desarrollar esta nueva tecnología de producción, pudiendo realizarse a posteriori estudios de factibilidad para la implantación de una planta biotecnológica productora de carbón activado en la región de Arequipa, que permitirá generar fuentes de trabajo y al mismo tiempo contribuir ingresos económicos importantes dentro de la cadena productiva, puesto que su valor en el mercado oscila entre los \$40.00 y \$100 el kilogramo dependiendo del tipo y calidad, pudiendo incrementarse el precio si el carbón activado elaborado presenta modificaciones puntuales que permitan una adsorción selectiva de algún contaminante en particular.

Así mismo, al proponer el uso de la cascarilla de arroz, como materia prima, se podrá reducir de manera considerable las emisiones gaseosas contaminantes generadas por la quema de dicho residuo y evitar el consumo de madera, turba y lignito como materia prima para elaboración de carbón activado.

Por tanto el carbón activado de cascarilla de arroz se presenta como una nueva alternativa en el tratamiento de efluentes, lo cual representará un beneficio significativo a la salud de la población expuesta a altos niveles de contaminación.

1.5 VARIABLES

1.5.1 Variables Independientes

- Agente activante
- Relación de impregnación
- Temperatura
- Tiempo

1.5.2 Variables Dependientes

- Rendimiento
- Área superficial



CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO

2.1 ARROZ

2.1.1 Generalidades

El cultivo de arroz cáscara, es una de las actividades agrícolas más importantes a nivel mundial. Según la FAO (Food and agriculture Organization of the United Nations) su cultivo dentro del grupo de los cereales ocupa el segundo lugar en el ranking de producción mundial con 722 760 295.00 toneladas, superada sólo por el cultivo de maíz en aproximadamente 161 millones de toneladas. En cuanto al área cosechada, se encuentra en tercer lugar, luego del trigo y maíz, con 164 124 977 Ha de cultivo (FAOSTAT, 2013) (Ver anexo 1).

En el Perú, es el tercer cultivo más importante (FAOSTAT, 2013) (Anexo2), tal es así, que la producción de arroz cáscara en el tercer mes del presente año, 2013; ascendió a 271 mil 501 toneladas métricas, cifra mayor en 35,9 % en comparación a lo reportado en marzo del 2012 que registró 199 mil 837 toneladas (INEI, 2013). De acuerdo con el Informe Técnico Perú: Panorama Departamental, marzo 2013, este comportamiento positivo se registró principalmente en los departamentos de Amazonas (81,1 %), Arequipa (31,3 %) y San Martín (26,8 %), los cuales concentraron el 75,4 % del total de arroz cáscara. Similar comportamiento se presentó en Cajamarca (96,2 %), Áncash (43,9 %), Ayacucho (20,8 %) y La Libertad (14,6 %), entre otros.

La planta de arroz (*Oriza sativa*), pertenece a la familia de las gramíneas, está constituida por cuatro componentes principales: a) el germen, que da lugar al crecimiento del grano; b) el endospermo, que representa alrededor del 70 % del volumen del grano y constituye al final del proceso el producto denominado arroz blanco; c) la cutícula o polvillo, el cual alcanza un 6.8 % en volumen en el grano de arroz, utilizado como alimento para animales por su alto contenido de grasas y d) la cáscara o pajilla, que constituye

aproximadamente 20 % en peso del grano y que es separado en el proceso de pilado formándose verdaderas montañas de cascarilla al costado de los molinos, lo que ocasiona problemas de espacio por la acumulación de este desecho (INEI, 2013) (Gutiérrez, 1998) .

2.1.2 Cascarilla de arroz

Presenta un porcentaje de carbono fijo entre 12 y 25 %, cenizas entre 16 y 25 % y el material volátil entre 51 y 67.7 % dependiendo de las diferentes variedades a nivel mundial. Su composición elemental muestran los siguientes rangos de variabilidad: Carbono 37.6- 42.6 %; Hidrógeno 4.7-5.78; Oxígeno 31.37 - 37.62 %; Nitrógeno 0.38 - 1.88 %; Azufre 0.01 - 0.18 % (Fernandez, 2004) (Varon, 2007). Con respecto al análisis químico a nivel mundial los resultados corresponden a: Celulosa 25.89 - 35.5 %; Hemicelulosa 18.1 - 21.35 % y Lignina 18.20 - 24.6 % (Fernandez, 2004).

Su densidad es baja, por lo cual al apilarse ocupa grandes espacios. El peso específico es de 125 kg/m^3 , es decir, 1 tonelada ocupa un espacio de 8 m^3 a granel (Varon, 2007) .Su poder calorífico es de 3.281,6 Kcal/kg y debido a la estructura cerrada, la combustión resulta dificultosa, además su alto contenido de sílice (20 %), lo convierte en un material de muy baja biodegradabilidad en condiciones del ambiente natural. (Varon, 2007) (Valverde, 2007).

Este residuo agrícola no se quema fácilmente, resiste la penetración de humedad y la descomposición fúngica. No transfiere calor, carece de olor y no emite gases (Jenkins, 2000).

2.1.2.1 Usos de la cascarilla de arroz

Dada la importante generación a nivel mundial, se busca aprovechar la cascarilla de arroz en diferentes campos, tales como: obtención de etanol, tostado como sustrato en el cultivo de flores, en combustión controlada

como sustrato en cultivos hidropónicos, generación de energía, obtención de concreto, cemento y cerámicas, aprovechamiento en compostaje, como lecho filtrante en aguas residuales, en obtención de materiales adsorbentes, como fuente de sustancias químicas (carboximetilcelulosa de sodio, dióxido de SiO_2 , nitruro de silicio, furfural), producción de aglomerados, como material aislante en construcción, como cama para animales, y como cenizas en cultivos de frutas (Piñeros, 2009).

2.2 CARBÓN ACTIVADO

2.2.1 Carbono

El carbono de número atómico 6, peso atómico 12 uma y estado electrónico $1s^2 2s^2 2p^2$ (IUPAC, 1995), es un elemento muy abundante en la corteza terrestre, encontrándose en la naturaleza de las siete formas caracterizadas, en dos formas alotrópicas principales: el diamante y el grafito (Martín M., 1990)(Figura2.1).

2.2.2 Definición

El carbón activado en su sentido más amplio incluye una amplia gama de materiales procesados amorfos a base de carbono, con una porosidad altamente desarrollada y una gran área superficial, lo que le confiere, una alta capacidad adsorbente. El área de la mayoría de los carbones activados comerciales están entre $500 - 1500 \text{ m}^2/\text{g}$ (Bansal R. C., 2005).

Su componente principal es el carbono al estar presente en un 85 a 95 %. Sin embargo, los carbones activados contienen otros elementos, normalmente en superficie (complejos o grupos funcionales), como hidrógeno, nitrógeno, sulfuro y oxígeno, los cuales pueden provenir del material de partida o ser introducidos durante las etapas de preparación. Se ha determinado que la composición elemental de un carbón activado típico es 88 % carbono, 0,5 %

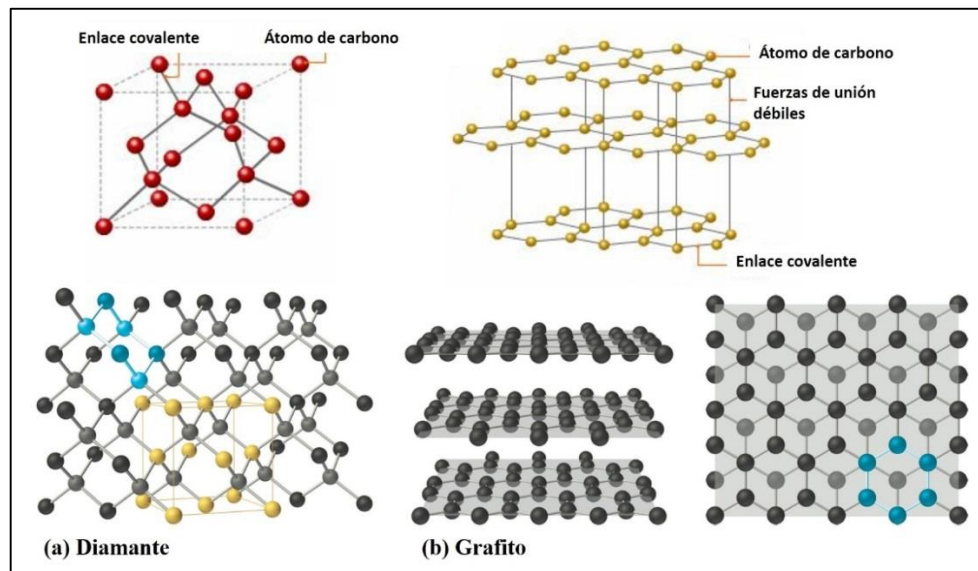


Figura 2.1 Formas alotrópicas principales del carbón. (a) Diamante. Su estructura es cubica centrada en las caras, con una distancia de 0.356 nm en la celdilla unidad, posee una hibridación sp^3 . Sus átomos de carbono forman anillos de seis miembros. **(b) Grafito.** Los átomos de carbono están colocados en láminas paralelas unidas por fuerzas débiles de Van der Waals con una distancia de 0.335 nm entre ellas, y con una distancia de 0.142nm entre átomos C-C, posee hibridación sp^2 y ángulos de 120° , dando lugar a la forma hexagonal de los anillos que constituyen una lámina. (Martín M., 1990) Modificado de: (Averill, 2007)

de hidrógeno, 0,5 % de nitrógeno, 1 % de azufre, y de 6 a 7 % oxígeno (el resto es constituyente de ceniza inorgánica) (Bansal R. C., 2005). Las cenizas están constituidas por elementos no volátiles, como Na, K, Ca, Mg, S, Fe, Si, Al y P; con lavados ácidos es posible extraer hasta 90 % de éstos (Dafalla, 2012) .

2.2.3 Estructura cristalina

Las estructuras de los carbones se basan en la estructura del grafito (Martín M., 1990). El carbón activado es una forma microcristalina nografitica (Smisek & Cerny, 1970) (Figura 2.2) que puede considerarse como el contrapunto de las dos formas alotrópicas del carbono (diamante y grafito) (Martín M., 1990).

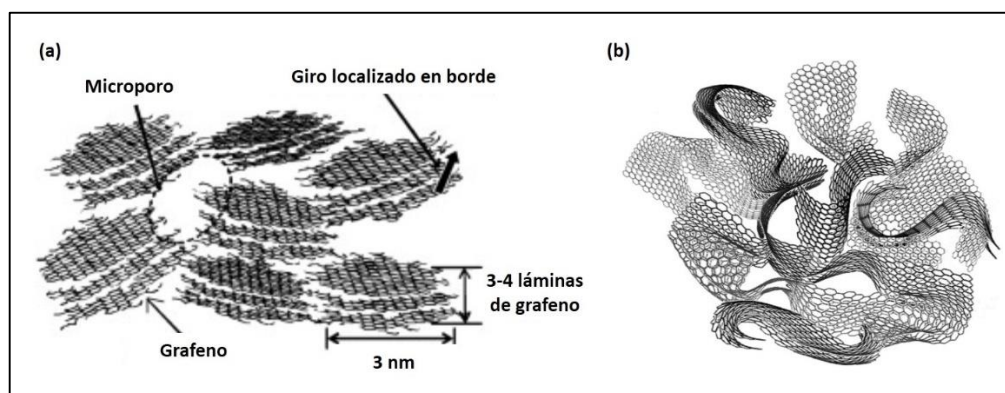


Figura 2.2 Modelo esquemático de la estructura cristalina del carbón activado. (a) Estructura microcristalina. Modificado de: (Enoki T, 2009), **(b) Modelo 3D del plegamiento de las microcristalitas.** Modificado de: (Zhang, 2013)

Durante el proceso de carbonización, se forman varios núcleos aromáticos que tiene una estructura similar a la del grafito (Wolff, 1959), sin embargo, la estructura microcristalina del carbón activado difiere de la del grafito con respecto a la separación entre capas, que es 0,335 nm en el caso del grafito y oscila entre 0,34 y 0,35 nm en los carbonos activados (Bansal R. C., 2005).

Es a partir de estudios de su espectro en rayos x, que estas estructuras han sido interpretadas como microcristalitas, que consisten en anillos hexagonales de átomos de carbono fusionados estructuralmente e interconectados por la interacción de los grupos funcionales en las terminaciones de los planos de grafito. El diámetro de los planos que forman las microcristalitas, así como la altura de apilamiento, se ha estimado en 2 nm -5 nm lo que indica que cada microcristalita consta de alrededor de 5 a 15 capas de planos de grafito (Wolff, 1959).

El elevado porcentaje de desorden en las capas microcristalitas, en la que los planos hexagonales no están bien orientados, sino desplazados unos respecto a otros y solapando entre sí, formando espacios llamados poros (Martín M., 1990), se deben a la presencia de heteroátomos como oxígeno e hidrogeno, y a

defectos, como los sitios vacantes de latencia, generándose una estructura turbostática del carbon activado (Bokros, 1969).

Puede decirse que la diferencia entre el carbón activado y el grafito consiste en que en el grafito existe un grado de ordenamiento en las tres coordenadas en el espacio, mientras que en el carbón activado sólo existen dos, que corresponden a los planos independientes constituidos por las placas que lo conforman; estas placas tienen distintas orientaciones. (Smisek & Cerny, 1970). Las condiciones de preparación definen el grado de semejanza entre el CA y el grafito, sin embargo, la estructura del carbón jamás llega a reordenarse a la forma grafitica, incluso si se somete a tratamiento térmico hasta 3000 °C (Rodriguez-Reinoso, 2005).

2.2.4 Estructura porosa

Los carbones activos con una disposición aleatoria de microcristalitas y con un fuerte entrecruzamiento entre ellas tienen una estructura porosa bien desarrollada, una densidad relativamente baja (menos de 2 g/cm³) y un bajo grado de grafitización.

Dubinin (Dubinin M. , 1960) propuso una clasificación de los poros que fue aceptada por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, 1972)(Tabla 2.1).

Tabla 2.1. Clasificación de poros según IUPAC.

	Microporos	Mesoporos	Macroporos
Radio efectivo (nm)	<2	2 - 50	>50
Volumen (cm ³ /g)	0.15 - 0.70	0,1 - 0,2	0.2-0.4
Área superficial específica (%)	95 %	< 5 %	~ 0 %
Condensación capilar	No	Si	No
Energía de adsorción	Alta	Media	Muy baja

Elaboración propia.

Esta clasificación se basa en su anchura (w), la cual representa la distancia entre las paredes de un poro en forma de ranura (*slit-pore*) o el radio de un poro cilíndrico, dividiéndolos de esta manera en tres grupos: microporos, mesoporos (o poros de transición), y macroporos.

Los microporos tienen dimensiones moleculares, siendo el radio efectivo menor a 2 nm, poseen un volumen entre 0,15 a 0,70 cm³/g y su área superficial específica constituye alrededor del 95 % del área superficial total del carbón activado. La adsorción en estos poros ocurre a través del llenado del volumen y no hay lugar a efectos de condensación capilar en ellos. Su energía de adsorción es mucho mayor comparada con la de los mesoporos o con superficies no porosas, debido al solapamiento que existe de las fuerzas de adsorción en las paredes opuestas del microporo. La estructura microporosa en un carbón activado es caracterizada generalmente mediante la adsorción de gases y vapores, y en menor manera mediante técnicas de dispersión de rayos-x de ángulo pequeño.

Los mesoporos, también llamados poros transicionales, tienen dimensiones efectivas en un rango de 2 a 50 nm y su volumen suele variar entre 0,1 y 0,2 cm³/g. El área superficial representa no más del 5 % del área superficial total del carbón activado, sin embargo, mediante métodos especiales de preparación es posible lograr un área de aproximadamente 200 m²/g. Este tipo de poros se caracterizan por presentar fenómenos de condensación capilar y por generar isothermas de adsorción con un ciclo de histéresis, además su energía de adsorción es menor que la de los microporos puesto que esta disminuye rápidamente con el incremento en el ancho de poro.

Además de contribuir de manera significativa a la adsorción del adsorbato, estos poros actúan como conductos permitiendo que las moléculas de adsorbato lleguen hacia la cavidad del microporo. La caracterización de estos

poros se realiza por isothermas de adsorción-desorción de gases, por porosimetría de mercurio, y por microscopía electrónica.

Los macroporos, en comparación a los microporos y mesoporos, no presentan mayor importancia en el proceso de adsorción sobre el carbón activado, debido a que su área superficial es muy pequeña y no excede los $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$. El volumen de poro está entre $0,2$ y $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ y su radio efectivo es mayor a los 50 nm , encontrándose frecuentemente en el rango de 500 a 2000 nm , motivo por el cual actúan como canales de transporte para el adsorbato, no presentan llenado por condensación capilar y son caracterizados mediante porosimetría de mercurio.

Con respecto a la forma de los poros (Figura 2.3), es difícil su identificación, sin embargo, diferentes métodos sugieren poros en forma de botella, capilares o cilindros abiertos en uno o ambos extremos, en forma de ranura, de V y muchas otras formas (Boer, 1958).

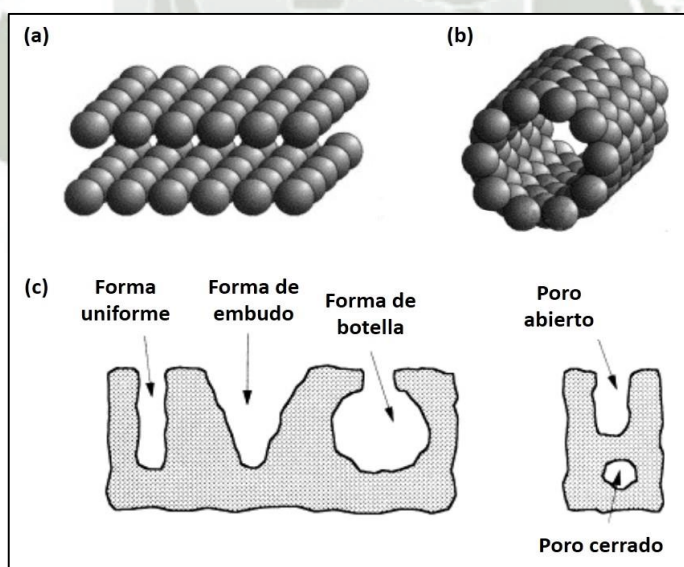


Figura 2.3. Formas de los distintos tipos de poro. (a) Poro en ranura (Slit-pore). (b) Poro en forma de capilar. Tomado de (E. Pantatosaki, 2004). (c) Poro uniforme, en forma de embudo, en forma de botella, poro abierto y poro cerrado. Modificado de (G Leofanti, 1998).

Así mismo, según la función, los poros pueden clasificarse en poros de adsorción y poros de transporte. Los poros de adsorción consisten en espacios entre placas gráficas con una separación de entre una y cinco veces el diámetro de la molécula que va a retenerse. En estos, ambas placas de carbón están lo suficientemente cerca como para ejercer atracción sobre el adsorbato y retenerlo con mayor fuerza. Los poros de transporte tienen un rango muy amplio de tamaños, que van hasta el de las grietas que están en el límite detectable para la vista y que corresponden a 0.1 mm. En esta clase de poros, sólo una placa ejerce atracción sobre el adsorbato y entonces lo hace con una fuerza menor, insuficiente para retenerlo. Así, los poros de transporte actúan como caminos de difusión por los que circula la molécula hacia los poros de adsorción en los que hay una atracción mayor; por lo tanto, aunque tiene poca influencia en la capacidad del carbón activado, afectan la cinética o velocidad con la que se lleva a cabo la adsorción (Grosso, 1997).

Cabe resaltar que la estructura porosa y su distribución serán determinadas por la naturaleza del material de partida y por su proceso de preparación (Bansal R. C., 2005).

2.2.5 Estructura química

Además de la estructura cristalina y porosa, la superficie de carbón activo tiene una estructura química. La capacidad de adsorción del carbón activo está determinada por su estructura física o porosa, pero está fuertemente influenciada por la estructura química (Bansal R. C., 2005).

La química superficial del material se determina por la composición química de su superficie. En el caso de los carbones activados, las perturbaciones en la estructura elemental microcristalina debido a la presencia de imperfecciones (defectos, dislocaciones y discontinuidades), da origen a una variación en el arreglo de las nubes electrónicas del esqueleto de los carbonos, lo que crea electrones desapareados y valencias parcialmente saturadas. Estas

características son las que definen las propiedades de adsorción del carbón activado, especialmente por tener compuestos polares y polarizables (Bansal R. C., 2005).

La superficie de los carbones, en particular los átomos de carbono de los bordes de los planos basales, pueden encontrarse combinados en mayor o menor proporción con otros átomos distintos al carbono (heteroátomos), dando lugar a diferentes grupos superficiales. Por otro lado, los átomos de carbono de los planos basales, poseen orbitales p que contienen electrones más o menos deslocalizados dentro de estos planos basales. La presencia o ausencia de los grupos superficiales, así como el mayor o menor grado de deslocalización de los electrones p afecta a las interacciones del carbón con otros elementos o compuestos (Mattson, 1971)(Figura 2.4).

Los carbones activados están invariablemente asociados con cantidades apreciables de oxígeno e hidrógeno (Bansal R. C., 2005), pero además pueden asociarse con átomos de azufre, nitrógeno, fósforo y halógenos (Rodríguez-Reinoso, 2005). Estos heteroátomos derivan del material de partida y se vuelven parte de la estructura química como resultado de una carbonización imperfecta, o bien son químicamente unidos a la superficie durante la activación y/o tratamientos posteriores. También hay evidencia de que el carbón activado puede absorber ciertas especies moleculares, tales como aminas, nitrobenzeno, fenoles, y varias otras especies catiónicas (Bansal R. C., 2005).

Como los bordes constituyen la superficie de adsorción principal, la presencia de estos compuestos modifica las características y las propiedades de la superficie del carbón activado (Bansal R. C., 2005).

Varios reactivos inorgánicos y orgánicos cuando están presentes en la superficie de carbono también modifican el comportamiento de la superficie y

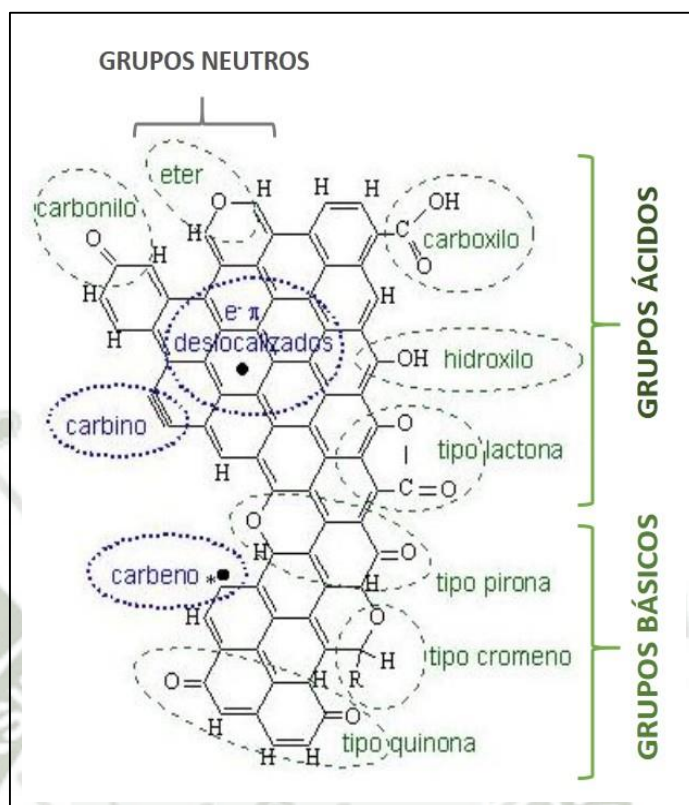


Figura 2.4. Representación esquemática de los principales grupos superficiales y la distribución de la densidad electrónica en la superficie de carbonos activados. La mayoría de estos grupos son grupos oxigenados, debido a la tendencia de los carbonos a oxidarse incluso a temperatura ambiente. Los electrones deslocalizados de los orbitales π juegan un papel muy importante en la química superficial de los carbonos. Modificada de: (Menéndez, 2006)

las características de adsorción de carbonos activados y los hacen útiles para la eliminación de gases y vapores peligrosos por quimisorción y la descomposición catalítica (Bansal R. C., 2005).

2.2.5.1 Grupos superficiales

Estudios de difracción de rayos X han demostrado que heteroátomos y especies moleculares están unidos en los bordes y esquinas de las capas aromáticas, o bien a átomos de carbono en las imperfecciones, dando lugar

a compuestos de superficie carbono-oxígeno, carbono-hidrógeno, carbono-nitrógeno, carbono-azufre y carbono-halógeno, conocidos como grupos superficiales o compuestos superficiales (Bansal R. C., 2005) (Figura 2.4).

Los grupos superficiales de carbono-oxígeno son de lejos los más importantes puesto que influyen en las características de superficie, tales como la humectabilidad, polaridad, acidez y propiedades físico-químicas (reactividad catalítica, química y eléctrica) de los carbones activados. De hecho, se dice que las combinaciones del oxígeno son las que permiten que el carbón activo se convierta en un material útil y eficaz en ciertos aspectos (Bansal R. C., 2005).

Se han reconocido tres tipos de grupos superficiales de carbono-oxígeno (ácidos, básicos y neutros). Los grupos ácidos hacen a la superficie de carbono hidrofílica y polar, y se han postulado dentro de ellos a los grupos carboxílico, lactona, y fenólicos. (Bansal R. C., 2005) Dentro de los grupos básicos, se encuentran estructuras tipo pirona, las cuales han sido referidas también como estructuras de cromeno (Garten, 1957). Los grupos neutros son formados por la quimiosorción irreversible del oxígeno a los sitios insaturados tipo etileno (Puri, 1970).

2.2.5.2 Naturaleza anfótera

En la superficie del carbón activado coexisten grupos superficiales de carácter ácido y grupos superficiales de carácter básico. El que un carbón sea globalmente ácido o básico dependerá tanto de la concentración de estos grupos como de la fuerza como ácido o base de los mismos.

De forma genérica: si el pH del medio es mayor que el punto de carga cero del carbón (pHPZC, pH en el cual el número de cargas positivas es igual al de cargas negativas de forma tal que la carga neta sobre la superficie del carbón es cero), tendremos un predominio de las cargas negativas en la

superficie del carbón; por el contrario, si $\text{pH} < \text{pHPZC}$ obtendremos una superficie cargada positivamente. Las condiciones en las que un carbón tenga una carga neta negativa serán preferibles para adsorber cationes y aquellas en las que presente una carga neta positiva lo serán para adsorber aniones.

Dado que el modificar el pH de los efluentes contaminantes no siempre resulta sencillo es preferible optimizar la química superficial del carbón activado teniendo en cuenta los criterios anteriores para que la adsorción sea máxima (U. Sevilla).

2.2.6 Propiedades y especificaciones

Como en el caso de cualquier producto industrial, las distintas propiedades del carbón activado se evalúan a través de métodos analíticos que han sido normalizados por diversas asociaciones. La ASTM de Estados Unidos es el organismo cuyos procedimientos de evaluación sigue la mayoría de los fabricantes de carbón activado. Sin embargo, existen otros a los que comúnmente se hace referencia. Entre ellos está AWWA estadounidense, la DIN de Alemania, entre otras.

En la tabla 2.2 se muestran los principales parámetros especificados para carbón activado granular, algunos de éstos, como el número de yodo, el contenido de cenizas totales, los solubles en agua, la humedad y el pH, se aplican también para el carbón activado en polvo.

2.2.6.1 Área superficial

Es el área disponible de la particular del carbón activado para la adsorción. En general, cuanto mayor sea el área superficial, mayor es la capacidad de adsorción. La normal ASTM D 3037 (American Society for Testing and Materials) identifica el procedimiento para determinar el área superficial

Tabla 2.2. Principales parámetros de un carbón activado granular para el tratamiento de agua y sus normas de análisis.

PARÁMETRO	UNIDADES	VALORES TÍPICOS	NORMA
Número de yodo	mg/g	500 a 1200	ASTM D-4607
Área superficial	m ² /g	500 a 1200	Adsorción de N ₂ (método BET) ASTM D-3037
Radio medio de poro y volumen total de poro	nm y cm ³	0.7 a 500.0 y 0.2 a 1.0	Porosimetría con mercurio y adsorción de N ₂ . ASTM C-699
Densidad aparente	g/cm ³	0.26 a 0.65	ASTM D-2854
Dureza	Adimensional	30 a 99	ASTM D-3802
Rango de tamaño de partícula	Malla estándar americana (U.S. Std Sieve)	4x8 a 20x50	ANSI/AWWA B604-90
Tamaño efectivo de partícula	mm	0.4 a 3.3	ANSI/AWWA B604-90
Coefficiente de uniformidad	Adimensional	menor a 2.1	ANSI/AWWA B604-90
Contenido de cenizas totales	% base seca	3 a 15	ASTM D-2866
Solubles en agua	% base seca	0.5 a 7	ASTM D-5029
pH del extracto acuoso	pH	2 a 11	ASTM D-3838
Humedad (al empacar)	%	2 a 15	ASTM D-2867
Longitud de semidecloración	cm	2 a 10	DIN 19603

Fuente: (Bansal, Donnet, & Stoeckli, 1998)

usando el método BET (Brunauer, Emmett y Teller) de adsorción de nitrógeno (U.S. Army Corps of Engineers., 2001).

2.2.6.2 Número de yodo

El número de yodo se refiere a los miligramos de una solución de yodo 0,02 N adsorbida durante una prueba estándar (ASTM D4607) (American Society for Testing and Materials) (U.S. Army Corps of Engineers., 2001). Es un índice del área superficial de un carbón activado. Esto se

debe a que el yodo se adsorbe con mucha eficiencia en una capa monomolecular y su tamaño le permite alojarse hasta en los poros más pequeños en los que se lleva a cabo la adsorción. Hay que señalar una coincidencia afortunada que consiste en que el número de yodo, que se expresa en mg/g –miligramos de yodo adsorbidos por gramos de carbón–, tiene un valor aproximadamente igual al del área superficial obtenida por el método BET de adsorción de N₂, expresada en m²/g. (Bansal, Donnet, & Stoeckli, 1998). Carbonos vírgenes en fase líquida generalmente tienen un número de yodo de 1000 y aquellos reactivados entre 800 y 900 mg/g. (U.S. Army Corps of Engineers., 2001).

Por otro lado, el número de yodo disminuye en proporción al grado de saturación del carbón activado. En general, el carbón requiere cambiarse cuando el número de yodo llega al 50 % de su valor original; por lo tanto, este parámetro puede utilizarse para estimar el tiempo de vida útil que resta a un carbón en uso (Bansal, 1998) .

2.2.6.3 Radio medio de poro

Es función básicamente del tipo de materia prima y se ve poco afectado por las condiciones del proceso. El método analítico para obtener su valor es caro y lento y por eso no se evalúa con frecuencia. Es una de las variables que más pesan en la selección de un carbón. Suele reportarse en nm (Bansal, Donnet, & Stoeckli, 1998).

2.2.6.4 Volumen total de poro

Se expresa en ml/g o cm³/g y es función tanto del tipo de materia prima, como del grado de activación. Es decir, su valor depende del radio medio de poro y del área superficial del carbón. Es un parámetro indicador de la capacidad de un carbón activado (Bansal, Donnet, & Stoeckli, 1998).

2.2.6.5 Distribución del tamaño de partícula

El método estándar está definido en la ASTM D2862 (American Society for Testing and Materials) es el número de las dos mallas –estándar americanas– que encuadran todo el rango de partículas que conforman un lote de carbón activado granular. Por ejemplo, 20x50 significa que las partículas pasan por la malla 20 y se retienen en la 50. La malla 80 suele considerarse como la frontera entre carbón activado granular y carbón activado en polvo (Bansal, Donnet, & Stoeckli, 1998). Los criterios entre dos tamaños de partícula es el tamaño efectivo, el cual corresponde a la abertura de la malla por la que pasa 10 % del carbón activado granular, y el coeficiente de uniformidad el cual es la relación que resulta de dividir la abertura de la malla por la que pasa 60 % del carbón entre la abertura de la malla por la que pasa 10 %, es adimensional.

La especificación de carbón activado granular para tratamiento de agua de la ANSI/AWWA B604-90 señala que el coeficiente de uniformidad no debe exceder de 2.1. En cuanto al tamaño efectivo de partícula, no se especifica un rango (Bansal, Donnet, & Stoeckli, 1998).

2.2.6.6 Densidad aparente

Es el peso en g/cm^3 de carbón totalmente seco en aire. Incluye el volumen de los poros y el de los espacios entre las partículas de carbón (AWWA, 1997) (Bansal, Donnet, & Stoeckli, 1998).

2.2.6.7 Dureza

La mayoría de los métodos reportan resultados de dureza cuyo valor está entre 0 y 100. ASTM D-3802. El resultado se reporta como valor de dureza (Bansal, Donnet, & Stoeckli, 1998).

2.2.6.8 **Contenido de cenizas totales**

Son el residuo que queda después de calcinar el carbón a 6500C, hasta llegar a peso constante, y se expresan en términos de porcentaje en base seca. En el caso de tratamiento de agua, la desventaja fundamental de las cenizas consiste simplemente en que mientras mayor es su porcentaje, menor es la cantidad de carbón realmente efectivo (Bansal, Donnet, & Stoeckli, 1998).

2.2.6.9 **Humedad (al empacar)**

Ésta se especifica ya que mientras mayor es su contenido, menor es el porcentaje de carbón neto que recibe el comprador (Bansal, Donnet, & Stoeckli, 1998).

2.2.7 **Precusores**

La materia prima para preparar carbón activado puede ser cualquier material rico en carbono. Las características estructurales de cada carbón activo dependen en gran medida del material biológico de partida, ya que en la preparación de carbones activos se abren poros respetando la estructura original del precursor (Martín M., 1990). Aunque se han investigado diversos materiales lignocelulósicos, todavía es complicado preparar carbones activos con una distribución de tamaño de poros específica, usando precursores económicos cuya transformación se realice a temperaturas bajas y así reducir los costos de producción (Ioannidou, 2007) .

Diversos carbones activados han sido preparados a partir de: aserrín de madera, bagazo cáscara de coco, cáscaras de frutos secos, cáscaras de semillas de algodón, cascarilla de arroz, cereales, corteza de árbol, granos de café, hojas de

té, huesos de aceituna, llantas, lodos residuales, mazorcas de maíz, melaza, pescado, residuos ácidos de petróleo, residuos de caucho, residuos de cuero, residuos de fertilizantes, residuos de refinería, residuos municipales, semillas

de girasol, etc. Madera (130.000 toneladas / año), carbón (100.000 toneladas/año), lignito (50.000 toneladas/año), cáscara de coco (35.000 toneladas/año) y turba (35.000 toneladas / año) son los más utilizados (Mohan, 2006).

2.2.8 Métodos de obtención

2.2.8.1 Método Físico

El método físico, también llamado método térmico o pirolítico consta esencialmente de dos partes: la carbonización y la activación del material, aunque a veces son necesarios ciertos pre-tratamientos como la molienda y el tamizado para obtener un tamaño adecuado del precursor (Bansal, Donnet, & Stoeckli, 1998).

El proceso se inicia con la carbonización, durante ésta etapa los elementos no carbonosos, como el hidrógeno, oxígeno y azufre, presentes en la materia prima, son eliminados como productos gaseosos volátiles por la descomposición pirolítica del material de partida en atmósfera inerte (de nitrógeno, usualmente) (Smith, 1952) .

La carbonización de materiales lignocelulósicos se inicia alrededor de los 170 °C y es completada generalmente en el rango de 400 a 850 °C (Ioannidou, 2007), en estas condiciones, y a lo largo de un cierto tiempo, el contenido de carbono se encuentra alrededor del 80 %, algunos átomos de carbón reaccionan y se gasifican en forma de CO₂, y otros se recombinan y condensan en forma de estructuras microcristalinas conocidas como "cristalitas gráficas elementales" (Yamada, 1959) (Bansal R. C., 2005), las cuales tienden a ser pequeñas e imperfectas, dependiendo el tamaño y grado de imperfección de la materia prima. (Grosso, 1997) . Entre los microcristales se forman espacios libres, debido al ordenamiento irregular, los cuales son bloqueados por carbono amorfo, alquitranes y otros residuos de la descomposición pirolítica, como resultado de ello los carbones producto de la carbonización presentan una

baja superficie específica (Dubinin M. , 1961) y una pequeña capacidad de absorción, aumentándose ésta capacidad a través del proceso de activación.

La activación se realiza en una segunda etapa a temperaturas entre 800 y 1100°C en presencia de un oxidante como agente activante que puede ser CO₂ y vapor de agua. En ésta etapa los espacios entre los cristalitos elementales son limpiados de alquitrán^a y otros materiales carbonosos, además se remueve el carbón desorganizado, exponiendo las cristalitas a la acción del agente activante, permitiendo el desarrollo de una estructura microporosa. En la última fase de la reacción se produce el ensanchamiento de los poros existentes y la formación de poros grandes por agotamiento de las paredes entre los poros adyacentes. Esto provoca un aumento en la porosidad transicional y la macroporosidad. (Bansal R. C., 2005) (Martín M., 1990), por consiguiente el proceso dota al carbón activado de un área superficial extremadamente alta.

Como resultado de los procesos de carbonización y activación se obtendrán carbones activos con unas características porosas que vienen determinadas por varios factores tales como material de partida (Jüntgen, 1977), temperaturas y tiempos de carbonización y activación (Hassler, 1963) (Millet, 1965), velocidad de calentamiento (Smisek & Cerny, 1970), tamaño de las partículas del material de partida (Hassler, 1963), composición y flujo volumétrico de los gases (Bansal, Donnet, & Stoeckli, 1998), entre otros.

^a El alquitrán es una sustancia bituminosa, grasa, oscura y de olor fuerte, que se obtiene de la destilación de ciertas materias orgánicas, principalmente de la hulla, el petróleo, la turba, los huesos y de algunas maderas resinosas.

2.2.8.2 Método químico

La activación química se utiliza casi exclusivamente para materiales lignocelulósicos. (Balci, 1992), El proceso involucra el mezclado de la materia prima original con el agente activante (deshidratante), formando una pasta que luego es secada y carbonizada en un horno, a una temperatura entre 400 y 600°C, ocurriendo una deshidratación con el resultado final de la creación de una estructura porosa y una ampliación del área superficial (Grosso, 1997). El producto resultante se lava, con objeto de dejarlo tan libre como sea posible del químico utilizado, así como para recuperar y reutilizar éste último. La rentabilidad del proceso radica, en gran medida, en la eficiencia de dicha recuperación.

Los agentes activantes más usados son: ácido fosfórico (H_3PO_4), cloruro de cinc (ZnCl_2), ácido sulfúrico (H_2SO_4), aunque también se han usado sulfuros y tiocianatos de potasio, cloruros de calcio y magnesio, hidróxidos de metales alcalinos, entre otras sustancias, dependiendo de la materia prima original a utilizar y el mayor o menor volumen de poros de un tipo o de otro que se quiera obtener (Mohan, 2006).

La acción electrolítica del agente activante hace que la celulosa se someta a un cambio conocido como tumefacción, en el cual las moléculas en dirección del eje longitudinal permanecen sin cambios, y los enlaces laterales son rotos, produciendo así, un incremento en los espacios inter-e-intra miceliales hasta que finalmente la celulosa es dispersada. Al mismo tiempo, otras reacciones hidrolíticas u oxidativas, se llevan a cabo, despolimerizando gradualmente las macromoléculas. Estos procesos conducen a la formación de una masa plástica homogénea que consiste en una sustancia parcialmente despolimerizada saturada uniformemente con el agente activante (Browning, 1963) (Smisek & Cerny, 1970). Con la acción de la temperatura se dará lugar a la deshidratación,

descomponiendo sustancias orgánicas y evitando la formación de productos de degradación no-carbonizados (tar) (Balci, 1992).

Los parámetros fundamentales que controlan el proceso de activación química y el producto a obtener son: la relación de impregnación, la temperatura de activación y el tiempo de residencia. (Bansal, Donnet, & Stoeckli, 1998). Cabe resaltar además que mediante esta tecnología no se obtienen las mismas placas gráficas que resultan del método de activación térmica. Las paredes del carbón más bien se asemejan a una molécula orgánica, parte aromática y parte alifática, o a un polímero muy ramificado y entre ligado, éstas paredes no son planas, sino rugosas –aun en el caso de los micro poros– y contienen grandes cantidades de átomos distintos al carbono, principalmente oxígeno (Grosso, 1997).

2.2.9 Reactivación del carbón activado

Afortunadamente, la estructura gráfica del carbón activado hace que éste sólido sea muy estable bajo condiciones muy distintas. Resiste temperaturas elevadas, así como cambios bruscos de la misma, no se ve afectado por ácidos, álcalis ni por muy diversos solventes, aunque reacciona con oxidantes fuertes. Basados en estas propiedades, existen métodos llamados reactivación o de regeneración, con los que pueden eliminarse adsorbatos de diversa naturaleza y sustancias orgánicas e inorgánicas depositadas en la superficie del carbón. (Turčániová, 2004). Un carbón activado que se retira del proceso en el que se utilizó, se determina carbón agotado, independientemente de que se deseché o de que se vaya a reactivar. Mientras más duro es un carbón, menor porcentaje de este se pierde a lo largo del ciclo de reactivación, ya que resiste mejor los esfuerzos mecánicos a los que se somete, empezando por el manejo y transporte del mismo (Bansal, Donnet, & Stoeckli, 1998).

2.2.10 Formas del carbón activado

El carbon activado puede ser comercializado en varias formas: granular, en polvo, pelletizado o en fibras. El carbón activado en polvo generalmente tiene partículas del tamaño de 44 μm , las cuales permiten una adsorción rápida, no se usan en lecho fijo para fase líquida puesto que generan una importante caída de presión, a menos que las condiciones de trabajo lo requieran. (Najm, 1990) El carbón granulado se presenta en tamaños de 0.6 a 4.0 mm, es duro, resistente a la abrasión y relativamente denso para soportar las condiciones de operación. Aunque este tipo de carbones es más caro que el tipo en polvo, presentan la ventaja de su uso en lechos al no ocasionar problemas hidrodinámicos, y de ser fácilmente regenerados y reutilizados (Hutchins, 1980) (Derbyshire, 2001) (Najm, Snoeyink, Sudan, 1990)

2.2.11 Aplicaciones

Los carbones activados son versátiles y excelentes adsorbentes. Sus aplicaciones más importantes están referidas a su uso en la remoción, por adsorción, del color, olor, sabor, y otras impurezas orgánicas e inorgánicas no deseadas en el agua potable; en el tratamiento de suelo urbano y aguas residuales industriales; en recuperación de solventes; purificación del aire en espacios habitados, lugares de procesamiento de alimentos y la industria química, para la eliminación del color de diversos tipos de jarabes, aceites y grasas, en la purificación de muchos productos químicos, farmacéuticos y alimentos, así como en los respiradores para trabajar en ambientes hostiles, entre otras aplicaciones en fase gaseosa.

Por otro lado en el campo de la hidrometalurgia están siendo cada vez más utilizados para la recuperación de oro, plata, y compuestos inorgánicos, así como catalizador y/o soporte de catalizadores. Su uso en medicina y salud está referido a combatir ciertos tipos de enfermedades bacterianas y para la eliminación de ciertas toxinas en intoxicaciones y envenenamientos.

En el campo de la química nuclear también se presenta un futuro prometedor para los carbones activos (Jüntgen, 1977). En el proceso de fusión nuclear se producen gases radiactivos, algunos de ellos con largo periodo de semidesintegración, tales como ^{131}I , ^3H y ^{85}Kr ; éste último es retenido en carbones activos de poros muy estrechos. En las centrales nucleares se ha conseguido ya, por otra parte, que los isótopos de yodo radiactivos se intercambien por yodo no radiactivo en carbones activos impregnados con yoduro potásico.

Todas estas aplicaciones antes mencionadas son de interés para la mayoría de sectores económicos. (Bansal R. C., 2005) pero en general si se pretende buscar un carbón activo que sea adecuado para un proceso en disolución, interesarán poros relativamente grandes, que permitan fácilmente el contacto líquido-carbón (Giles C. E., 1969). Si, en cambio, lo que se busca son carbones adecuados para retención de gases, interesarán poros muy pequeños para producir un mejor contacto gas-carbón (Walker, 1965).

2.3 ADSORCIÓN

Adsorción es el enriquecimiento del adsorbato (gas o líquido) en la superficie de un adsorbente, en la que queda retenido, siendo la desorción el fenómeno inverso. La adsorción surge como resultado de la insaturación y el desbalance de las fuerzas moleculares presentes en la superficie sólida. Por lo tanto, cuando un sólido entra en contacto con un fluido, líquido o gas, se produce una interacción entre sus campos de fuerza, debido a que el sólido busca la compensación atrayendo y reteniendo en su superficie moléculas, átomos o iones del gas o líquido. (Bansal R. C., 2005) Al inicio de la adsorción la atracción es mayor, ya que toda la superficie se encuentra disponible, conforme se va dando este fenómeno disminuye la superficie sólida libre y decrece la velocidad de adsorción mientras aumenta la velocidad de desorción hasta alcanzar el equilibrio (cuando ambas velocidades son iguales) (Paredes, 2011).

La adsorción comprende dos tipos de fuerzas: las fuerzas físicas que pueden ser momentos dipolo, fuerzas de polarización, fuerzas de dispersión, o interacciones repulsivas de corto alcance; y las fuerzas químicas que son fuerzas de valencia derivadas de la redistribución de los electrones entre la superficie sólida y los átomos adsorbidos (Bansal R. C., 2005).

Considerando estas fuerzas la adsorción puede clasificarse como física o química. En el caso de la fisiosorción, el adsorbato se une a la superficie por fuerzas de van der Waals relativamente débiles (Bansal R. C., 2005), la entalpía de adsorción está entre los 10 y 20 KJ/mol, es un proceso reversible que disminuye con el aumento de la temperatura, la adsorción toma lugar en cualquier punto del adsorbente y se lleva a cabo en monocapa o multicapa, no existen reacciones superficiales tales como de neutralización, descomposición, etc) y el adsorbato mantiene su identidad (Barrow, 1975). Por otro lado la quimiosorción implica compartir o intercambiar electrones entre las moléculas de adsorbato y la superficie del adsorbente, presentando verdaderos enlaces químicos (Bansal R. C., 2005) siendo por lo tanto mucho más fuerte que en la fisiosorción, su entalpía de adsorción se encuentra entre 40 y 400 KJ/mol, y el incremento en la temperatura es favorable puesto que es un proceso irreversible, se lleva a cabo en puntos específicos de la superficie en una monocapa, y pueden darse reacciones superficiales (disociación, catálisis, reconstrucción, etc.), el adsorbato cambia su estructura química respecto al precursor (Barrow, 1975).

El proceso de adsorción que se da en un sistema depende de la naturaleza tanto del adsorbato como del adsorbente, la reactividad de la superficie, el área superficial del adsorbato, la temperatura y la presión de adsorción. (Paredes, 2011). Se da en tres etapas, en la primera ocurre la difusión externa, en la cual el adsorbato se aproxima a la superficie externa del sólido, venciendo la resistencia de la interface sólido-fluido, en la segunda etapa toma lugar la difusión interna, debido a que la superficie externa tiende a ser menor al 1 % del total, por ende el

adsorbato migra a través de la red porosa del sólido para finalmente producirse la adsorción en la tercera etapa (Sepúlveda & Bustamante, 2008).

2.3.1 Isotermas de adsorción

En la práctica, los datos de la adsorción experimental son usualmente representados en forma de isotermas de adsorción debido a que la investigación del proceso a temperatura constante es lo más conveniente. (Bansal R. C., 2005). Por lo tanto la isoterma de adsorción es la relación de dependencia, a una temperatura constante, de la cantidad de adsorbato adsorbido por peso unitario de adsorbente, con respecto a la concentración del adsorbato en el equilibrio (Martín M., 1990).

Cuando el proceso de adsorción se lleva a cabo en un sistema sólido-gas, la isoterma permite determinar el área superficial del adsorbente, el volumen de poros y la distribución de estos, el calor de adsorción y la adsorptividad relativa del gas o vapor sobre el adsorbente. (Bansal R. C., 2005). Por otro lado, las isotermas en fase líquida (American Society for Testing and Materials) permiten: identificar si la adsorción es una tecnología viable, realizar una estimación previa de la capacidad de equilibrio del carbón a utilizar y la dificultad relativa de éste para eliminar los contaminantes, evaluar los cambios en el proceso de adsorción con respecto a la concentración de contaminantes, determinar la cantidad máxima de contaminantes que pueden ser adsorbidos a una concentración inicial dada, así como comparar las eficiencias relativas de las diversas calidades de carbones existentes.

Con la finalidad de describir el proceso de adsorción, se han desarrollado, a partir de las isotermas, diversos modelos matemáticos, entre ellos están las ecuaciones propuestas por Langmuir, Freundlich, Temkin, Brunauer-Emmett-Teller, y Dubinin.

2.3.1.1 Ecuación de isoterma de Langmuir

Es una de las ecuaciones más conocidas, y la primera teóricamente desarrollada. El científico norteamericano I. Langmuir (Langmuir, 1918) deriva esta ecuación basada en suposiciones de una superficie lisa y homogénea, en la cual cada entidad (átomos, moléculas o iones) está adsorbida en sitios localizados que tienen capacidad para una y sólo una entidad; así mismo, el estado de energía de cada entidad adsorbida es la misma en todos los sitios de la superficie, independiente de la presencia o ausencia de otras entidades adsorbidas en sitios vecinos.

Este modelo se admite generalmente para la quimisorción y para la adsorción física a presiones bajas y temperaturas moderadamente altas, de gases en carbones microporosos (Dacey, 1954) (Bansal R. A., 2002). Su ecuación general es:

$$\frac{x}{m} = \frac{Vm * KCe}{1 + KCe} \quad (Ecuación 2.1)$$

La forma lineal ($y=mx+b$) puede ser escrita como:

$$\frac{Ce}{\frac{x}{m}} = \frac{1}{Vm} * Ce + \frac{1}{KVm} \quad (Ecuación 2.2)$$

ó

$$\frac{1}{\frac{x}{m}} = \frac{1}{KVm} * \frac{1}{Ce} + \frac{1}{Vm} \quad (Ecuación 2.3)$$

En donde x/m es la cantidad adsorbida por unidad de masa de adsorbente (mg/g), y Ce es la concentración de equilibrio del contaminante en la solución luego de la adsorción (mg/L). Por medio de la gráfica se obtiene el término K que representa la constante de equilibrio (L/mg) y el término

V_m que representa la cantidad máxima que puede ser adsorbida (mg/g), éste valor corresponde a la formación de una monocapa sobre la superficie del adsorbente, puede ser usado para calcular el área superficial del adsorbente (Bansal R. C., 2005).

2.3.1.2 Ecuación de isoterma de Freundlich

La isoterma desarrollada por Freundlich (Freundlich, 1939) describe el equilibrio en una superficie heterogénea y no asume la adsorción en monocapa. (Mohan, 2006). Es una limitante de la isoterma de Langmuir, aplicable solo en rangos intermedios de presiones de vapor; este modelo es de significancia para la quimiosorción, aunque también ha sido usada para explicar la fisiosorción (Bansal R. C., 2005).

Su ecuación general corresponde a:

$$\frac{x}{m} = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{Ecuación 2.4})$$

La forma lineal ($y=mx+b$) de la ecuación de Freundlich puede ser escrita como:

$$\ln \frac{x}{m} = \frac{1}{n} * \ln C_e + \ln K_f \quad (\text{Ecuación 2.5})$$

En donde los términos K_f y n son constantes empíricas, relacionadas con la capacidad de adsorción máxima y la intensidad de adsorción, n representa el parámetro que caracteriza la heterogeneidad energética cuasi-gaussiana de la superficie de adsorción. Por medio de la gráfica de $\ln x/m$ versus $\ln C_e$ se obtienen los términos KF y n (Bansal R. C., 2005).

2.3.1.3 Ecuación de isoterma de BET

La teoría básica BET extiende la aplicación del modelo monocapa de Langmuir a todas las capas de adsorción, en las que la primera capa de

moléculas adsorbidas actúa como una base para la adsorción de la segunda capa de moléculas, la que a su vez actúa como una base para la tercera capa, y así sucesivamente a medida que aumenta la presión relativa, de modo que el concepto de localización y superficie homogénea se mantiene.

Brunauer, Emmett y Teller (Brunauer, 1943) (Emmett & Brunauer, 1935) fueron de la opinión de que la polarización de la segunda capa de moléculas de gas, adsorbidas por la primera, será muy pequeña como para constituir una parte importante de la energía de enlace entre ambas capas, al menos, en aquellos casos en los que las moléculas de gas no poseen permanentes momentos dipolo. Estos investigadores propusieron que las fuerzas que actúan en la adsorción multicapa, son las mismas que aquellas que actúan en la condensación de los vapores.

En el caso de adsorción en fase líquida, sólo la primera capa de moléculas adsorbidas, que está en contacto directo con la superficie del adsorbente, está obligado por las fuerzas de adsorción procedentes de la interacción entre el adsorbato y el adsorbente. Por lo tanto, las moléculas en la segunda y subsiguiente capa tendrá las mismas propiedades que en el estado líquido.

La ecuación BET tiene un papel importante en los estudios de adsorción, ya que representa las formas de isothermas reales, es también llamada forma simple o infinita de BET, generando una isoterma tipo S:

$$V = \frac{V_m CP}{(P_o - P) \left[1 + \frac{(C - 1)P}{P_o} \right]}$$

(Ecuación 2.6)

Donde "V" y "Vm" son el volumen adsorbido a la presión relativa de equilibrio (P/P_o) y a la capacidad relativa de la monocapa; C es una constante relacionada exponencialmente a la temperatura de adsorción en la primera y las subsecuentes capas. Esta ecuación puede ser reescrita en su forma lineal como:

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)}{V_m C} * \frac{P}{P_o} \quad (\text{Ecuación 2.7})$$

En la que el ploteo de $\frac{P}{V(P_o - P)}$ versus P/P_o permite calcular la pendiente $\frac{(C-1)}{V_m C}$ y el intercepto $\frac{1}{V_m C}$.

El método BET resulta siendo un método poderoso y extremadamente útil para la estimación de superficies de varios materiales, generando isothermas tipo II y V entre el rango 0.05 y 0.3 de presiones relativas. El área superficial específica puede ser calculada a partir la siguiente ecuación:

$$SBET = \frac{V_m N_A A_m}{V_{mol}} \quad (\text{Ecuación 2.8})$$

En la cual "Vm" es el volumen de la monocapa, "NA" es la constante de Avogadro y Vmol es el volumen molar del gas. El área de sección transversal (Am) de cualquier molécula de gas adsorbida puede ser estimada a partir de la densidad de la fase condensada del mismo.

Para las determinaciones de área superficial, el nitrógeno es el adsorbato ideal, exhibiendo la propiedad inusual de que en casi todas las superficies de su valor "C" es lo suficientemente pequeño como para evitar la adsorción localizada y sin embargo lo suficientemente grande como para

evitar que la capa adsorbida se comporte como un gas de dos dimensiones, además las propiedades únicas del nitrógeno han dado lugar a su aceptación como adsorbato universal estándar con un área de sección transversal de $0,162 \text{ nm}^2$ asignado a su punto de ebullición de $-195.6 \text{ }^\circ\text{C}$ (Livingstone, 1949). Usando BET es posible medir los poros hasta 10 nm .

2.3.1.4 Ecuación de isoterma de Dubinin

La teoría del potencial de adsorción y la ecuación de Dubinin, se han desarrollado principalmente para adsorbentes microporosos, representan la dependencia de la temperatura de adsorción y permiten el cálculo de funciones termodinámicas importantes, tales como el calor y la entropía de adsorción. Dubinin y sus colaboradores (Dubinin & Radushkevich, 1947) expresaron analíticamente sus observaciones haciendo posible la obtención de una ecuación de la isoterma de adsorción y del cálculo del volumen de microporos apropiado. La ecuación de Dubinin es válida en el rango de presiones relativas de 1×10^{-5} a $0,2$ o $0,4$, lo que corresponde a aproximadamente 85 a 95% de llenado de los microporos. La forma lineal de la ecuación Dubinin-Radushkevich es:

$$\ln q_e = \ln q_m - B e^2 \quad (\text{Ecuación 2.9})$$

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

Por otro lado Kaganer (Kaganer, 1959) modificó la ecuación de Dubinin para producir un método que permita calcular el área superficial específica, su atención se limita a la región de monocapa y asume que la adsorción a muy bajas presiones relativas resulta en la formación de una

capa monomolecular sobre las paredes de todos los poros. Este método por lo tanto obtiene la capacidad de monocapa en lugar del volumen de los microporos. El método es aplicable debajo de la presión relativa de 10^{-4} .

2.3.1.5 Clasificación de isothermas en sistema sólido-gas

En un sistema sólido-gas, la isoterma a una temperatura dada relaciona la cantidad adsorbida en el material adsorbente a distintas presiones relativas (P/P_0). La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) clasifica las isothermas de adsorción en seis tipos, los cuales se muestran en la Figura 2.5.

Las isothermas tipo I son conocidas como isothermas de Langmuir. Esta isoterma es característica de la quimisorción y de la fisisorción en materiales altamente microporosos (Bansal R. C., 2005) en los que hay una fuerte interacción adsorbato-adsorbente, deteniéndose la adsorción cuando los microporos están llenos.

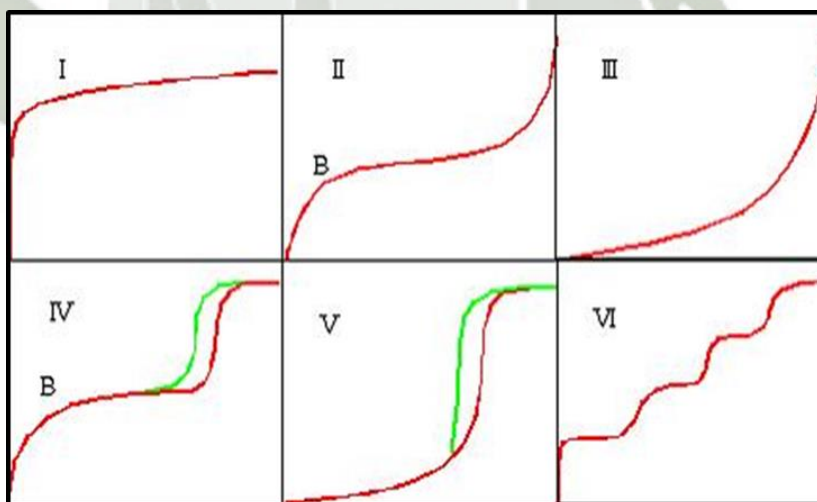


Figura 2.5. Clasificación de isothermas en sistema sólido-gas. Tomado de: *Universidad de Oxford. Surface Analysis Facility* . <http://saf.chem.ox.ac.uk/operating-principles-3.aspx>

En el caso de la isoterma tipo II se diferencian tres zonas, a presiones relativamente bajas se da la formación de una monocapa de adsorbato y a medida de que se incrementa la presión relativa, se origina la formación de una multicapa que aumenta casi linealmente. El punto B indica la presión relativa a la cual se completó la monocapa y es igual a su capacidad. (Emmett & Brunauer, 1935). En la tercera zona la cantidad adsorbida aumenta drásticamente cuando las presiones relativas tienden a la unidad. Esta isoterma es frecuente en los sólidos meso y macroporosos, ya que en estos no hay impedimento de formación de una multicapa a presiones relativas altas.

Las isotermas III y V muestran una interacción débil adsorbato-adsorbente a presiones relativas bajas pero, una vez que una molécula ha sido adsorbida, las interacciones adsorbato-adsorbato tienden a promover la adsorción de más moléculas convirtiendo la isoterma convexa con respecto al eje de presión. Las isotermas tipo III se obtienen generalmente en el caso de adsorbentes macroporosos o no porosos, y las del tipo V en adsorbentes mesoporosos o microporosos con adsorbatos tanto polares como no polares. Presentan además ciclo de histéresis.

La isoterma tipo IV, presenta una zona inicial parecida al Tipo II, y es característica de sólidos mesoporosos (Gregg, 1977; Kiselev, 1958; Carman, 1951; Zweitring P, 1956). Presenta un ciclo de histéresis, el cual se asocia al llenado y vaciado de los poros por dos rutas diferentes: adsorción y desorción.

Finalmente la isoterma tipo VI se asocia a una adsorción capa por capa sobre superficies uniformes (llamada isoterma escalonada). Es posible observar este tipo de isoterma en sistemas en los que se produce un

cambio de densidad o empaquetamiento en la fase adsorbida a cierto valor de presión relativa.

2.3.1.6 Clasificación de isotermas en sistemas sólido-líquido

La adsorción en un sistema sólido-líquido es un proceso frecuente pero a su vez más complejo que en un sistema sólido-gas. Esto se debe a que el solvente podría participar en el proceso de adsorción (adsorción cooperativa) compitiendo con el o los solutos por ocupar los centros activos del adsorbente. Las isotermas de adsorción en el sistema sólido-líquido se obtienen relacionando la cantidad de soluto adsorbido por gramo de adsorbente (q_e) versus la concentración del soluto en el equilibrio (C_e).

La clasificación de isotermas más usada para los sistemas sólido-líquido es la de Giles y Smith (Giles & Smith, 1974), en la que se propone cuatro clases de modelos: S, L, H y C, las cuales se diferencian por el comportamiento inicial de la isoterma. La del tipo S es convexa y la del tipo L es cóncava en relación al eje de concentración del soluto en la solución, asemejándose a las del tipo III y I, de la clasificación de la IUPAC. La del tipo H se caracteriza por una fuerte adsorción del adsorbato a bajas concentraciones, mientras que la del tipo C presenta un comportamiento lineal para bajas concentraciones, característica de un sistema no competitivo. Así también, para mostrar las diferencias que se encuentran a altas concentraciones de soluto, se divide a las isotermas en los subgrupos 1, 2, 3, 4 y 5 (Figura 2.6).

2.4 CROMO

El cromo es un elemento metálico con estados de oxidación que van desde cromo (II) a cromo (VI) con la predominancia de los estados trivalente (III) y

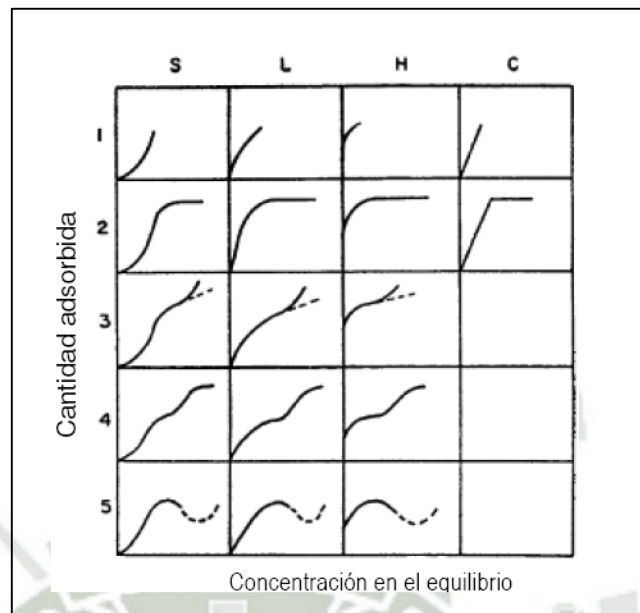


Figura 2.6. Clasificación de isothermas en sistemas sólido-líquido.
Tomado de: Giles y Smith, 1974

hexavalente (VI). (ATSDR, 1998). En la tierra es el elemento número 21 más abundante y el sexto como metal de transición. (Mohan, 2006). El cromo elemental (0), no se produce de forma natural, el estado divalente, cromo II (cromoso), es relativamente inestable en condiciones ambientales y se oxida fácilmente al estado trivalente (III) o crómico. Los compuestos de cromo trivalente son los más estables en condiciones ambientales y se producen en la naturaleza como minerales. El estado hexavalente (VI o cromato) es el segundo estado más estable, sin embargo, su producción natural como mineral es rara (Hurlbut, 1971) (Papp J.F, 2001), surgiendo los compuestos de cromo hexavalente principalmente de fuentes antropogénicas (Alimonti, 2000) (Barceloux, 1999) (EPA U. E., 1984) (Johnson, 2006) (Shanker AK, 2005).

2.4.1 Especiación

En su estado +3 es considerado un bioelemento, pero en su estado +6 es mutagénico. Los compuestos de cromo hexavalente son reducidos a su forma

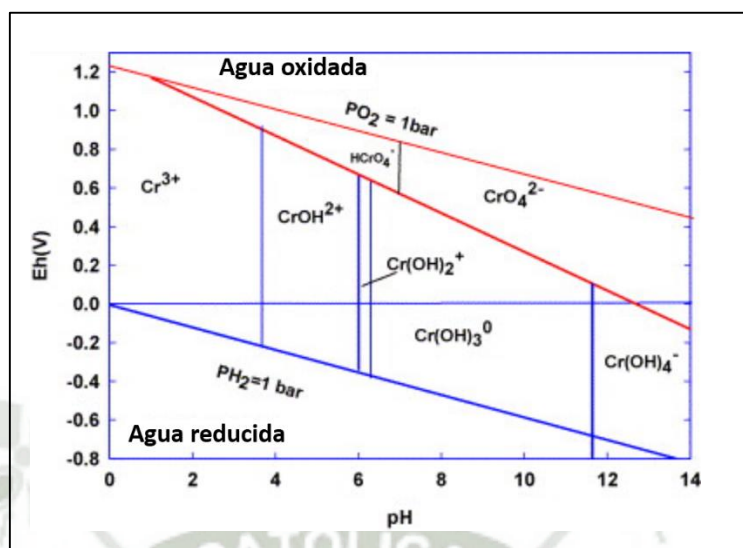


Figura 2.7. Diagrama Eh-pH para cromo. Cr (III) predomina a $pH < 3,0$. A $pH > 3,5$, la hidrólisis acuosa de Cr (III) produce las especies hidroxilo de cromo trivalentes $Cr(OH)^{2+}$, $Cr(OH)_2^+$, $Cr(OH)_3^0$ (precipitado amorfo) y $Cr(OH)_4^-$. El cromo hexavalente existe principalmente en forma de sales de ácido crómico (H_2CrO_4), de iones de cromato de hidrógeno ($HCrO_4^-$) y de iones de cromato (CrO_4^{2-}), dependiendo del pH. Tomado de (Mohan, 2006)

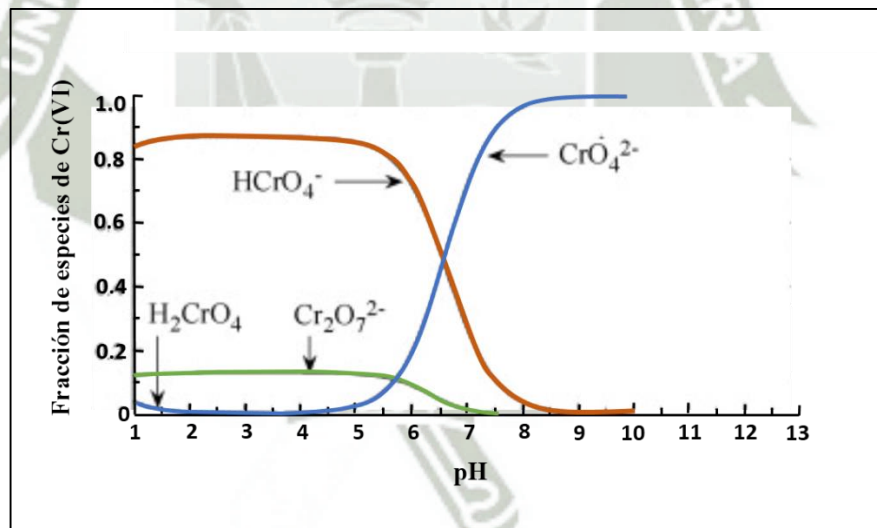


Figura 2.8. Diagrama de especiación de Cr (VI) en función del pH. H_2CrO_4 predomina a pH bajo aproximadamente 1,0, $HCrO_4^-$ a valores de pH entre 1,0 y 6,0, y CrO_4^{2-} a pHs aproximadamente por encima de 6,0. El ion dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$), un dímero de $HCrO_4^-$ menos una molécula de agua, se forma cuando la concentración de cromo excede de aproximadamente 1g/ L. Modificado de (Weng, 2007)

trivalente en presencia de materia orgánica oxidable. Sin embargo, en aguas naturales donde hay una baja concentración de materiales reductores, los compuestos de cromo hexavalente son más estables (EPA U. E., 1984) (Loyaux-Lawniczak, 2001). Por lo lado, la especiación de cromo en el ambiente contaminado llega a ser crítica para la comprensión de su destino y exposición.

El comportamiento de la hidrólisis de Cr (III) es complicado y produce especies mononucleares ($\text{Cr}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$ y $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$) y polinucleares ($\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$ y $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$). Sin embargo, Cr (VI) exhibe una hidrólisis relativamente más simple dando solo productos neutros y especies aniónicas (HCrO_4^- , CrO_4^{2-} y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), (Li & Xue, 2001) considerados más tóxicos que Cr(III) debido a su alta solubilidad y movilidad. El límite máximo en agua recomendado por la EPA es 100 $\mu\text{g/L}$ de Cr (VI).

El diagrama Eh-pH (Figura 2.7) presenta los datos de equilibrio e indica los diferentes estados de oxidación y formas químicas del cromo que existen dentro de los rangos especificados; así mismo, el diagrama de especiación para cromo (VI) dependiente del pH se detalla en la Figura 2.8.

2.4.2 Toxicología

Las principales vías de ingreso del cromo al organismo son por inhalación, ingestión o vía dérmica (Tabla 2.3). La vía de ingreso más importante es la oral, pero en trabajadores es la vía inhalatoria y dérmica. Su principal acción es cáustica local, una vez que ingresa al organismo, este metal tiene afinidad por las proteínas, fijándose en ellas y formando compuestos muy estables. En sus formas trivalentes y hexavalentes, desnaturaliza las proteínas y precipita los ácidos nucleicos. En animales puede existir la ingestión oral debido a la alimentación, adsorbiéndose cromo III en menos de un 1 % y el cromo (VI) en un 10 %. En el medio ambiente la mayoría de los compuestos de cromo

Tabla 2.3. Principales efectos clínicos de la exposición a Cr (VI).

	Intoxicación Aguda	Intoxicación Crónica
INHALACIÓN	Irritación en el aparato respiratorio, broncoespasmos, dificultad para respirar, tos y sibilancias (1,2), asma por cromo(5) , efectos neurológicos (1,2,3)	En forma prolongada causa ulceraciones indoloras en tabique nasal hasta perforaciones, bronquitis, disminución en la función pulmonar, neumonía, bronco neumonía crónica obstructiva, asma (1, 2,3), hemorragias y secreciones de mal olor (5). Complicaciones durante el embarazo y parto (1). En animales se observó reducción en el tamaño fetal, en el número de espermatozoides y la degeneración de los tubos seminíferos (1,3). Incremento del riesgo de cáncer de pulmón (1, 3,4)*.
INGESTIÓN	Vértigo, vómitos, dolor abdominal (5), hemorragia (1), sed intensa, oliguria o anuria causando la muerte por uremia, inflamación masiva del tubo digestivo, necrosis desde la boca al yeyuno. (5)	Hepatitis aguda con ictericia incluyendo nauseas, vómitos, pérdida de apetito y hepatomegalia dolorosa (9), efectos en el hígado, vaso, sistema inmunológico y gastrointestinal, y posiblemente en la sangre. (1,2,3)
DÉRMICA	Eritemas, eccema irritativo secretante (5)	Dermatitis eczematososa incapacitante con edema y ulceraciones que se cicatrizan con lentitud especialmente en antebrazo, úlceras crónicas de bordes marcados indoloras pruriginosas que pueden extenderse a la articulación.(1,2,3)

**Sólo los compuestos de cromo VI, han sido reportados como carcinogénicos en animales de estudio, por ello la EPA ha concluido que sólo Cromo (VI) puede ser clasificado como carcinógeno humano. (1,7)*

1. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological Profile for Chromium. U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, GA. 1998.
2. U.S. Environmental Protection Agency. Toxicological Review of Hexavalent Chromium. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC. 1998.
3. World Health Organization. Chromium. Environmental Health Criteria 61. Geneva, Switzerland. 1988.
4. U.S. Environmental Protection Agency. Integrated Risk Information System (IRIS) on Chromium VI. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC. 1999.
5. Corporación RITA-CHILE. Ficha de seguridad Cromo metálico. Centro de Documentación de la Corporación RITA-CHILE.

que se encuentran en el suelo están formando complejos, sin embargo, el cromo suspendido en el aire, proveniente de fuentes industriales precipita en la tierra y agua depositándose en los sedimentos.

2.4.3 Procesos industriales

Las principales fuentes antropogénicas de contaminación del cromo son las actividades mineras e industriales por ello varios procesos se han desarrollado para eliminar el cromo presente en efluentes.

El metal de cromo se utiliza principalmente para la fabricación de acero y similares. Los compuestos de cromo, en cualquiera de las formas de cromo (III) o cromo (VI), se utilizan para el cromado, en la fabricación de colorantes y pigmentos, cuero y conservación de la madera, así como en el tratamiento de agua de las torres de refrigeración. En cantidades más pequeñas se utilizan en los lodos de perforación, textiles, y tóner para fotocopadoras (ATSDR, 1998). Así mismo, las fuentes industriales más importantes de cromo en la atmósfera son los relacionados con la producción de ferrocromo, el procesamiento de mineral refinado, productos químicos y refractarios, en plantas productoras de cemento, convertidores catalíticos para automóviles, curtiembres de cuero y pigmentos de cromo (EPA U. E., 1998) .

2.4.4 Tecnologías de remoción

Los métodos más comúnmente usados para reducir la concentración de Cr (VI) de agua y aguas residuales son intercambio iónico sobre resinas poliméricas, coagulación-floculación, separación por membranas, ultrafiltración, flotación, electrocoagulación, sedimentación, lavado de suelo, fitorremediación, osmosis inversa, diálisis, electrodiálisis, dilución, arrastre con aire, arrastre de vapor, floculación, quelación (Mohan, 2006), adsorción sobre carbón activado y reducción / precipitación química /sedimentación). Este último método es el más usado y a la vez muy ineficaz, ya que produce una gran cantidad de lodos que constituye un residuo sólido con problemas de

eliminación, además de no poder recuperar el cromo precipitado, por ello el método no es atractivo económicamente debido a los altos costos operativos. La adsorción se considera como un método eficiente para eliminar metales pesados presentes en aguas residuales. Diversos materiales adsorbentes se han probado para eliminar Cr (VI) en solución acuosa, entre estos materiales destacan carbón activado, alúmina activada, zeolitas naturales y varios biosorbentes (Mohan, 2006).

2.5 PLANEAMIENTOS FACTORIALES

La creciente necesidad de optimizar productos y procesos, minimizando costos y tiempo, maximizando rendimiento, productividad entre otros objetivos ha llevado a los profesionales a buscar técnicas sistemáticas de planeamiento de experimentos.

Haaland (Haaland, 1989) presenta de forma esclarecedora los tres caminos que se pueden adoptar para la resolución de un problema experimental. El primer método es el procedimiento experimental más difundido y usual “one-at-a-time”, estudio de una variable a la vez, donde se valida una de las variables estudiadas a diferentes condiciones y las demás son fijadas. Posteriormente el mejor valor encontrado es fijado y las otras variables son alteradas hasta que todas ellas son consideradas. Este método puede ser usado, sin embargo, es bastante ineficiente, puesto que no puede detectar interacciones entre las variables por no explorar completamente el espacio de soluciones. El segundo método tradicional es la búsqueda de un resultado a través de una matriz, donde todas las combinaciones son investigadas para obtener una solución final. Este método tiene la ventaja de explorar todo el espacio experimental, pero posee la gran desventaja de necesitar un gran número de ensayos. El tercer método es la resolución del problema a

través de un planeamiento experimental factorial, el cual puede ser realizado usando un menor número de medidas y explorando todo el espacio experimental. Una metodología del planeamiento factorial asociada al análisis de superficies de respuesta es una herramienta fundamentada en la teoría estadística, que brinda información segura sobre un proceso, minimizando el empirismo que envuelven las técnicas de tentativa y error. (Box, 1978).

Las ventajas de este planeamiento son: reducir el número de experiencias y mejorar la calidad de la información obtenida, reduciendo el trabajo, tiempo y costo final; analizar los factores simultáneamente pudiéndose verificar y cuantificar los efectos sinérgicos y antagónicos entre ellos, optimizar más de una respuesta al mismo tiempo, calcular y validar el error experimental, y depender más de la competencia del profesional en su área que de sus conocimientos en estadística.

2.5.1 Experimentos Factoriales

Los experimentos delineados en esquemas factoriales son aquellos que envuelven combinaciones entre los niveles de dos o más factores. (Rodriguez & Lemma, 2009). En un experimento factorial se investigan simultáneamente los efectos de cierto número de diferentes factores. La necesidad de estudiar conjuntamente varios factores obedece principalmente a encontrar un modelo que describa el comportamiento general del fenómeno en estudio y a optimizar la respuesta o variable independiente, es decir, encontrar la combinación de niveles de los factores que optimizan esa respuesta, donde el número de planeamientos experimentales factoriales necesarios depende principalmente del número de variables independientes a ser estudiadas y del objetivo buscado (Box, 1978).

2.5.2 Metodología de superficies de respuesta

El objetivo de la metodología de superficies de respuesta es optimizar una o más variables de interés, lo cual se logra al determinar sus mejores condiciones de operabilidad. Para ello se utiliza un conjunto de técnicas estadísticas que nos permiten analizar y modelar la forma en que la variable de interés es influenciada por otras. Se pueden distinguir tres aspectos claves en esta metodología: diseño, modelo y técnicas de optimización (Siqueiros, 2004).

El grado de los modelos polinomiales usados generalmente en el análisis de superficies de respuesta permite la clasificación de los diseños; los más comúnmente usados son el modelo lineal o de primer orden y el modelo cuadrático o de segundo orden. (Siqueiros, 2004). Los diseños de segundo orden son aquellos que permiten estudiar los efectos de interacción y efectos cuadráticos, aparte de los efectos lineales. Se utilizan ante la necesidad de explorar una superficie más compleja o bien cuando se tiene identificada la región de respuesta óptima y se quiere caracterizar esa superficie de respuesta. La selección de estos diseños depende de las características del problema, pero deben en general cumplir ciertos requerimientos como capacidad para realizar estimaciones eficientes de los coeficientes del modelo y medir tanto el error experimental como la posible presencia de falta de ajuste (Siqueiros, 2004).

2.5.2.1. Diseños para ajustar modelos de primer orden.

Una clase única de diseños que minimizan la varianza de los coeficientes de regresión son los diseños ortogonales de primer orden. Por ortogonal se entiende que los elementos fuera de la diagonal de la matriz $(x'x)$ son iguales a cero, lo cual implica que los productos cruzados de las columnas de la

matriz x es igual a cero. En esta clase de diseños ortogonales de primer orden se incluyen:

Diseños factoriales $2k$: En este diseño los k factores se codifican a los niveles estandarizados ± 1 . El diseño no permite la estimación del error experimental a menos que se repitan los experimentos, para lograr esto se aumenta el diseño con observaciones en el centro (Montgomery D. , 2004).

Fracciones de la serie $2k$: se usa cuando se tienen dos razones para no llevar a cabo las $2k$ combinaciones de un arreglo factorial completo, puesto que a medida que el número k de factores incrementa crece rápidamente el número de combinaciones de niveles, haciéndose muy grande. Como el nombre de este diseño lo indica es una fracción de un diseño $2k$. Las fracciones deben tener suficientes puntos para estimar los $k+1$ coeficientes. Cabe señalar que al usar un diseño $2k-1$ no podemos medir la posible falta de ajuste del modelo, a menos que se cuente con una estimación de la varianza del error haciendo réplicas del punto central (Montgomery D. , 1991).

Diseño simplex: En este diseño los puntos se localizan en los vértices de una figura regular, ésta tiene $k+1$ vértices y está en k dimensiones. Como el número de puntos es igual al número de coeficientes del modelo se recomienda adicionar réplicas en el punto central para que sea posible obtener la varianza del error y/o llevar a cabo la prueba de falta de ajuste (Montgomery D. , 1991).

Diseños Plackett-Burman: Estos diseños son fracciones de arreglos factoriales $2k$. Con este diseño los coeficientes se estiman con máxima precisión.

2.5.2.2 Diseños para ajustar modelos de segundo orden.

Un diseño experimental para ajustar un modelo de segundo orden debe tener al menos tres niveles de cada factor (-1, 0, +1). Así como en el diseño de primer orden se desea la ortogonalidad, en éste se desea que sea un diseño rotatable. Se dice que un diseño es rotatable cuando la varianza de la respuesta predicha en algún punto es función sólo de la distancia del punto al centro y no es una función de la dirección.

La rotabilidad es una propiedad importante, dado que la finalidad de la Metodología de Superficies de Respuesta es optimizar y desconocemos la localización del óptimo, tiene sentido utilizar un diseño que proporcione estimaciones precisas en todas direcciones.

Dentro de los diseños rotables de segundo orden se incluyen:

Diseño central compuesto:

Este diseño consiste en un factorial o factorial fraccionado 2^k , donde los factores son codificados de tal manera que el centro sea $(0,0,...,0)$, aumentado por $2k$ puntos axiales $(\pm\alpha, 0, 0,..., 0)$, $(0, \pm\alpha, 0,..., 0)$, $(0, 0, \pm\alpha,..., 0)$, $(0, 0, 0,..., \pm\alpha)$, y n_c puntos centrales $(0,0,...,0)$. De acuerdo a Montgomery (Montgomery D. , 1991) este diseño es probablemente el más usado y se convierte en rotatable mediante la elección de α . Otra propiedad útil del diseño es que puede “crecer” a partir de un diseño 2^k de primer orden, agregando puntos axiales y quizá algunos puntos centrales. Con la elección del número de puntos centrales (n_0), el diseño puede hacerse ortogonal o se puede transformar en uno de precisión uniforme. En un diseño de precisión, la varianza de la respuesta predicha en el origen es igual a la predicha a una distancia unitaria del origen. Este proporciona mayor protección que el ortogonal contra el sesgo de los coeficientes, debido a la presencia de términos de tercer y mayor orden.

Diseño equirradial: Este diseño consiste en puntos igualmente espaciados sobre una circunferencia o una esfera, este diseño es ocasionalmente útil en problemas con dos o tres variables (Montgomery D. , 1991).

Diseño Box-Behnken:

Estos diseños se forman combinando factoriales 2^k con diseños de bloques incompletos. Los diseños resultantes suelen ser más eficientes en términos del número de corridas requerido. Además, son rotables (o casi rotables) y hace la estimación de los coeficientes de primer y segundo orden más eficiente (Montgomery D. , 1991).





CAPÍTULO III: MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 CAMPO DE VERIFICACIÓN

3.1.1 Lugar de ejecución

La investigación se llevó a cabo en los laboratorio H-102, H-203 y laboratorio del proyecto mercurio (H-202) de la Universidad Católica de Santa María (UCSM).

3.1.2 Ubicación espacial

La Universidad Católica de Santa María se ubica en la Urb. San José s/n, Yanahuara, Arequipa

3.2 MATERIALES

3.2.1 Material biológico

Para la presente investigación se empleó como materia prima, cascarilla de arroz seca, proveniente de la localidad de Arequipa.

3.2.2 Material de laboratorio

3.2.2.1 Material de vidrio

- Bagueta
- Beakers de 250 y 1000 mL
- Botellas 1 L
- Bureta 25 ml
- Fiola
- Fiolas de 25, 100 y 1000 mL
- Frascos
- Lunas de reloj
- Matraz 250 ml
- Pipeta 10 ml

- Probetas de 10, 25, 50, 100 y 500 mL

3.2.2.2 Equipos y aparatos

- Balanza analítica (Ohaus, 400g AR2MO)
- Baño de limpieza por ultrasonido (H.W. Kessel, Ultrasons-J.P. Selecta)
- Cocina eléctrica
- Cronometro
- Equipo de adsorción en jarras (UCSM)
- Equipo de filtración a vacío
- Equipo de reflujo
- Espectrofotómetro (Cary 60, 2.0)
- Horno (Memmert)
- Horno mufla (Thermolyne, F48000)
- Hot plate (Scilogex, Ms-H-S)
- Medidor de sobremesa pH/mV/°C (Hanna, HI 4211)
- Picadora (Moulinex, 123)

3.2.2.3 Otros materiales

- Celda de cuarzo 1 cm
- Colador
- Crisoles
- Embudo Büchner
- Espátula
- Filtro
- Jeringa
- Micropipeta de 20 a 200 uL
- Micropipeta de 100 a 1000 uL
- Mortero de cerámica

- Olla
- Papel filtro (Whatman)
- Pastilla magnética
- Propipeta
- Soporte universal
- Tamiz N°100
- Tamiz N°200
- Tamiz N°40
- Tamiz N°60
- Tijeras
- Tubos eppendorf (Eppendorf)

3.2.2.4 Reactivos

- Ácido clorhídrico (PA, Merk)
- Ácido fosfórico (QP, Diproquim)
- Ácido sulfúrico (PA, Merk)
- Agua destilada
- Carbon activado (Norit A®)
- Dicromato de potasio (PA, Merk)
- Difenil carbazida (PA, Merk)
- Hidróxido de potasio (USP, Diproquim)
- Hidróxido de sodio (PA, Merk)

3.2.3 Software

- Statgrahics Centurion XV versión 15.2 (StatPoint Inc., Warrenton, Virginia, EEUU)
- Microsoft Office Excel Professional Plus 2010 (Microsoft Corporation, Redmon, Whashington, EEUU)

3.3 MÉTODOS

3.3.1 Pretratamiento de la materia prima: lavado, secado y tamizado

La obtención de carbón activado se realizó empleando cascarilla de arroz como materia prima (MP). Con la finalidad de eliminar impurezas presentes y/o adheridas se realizó el lavado con abundante agua destilada, el exceso de agua fue eliminado y seguidamente se procedió al secado en horno a 110 °C hasta peso constante. A continuación la muestra fue molida y tamizada (Tamiz N°20) para obtener fracciones de hasta 0.850mm.

3.3.2 Caracterización de materia prima

El análisis inmediato es la medida más simple y generalizada de caracterizar un material, y depende de una serie de ensayos gravimétricos, tanto directos como indirectos, que permiten su cálculo, comprende la medida de humedad, materia volátil, cenizas y contenido de carbono fijo. La humedad se determina por porcentaje de pérdida de peso al calentar una muestra a estufa a 110°C, para eliminar el agua libre. Las materias volátiles son desprendimientos gaseosos de la materia orgánica durante el calentamiento. Las cenizas, consideradas de forma general, como el residuo inorgánico de una muestra, se obtienen al incinerar la muestra seca a 750°C, están constituidas por óxidos, carbonatos, fosfatos y sustancias minerales. Finalmente el carbono fijo es la parte que no es volátil calculada por diferencia

La determinación del porcentaje de humedad, material volátil, cenizas y contenido de carbón fijo, se realizó por duplicado, para ello dos crisoles fueron calentados a 700 °C en un horno mufla por un tiempo aproximado de una hora y tras ser colocados en el desecador se registró su peso . A continuación cada uno de ellos con 5 g de materia prima (M1) fueron llevados a la estufa a 110 °C por espacio de una hora, seguidamente colocadas al

dsecador hasta enfriamiento y posterior pesado (M2). A continuación las muestras secas fueron

sometidas a 700 °C, en una de ellas por espacio de 15 minutos, para determinar la cantidad de material volátil (M3) y la otra, por una hora a más, para determinar el contenido de cenizas (M4).El contenido de carbono fijo fue determinado por diferencia según las siguientes ecuaciones

$$\%humedad = \frac{M1 - M2}{M1} * 100$$

(Ecuación 3.1)

$$\%M.Volatil = \frac{M2 - M3}{M1} * 100$$

(Ecuación 3.2)

$$\%humedad = \frac{M4}{M1} * 100$$

(Ecuación 3.3)

$$\% Carbon fijo (base seca) = 100 - M.volatil - Cenizas$$

(Ecuación 3.4)

3.3.3 Optimización de la obtención de carbón activado con ácido fosfórico e hidróxido de potasio como agentes activantes

El diseño estadístico de experimentos contempla como estrategia para la optimización a los diseños factoriales, en este caso el diseño factorial completo 2k, permite conocer los efectos que tienen k factores sobre una respuesta, e identificar si existe interacción entre ellos. Los diseños factoriales hacen el uso más eficiente de los datos, los experimentos se complementan de tal modo que la información buscada se obtiene combinando las respuestas de todos ellos, pueden ser ampliados con puntos axiales y evaluados mediante la metodología de superficie de respuesta. (Montgomery D. , 2004)

La optimización del proceso productivo del carbon activado se realizó mediante la metodología de superficie de respuesta, para ello se elaboró un diseño factorial completo 2^3 con dos puntos centrales para cada agente activante, ácido ortofosfórico (H_3PO_4) e hidróxido de potasio (KOH) respectivamente, las variables, niveles y matriz factorial se muestran a continuación (Tabla 3.1 y 3.2).

Tabla 3.1 Niveles de variables para el diseño factorial

Variables		Niveles	
		-1	+1
X1	Razon de impregnacion (g agente activante/g materia prima)	0.5	2
X2	Temperatura (°C)	300	600
X3	Tiempo (horas)	0.5	2

Fuente: Elaboracion propia.

Tabla 3.2. Diseño factorial completo 2^3

Variables codificadas				Variables reales		
	X1	X2	X3	Relación de impregnacion	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
1	-1	-1	-1	0.5 (10 %)	300	0.5
2	-1	-1	+1	0.5 (10 %)	300	2
3	-1	+1	-1	0.5 (10 %)	600	0.5
4	-1	+1	+1	0.5 (10 %)	600	2
5	+1	-1	-1	2 (40 %)	300	0.5
6	+1	-1	+1	2 (40 %)	300	2
7	+1	+1	-1	2 (40 %)	600	0.5
8	+1	+1	+1	2 (40 %)	600	2
9	0	0	0	1.25 (25 %)	450	1.25
10	0	0	0	1.25 (25 %)	450	1.25

Fuente: Elaboracion propia.

3.3.3.1 Impregnación del agente activante

En la impregnación, se busca establecer un contacto entre el agente activante y la materia prima, la cual sufrirá modificaciones dependiendo del reactivo utilizado.

El proceso de impregnación se llevo a cabo colocando en un matraz erlenmeyer 20 gramos de la materia prima sometida a pretratamiento, con 100 ml de solución del agente activante, a la concentración (p/p) adecuada, es decir, para alcanzar las razones de impregnación de 0.5, 2 y 1.5 se empleó soluciones al 10 %, 40 % y 25 % respectivamente. Las mezclas se sometieron a sonicación por intervalos de una hora en un baño de ultrasonido a 50/60 Hz, el exceso de agente activante se eliminó por decantación y filtración, para seguidamente proceder al secado a 110 °C toda la noche.

3.3.3.2 Carbonización

En la carbonización se produce el quemado de la materia orgánica y la respectiva formación de poros.

La carbonización se llevo a cabo en un horno mufla en atmósfera autogenerada, colocando en crisoles aproximadamente 2 g de la materia prima impregnada con el respectivo agente activante. Cada tratamiento fue realizado uno por vez, registrando el peso inicial y el peso final de los crisoles en cada ensayo. La temperatura y tiempo de activación fueron seleccionados según lo indicado en la matriz del diseño factorial, realizando los ensayos de forma aleatoria.

3.3.3.3 Lavado y secado

La operación de lavado y secado busca limpiar los poros formados. Finalizado el proceso de carbonización se procedió al lavado por reflujo con HCl al 5 % (p/p) por espacio de 1 hora, para eliminar el exceso de agente activante, la fracción de cenizas solubles y los carbonatos de la muestra. Un segundo lavado fue llevado a cabo con agua destilada caliente para remover la materia orgánica y fracción mineral residual. Finalmente el lavado fue completado con agua destilada fría hasta estabilizar el pH

entre 6.5 y 7. La obtención del carbono activado fue culminada con el respectivo secado por un periodo de 48 h a 110 °C. Las muestras secas fueron pesadas con la finalidad de determinar el rendimiento del proceso (Y1).

3.3.3.4 Caracterización del carbón activado obtenido

Para realizar los análisis respectivos del carbón activado, fue necesario tamizar las diferentes calidades obtenidas, con la finalidad de clasificar cada una de ellas en sus diferentes tamaños de partícula y así poder seleccionar una fracción homogénea para los subsecuentes análisis de adsorción de nitrógeno, y adsorción.

3.3.3.4.1 Adsorción de nitrógeno

El análisis de fisisorción consiste, de una forma muy resumida, en poner un material sólido, en este caso carbón activado, en contacto con un gas como el nitrógeno, e ir incrementando paulatinamente la presión en el sistema, de una forma controlada, hasta llegar a la presión de saturación del gas en cuestión. A medida que va aumentando la presión, las moléculas de nitrógeno van quedando adsorbidas a la superficie de las partículas sólidas hasta completar una capa monomolecular que las tapiza por completo. Si la presión sigue aumentando, se produce por un lado la adsorción en multicapas y por otro lado el llenado de los poros de menor tamaño, donde tiene lugar la condensación capilar del gas que se transforma en líquido. El estudio de todos estos fenómenos permite determinar por un lado la superficie específica de las partículas sólidas que componen la muestra y por otro lado estudiar la porosidad dentro de un rango muy determinado de tamaños de poro (CEDEX).

La prueba de adsorción de nitrógeno fue realizada en el laboratorio de Fisicoquímica de la Universidad Nacional de Ingeniería, con dicho

análisis se pudo obtener la medición de superficie, el análisis textural (microporosidad, mesoporosidad, volumen y diámetro de poro), la distribución del tamaño de poro en función del volumen de poro y el estudio completo de la isoterma de adsorción-desorción en el rango de 0,001 a 0,99 P/P0. Dicho análisis se requirió 100 mg de cada calidad obtenida.

3.3.3.5 Análisis estadístico

Los datos fueron procesados estadísticamente mediante la metodología de superficie de respuesta (MSR) y los diseños ajustados según el modelo de regresión (primer orden o segundo orden) que describía mejor el proceso, en el caso del modelo de segundo orden se amplió el diseño factorial completo 2^3 a un Diseño Central Compuesto (DCC), con la adición de puntos axiales. El análisis realizado permitió identificar la mejor calidad obtenida, tanto para el agente activante ácido fosfórico como para el hidróxido de potasio, en cuanto a rendimiento y área superficial, la cual fue seleccionada para los posteriores ensayos de adsorción.

3.3.4 Ensayos de adsorción

3.3.4.1 Validación del método espectrofotométrico de difenilcarbazida para la determinación de cromo (VI).

Cr (VI) puede determinarse por el método colorimétrico, el cual se basa en una reacción de óxido reducción donde el cromo hexavalente Cr (VI) reacciona con la 1,5-difenilcarbazida en medio ácido para dar Cr^{3+} y 1,5difenilcarbazona de color violeta, medido espectrofotométricamente a una longitud de onda de 540 nm en donde la absorbancia es proporcional a la concentración de cromo en la muestra.

Para la cuantificación espectrofotométrica de cromo (VI), fue necesario validar el método empleado (Instituto de Salud pública, 2010), para ello se

evaluó la linealidad del sistema, su precisión, sensibilidad, el límite de detección y el límite de cuantificación. Se elaboraron curvas de calibración (Tabla 3.3) por triplicado y en diferentes días, empleando diluciones de solución de dicromato de potasio (0,2; 0,4; 0,8; 1,2 y 1,6 ppm), las cuales fueron medidas a 540 nm.

Tabla 3.3. Curva de calibración para análisis espectrofotométrico

Concentración (ppm)	Stock 10 ppm de cr (VI) (ml)	Difenilcarbazida (ml)	Vol. final (ml)
0	0	2.5	25
0.2	0.5	2.5	25
0.4	1	2.5	25
0.8	2	2.5	25
1.2	3	2.5	25
1.6	4	2.5	25

Fuente: Elaboración propia.

Los datos se procesaron estadísticamente, para el análisis de linealidad se empleó regresión lineal determinando r (coeficiente de correlación lineal), R^2 (coeficiente de determinación), intercepto (a) y pendiente (b) para el 95 % de confianza. La precisión fue calculada mediante la desviación estándar y típica relativa (% de coeficiente de variación), de los resultados obtenidos y la sensibilidad determinada en base a la pendiente de la curva de calibración. El límite de detección (LOD) y el límite de cuantificación (LOQ) se determinaron mediante las siguientes ecuaciones:

$$LOD = \frac{3.3\sigma}{S}$$

(Ecuación 3.4)

$$LOQ = \frac{10\sigma}{S}$$

(Ecuación 3.5)

Donde σ : desviación estándar y S: pendiente de la curva de calibración

3.3.4.2 Cinética de la reacción de adsorción de cromo (VI) por carbón activado.

La cinética de adsorción se determina mediante la construcción de curvas, las cuales al ser linearizadas, permiten identificar si el comportamiento corresponde al pseudo-primer orden o pseudo-segundo orden, los cuales indicarían una adsorción física o química respectivamente. Así mismo, su estudio es importante puesto que permite conocer el tiempo de interacción adsorbato-adsorbente.

Las calidades de carbón activado seleccionado, una para Ácido fosfórico y una para Hidróxido de potasio fueron ensayadas por duplicado. Para ello se puso en contacto 100 mg de carbón activado con 200 ml de una solución de dicromato de potasio (25 ppm) preparada con buffer pH2, tomando alícuotas de 2.5 ml en intervalos de tiempo determinados. Para la cuantificación se siguió el método validado de difenilcarbazida.

3.3.4.3 Ensayos de adsorción de cromo (VI) por carbón activado

Los ensayos de adsorción propiamente dichos se basan en la construcción de isotermas de adsorción, las cuales al ser linearizadas permiten identificar el ajuste a los modelos de Freundlich o Langmuir, indicando la adsorción en multicapa o en monocapa respectivamente.

Una vez determinado el tiempo de contacto, se colocó un sistema de beakers con diluciones de la solución de cromo (VI) para alcanzar las concentraciones de 5,10,20,30,40,y 50 ppm, dejándose homogeneizar por espacio de 1 minuto. Transcurrido el tiempo se agregó 100 mg del carbón activado seleccionado. La mezcla fue dejada en agitación a 200 rpm a 20C, por espacio de 240 minutos, para proceder finalmente a la cuantificación. Los ensayos fueron realizados por triplicado.



CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1.1. Pretratamiento de la materia prima: lavado, secado y tamizado

El pretratamiento buscó eliminar las impurezas de la materia prima y establecer el tiempo de secado óptimo para la obtención de una pérdida humedad cero. Para ello se analizaron tres grupos con diferentes rangos de pesos (G1, G2 y G3) (Anexo 3). Los datos obtenidos se sometieron a un análisis estadístico en el cual los valores del sesgo estandarizado y curtosis estandarizada se encontraron dentro del rango esperado para los datos provenientes de una distribución normal. (Anexo3).

Gráficamente (Figura 4.1), se pudo observar que existe una disminución drástica en la pérdida humedad al pasar de las 0 horas a las 0.5 horas, perdiéndose aproximadamente cerca del 50 % del agua libre de las muestras, hasta llegar a ser muy cercana a cero (peso constante) a partir de la primera hora.

Por ello, para estandarizar el tiempo de secado de las muestras, se realizó una

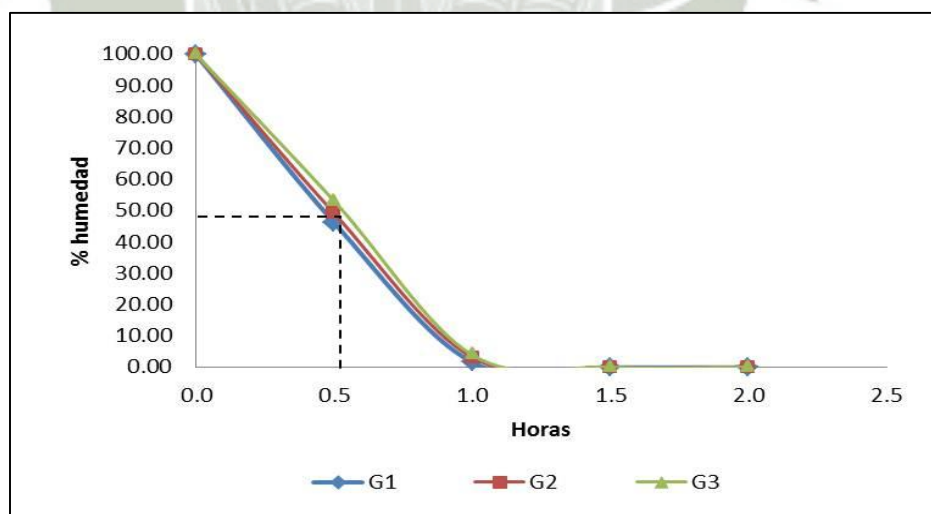


Figura 4.1. Gráfica de pérdida de humedad para los grupos G1, G2 y G3.
Fuente: Elaboración propia.

prueba de múltiples rangos (Tabla 4.1), siguiendo el procedimiento de comparación múltiple de Duncan, al 95 % de confianza; determinándose que existe diferencia significativa entre los tiempo 0 y 0.5 horas, no siendo así para los tiempos correspondientes a 1, 1.5 y 2 horas. No obstante, y a pesar de los resultados estadísticos obtenidos se eligió las 1.5 horas como tiempo óptimo de secado, por mostrar una pérdida de humedad igual a 0 % para los tres grupos conformados.

Durante la molienda la muestra fue íntegramente utilizada, evitando dejar remanentes. El posterior tamizado permitió obtener partículas de hasta 0.850 mm con la finalidad de incrementar el área de contacto con el posterior agente activante.

Tabla 4.1 Pruebas de múltiple rangos para % de humedad de los tres grupos experimentales G1, G2 y G3.

	% de humedad				
	0.0 h	0.5 h	1.0 h	1.5 h	2.0 h
G1	100.00 ^a	46.27 ^c	1.61 ^d	0.00 ^d	0.00 ^d
G2	100.00 ^a	49.25 ^{bc}	3.16 ^d	0.00 ^d	0.00 ^d
G3	100.00 ^a	53.22 ^b	3.94 ^d	0.00 ^d	0.00 ^d

Número de ensayos = 17, G1: Pesos entre 9 y 13 g G2: Pesos entre 14 y 20 g G3: Pesos de 20 a + g

Fuente: Statgraphics Centurión XV. Elaboración propia.

4.1.2 Caracterización de la materia prima

La caracterización de la materia prima fue realizada mediante el análisis inmediato, el cual reportó un valor promedio de humedad de 4.57 %. El contenido de materia volátil, cenizas y carbono fijo fue de 64.23 %, 20.58 % y 15.18 % respectivamente, expresados en base seca y mostrados en la Tabla 4.2. Así mismo, los valores originales desglosados se encuentran reportados en el Anexo 4.

Tabla 4.2. Análisis inmediato de la cascarilla de arroz.

	%Humedad	% Materia Volátil ^{dw}	% Cenizas ^{dw}	%Carbón fijo ^{dw}
1	4.40	64.17	20.99	14.85
2	4.73	64.30	20.18	15.52
Promedio	4.57	64.23	20.58	15.18

dw: base seca.

Fuente: *Elaboración propia. Microsoft Excel 2013*

Según el *International Rice Research Institute* (2013), si se almacena la cascarilla de arroz, ésta absorberá agua hasta que el contenido de humedad alcanza el equilibrio con la temperatura y la humedad relativa del ambiente en el que se encuentra, por ello reporta valores en % de contenido de humedad en equilibrio, para diferentes humedades relativas (Anexo 4). Así, para una humedad relativa del 10 %, se reporta 3.7 % de humedad; para humedad relativa de 20 %, un 5.4 % de humedad; para humedad relativa de 30 %, un 6.8 % de humedad, y esto de manera creciente para valores superiores de humedad relativa.

Dicha información permitió tomar en cuenta el ambiente en el que se encontró la materia prima durante su almacenamiento y no establecer comparaciones con respecto al % de humedad con otras publicaciones que no reporten dicha información climatológica, puesto que podríamos caer en comparaciones erróneas.

Debido a que la cascarilla de arroz empleada provenía de un comerciante de insumos agrícolas en la ciudad de Arequipa y posteriormente el desarrollo del diseño fue llevado a cabo en la misma localidad, es que se hizo necesario establecer el contenido de humedad relativa de nuestra ciudad. Por ello, se empleó los reportes de humedad emitidos por el Servicio Nacional de Meteorología e Hidrología (SENAMHI) , mostrados en el “Plan a limpiar el aire” del 2005, que indican que la ciudad de Arequipa presenta una humedad relativa del 46 % promedio anual, siendo la máxima de 70 % durante el

verano y la mínima entre 15 y 25 % durante el otoño, el invierno y la primavera, gráficamente se pudo identificar que para el mes de Julio en el que se realizó el análisis inmediato la humedad relativa osciló entre un 20 % a menos.

Con la identificación de la humedad relativa correspondiente al mes de la experimentación (20 % a menos) y con la tabla de humedad en equilibrio presentada por el IRRI 2013 (Anexo 4), se pudo establecer una comparación con los resultados obtenidos en la presente investigación; siendo la humedad experimental promedio de 4.57 %, valor que corresponde a una humedad relativa teórica del 14 % en el ambiente, dato que corrobora y se encuentra acorde con lo reportado tanto por SENAMHI como por el IRRI.

En lo concerniente al porcentaje de materia volátil, cenizas y carbón fijo, el resultado fue expresado en base seca de materia prima, para permitir comparaciones con datos ya reportados en diversas publicaciones.

Paethanom (2012) en sus estudios de caracterización de la cascarilla de arroz reportó un 69.7 % de materia volátil, por otro lado Mansary & Ghaly en Balakrishnan (2006), señala un valor de 68.3 % y el *International Rice Research Institute* - IRRI (2013) reporta un promedio de 11 autores con el 64.7 %. En nuestra investigación el contenido de material volátil fue de 64.23 % encontrándose muy cerca del promedio registrado por el IRRI. Por otro lado Awasthi *et al.* (2013) en sus estudios realizados para residuos agrícolas señala también altos valores de contenido de materia volátil para otros residuos como pajilla de arroz, aserrín y corteza de coco, situándolos en el rango de 65 al 80 %, e incluyendo a la cascarilla de arroz con un 68.3 %.

Así mismo, los autores antes mencionados registran un contenido de cenizas del 20 % aproximadamente, Awasthi *et al.* (2013) reporta para todos sus casos valores por debajo del 20 % y el IRRI (2013), brinda como dato

promedio 19.6 % de cenizas, encontrándose nuestro estudio acorde con lo reportado, al señalar como resultado un 20.58 % de cenizas.

El contenido de carbón fijo reportado en el presente estudio fue de 15.18 %, encontrándose dentro de los rangos señalados que van desde el 9.8 % (Paethanom, 2012) hasta el 15.7 % según el IRRI (2013). Así mismo, para otras materias primas como la pajilla de arroz y la madera el IRRI reporta valores de 11.1 % y 13 % de carbono fijo respectivamente, observándose que la cascarilla de arroz se situaría por encima de ellos, siendo un residuo mejor aceptado.

Igualmente se han reportado valores adicionales para la cascarilla de arroz, según Paethanom *et al.* (2012), ésta presenta una superficie específica BET de $2.2 \text{ m}^2/\text{g}$, según Awasthi *et al.* (2013) su densidad relativa se encuentra entre 70 y 110 kg/m^3 y según el IRRI (2013) su superficie externa correspondería a $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$.

4.1.3 Optimización de la obtención de carbón activado con ácido fosfórico e hidróxido de potasio como agentes activantes

Para la optimización de las condiciones de producción del carbón activado a partir de cascarilla de arroz, mediante el método químico con el uso de agentes activantes, se construyó un diseño factorial 2^3 completo, con dos puntos centrales. Esta condición fue llevada a cabo puesto que en un diseño factorial sin repeticiones, en el que existe una sola corrida para cada combinación, se corre el riesgo de que el modelo se ajuste al ruido conduciendo a conclusiones erradas del experimento; así mismo, un factorial no replicado, no cuenta con ninguna estimación interna del error o error puro, lo cual convierte el análisis en estadística descriptiva. Para solucionar dicho inconveniente existen diversas alternativas como las de incrementar la distancia entre los niveles bajo(-1) y alto (+1), apelar al principio de efectos

esparcidos, obtener una estimación del error con la denominada réplica oculta, adicionar puntos centrales, entre otros. (Montgomery D. , 2004)

En este estudio en particular se optó por la adición de puntos centrales los cuales viabilizan el cálculo de residuos y al mismo tiempo evidencian la cualidad de repetitividad del proceso (Rodrigues & Lemma, 2009). De igual manera los tratamientos fueron realizados en orden aleatorio con el objetivo de proteger la posible influencia de factores desconocidos sobre el diseño, ya que se espera que esa influencia quede difuminada entre todos los efectos de forma que ninguno se vea especialmente afectado y no se cometan errores al valorar su significación estadística. Con todas estas consideraciones tomadas en cuenta se detallará los resultados obtenidos con cada agente activante.

4.1.3.1 Impregnación del agente activante

La impregnación del agente activante con la cascarilla de arroz fue realizada previamente con el objetivo de tener las condiciones especificadas para la variable “Relación de impregnación”, antes de desarrollar el diseño propuesto. Los resultados numéricos extendidos se muestran en el Anexo 5.

Así mismo, se optó por la activación mediante el método químico puesto que en comparación con la activación física, ésta posee dos importantes ventajas. Una de ellas, las bajas temperaturas a las cuales se desarrolla el proceso y la otra el mayor rendimiento global obtenido, tal y como lo reporta Freitas *et al.* (2007).

4.1.3.1.1 Impregnación del agente activante hidróxido de potasio (KOH)

La impregnación con hidróxido de potasio trajo consigo cambios físicos, en la materia prima tamizada, fácilmente observables tal y como se muestra en la Figura 4.2. Las fracciones obtenidas luego

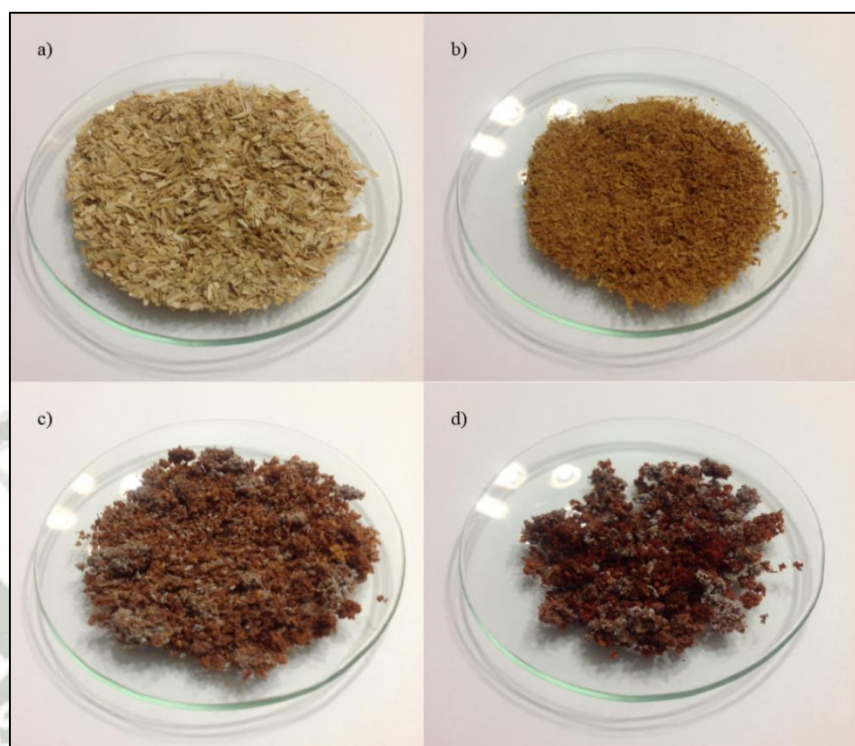


Figura 4.2. Cambios físicos en cascarilla de arroz producidos por la impregnación con hidróxido de potasio (KOH). Se observa la cascarilla de arroz a) Tamizada sin impregnar, b) Tratada con una relación de impregnación de 0.5 gAA/gMP, c) Tratada con una relación de impregnación de 1.25 gAA/gMP y d) Tratada con una relación de impregnación de 2.0 gAA/gMP. **Fuente:** Elaboración propia.

del secado mostraron un color café-anaranjado, presentándose en forma de gránulos duros al tacto y con tamaño superior al tamizado inicial, estas tres características físicas se vieron incrementadas conforme aumentó la relación de impregnación establecida.

Matemáticamente estos cambios físicos fueron comprobados y expresados en función del rendimiento, evidenciando una relación directa lineal ($R^2=0.9961$) con la relación de impregnación, variando de 94.85 % a 156.53 % del nivel bajo (-1) al nivel alto (+1), tal y como se detalla en la Figura 4.3.

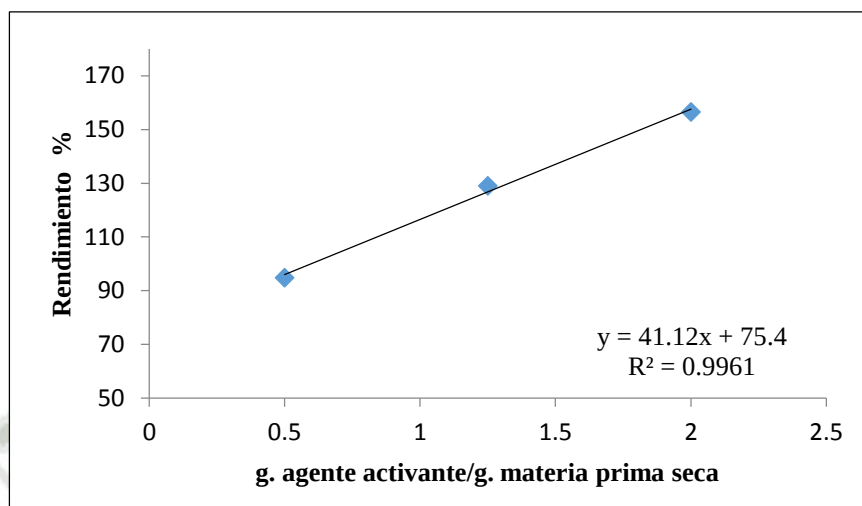


Figura 4.3. Gráfica de rendimiento de impregnación con hidróxido de potasio (KOH). Fuente: *Elaboración propia. Microsoft Excel 2013*

La ecuación mostrada permitirá realizar interpolaciones, en el rango experimentado, para otras razones de impregnación.

Los cambios físicos producidos son explicados también por Molina-Sabio *et al.* (2004), quién confirma la ausencia de la formación de alquitrán y sugiere una ligera hidratación a concentraciones bajas, y una descomposición de la partícula a polvo a relaciones de impregnación por encima de 0,1/1. La presencia de iones hidroxilo fuertemente nucleofílicos produce la fragmentación y la disolución de la lignina y la hemicelulosa, debido a que son más amorfos y menos que polimerizados que la celulosa.

4.1.3.1.2 Impregnación del agente activante ácido fosfórico (H_3PO_4)

De igual manera la impregnación con ácido fosfórico, originó cambios físicos en la materia prima, pero a diferencia de la impregnación realizada con hidróxido de potasio ésta produjo una

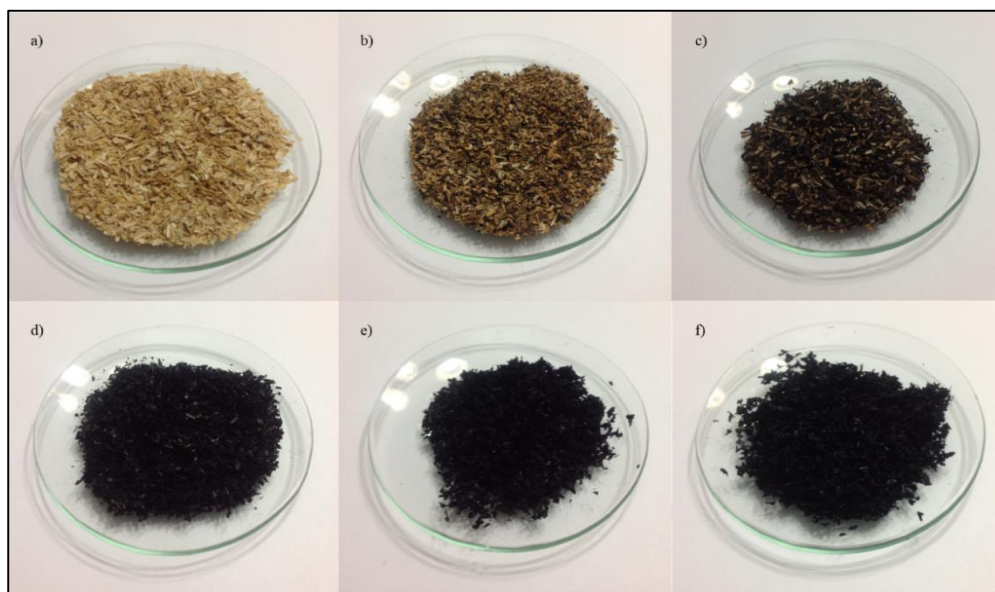


Figura 4.4. Cambios físicos en cascarilla de arroz producidos por la impregnación con ácido fosfórico (H_3PO_4). Se observa la cascarilla de arroz a) Tamizada sin impregnar, b) Tratada con una relación de impregnación de 0.25 gAA/gMP, c) Tratada con una relación de impregnación de 0.5 gAA/gMP d) Tratada con una relación de impregnación de 1.25 gAA/gMP, e) Tratada con una relación de impregnación de 2.0 gAA/gMP y d) Tratada con una relación de impregnación de 2.26 gAA/gMP. **Fuente:** *Elaboración propia.* (Molina-Sabio M, 1995)

coloración negra intensa y un líquido residual negro gomoso, conocido como *tar*, sobre la superficie en la cual fue dispuesta para el respectivo secado. Estas características variaron en intensidad conforme se incrementó la relación de impregnación tal y como se muestra en la Figura 4.4. (Benaddi, Legras, 2012)

Es importante señalar que para materiales lignocelulósicos, es preferida la activación química con cloruro de zinc ($ZnCl_2$) tal y como lo reporta Molina-Sabio *et al.* (1995). Sin embargo, en estudios realizados por Teng *et al.* (1998) se propone al ácido fosfórico como agente activante por no presentar problemas ambientales ni de corrosión, así como por tener una recuperación eficiente del agente activante.

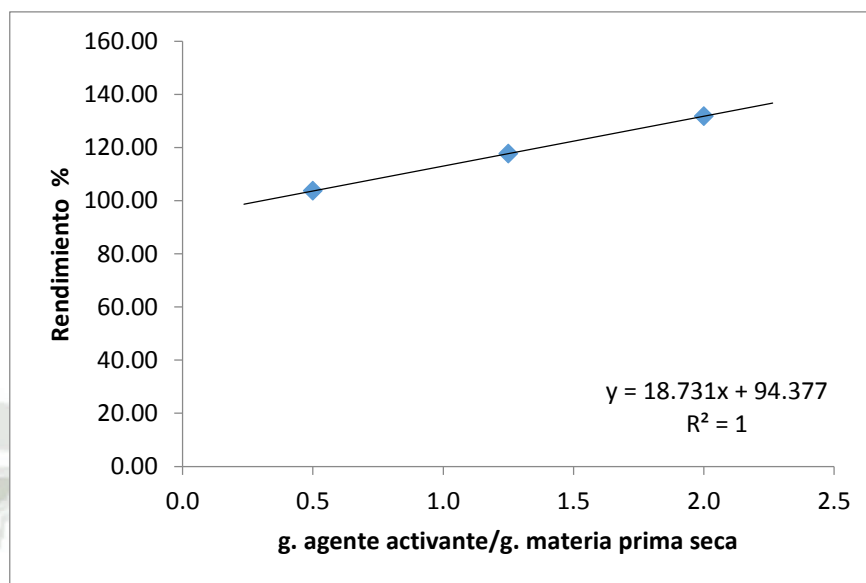


Figura 4.5. Gráfica de rendimiento de impregnación con ácido fosfórico (H_3PO_4). Fuente: *Elaboración propia. Microsoft Excel 2013.*

La relación respecto al rendimiento, también fue lineal ($R^2 = 1$), pero con una pendiente menor que la observada para el hidróxido de potasio, generada por la variación entre 103.74 % y 131.83 % entre el nivel bajo (-1) y alto (+1) de la variable (Figura 4.5).

El mecanismo de acción del ácido fosfórico fue explicado por Jagtoyen y Deryshire (1998) en su investigación sobre pepas de durazno. Según Hayashi *et al.* (2000), el ácido penetra al interior de las partículas donde reacciona con la materia prima y cambia la forma en la que se produce la descomposición térmica, disminuyendo la temperatura de carbonización y la contracción del material comparada con la de una partícula sin impregnación.

Benaddi *et al.* (1998) mostró que el mecanismo de activación del ácido fosfórico sobre la biomasa como materia prima, se produce a través de varios pasos: despolimerización de celulosa,

deshidratación de biopolímeros, la formación de anillos aromáticos y la eliminación de grupos fosfato. Esto permite preparar carbones activados con buenos rendimientos y áreas de superficie elevadas.

El ácido fosfórico confiere elasticidad a las partículas impregnadas puesto que hidroliza los enlaces glicosídicos; las fibras de celulosa son separadas y la despolimerización parcial de la hemicelulosa y lignina, componentes principales de la matriz, conducen a una disminución en la resistencia mecánica. De igual manera con la impregnación se inicia también la conversión a carbón, donde una cantidad relativamente grande de alquitranes se puede observar en la superficie de la partícula como resultado de la despolimerización de la celulosa catalizada por ácido fosfórico, seguida de una deshidratación y condensación de biopolímeros más pequeños, propensos a formar productos aromáticos y reactivos, con algunos enlaces cruzados (Torregrosa & Martín-Martínez, 1991).

5) (Kennedy LJ, 2004) (Jagtøyen, 1998) (Mancera & Fie

4.1.3.2 Carbonización (Hayashi, Kazehaya, Muroyama, & Watkinson, 2006)

El proceso de carbonización tuvo la particularidad de realizarse, a diferencia de otros autores, en atmósfera autogenerada; con la finalidad de reducir costos operativos y simplificar el proceso productivo. Así mismo, esta condición es avalada por Manera *et al.* quien reporta que la atmosfera, ya sea de nitrógeno o autogenerada, no presenta efectos significativos sobre las respuestas rendimiento y área superficial.

El orden en que se realizaron los tratamientos fue aleatorio por los motivos ya descritos con anterioridad, por ello se necesitó una codificación especial que permita identificar tanto el número del tratamiento como el orden de ejecución, generando códigos dobles tal y como se explica a continuación.

En el diseño elaborado para el agente activante hidróxido de potasio (KOH), se identificó de la siguiente manera: KACT-1, donde K toma el puesto de letra principal e indica el agente activante empleado (K), AC indica el producto (*activated carbón*), T el tratamiento, y el número a continuación, el tratamiento indicado en la matriz presentada en la Tabla 3.2. De igual manera se procedió para el diseño desarrollado con ácido fosfórico (H_3PO_4), con la única particularidad de que la letra principal fue la H. Para la identificación del orden de ejecución en ambos casos, se suprimió la letra T del código ya mencionado. Por lo tanto se interpretaría a KACT-7, KAC-3, como el tratamiento 7 realizado con hidróxido de potasio y tercero en orden de ejecución.

Los tratamientos de carbonización se llevaron a cabo en crisoles a los cuales se les colocó 2g de materia prima impregnada, registrándose los pesos iniciales y finales luego de cada tratamiento (Anexo 6).

4.1.3.2.1 Carbonización para el diseño de agente activante KOH.

Los pesos finales obtenidos luego de proceso de carbonización, para las diferentes repeticiones dentro de cada tratamiento, fueron

Tabla 4.3. Análisis de distribución normal para el proceso de carbonización con el agente activante hidróxido de potasio (KOH).

Código	Recuento	Promedio	Varianza	Desviación Estándar	Sesgo Estandarizado	Curtosis Estandarizada
KACT-1	9	1.3059	0.0027	0.0518	0.6510	-0.7103
KACT-2	10	1.2535	0.0006	0.0250	0.0542	-0.8046
KACT-3	8	0.7270	0.0025	0.0496	0.1554	-0.2715
KACT-4	6	0.5056	0.0001	0.0088	0.5191	0.2789
KACT-5	9	1.7053	0.0005	0.0221	0.4827	-0.7118
KACT-6	10	1.8464	0.0048	0.0694	0.8125	-0.3562
KACT-7	8	1.6045	0.0090	0.0947	0.9982	-0.1783
KACT-8	10	1.5986	0.0012	0.0340	-0.8594	-0.2387
KACT-9	10	1.5276	0.0028	0.0533	-0.6311	-0.2075
KACT-10	10	1.6744	0.0005	0.0229	0.2441	-0.2668
Total	90					

Fuente: *Statgraphics Centurión XVI. Elaboración propia*

evaluados estadísticamente para identificar si procedían de una distribución normal. Para cada tratamiento se evaluaron los valores de sesgo estandarizado y de curtosis estandarizada, valores fuera del rango -2 a +2 son signos de desviaciones significativas de la normalidad, lo que tendería a invalidar cualquier prueba estadística con referencia a la desviación estándar.

En la Tabla 4.3, no se observan valores fuera de dichos rangos, por lo cual se asume que siguen una distribución normal. Así mismo, la varianza y la desviación estándar son muy cercanos a cero, indicando poca dispersión de los datos obtenidos los cuales se concentran en torno a la media, esto se puede observar también en la Figura 4.6 en la cual la media y la mediana de cada tratamiento se ubican en el centro de las cajas graficadas. No se encontraron valores alejados, ni muy alejados representados en la figura.

Las fracciones correspondientes a un mismo tratamiento se colectaron en recipientes debidamente rotulados. Los pesos y el rendimiento para el proceso fueron registradas, tal y como se muestran en la Tabla 4.4, observando una variación entre 24.75 % hasta un valor máximo de 87.29 % de rendimiento.

Tabla 4.4. Tabla resumen para el proceso de carbonización del diseño desarrollado con hidróxido de potasio.

KACT	KAC	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Rendimiento (%)
1	1	18.3056	11.7531	64.20
2	7	18.339	12.5346	68.35
3	2	16.3881	5.8158	35.49
4	9	12.257	3.0338	24.75
5	6	19.2798	15.3477	79.61
6	5	21.1539	18.4642	87.29
7	3	16.8726	12.8363	76.08
8	4	20.9595	15.9862	76.27
9	10	21.2078	15.2763	72.03
10	8	20.4643	16.7444	81.82

Fuente: Microsoft Excel 2013. Elaboración propia.

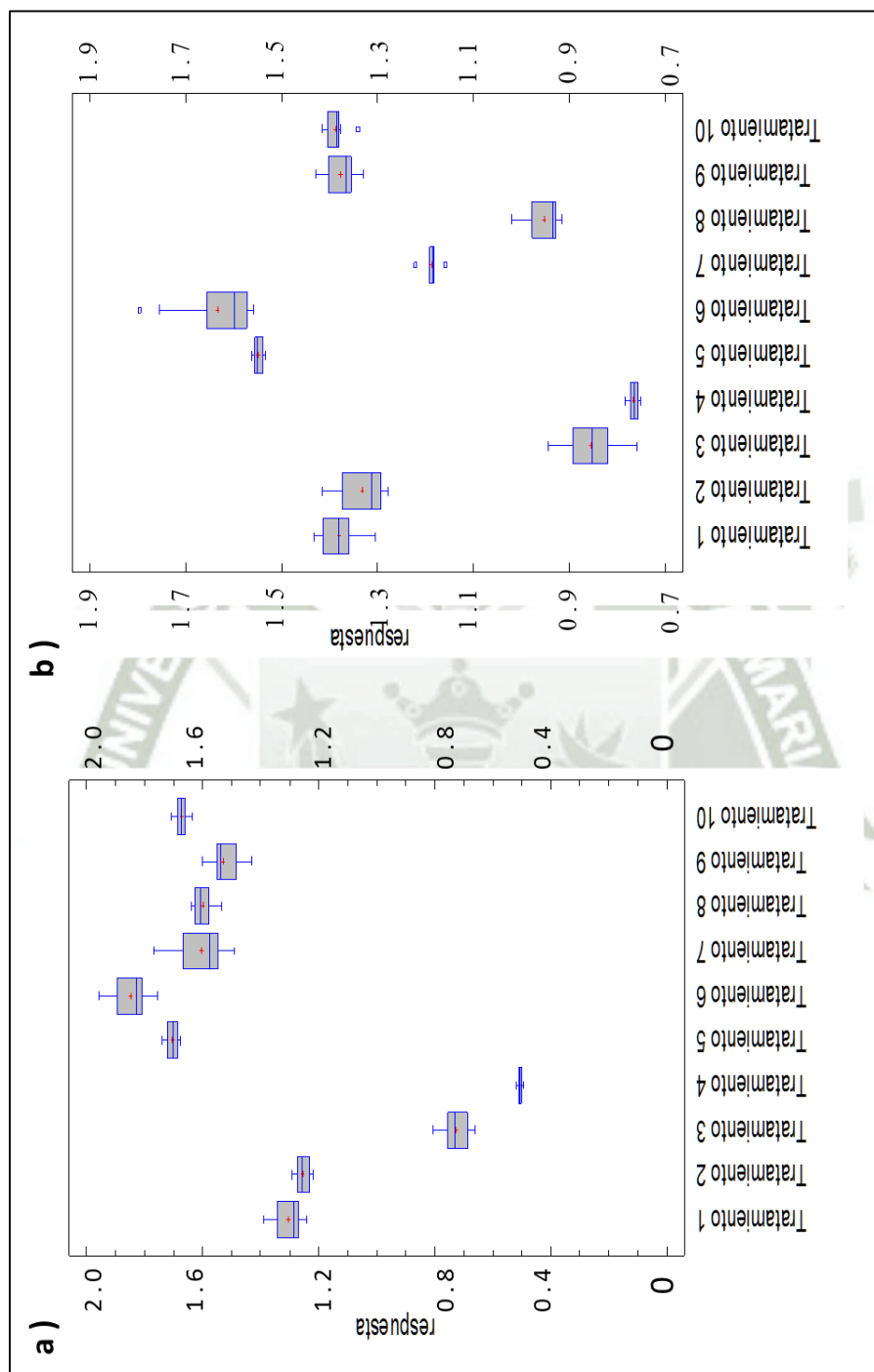


Figura 4.6. Gráfica de caja y bigotes. Para los tratamientos realizados con a) Hidróxido de potasio (KOH) y b) Ácido fosfórico (H_3PO_4). Fuente: *Statgraphics Centurión XVI*.

4.1.3.2.2 Carbonización para el diseño de agente activante H_3PO_4 .

La procedencia de una distribución normal de los datos obtenidos luego de la carbonización fueron evaluados para identificar la distribución normal de los mismos y el correcto funcionamiento del equipo empleado, puesto que de no existir una distribución homogénea de la temperatura dentro del horno mufla, los pesos obtenidos para cada tratamiento serían muy variados.

En la Tabla 4.5 se observa los valores de sesgo estandarizado y curtosis estandarizada para cada uno de los tratamientos desarrollados para el diseño con ácido fosfórico, identificándose que todos ellos siguen una distribución normal adecuada al encontrarse dentro del rango estadístico establecido de -2 a +2. Los datos extendidos se muestran en el Anexo 6. Así mismo, se realizó un análisis gráfico mostrado en la Figura 4.6, observando puntos alejados correspondientes a los tratamientos 6, 7 y 10; por ello, se recurrió a un análisis de valores atípicos para identificar la posible existencia de datos aberrantes. La prueba de Grubbs' realizada

Tabla 4.5. Análisis de distribución normal para el proceso de carbonización con el agente activante ácido fosfórico (H_3PO_4).

Código	Recuento	Promedio	Varianza	Desviación Estándar	Sesgo Estandarizado	Curtosis Estandarizada
HACT-1	10	1.3802	0.0014	0.0380	-0.7049	0.1700
HACT-2	10	1.3314	0.0024	0.0492	1.0550	-0.5299
HACT-3	9	0.8558	0.0035	0.0591	-0.1135	-0.5285
HACT-4	6	0.7660	0.0001	0.0122	0.6644	0.2517
HACT-5	6	1.5484	0.0001	0.0106	-0.1094	-0.8717
HACT-6	10	1.6324	0.0078	0.0884	1.7379	0.5665
HACT-7	6	1.1876	0.0004	0.0205	0.5338	1.0165
HACT-8	6	0.9525	0.0015	0.0391	1.2609	0.3132
HACT-9	10	1.3771	0.0010	0.0323	0.4021	-0.7021
HACT-10	8	1.3863	0.0005	0.0227	-1.0347	0.9722
Total	81					

Fuente: *Statgraphics Centurión XVI. Elaboración propia*

brindó valores-*p* mayores al 0.05, indicando la no presencia de datos aberrantes, asumiendo por lo tanto que todos los valores siguen una distribución normal.

De igual proceder que en el diseño para hidróxido de potasio, las fracciones correspondientes a un mismo tratamiento fueron colectadas en recipientes debidamente rotulados. Los pesos y el rendimiento del proceso se registraron en la Tabla 4.6, observándose una variación en el rango de 32.92 % hasta un 66.98 % para la respuesta rendimiento, siendo este intervalo más estrecho que en el caso anterior.

Tabla 4.6. Tabla resumen para el proceso de carbonización del diseño desarrollado con ácido fosfórico (H₃PO₄).

HACT	HAC	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Rendimiento (%)
1	4	20.7488	13.8021	66.52
2	3	20.6208	13.3138	64.56
3	6	18.4130	7.7022	41.83
4	8	13.9597	4.5957	32.92
5	1	12.1006	9.2905	76.78
6	5	21.2998	16.3235	76.64
7	2	12.1946	7.1257	58.43
8	7	12.4723	5.7151	45.82
9	10	20.5602	13.7706	66.98
10	9	16.5646	11.0907	66.95

Fuente: Microsoft Excel 2013. *Elaboración propia.*

Con respecto al proceso de carbonización realizado, Molina-Sabio *et al.* (2004), señala una deshidratación fuerte, producida tanto por el ácido fosfórico y el cloruro de cinc, mientras que la deshidratación causada por el hidróxido de potasio pareciera no afectar a la carbonización , que se lleva a cabo de una manera similar a la del precursor no impregnado de acuerdo con los datos

de rendimiento. Así mismo, sugiere que la deshidratación del precursor produce una reducción en las dimensiones de la partícula, aunque dicha reducción se inhibe parcialmente debido a que el reactivo permanece en el interior durante el tratamiento térmico, favoreciendo al rendimiento del proceso.

4.1.3.3 Lavado y secado

La operación de lavado, contó con diferentes etapas, la primera de ellas fue un lavado a reflujo con ácido clorhídrico diluido, el cual tuvo como objetivo eliminar el remanente de agente activante, la fracción de cenizas solubles y los carbonatos presentes en las muestras. Un segundo lavado fue realizado varias veces con agua destilada caliente para remover materia orgánica y la fracción mineral residual. Finalmente se empleó agua destilada fría hasta lograr que el líquido filtrado presente un pH entre 6 y 7. Todo este proceso tuvo la finalidad de poder limpiar los poros de cualquier materia o sustancia remanente producida o retenida durante el proceso de carbonización, para permitir un incremento en el área superficial de los carbones activados producidos.

Culminado el proceso se procedió a secar cada una de las muestras por 48 horas a 110 °C, registrándose el peso final obtenido y evaluando el rendimiento del proceso de lavado y secado para cada diseño (Tabla 4.7 y 4.8).

Los rendimientos del proceso de lavado y secado, variaron en el caso del diseño con hidróxido de potasio entre los valores de 8.68 % hasta un máximo de 68.61 %, por el contrario en el caso del diseño con ácido fosfórico el rendimiento varió des un mínimo de 30.32 %, hasta un máximo de 84.57 %, lo cual sugiere una menor presencia de compuestos remanentes producidos o almacenados durante el proceso de carbonización. Los datos de forma extendida se muestran en el Anexo 7.

Tabla 4.7. Tabla resumen para el proceso de lavado y secado del diseño desarrollado con hidróxido de potasio (KOH).

KACT	KAC	Peso inicial (g)	Peso Final (g)	Rendimiento (%)
1	1	11.8157	8.1066	68.61
2	7	12.8185	8.3811	65.38
3	2	5.8859	4.2473	72.16
4	9	3.1074	1.5480	49.82
5	6	15.2679	2.6069	17.07
6	5	18.5017	3.0221	16.33
7	3	14.0914	2.0907	14.84
8	4	16.0028	1.3894	8.68
9	10	15.3790	4.8185	25.64
10	8	16.8725	3.9938	24.99

Fuente: Microsoft Excel 2013. Elaboración propia.

Tabla 4.8. Tabla resumen para el proceso de lavado y secado del diseño desarrollado con ácido fosfórico (H_3PO_4).

HACT	HAC	Peso inicial (g)	Peso Final (g)	Rendimiento (%)
1	4	14.1216	11.1042	78.63
2	3	13.7830	11.6563	84.57
3	6	7.9127	5.8400	73.81
4	8	4.8493	3.0446	62.78
5	1	9.6605	3.6392	37.67
6	5	16.6113	6.3056	37.96
7	2	7.4221	3.5205	47.43
8	7	5.9530	1.8049	30.32
9	10	13.5139	10.3511	76.60
10	9	11.3062	8.0509	72.33

Fuente: Microsoft Excel 2013. Elaboración propia.

4.1.3.4 Evaluación global del rendimiento del proceso productivo

En los apartados anteriores se desarrolló el análisis del proceso productivo por etapas, registrándose para cada una de ellos su rendimiento. El resumen de dichos rendimientos se muestra en extenso en el Anexo 8.

Por el contrario en la presente sección se muestra la variación del rendimiento a lo largo del proceso, teniendo en cuenta la pérdida de peso de la materia prima conforme se avanzó de una etapa a otra.

4.1.3.4.1 Rendimiento del proceso productivo de carbón activado con el agente activante hidróxido de potasio (KOH)

En la Tabla 4.9 se detalla la evolución del rendimiento sufrido por la materia prima a lo largo del proceso productivo realizado con el agente activante hidróxido de potasio (KOH), para ello se fijó el rendimiento inicial en un 100 %, lo cual indica que se encuentra la materia prima pura, tamizada y libre de impurezas, conforme el proceso avanzó se observó un incremento en el rendimiento en aquellos tratamientos en los que la relación de impregnación fue 2, correspondiente a los tratamientos del 5 al 8 mostrados en la tabla. Por el contrario los tratamientos del 1 al 4, los cuales cuentan con una relación de impregnación de 0.5, presentaron un descenso en rendimiento, todo esto acorde a los resultados presentados anteriormente para el proceso de impregnación.

En las operaciones siguientes el rendimiento disminuyó para todos los tratamientos (Figura 4.7), siendo tal descenso más evidente en los tratamientos del 5 al 8 observándose con ello la fuerte influencia de la variable relación de impregnación.

4.1.3.4.2 Rendimiento del proceso productivo de carbón activado con el agente activante ácido fosfórico (H_3PO_4)

El rendimiento a lo largo del proceso productivo de carbón activado con el agente activante ácido fosfórico (H_3PO_4) fue más homogéneo, en cuanto a trayectoria se refiere, en comparación con los datos mostrados para hidróxido de potasio (KOH) según se observa en la Figura 4.8, en la cual se muestra una ligera diferencia

Tabla 4.9. Tabla resumen para el rendimiento del proceso productivo de carbón activado con el agente activante hidróxido de potasio (KOH).

Rendimiento (%)						
KACT	KAC	Inicial	Impregnación	Carbonización	Lavado-Secado	Global
1	1	100	94.85	60.90	42.00	42.00
2	7	100	94.85	64.83	43.35	43.35
3	2	100	94.85	33.66	24.58	24.58
4	9	100	94.85	23.48	11.98	11.98
5	6	100	156.53	124.61	21.17	21.17
6	5	100	156.53	136.63	22.36	22.36
7	3	100	156.53	119.09	19.40	19.40
8	4	100	156.53	119.39	10.38	10.38
9	10	100	129.02	98.82	26.31	26.31
10	8	100	129.02	96.31	25.18	25.18

Fuente: Microsoft Excel 2013. Elaboración propia.

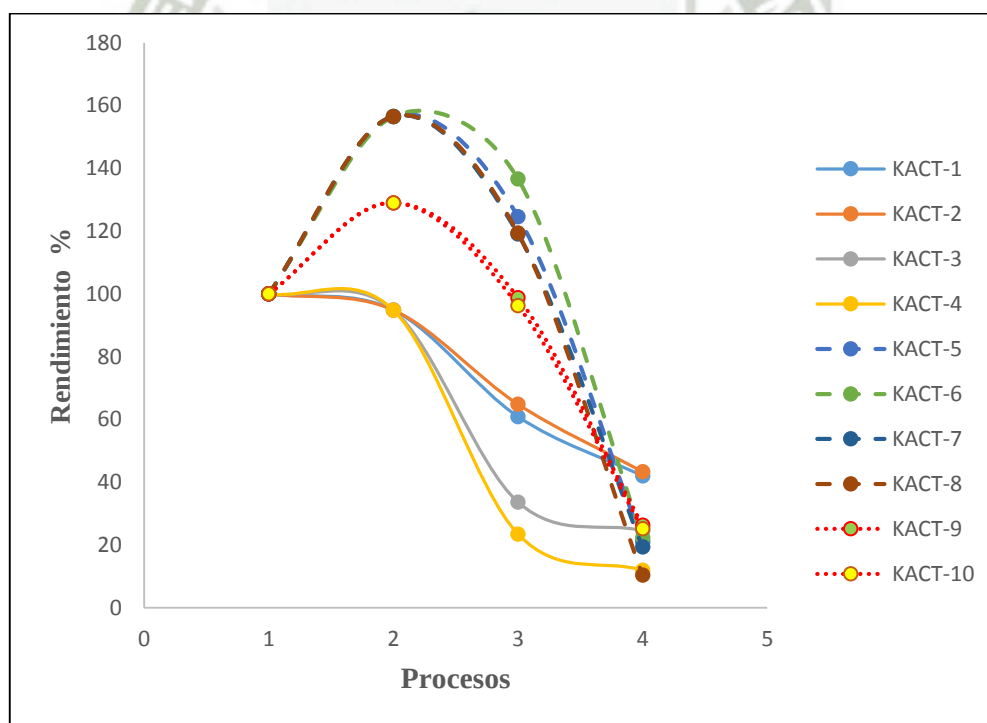


Figura 4.7. Evolución del rendimiento en el proceso productivo de carbón activado realizado con hidróxido de potasio (KOH).Fuente: Microsoft Excel 2013. Elaboración propia.

Tabla 4.10. Tabla resumen para el rendimiento del proceso productivo de carbón activado con el agente activante ácido fosfórico (H_3PO_4).

Rendimiento (%)						
HAC	HACT	Inicial	Impregnación	Carbonización	Lavado-Secado	Global
1	4	100	103.74	69.01	55.52	55.52
2	3	100	103.74	66.98	58.64	58.64
3	6	100	103.74	43.39	32.90	32.90
4	8	100	103.74	34.15	22.63	22.63
5	1	100	131.83	101.22	39.65	39.65
6	5	100	131.83	101.03	39.03	39.03
7	2	100	131.83	77.03	38.06	38.06
8	7	100	131.83	60.41	19.08	19.08
9	10	100	117.80	78.90	59.31	59.31
10	9	100	117.80	78.87	57.25	57.25

Fuente: Microsoft Excel 2013. Elaboración propia.

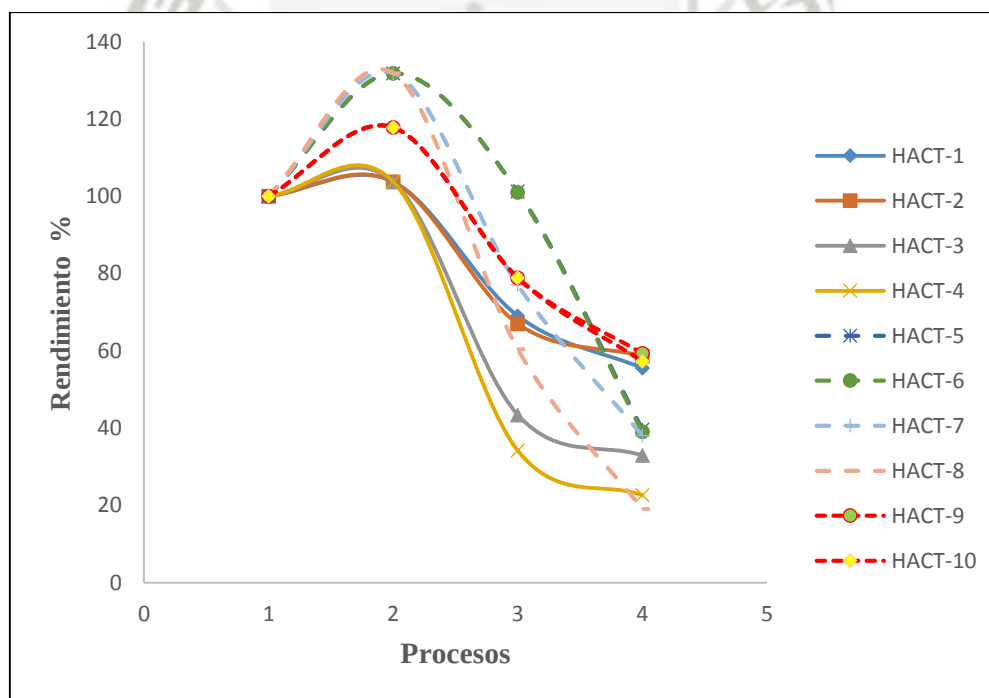


Figura 4.8. Evolución del rendimiento en el proceso productivo de carbón activado realizado con ácido fosfórico (H_3PO_4). Fuente: Microsoft Excel 2013. Elaboración propia.

entre los tratamiento 1 al 4 con respecto de los tratamiento 5 al 8. Así mismo, la eficiencia final presentó un incremento en aproximadamente 15 unidades con respecto al rendimiento presentado por el agente activante hidróxido de potasio., variando desde un mínimo de 22.63 % hasta un máximo de 59.31 %, tal y como se detalla en la Tabla 4.10.

Sin embargo, y a pesar de las inferencias aquí presentadas fue necesario el análisis estadístico para llegar a conclusiones significativas con respecto a la diferencia y efectividad de ambos agentes activantes en el proceso productivo del carbón activado procedente de cascarilla de arroz.

4.1.4 Caracterización del carbón activado obtenido

La caracterización del carbón activado requirió un tamizado previo, con el objetivo de tener un tamaño de partícula homogéneo en los diversos tratamientos efectuados. Para ello se emplearon cuatro tipos de tamices: tamiz N°40 (0.420mm), tamiz N°60 (0.250mm), tamiz N°100 (0.149mm) y tamiz N°200 (0.074mm), colocados en serie para facilitar la separación de las fracciones.

En la Tabla 4.11 y 4.12 se detalla en resumen las fracciones obtenidas, agrupando aquellas que pasaron por la malla 40 pero no por la 100 en un envase de vidrio con el rótulo >100, y cuantificándolas a efectos de la tabla como porcentaje de carbón activado granular; una segunda fracción colectada fue aquella que atravesó la malla 100 pero no la 200, rotulada como fracción 100-200, y finalmente una tercera fracción fue aquella que atravesó completamente la malla 200, rotulándose como <200. Estas dos últimas fracciones fueron consideradas como carbón activado en polvo a pesar de que la clasificación existente emplea dicho termino para aquellas fracciones que atraviesan la malla 80 pero no la 100, y en adelante; esto

Tabla 4.11. Tabla resumen para tipo de carbón activado obtenido en el diseño con el agente activante hidróxido de potasio (KOH).

KACT	KAC	Carbón activado (%)		Tipo
		Granular	Polvo	
1	1	52.89	47.11	Granular/Polvo
2	7	60.88	39.12	Granular
3	2	86.84	13.16	Granular
4	9	93.12	6.88	Granular
5	6	96.34	3.66	Granular
6	5	76.68	23.32	Granular
7	3	45.87	54.13	Granular/Polvo
8	4	78.09	21.91	Granular
9	10	89.26	10.74	Granular
10	8	79.15	20.85	Granular

Fuente: Microsoft Excel 2013. Elaboración propia.

Tabla 4.12. Tabla resumen para tipo de carbón activado obtenido en el diseño con el agente activante ácido fosfórico (H_3PO_4)

HACT	HAC	Carbón activado (%)		Tipo
		Granular	Polvo	
1	4	94.96	5.04	Granular
2	3	92.51	7.49	Granular
3	6	85.87	14.13	Granular
4	8	54.91	45.09	Granular
5	1	76.85	23.15	Granular
6	5	93.35	6.65	Granular
7	2	61.66	38.34	Granular
8	7	61.56	38.44	Granular
9	10	90.65	9.35	Granular
10	9	90.36	9.64	Granular

Fuente: Microsoft Excel 2013. Elaboración propia.

debido a que no se contó con el tamiz N°80 (0.177mm) para dicha clasificación.

En las dos tablas mostrada (4.11 y 4.12), se puede observar la predominancia del carbón activado de tipo granular, en esta situación en

particular, conteniendo fracciones con un tamaño de partícula mayor igual a 0.149 mm, variando desde un 96 % a un 60.88 % en el caso de los tratamientos con hidróxido de potasio, y variando desde 94 % a un 73 % en los tratamientos realizados para el agente activante ácido fosfórico.

Para los análisis posteriores se seleccionó la fracción comprendida entre la malla 100 y 200 de cada tratamiento, debido a que contenía un rango específico, definido y conocido de tamaños de partícula, los cuales se encontraron entre 0.149 y 0.074 mm.

A diferencia de los resultados mostrados para el agente activante hidróxido de potasio, Molina-Sabio *et al.* (2004), señala la dificultad para preparar carbones activados granulares, corroborado con la explicación realizada por Lillo-Ródenas *et al.* (2003), quien sugiere que el empleo de KOH o cualquiera de sus productos de transformación como K_2CO_3 , se reduce a potasio metálico el cual se intercala dentro de la estructura laminar, rompiendo la partícula sólida y dificultando por ello la preparación de carbones granulares.

Estos resultados opuestos, en cuanto al carbón activado preparado con hidróxido de potasio, se puede deber al fenómeno de agregación sufrida por el material obtenido, evidenciado en el posterior ensayo de adsorción realizado, en el cual las soluciones puestas en contacto con el carbón correspondiente al diseño con hidróxido de potasio, se tornaron negras, por disgregarse las partículas y mostrar un comportamiento de carbón tipo polvo.

4.1.4.1 Adsorción de nitrógeno

La prueba de adsorción de nitrógeno fue realizada en el laboratorio de Fisicoquímica de la Universidad Nacional de Ingeniería, para ello se requirió 100 mg, de cada tratamiento, de la fracción 100-200 (0.149-0.074mm), correspondientes al diseño con hidróxido de potasio y con

ácido fosfórico, así como también una muestra de la misma cantidad para el carbón comercial de cáscara de coco, la cual sirvió como valor de referencia para establecer comparaciones con el producto obtenido.

El análisis realizado permitió obtener un reporte de la isoterma de adsorción-desorción en el rango de 0,01 a 0,99 de presión relativa, cuantificando la cantidad adsorbida de nitrógeno en cm^3/g para cada tratamiento; dichos datos facilitaron el reporte del área superficial BET expresada en m^2/g . Por otro lado se contó con reportes del método t-plot, que brindan información sobre la microporosidad de la muestra y el área externa; el método de Horvath-Kawazoe, que muestra una relación directa entre la presión relativa y el tamaño de poro brindando información sobre el volumen máximo de poro y la media del tamaño de poro, su limitación se encuentra en que el cálculo está restringido a la región microporosa de menos de 2nm; otro reporte brindado en el análisis fue la distribución de poros por DFT (Density Functional Theory) el cual entrega una descripción más realista de las propiedades termodinámicas del fluido dentro del poro, puesto que se basa en la mecánica estadística (Lastoskie, 1993)

4.1.4.1.1 Adsorción de nitrógeno para el diseño realizado con hidróxido de potasio (KOH)

El análisis de adsorción de nitrógeno permitió la construcción de isotermas de adsorción-desorción, las isotermas obtenidas fueron del tipo III para los tratamientos KACT-1, KACT-2, KACT-5 y KACT-6, tal y como se muestra en la Figura 4.9, siendo características de sólidos mesoporosos lo cual concuerda con los valores de superficie mostrados en la Tabla 4.13. Es importante mencionar que la presencia de microporosidad existe cuando los valores de área superficial reportados son de $300 \text{ m}^2/\text{g}$ en adelante

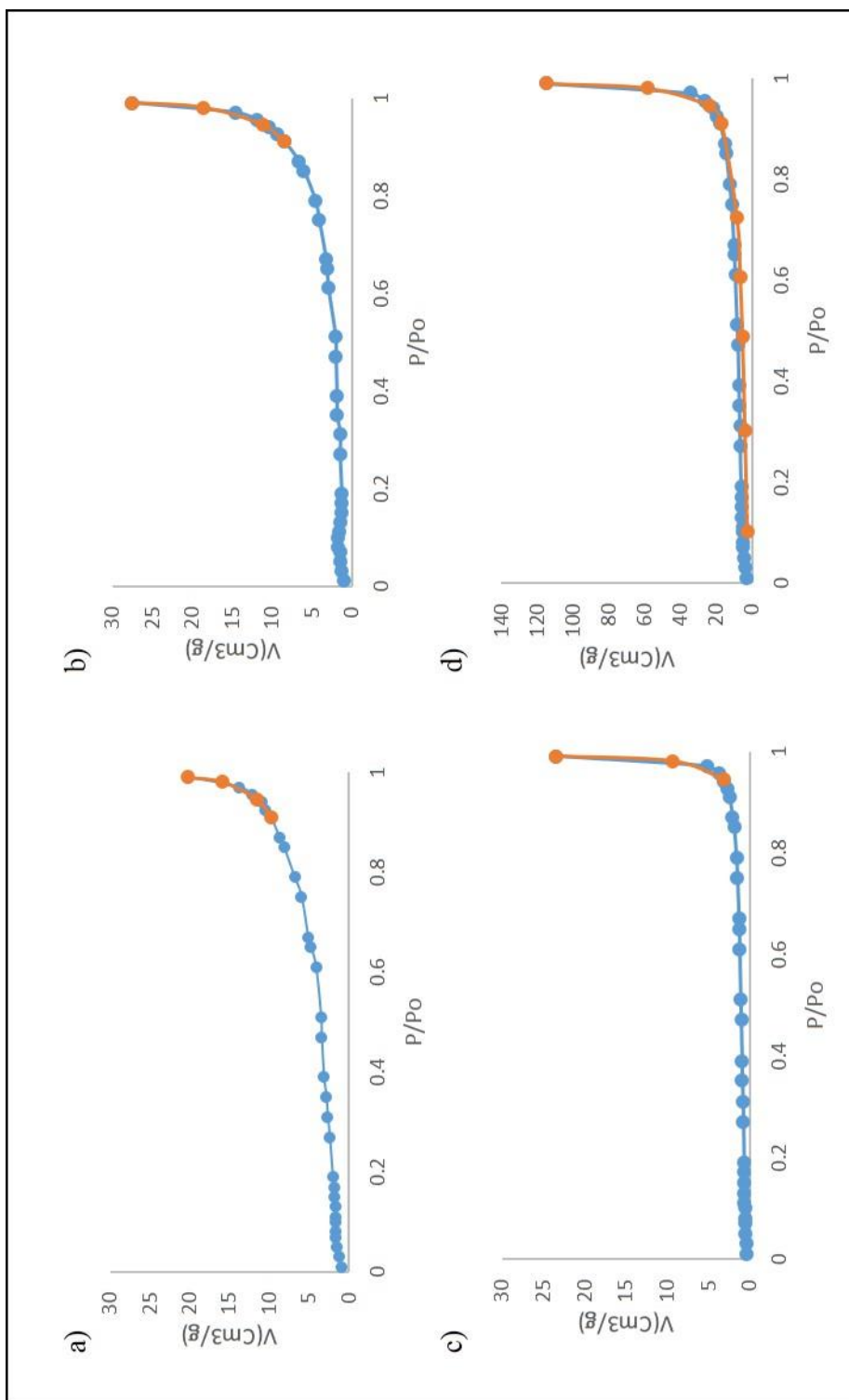


Figura 4.9. Isothermas de adsorción para el diseño con hidróxido de potasio (KOH). Se muestra las isothermas de adsorción (azul) y desorción (anaranjado) de tipo III para a) KACT-1, b) KACT-2, c) KACT-5 y d) KACT-6. Fuente: Microsoft Excel 2013. Elaboración propia.

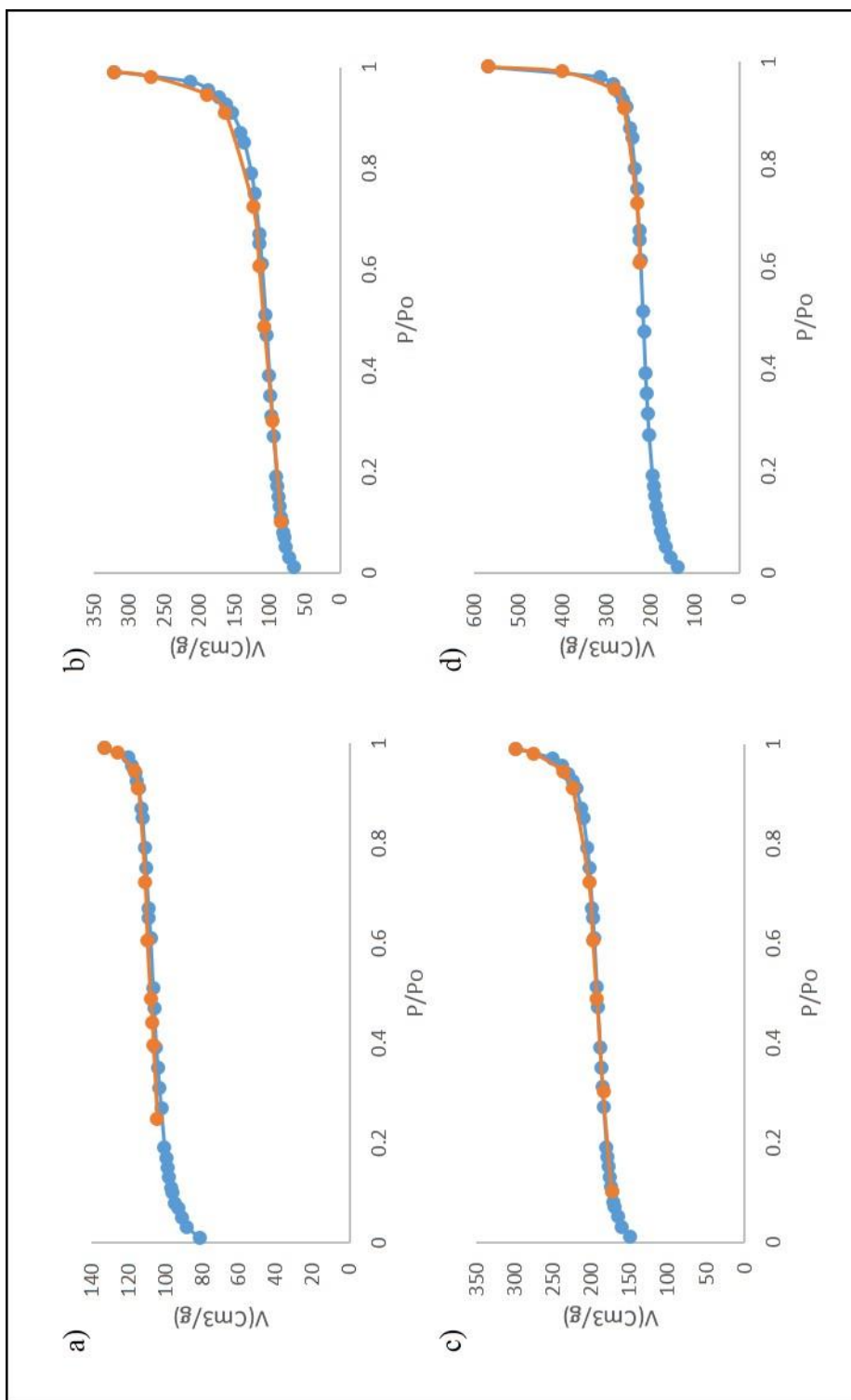


Figura 4.10. Isothermas de adsorción para el diseño con hidróxido de potasio (KOH). Se muestra las isothermas de adsorción (azul) y desorción (anaranjado) de tipo IV para a) KACT-3, b) KACT-4, c) KACT-7 y d) KACT-8. **Fuente:** Microsoft Excel 2013. Elaboración propia.

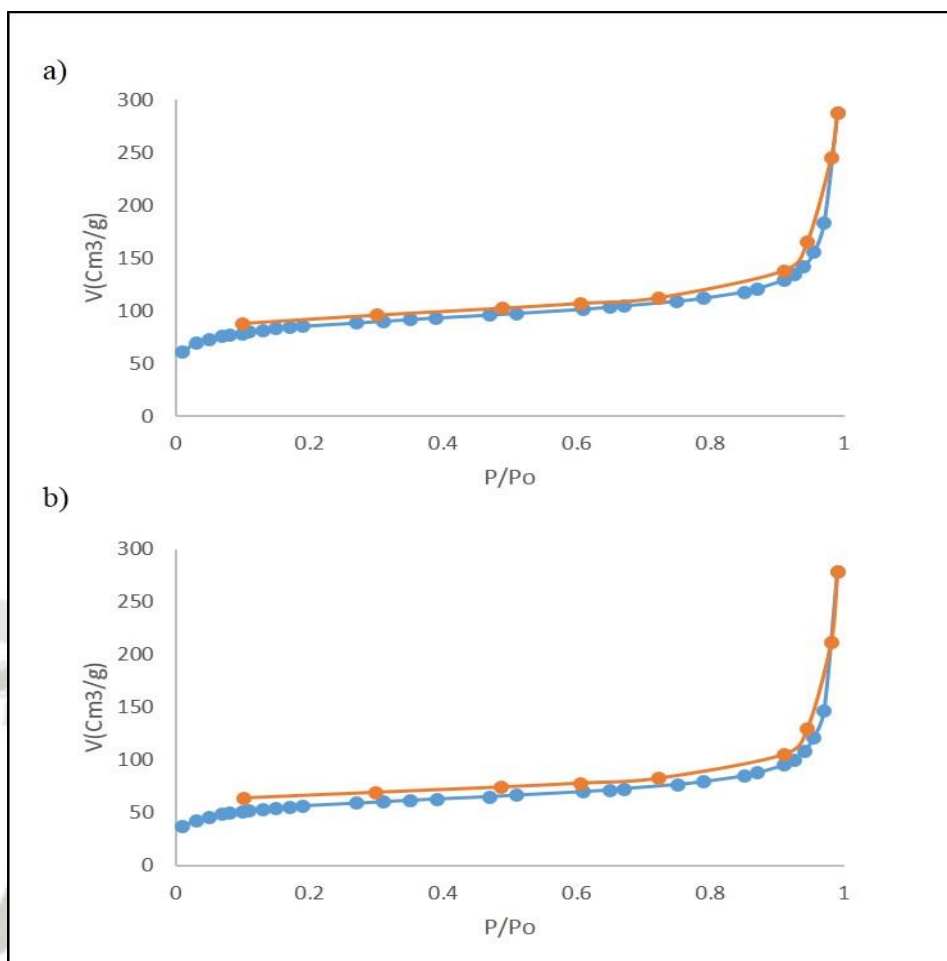


Figura 4.11. Isotermas de adsorción para el diseño con hidróxido de potasio (KOH). Se muestra las isotermas de adsorción (azul) y desorción (anaranjado) de tipo IV correspondientes a los puntos centrales. a) KACT-9 y b) KACT-10. **Fuente:** Microsoft Excel 2013. Elaboración propia.

(Subero J, 2006) razón por la cual se obtuvo este tipo de curva poco común para carbones activados.

Las isotermas de los tratamientos restantes mostraron curvas de tipo IV mostradas en la Figura 4.10, característica para sólidos mesoporosos que pueden o no, contener microporos, existiendo en este caso en particular elevada microporosidad. La Figura 4.11, muestra la isoterma tipo IV para los dos puntos centrales

experimentados los cuales muestran trayectorias similares y ciclos de histéresis ligeramente más pronunciados que en la figura anterior, del mismo modo se observa la presencia de microporosidad.

Por otro lado las isotermas graficadas permitieron identificar el probable tipo de poro existente en el material obtenido, en el caso de las figuras 4.10 y 4.11 existe la presencia de histéresis tipo H4 (IUPAC), ligeramente más pronunciada en esta última; este ciclo es característico de sólidos que contienen poros en forma de rendija muy estrechos, como es el caso del carbón activado, y así mismo no presenta una adsorción límite en condiciones de presión relativas altas cercanas a la presión de saturación.

Los datos en extenso para la construcción de todas las isotermas mostradas se encuentran en el Anexo 10.

Las gráficas mostradas concuerdan con los trabajos realizados por Kennedy *et al.* (2004) en los que se demuestra que a mayor temperatura de activación existirá una mayor adsorción de nitrógeno, que se ve reflejado en las isotermas de adsorción. Observándose en la presente investigación una clara diferencia entre las figuras 4.9 y 4.10, en donde la primera corresponde a temperaturas de 300 °C y la segunda a 600 °C.

Para la determinación del área superficial se empleó el método BET, para ello los datos de la isoterma de adsorción fueron empleados en la linearización de la ecuación BET (Ecuación 2.7), en la que el plot de $\frac{P/P_o}{V(1-\frac{P}{P_o})}$ versus P/P_o permitió calcular la

pendiente $\frac{(C-1)}{V_m C}$ y el intercepto $\frac{1}{V_m C}$. Con dichos valores se procedió a calcular el área superficial dada por la ecuación 4.1:

$$SBET = \frac{NaAm}{V_{mol} \times \left(\frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \right)}$$

(Ecuación 4.1)

En donde:

Na : constante de Avogadro

Am : área de sección transversal del N₂

Vmol : volumen molar del gas

1/V_mC : intercepto de la curva BET

C-1/V_mC : pendiente de la curva BET

Los datos en extenso empleados para el calculo del área superficial se muestran en el Anexo 10. En la Tabla 4.13 se muestra el resumen completo del análisis realizado, en la cual se puede observar que con el agente activante hidróxido de potasio se obtienen áreas superficiales (m²/g), muy pequeñas entre los 2.5 y 20.5 m²/g, que corresponden a los tratamientos KACT-1, KACT-2, KACT-5 y KACT-6, dando como resultado sólidos con meso y macroporosidad que no favorecen al incremento del área superficial específica. Éstos datos se complementan y confirman lo aseverado a partir del análisis de las isothermas mostradas en la Figura 4.9.

Por otro lado se obtuvo carbones activados con micro y mesoporosidad, correspondientes a los tratamientos KACT-3, KACT-4, KACT-7, KACT-8, KACT-9 y KACT-10; que muestran áreas que varían entre el rango de 232.78 y 699.85 m²/g.

Tabla 4.13. Tabla resumen del análisis de adsorción de nitrógeno N₂ para los tratamientos correspondientes al diseño realizado hidróxido de potasio (KOH) como agente activante.

KACT	ÁREAS				Volumen de poro				Tamaño de poro	
	SBET (m ² /g) ^a	Smi (m ² /g) ^b	Sext =Sme+Sma	Sme (m ² /g) ^c	Sma (m ² /g) ^c	Vmi (cm ³ /g) ^b	Vme (cm ³ /g) ^c	Vmáx (cm ³ /g) ^d	Efectivo (nm) ^d	Promedio (nm) ^e
AC-0	649.41	307.24	342.17	218.64	123.53	0.12	0.35	0.86	12.56	6.49
1	7.94	-	7.94	7.14	0.80	-	0.03	0.03	41.38	37.38
2	6.11	-	6.11	6.11	-	-	0.04	0.04	103.45	37.85
3	377.27	359.21	18.06	14.35	3.71	0.16	0.04	0.21	1.03	7.20
4	323.69	212.10	111.59	67.65	43.94	0.10	0.23	0.50	43.70	8.04
5	2.51	-	2.51	1.87	0.64	-	0.03	0.04	208.26	49.00
6	20.51	-	20.51	14.46	6.05	-	0.16	0.18	183.46	20.07
7	679.58	611.56	68.01	41.80	26.21	0.26	0.10	0.46	1.03	5.79
8	699.85	609.82	90.03	65.28	24.76	0.29	0.51	0.88	75.39	22.18
9	304.27	231.72	72.54	44.53	28.01	0.11	0.22	0.44	59.32	10.35
10	232.78	157.92	74.86	49.40	25.47	0.07	0.28	0.43	103.42	13.26

Donde: Área superficial específica (SBET), superficie microporosa (Smi), superficie externa (Sext), superficie mesoporosa (Sme), superficie macroporosa (Sma), volumen de microporosidad efectiva (Vmi), volumen de mesoporos (Vme), volumen máximo de poro (Vmax), tamaño de poro efectivo (Efectivo), tamaño promedio de poro (Promedio). a: método BET, b: Método t-plot, c: Teoría funcional de la densidad (Density Functional Theory: DFT) d: Método de Hovarth –Kawazoe y e: Método BJH.

Fuente: Microsoft Excel 2013. Elaboración propia.

En el caso del carbón activado comercial de cáscara de coco (AC-0), el área superficial calculada fue de $649.41 \text{ m}^2/\text{g}$, aproximadamente 50 m^2 menos que el KACT-8 que mostró $699.85 \text{ m}^2/\text{g}$, la diferencia radica en que éste último presenta mayor área microporosa que la referencia, pudiendo ser mejor implementado en procesos de adsorción de gases comparado con el carbón comercial.

En comparación con la presente investigación, Foo y Hammed (2011) emplearon cascarilla de arroz como materia prima para la preparación de carbón activado con la diferencia de que el proceso de activación fue inducido por hidróxido de potasio y carbonato de potasio, con acción de microondas; obteniendo con carbonato de potasio un mayor rendimiento y una mejor estructura porosa, con un área superficial de $1165 \text{ m}^2/\text{g}$ (Foo KY, 2011)

A diferencia de los resultados obtenidos, Namazi *et al*, (2010) en ensayos realizados sobre biomasa lignocelulósica, identificó que a temperaturas de 400 a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, la mayor área obtenida con el álcali como agente activante fue de $500 \text{ m}^2/\text{g}$.

Prosiguiendo con el estudio del ensayo de adsorción de nitrógeno, se realizó el análisis textural con la finalidad de identificar microporosidad, mesoporosidad, volumen y diámetro de poro, para ello se recopilaron los datos calculados por el métodos t-plot, la Teoría Funcional de la Densidad (Density Functional Theory: DFT), el método HK (Hovarth –Kawazoe) y el método BJH (Barrett, Joyner y Halenda).

El método t-plot o método del diagrama-t ampliamente utilizado en la determinación de características microporosas de materiales sólidos, permitió en éste caso, calcular específicamente el área microporosa (S_{mi}), el volumen de microporosidad efectiva (V_{mi}),

y el área superficial externa (S_{ext}) por diferencia entre el área superficial específica (S_{BET}) y el área microporosa (S_{mi}) antes mencionada; para unificar criterios se empleó factores de corrección mostrados en el Anexo 10.

Para la determinación del área superficial mesoporosa (S_{me}), macroporosa (S_{ma}) y volumen de mesoporoso (V_{me}), se emplearon los datos brindados por la Teoría Funcional de la Densidad (DFT), la cual se basa en simulaciones por ordenador, como la simulación de dinámica molecular o la simulación de Monte Carlo. Éste métodos permite además el cálculo del perfil de densidad de equilibrio de un fluido adsorbido en la superficie y en las paredes de los poros a partir del cual se puede obtener la isoterma de adsorción, el calor de adsorción y otros parámetros termodinámicos. A diferencia de los modelos clásicos, la teoría DFT describe el comportamiento del fluido a nivel molecular.

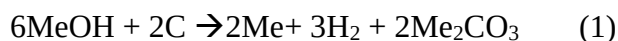
Cabe resaltar que los datos mostrados en la Tabla 4.13 fueron corregidos con un factor de conversión mostrado en el Anexo 10, con la finalidad de lograr el balance en las áreas superficiales. Se puede identificar la presencia única de mesoporosidad y macroporosidad en los materiales KACT-1, KACT-2, KACT-5 y KACT-6, lo cual confirma lo antes descrito por las isotermas presentadas; además la superficie externa que corresponde a la suma de la mesoporosidad y macroporosidad, en los carbones AC-0, KACT-4 y KACT-10 representa aproximadamente un 50 % de área superficial efectiva, lo cual resultaría en un material tanto micro como mesoporoso, a diferencia de los materiales obtenidos con los tratamientos restantes en los cuales el área microporosa representa un porcentaje muy superior al 50 %.

En cuanto al volumen máximo de poro (V_{max}) y el tamaño de poro efectivo (Efectivo), se empleó como fuente de información el análisis mostrado por el método de Hovarth-Kawazoe (H-K) el cual permite conocer además la distribución de tamaños de poro efectivo a partir de las isothermas de adsorción, dicho método es función de la geometría predominante de los poros, en esta ocasión poros laminares tipo rendijas. Por su parte el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH), permitió conocer el tamaño de poro promedio para cada tratamiento.

En la revisión realizada por Chen *et al.* (2011), se menciona que el uso de hidróxidos alcalinos, en especial el hidróxido de sodio y el hidróxido de potasio, producen carbones activados microporosos a temperaturas de activación entre los 650 y los 850 °C, sin embargo, en la presente investigación se identifica que a bajas temperaturas, 300 °C, tal es el caso de los carbones KACT-1, KACT-2, KACT-5 y KACT-6, se obtiene carbones esencialmente mesoporosos.

Según estudios se conoce que el hidróxido de potasio: no actúa como agente deshidratante en el precursor, no reacciona durante la pirólisis y no inhibe la contracción de las partículas tras el tratamiento térmico, fortaleciendo la teoría de que la activación química con dicho agente activante consiste en una reacción redox, donde el carbono se oxida a CO o CO₂, creando así porosidad.

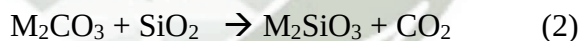
Lilio-Rodenas *et al.* (2003-2004), describe el mecanismo de acción del hidróxido de potasio sobre precursores biomásicos. Se indica la formación de un carbonato alcalino, hidrógeno y un metal alcalino acorde con la siguiente reacción (1).



Donde Me representa al sodio (Na) o potasio (K). La detección de trazas de metal alcalino en el proceso de activación ha sido reportado por Perrin *et al.* (2004) corroborando la reacción propuesta. Así mismo, el desprendimiento de hidrógeno se ha detectado a partir de temperaturas en el rango de los 200-600 °C, dependiendo de la reactividad del precursor tal y como lo explica Lilio-Rodenas *et al.* (2004). Por otro lado el autor, señala que la producción de CO y CO₂ puede estar asociada a la descomposición de los carbonatos alcalinos a altas temperaturas (por encima de 800 °C) y a las reacciones de desvolatilización del precursor en sí.

Por lo tanto la porosidad de los materiales preparados se desarrolla debido a la interacción entre los carbonatos y el óxido de silicio (IV), que procede con la formación de silicatos de sodio y potasio y de CO₂. Este último reacciona con la fase de carbono con la formación de CO de acuerdo a las siguientes reacciones (2) y (3), donde Me representa a sodio (Na) o potasio (K):

(Cazorla-Amorós, & Linares-Solano, 2004)



Adicionalmente, la reacción desarrollada en (3), también puede aumentar la porosidad del material resultante, favoreciendo a que los carbonatos pueden interactuar con la fase carbonosa, siendo la interacción de K₂CO₃ con carbono termodinámicamente posible a partir de los 700 °C hasta los 950 °C, cuando el proceso se completa de acuerdo con la reacción siguiente (4):

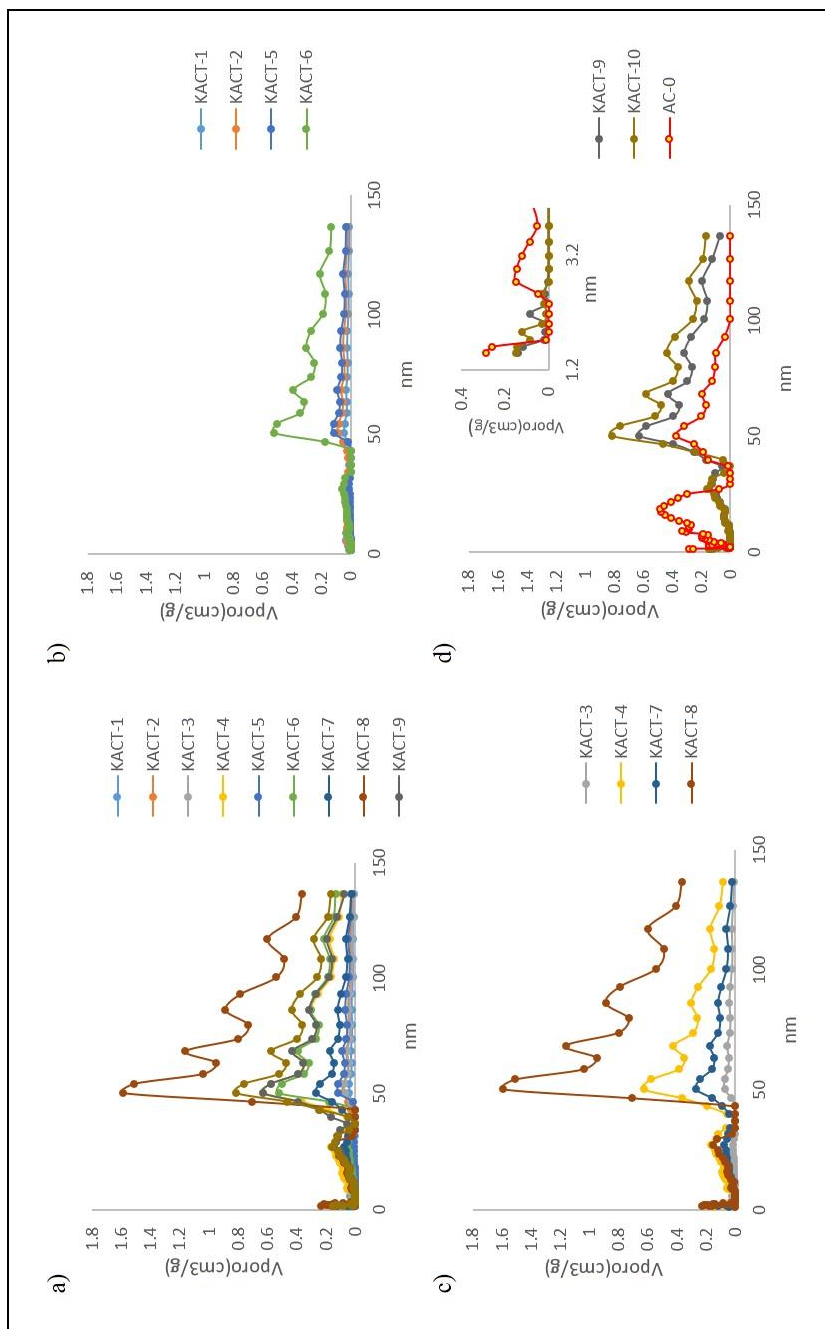


Figura 4.12. Distribución del tamaño de poros para el diseño con hidróxido de potasio (KOH). Se muestra la distribución del tamaño de poros en función del volumen de poro para a) Todos los tratamientos realizados con hidróxido de potasio (KOH), b) KACT-1, KACT-2, KACT-5 y KACT-6, c) KACT-3, KACT-4, KACT-7 y KACT-8 d) KACT-9, KACT-10 y AC-0.. Fuente: Microsoft Excel 2013. Elaboración propia.



En lo que respecta a la distribución del tamaño de poro en función del volumen de poro mostrado en la Figura 4.12 para cada tratamiento, se realizó con los datos obtenidos por el análisis DFT por ser más exacto que el método de Hovarth-Kawazoe, evidenciando y corroborando la ausencia de microporosidad antes señalada para los tratamientos KACT-1, KACT-2, KACT-5 y KACT-6, a diferencia de éstos, las curvas presentadas por los tratamientos KACT-3, KACT-4, KACT-7 y KACT-8, muestran picos en la zona cercana a cero en el eje de los nanómetros, evidenciando con ello la presencia de microporosidad. Características similares a los tratamientos señalados en la Figura 4.12-b), se observan para los carbones KACT-9 y KACT-10, los cuales representan los puntos centrales del diseño; se observa gráficamente la presencia de micro y mesoporosidad además de un perfil similar entre ambos tratamientos.

Los datos que permitieron la construcción de éstas isothermas se detallan en el Anexo 10.

4.1.4.1.2 Adsorción de nitrógeno para el diseño realizado con ácido fosfórico (H_3PO_4)

Por otro lado, y en lo concerniente al análisis de adsorción de nitrógeno (N_2) realizado a los tratamientos del diseño ejecutado con ácido fosfórico (H_3PO_4) como agente activante, se procedió también a construir las isothermas respectivas, tal y como se muestra en la Figura 4.13, Figura 4.14 y Figura 4.15. En todos los casos reportados se observa un perfil mostrado por carbones activados mesoporosos con presencia de una importante microporosidad, que sitúa dichas isothermas entre la clasificación

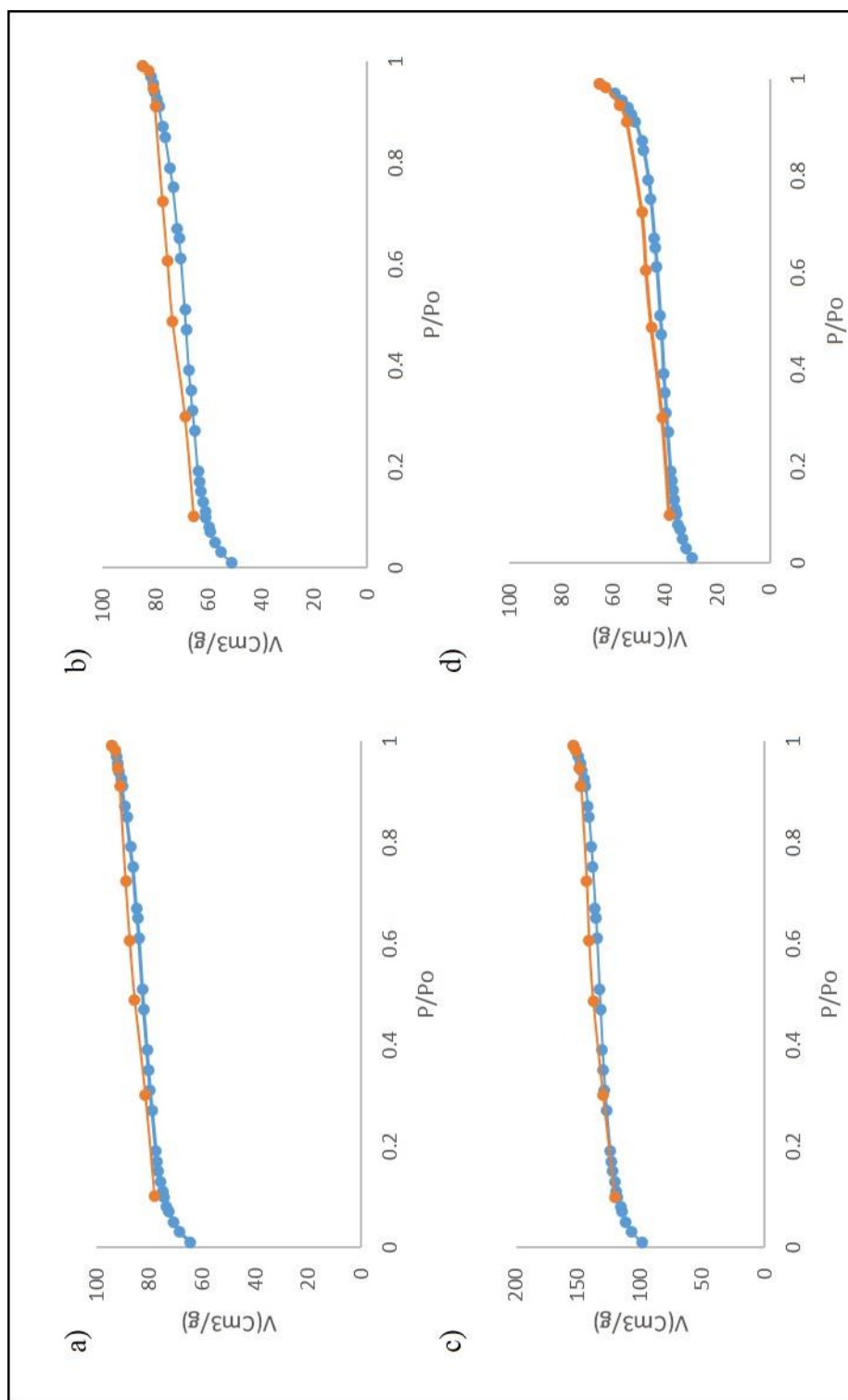


Figura 4.13. Isothermas de adsorción para el diseño con ácido fosfórico (H_3PO_4). Se muestra las isothermas de adsorción (azul) y desorción (anaranjado) de tipo IV para a) HACT-1, b) HACT-2, c) HACT-3 y d) HACT-4. **Fuente:** Microsoft Excel 2013. Elaboración propia.

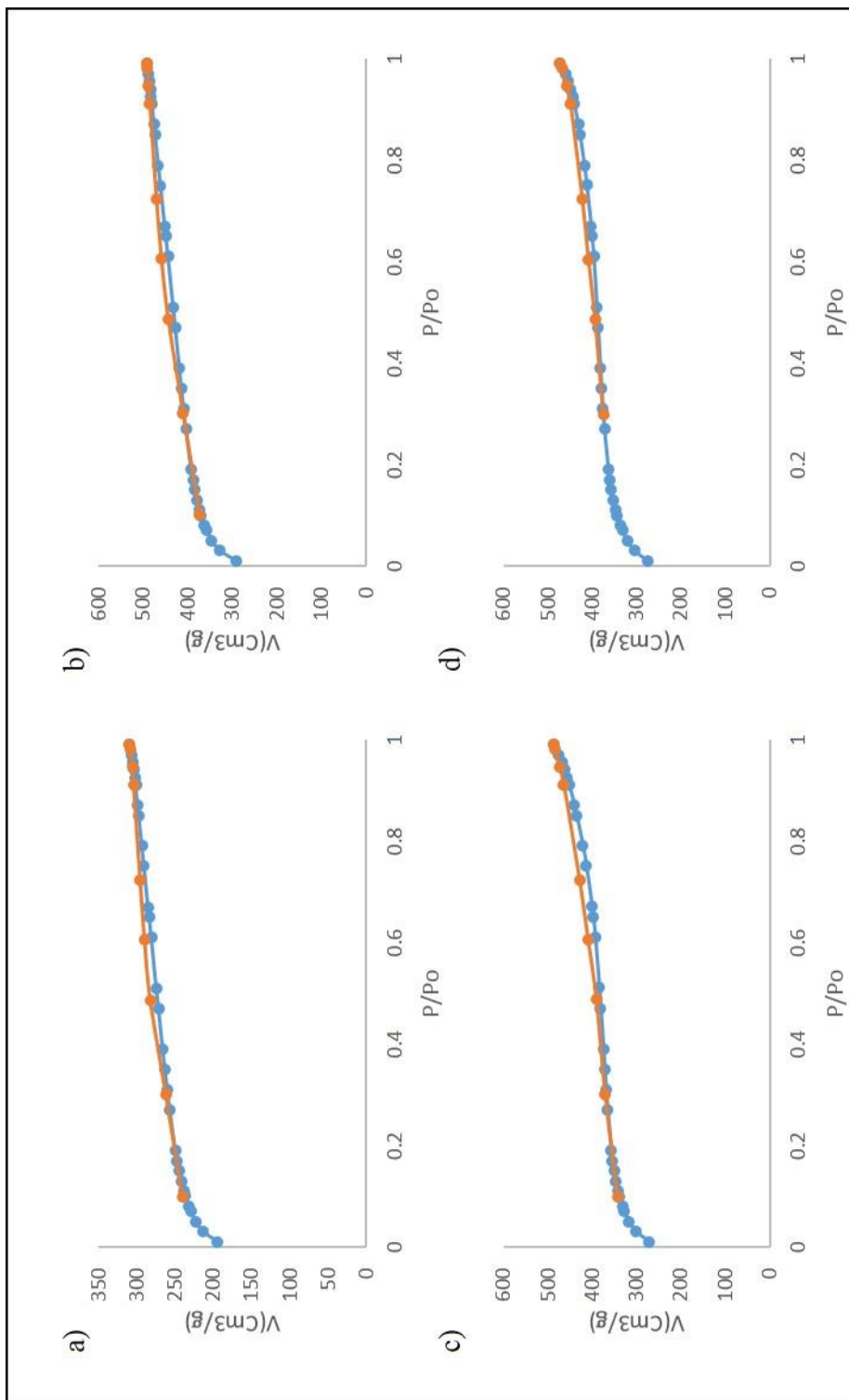


Figura 4.14. Isotermas de adsorción para el diseño con ácido fosfórico (H_3PO_4). Se muestra las isotermas de adsorción (azul) y desorción (anaranjado) para a) HACT-5, b) HACT-6, c) HACT-7 y d) HACT-8. **Fuente: Microsoft Excel 2013. Elaboración propia.**

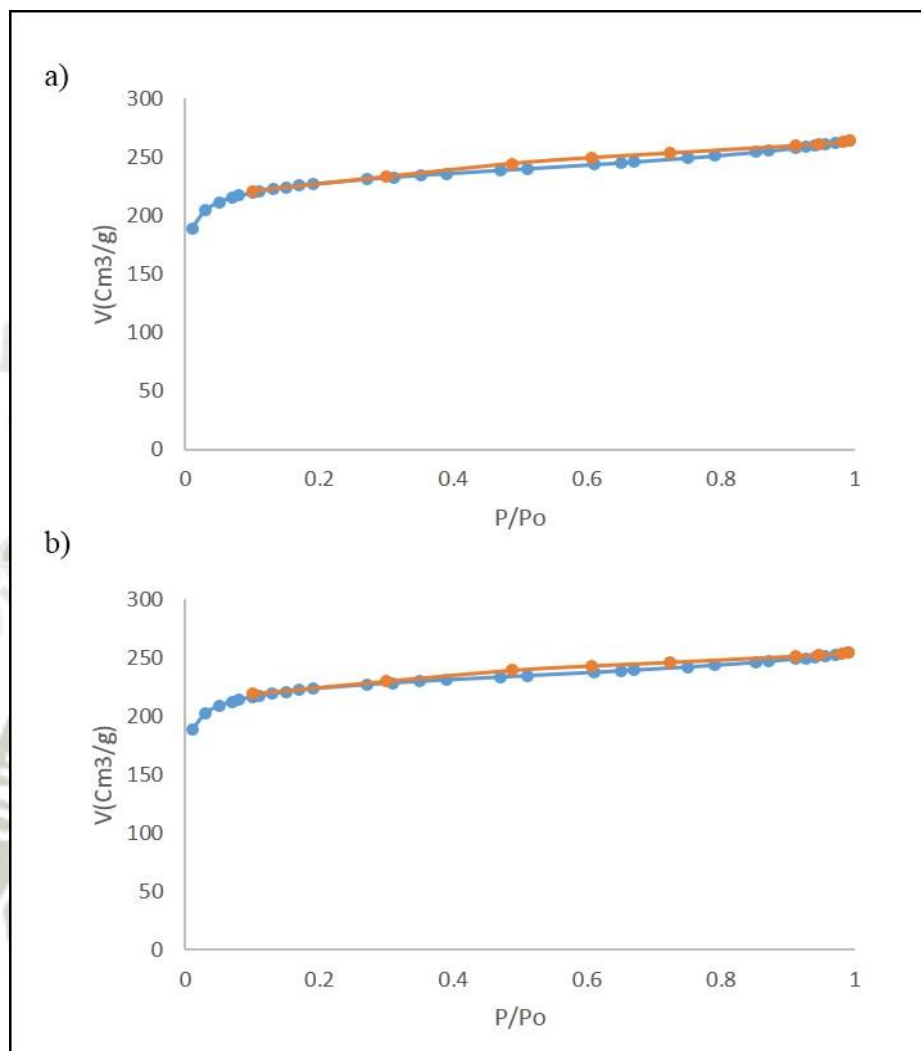


Figura 4.15. Isotermas de adsorción para el diseño con ácido fosfórico (H_3PO_4). Se muestra las isotermas de adsorción (azul) y desorción (anaranjado) de tipo IV para a) HACT-9 y b) HACT-10. **Fuente:** Microsoft Excel 2013. Elaboración propia.

tipo I y IV; así mismo, presentan histéresis H4 correspondiente a sólidos con poros laminares.

De igual manera a lo señalado en el apartado anterior, se realizó el cálculo de las áreas superficiales, volúmen de poro y tamaño de poro, mostrado en resumen en la Tabla 4.14.

Tabla 4.14. Tabla resumen del análisis de adsorción de nitrógeno N₂ para los tratamientos correspondientes al diseño realizado con ácido fosfórico (H₃PO₄) como agente activante.

HACT	Áreas			Volumen de poro				Tamaño de poro	
	SBET (m ² /g) ^a	Smi (m ² /g) ^b	Sext =Sme+Sma	Sme (m ² /g) ^c	Sma (m ² /g) ^c	Vmi (cm ³ /g) ^b	Vme (cm ³ /g) ^c	Vmáx (cm ³ /g) ^d	Promedio (nm) ^e
AC-0	649.41	307.24	342.17	218.64	123.53	0.12	0.35	0.86	6.49
1	293.05	271.98	21.07	17.94	3.12	0.12	0.02	0.15	3.36
2	237.83	211.65	26.17	21.37	4.81	0.09	0.03	0.13	3.62
3	461.91	433.98	27.93	23.51	4.42	0.19	0.04	0.24	3.01
4	139.96	117.09	22.88	15.22	7.66	0.05	0.03	0.10	5.09
5	928.07	865.48	62.59	58.38	4.21	0.40	0.11	0.48	2.92
6	1445.23	1335.95	109.28	103.83	5.45	0.63	0.20	0.76	2.92
7	1316.60	1129.44	187.16	163.76	23.40	0.49	0.21	0.75	3.80
8	1339.36	1202.65	136.71	118.90	17.82	0.53	0.18	0.73	5.61
9	867.47	821.98	45.48	41.21	4.28	0.35	0.05	0.41	3.02
10	854.65	818.28	36.37	31.55	4.82	0.35	0.04	0.39	2.96

Donde: Área superficial específica (SBET), superficie microporosa (Smi), superficie externa (Sext), superficie mesoporosa (Sme), superficie macroporosa (Sma), volumen de microporosidad efectiva (Vmi), volumen de mesoporos (Vme), volumen máximo de poro (Vmax), tamaño de poro efectivo (Efectivo), tamaño promedio de poro (Promedio). a: método BET, b: Método t-plot, c: Teoría funcional de la densidad (Density Functional Theory: DFT) d: Método de Hovarth –Kawazoe y e: Método BJH.

Fuente: Microsoft Excel 2013. Elaboración propia.

Se puede observar cómo el área superficial calculada por el método BET (SBET), varía en un rango comprendido entre los 139.96 m²/g y los 1445.23 m²/g encontrándose que el valor máximo registrado correspondiente al tratamiento HACT-6 es superior en aproximadamente 796 m²/g con respecto al carbón comercial que solo registra 649.41 m²/g, esto equivale a un carbón activado de cáscara de arroz con el doble del área superficial con respecto al carbón de cáscara de coco.

Otros trabajos realizados en precursores orgánicos obtuvieron también áreas superficiales elevadas, así Wang *et al.* (2010) que ensayó con *Polygonium orientale*, encontró un área alrededor de los 1400 m²/g, Ahmad y Hameed (2009) en trabajos con bambú registró 988.23 m²/g y Altenor *et al.* (2009) con raíces de *Vetiveria zizanioides* registró áreas superiores a los 1000 m²/g, investigaciones adicionales realizadas con ácido fosfórico se muestran en la Tabla 4.15.

Tabla 4. 15. Áreas superficiales para precursores biomásicos preparados por impregnación con ácido fosfórico.

Precursor	SBET (m ² /g)	Vt (cm ³ /g)	Referencia
Cáscara de avellanas	29363.9	-	Örkün <i>et al.</i> (2012)
Desechos de árboles	1138	-	Al-Swaidan y Ahmad (2011)
Astillas de eucalipto	761	0.41	Lavado <i>et al.</i> (2010)
Polygonium orientale	1400	-	Wang <i>et al.</i> (2010)
Bambú	988.23	-	Ahmad y Hameed (2009)
Raíces de <i>Vetiveria zizanioides</i>	+ 1000.00	-	Altenor <i>et al.</i> (2009)
Aserrín de madera de álamo	895	0.840	Kim <i>et al.</i> (2007)
Licores negros de eucalipto	1459	-	Gonzales-Serrano <i>et al.</i> (2004)
Aserrín	1496	-	Srinivasakannan (2003)

Donde: SBET: área superficial específica; Vt: volumen total de poro.

Fuente: Elaboración propia.

Por otro lado, Rahman *et al.* (2005) y Kennedy *et al.* (2004), en trabajos realizados sobre cascarilla de arroz obtuvieron áreas considerablemente menores a las obtenidas en la presente investigación, registrando con la impregnación de ácido fosfórico a temperaturas elevadas, entre los 700 °C a 900 °C, áreas que oscilan entre los 420 y 438.9 m²/g.

Estos resultados contrastan con los obtenidos en la presente investigación, sin embargo, ponen de manifiesto la importancia del precursor biomásico y de las condiciones de preparación, en la obtención de una elevada área superficial, es por ello, que en el presente estudio se optó por un diseño factorial que optimice las condiciones de relación de impregnación, temperatura y tiempo, para la respuesta área superficial y rendimiento simultáneamente, tal y como se detalla en los siguientes apartados. (Wang L, 2010)

(mad AA, 2009)

Los demás análisis realizados para identificación de microporosidad (S_{mi}) con el método t-plot o método del diagrama-t, y para meso (S_{me}) y macroporosidad (S_{ma}) con la Teoría Funcional de la Densidad (Density Functional Theory: DFT)

confirmaron lo antes descrito en inferencia a las isothermas de adsorción-desorción, encontrándose la presencia de microporosidad muy superior con respecto a la mesoporosidad encontrada, tal es así que en el caso del tratamiento HACT-6, el área microporosa (S_{mi}) representa aproximadamente el 92 % del área superficial total (S_{BET}); caso contrario es el carbón comercial de coco AC-0, el cual según se observa en la Tabla 4.14, presenta un área micro y mesoporosa en una relación muy próxima a 1:1.

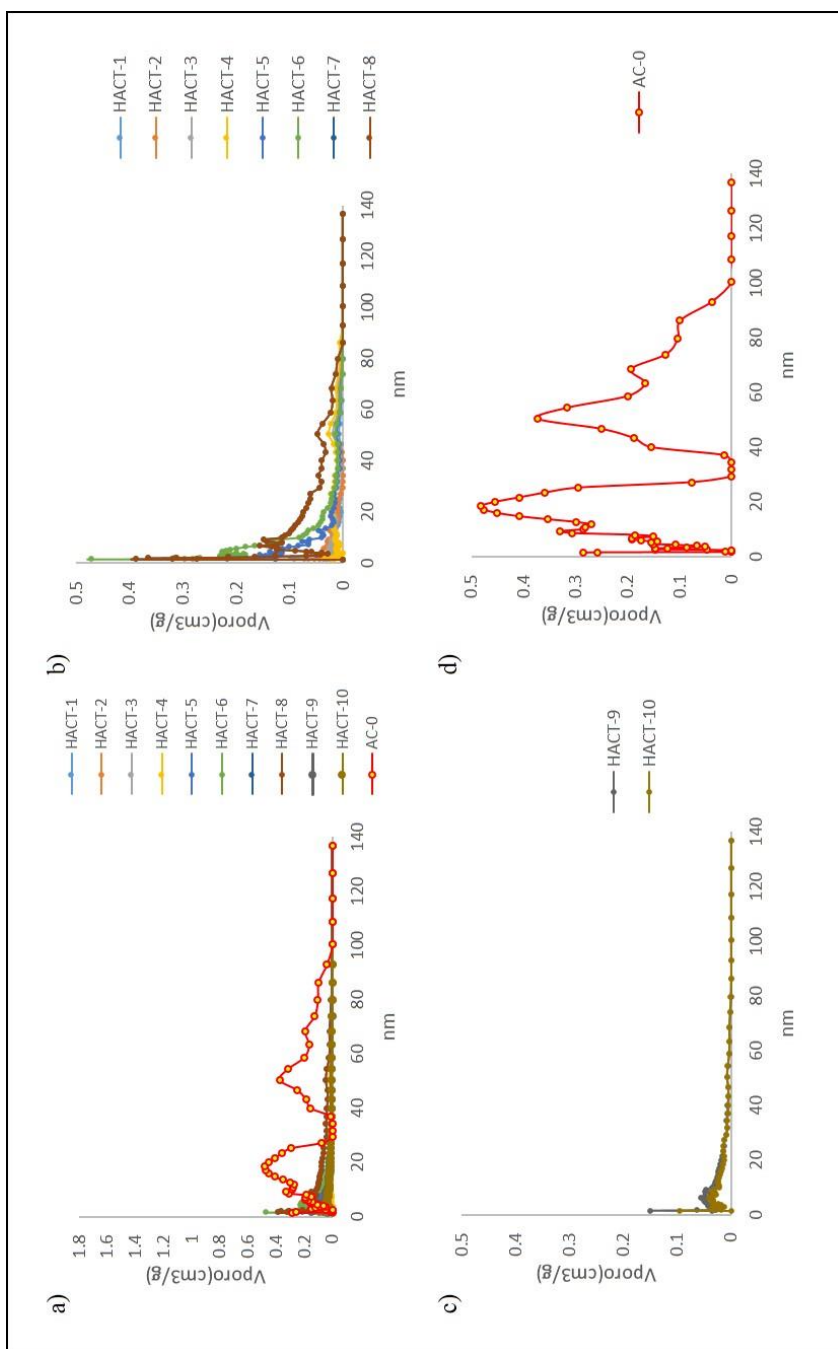


Figura 4.16. Distribución del tamaño de poros para el diseño con ácido fosfórico (H_3PO_4). Se muestra la distribución del tamaño de poros en función del volumen de poro para a) Todos los tratamientos realizados para el diseño b) HACT-1, HACT-2, HACT-3, HACT-4, HACT-5, HACT-6, HACT-7 y HACT-8. c) HACT-9 y HACT-10 y d) Carbón comercial AC-0. **Fuente:** Microsoft Excel 2013. Elaboración propia.

Prosiguiendo con el análisis, se identificó mediante el método de Hovarth-Kawazoe (H-K) el volumen máximo de poro (V_{max}) y el tamaño de poro efectivo (Efectivo), por su parte con el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH), se identificó el tamaño de poro efectivo y promedio para cada tratamiento. Éstos resultados en su conjunto corroboraron la presencia de microporosidad en todos los tratamientos, observándose claramente en el tamaño de poro efectivo menor de 2 nm en todos los tratamientos mostrados.

En lo que respecta a la distribución del tamaño de poro, se observó la marcada microporosidad presente en todos los tratamientos realizados (Figura 4.16), lo cual contrasta con el carbón comercial AC-0 el cual además de presentar microporosidad posee una mayor mesoporosidad evidenciada gráficamente.

Adicionalmente según Molina-Sabio *et al.* (2004) la porosidad heterogénea de los carbones activados con ácido fosfórico es inducida por la presencia de fosfatos, pues existen mezclas de moléculas que pueden variar de H_3PO_4 y $H_4P_2O_5$ a $H_{13}P_{11}O_{34}$, para mezclas de $P_2O_5-H_2O$ a la temperatura de carbonización de 450 °C.

4.1.5 Análisis estadístico

El análisis estadístico fue llevado a cabo mediante el software Statgraphics Centurión XV, para cada diseño por separado, evaluando cada respuesta de manera independiente para luego realizar la optimización de múltiples respuestas que permitió identificar las condiciones óptimas de nuestro producto en cuanto a rendimiento y área superficial.

El diseño base de realizado permitió estudiar el efecto de tres factores experimentales en 10 corridas o tratamientos, incluyendo dos puntos centrales, para evaluar dos respuestas: rendimiento, expresado en

porcentaje y área superficial, expresado en metros cuadrados. El diseño por tanto correspondió a un factorial completo 2^3 con niveles codificados como bajo y alto designados como -1 y +1 respectivamente, realizado en un solo bloque y en orden aleatorio para aportar protección contra el efecto de variables ocultas.

Según la matriz de correlación (Anexo 12) (Anexo 13) el diseño fue perfectamente ortogonal, evidenciando la no correlación de los efectos, lo cual permitió estimados claros de los efectos principales y de todas las interacciones.

En la Figura 4.17 se muestra el diagrama de dispersión referido a los tres factores en estudio, en el cual se puede ver como ellos en conjunto pueden explorar una región tridimensional en el espacio.

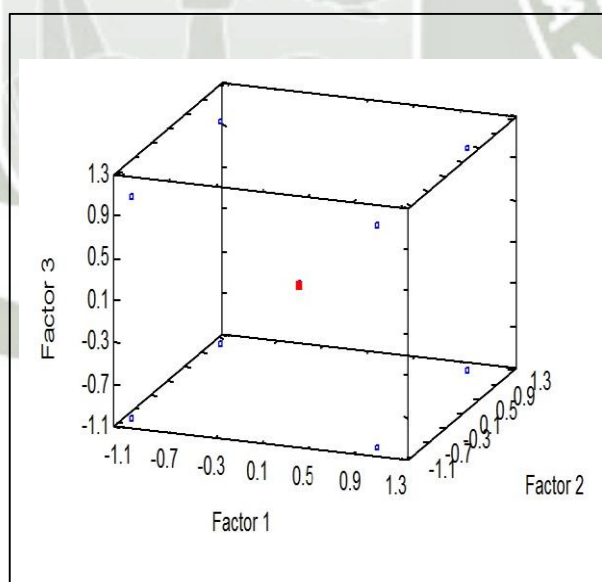


Figura 4.17. Diagrama de dispersión de factores. En azul se muestran los puntos referidos a los niveles bajo y alto de cada factor y en rojo los puntos centrales. **Fuente:** Statgraphics Centurión XV.

4.1.5.1 Análisis estadístico para el agente activante hidróxido de potasio (KOH)

4.1.5.1.1 Análisis de la respuesta rendimiento

Para el análisis de la respuesta rendimiento (Tabla 4.16), se procedió a realizar la estimación de los efectos de los factores y las interacciones, los cuales se muestran en orden decreciente de importancia en el diagrama de pareto (Figura 4.18) en el cual se puede observar como el factor B: Temperatura, A: Relación de impregnación y la interacción AB: Temperatura-Relación de impregnación, muestran efectos estadísticamente significativos con un nivel de confianza del 95.0 %. Los valores se detallan en el Anexo 12.

A continuación se formuló el modelo inicial completo, mediante la identificación de los coeficientes de regresión, obteniendo la ecuación del modelo ajustado de primer orden (Ecuación 4.2)

$$\text{Rendimiento} = 24.671 - 6.075A - 7.8175B - 2.385C + 4.38AB + 0.4275AC - 3.02BC + 0.4675ABC$$

Dónde: **A**: relación de impregnación, **B**: temperatura y **C**: tiempo

(Ecuación 4.2)

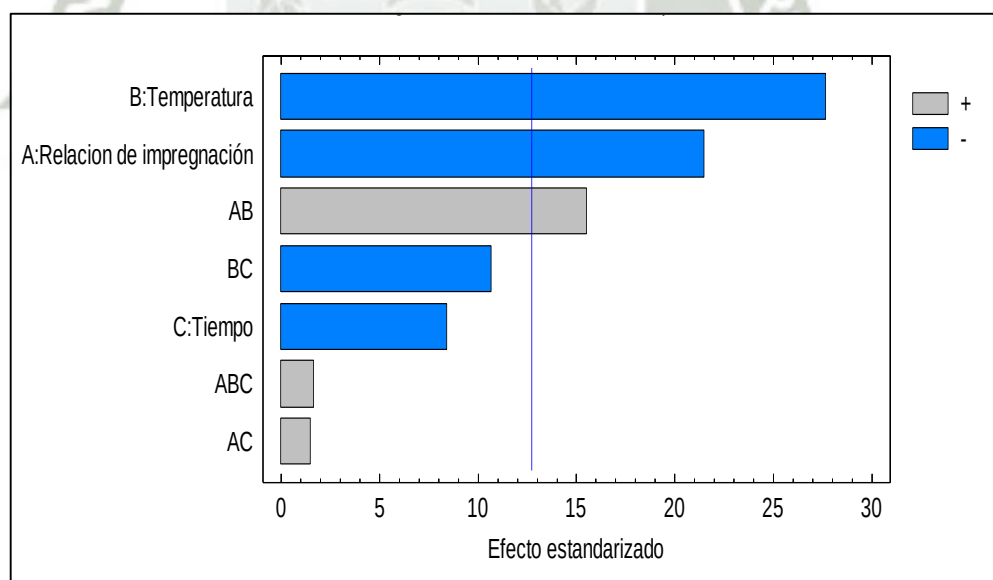
Para identificar el ajuste y evaluar la significancia de los efectos principales e interacciones se requirió de la prueba estadística ANOVA mostrada en la Tabla 4.17, la cual muestra tres efectos, A: Relación de impregnación, B: Temperatura, y la interacción AB: Temperatura-Relación de impregnación, con un valor-P menor al 0.05 indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95.0 %.

Tabla 4.16. Hoja de trabajo para para el diseño con hidróxido de potasio (KOH).

KAC	KACT	Relación de impregnación (AgA/Mp)	Temperatura (°C)	Tiempo (Horas)	Rendimiento (%)	Área Superficial (m ² /g)
1	1	-1.0	-1.0	-1.0	42.0	7.94
2	3	-1.0	1.0	-1.0	24.58	377.27
3	7	1.0	1.0	-1.0	19.4	679.58
4	8	1.0	1.0	1.0	10.38	699.85
5	6	1.0	-1.0	1.0	22.36	20.51
6	5	1.0	-1.0	-1.0	21.17	2.51
7	2	-1.0	-1.0	1.0	43.35	6.11
8	10	0.0	0.0	0.0	25.18	232.78
9	4	-1.0	1.0	1.0	11.98	323.69
10	9	0.0	0.0	0.0	26.31	304.27

Donde: AgA/Mp: gramos de agente activante por gramos de materia prima. KAC: referido al orden realizado. KACT: referido al tratamiento realizado.

Fuente: Statgraphics Centurión XV.


Figura 4.18. Diagrama de pareto para la respuesta rendimiento con el diseño de hidróxido de potasio (KOH). Fuente: Statgraphics Centurión XV.

Para identificar el ajuste y evaluar la significancia de los efectos principales e interacciones se requirió de la prueba estadística ANOVA mostrada en la Tabla 4.17, la cual muestra tres efectos, A: Relación de impregnación, B: Temperatura, y la interacción AB: Temperatura-Relación de impregnación, con un valor-P menor al 0.05 indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95.0 %.

Así mismo, la prueba de falta de ajuste, diseñada para determinar si el modelo seleccionado es adecuado para describir los datos observados o si se debería usar un modelo más complicado brindó un valor-P mayor que 0.05, indicando que un modelo de primer orden es adecuado para los datos observados a un nivel de confianza del 95.0 %.

De igual manera el estadístico R-Cuadrado indicó que el modelo, así ajustado, explica el 99.67 % de la variabilidad en

Tabla 4.17. Análisis de varianza para rendimiento en el diseño con el agente activante hidróxido de potasio (KOH).

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Relacion de impregnación	295.245	1	295.245	462.44	0.0296
B:Temperatura	488.906	1	488.906	765.77	0.0230
C:Tiempo	45.5058	1	45.5058	71.28	0.0751
AB	153.475	1	153.475	240.39	0.0410
AC	1.46205	1	1.46205	2.29	0.3717
BC	72.9632	1	72.9632	114.28	0.0594
ABC	1.74845	1	1.74845	2.74	0.3460
Falta de ajuste	2.88369	1	2.88369	4.52	0.2800
Error puro	0.63845	1	0.63845		
Total (corr.)	1062.83	9			

R-cuadrada = 99.6686 por ciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 98.5087 por ciento

Error estándar del est. = 0.799031

Error absoluto medio = 0.4296

Estadístico Durbin-Watson = 1.37631 (P=0.2372)

Fuente: Statgraphics Centurión XV.

rendimiento, y el estadístico R-cuadrada ajustado un 98.51 %, el cual es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes.

El error estándar del estimado mostró una desviación estándar de los residuos de 0.799031, un error medio absoluto (MAE) de 0.4296 correspondiente al valor promedio de los residuos y el estadístico de Durbin-Watson (DW), para determinar si existe alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos en el archivo, mostró un valor-P de 1.3761, mayor que el 5.0 %, indicando la falta de auto correlación serial en los residuos con un nivel de significancia del 95.0 %.

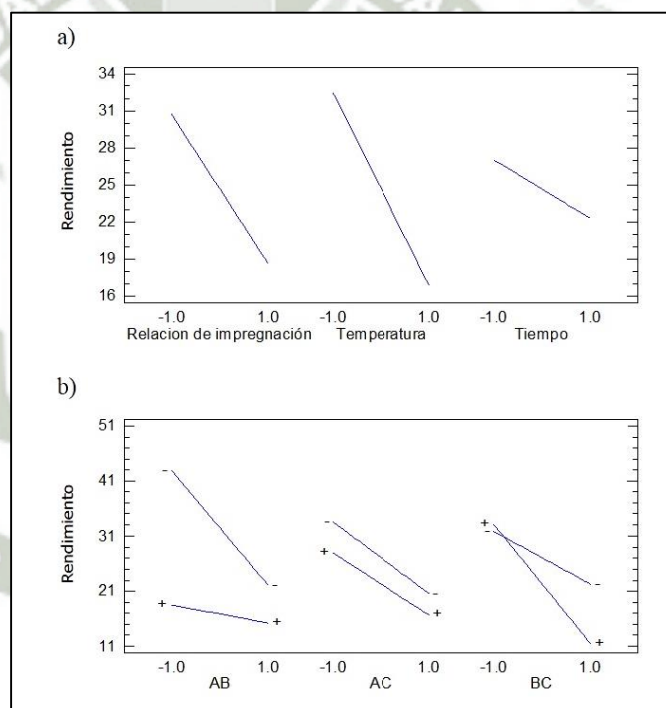


Figura 4.19. Gráfica de efectos principales e interacciones para la respuesta rendimiento con el diseño de hidróxido de potasio (KOH).. a) Efectos principales, b) Interacciones. Fuente: Statgraphics Centurión XV.

En la Figura 4.19 se puede observar la gráfica de efectos principales y de las interacciones, en ella el factor de interés varía de su nivel bajo a su nivel alto mientras que los demás factores se mantienen constantes. Se observa el mayor efecto de A, y B, identificado por la longitud y la pendiente de la recta mostrada, y la interacción existente entre B y C dentro de los límites establecidos.

Una vez identificados los efectos significativos y las interacciones se procedió a refinar el modelo de primer orden propuesto, eliminando aquellas variables no significativas (Figura 4.18) (Tabla 4.17).

Los efectos AC y ABC fueron eliminados, por ser no significativos en el análisis de varianza realizado; por el contrario el efecto BC no pudo ser eliminado por presentar interacción (Figura 4.19), y por contener el factor C, éste tampoco pudo ser eliminado. Sin estas consideraciones eliminando los cuatro términos antes señalados AC, ABC, C y BC se llega a una considerable disminución del R^2 y R ajustado dando como resultado, 88.22 % y 82.33 % respectivamente. Por ello y con estas dos justificaciones el modelo refinado (Ecuación 4.3) quedó de la siguiente manera:

$$\text{Eficiencia} = 24.671 - 6.075A - 7.8175B - 2.385C + 4.38AB - 3.02BC$$

Dónde: **A**: relación de impregnación, **B**: temperatura y **C**: tiempo

(Ecuación 4.3)

El análisis de varianza realizado a este nuevo modelo (Tabla 4.18) mostró similitud en cuanto a los efectos significativos antes

señalados en la Tabla 4.17, señalando que A: Relación de impregnación, B: Temperatura, y la interacción AB: Temperatura-Relación de impregnación son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95.0 %. De igual manera, dado que el valor-P para la falta de ajuste en la tabla ANOVA es mayor que 0.05, se asume que el modelo es adecuado para los datos observados al nivel de confianza del 95.0 %.

Por otro lado el estadístico R-cuadrado y R-cuadrado ajustado muestran valores de 99.3665 % y 98.5747 % respectivamente, siendo en este caso el primero de ellos menor y el segundo mayor con respecto al análisis anteriormente mostrado en la Tabla 4.17; comportamiento adecuado, puesto que a mayor número de variables el valor de R-cuadrado se incrementa y por el contrario si se agregan términos innecesarios el valor de R-cuadrado ajustado se decrementará.

Tabla 4.18. Análisis de varianza el modelo refinado correspondiente a rendimiento en el diseño con el agente activante hidróxido de potasio (KOH).

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Relacion de impregnación	295.245	1	295.245	462.44	0.0296
B:Temperatura	488.906	1	488.906	765.77	0.0230
C:Tiempo	45.5058	1	45.5058	71.28	0.0751
AB	153.475	1	153.475	240.39	0.0410
BC	72.9632	1	72.9632	114.28	0.0594
Falta de ajuste	6.09419	3	2.0314	3.18	0.3803
Error puro	0.63845	1	0.63845		
Total (corr.)	1062.83	9			

R-cuadrada = 99.3665 por ciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 98.5747 por ciento

Error estándar del est. = 0.799031

Error absoluto medio = 0.6802

Estadístico Durbin-Watson = 2.87528 (P=0.9176)

Autocorrelación residual de Lag 1 = -0.644207

Fuente: Statgraphics Centurión XV.

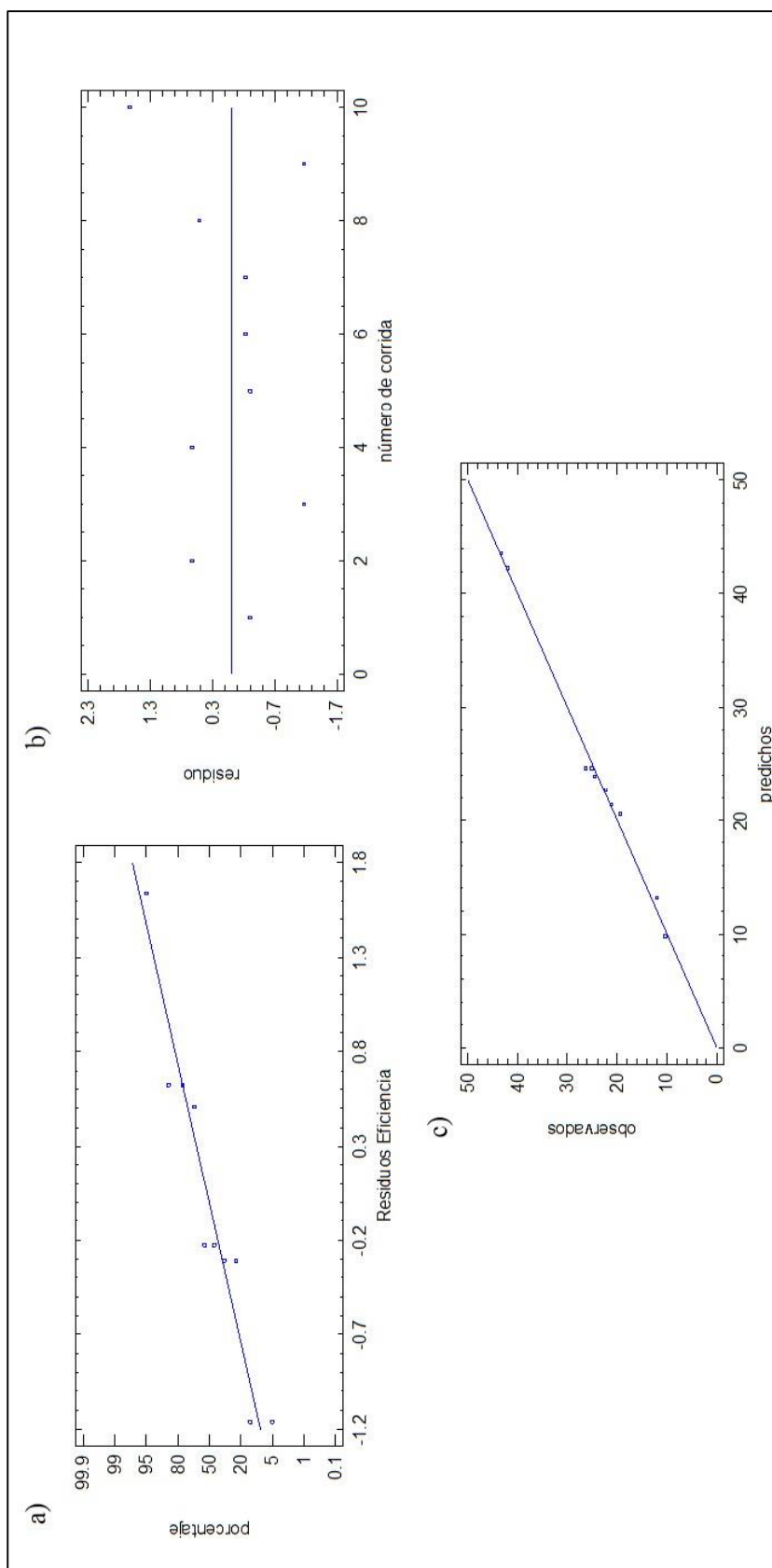


Figura 4.20. Análisis de residuos para el modelo refinado. a) Gráfica de probabilidad normal, b) Gráfica de residuos versus número de corrida, el cual no muestra un patrón definido, permite identificar independencia, c) Gráfica de observados versus predichos, permite identificar varianza constante. **Fuente:** Statgraphics Centurión XV.

El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 0.799031, el error medio absoluto (MAE) de 0.6802 y el estadístico de Durbin-Watson (DW) de 2.8752 indicando que no hay autocorrelación serial en los residuos con un nivel de significancia del 95.0 %.

De igual manera se realizó una prueba ANOVA para evaluar modelos lineales (Anexo 12), obteniendo un valor-P de 0.0002, lo cual confirmó el adecuado ajuste del modelo simplificado, demostrando que hay una relación estadísticamente significativa entre rendimiento y las variables predictores con un nivel de confianza del 95.0 %.

A continuación se realizó un análisis de residuales, mostrado en extenso en el Anexo 12, identificando que efectivamente, el modelo refinado cumplía con los supuestos de independencia, normalidad, media cero y varianza constante, mostrados gráficamente en la Figura 4.20.

Validado el modelo refinado, se procedió a realizar el análisis de resultados. Para ello se construyó la superficie de respuesta estimada y la gráfica de contornos mostradas en la Figura 4.21 y 4.22 respectivamente. La superficie de respuesta de dicha función, generó una gráfica tridimensional en el espacio de estudio (Figura 4.19) identificando que a valores bajos de relación de impregnación y temperatura se pueden obtener un máximo rendimiento; así mismo, la inflexión que muestra dicha superficie es debida a la interacción mostrada con anterioridad en el análisis, esta forma característica y las variaciones en el rendimiento es fácilmente identificables con la gráfica de contornos (Figura 4.22) la cual muestra una vista superior en dos dimensiones.

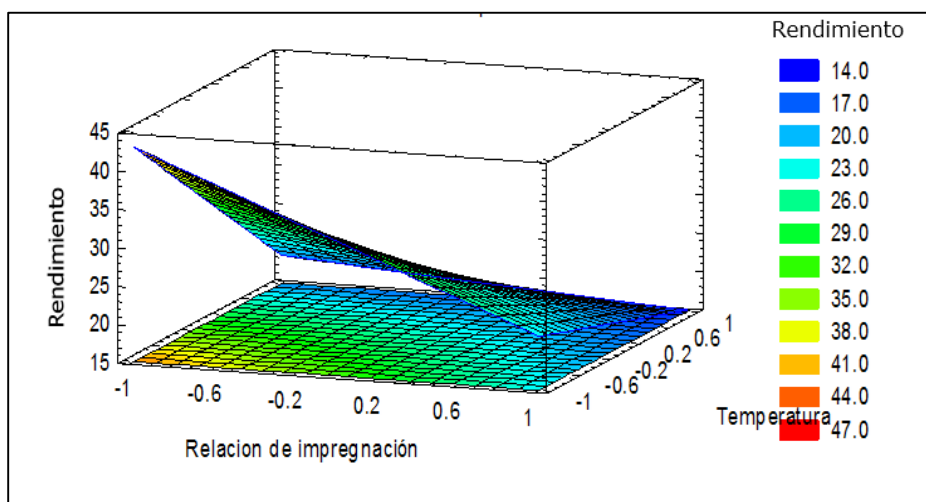


Figura 4.21. Superficie de respuesta estimada para rendimiento en el diseño con hidróxido de potasio. Fuente: Statgraphics Centurión XV.

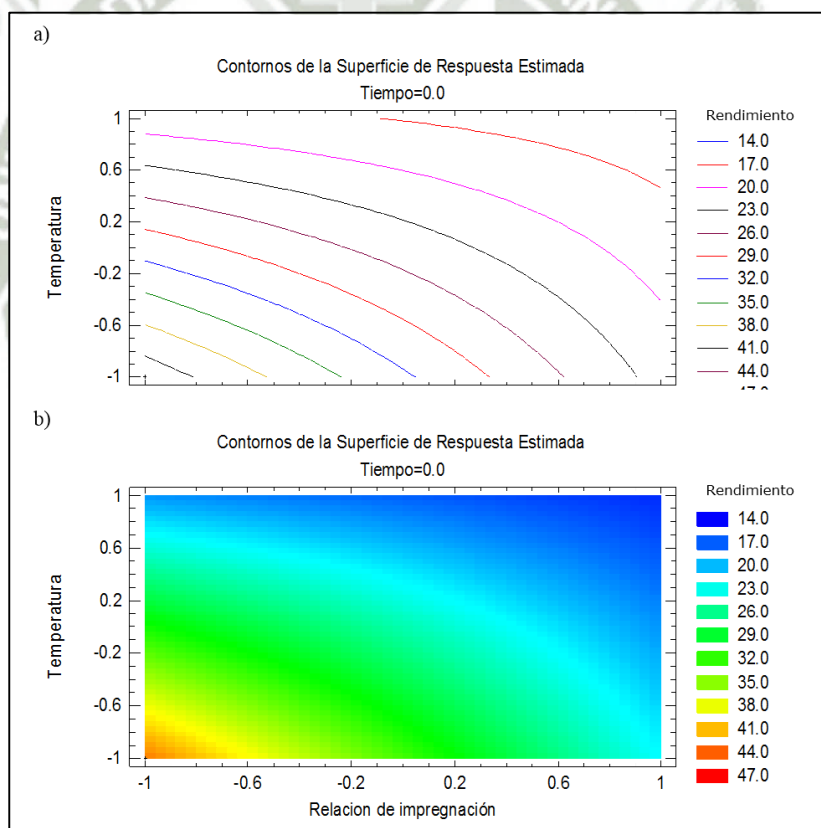


Figura 4.22. Gráfica de contornos de la respuesta estimada para rendimiento en el diseño con hidróxido de potasio. a) Contornos b) En escala de colores. Fuente: Statgraphics Centurión XV.

De la superficie mostrada se podría pensar que aún existe un máximo rendimiento por alcanzar pues aparentemente mantiene una tendencia al incremento conforme se continúe disminuyendo en los factores relación de impregnación y temperatura, esto conllevaría a realizar un siguiente paso en nuestro análisis de optimización que sería el camino máximo ascendente para rendimiento, sin embargo, la justificación del motivo por el cual no se prosiguió con dicho análisis se detallara en el siguiente apartado.

Al optimizar la respuesta, fijando como meta maximizar eficiencia, se pudo obtener un valor máximo de rendimiento de 43.58 %, a una relación de impregnación de -1, temperatura de -1 y tiempo de 1, que en variables reales correspondería a 0.5, 300 °C y 2 horas, respectivamente.

4.1.5.1.2 Análisis de la respuesta área superficial

En el análisis de la respuesta área superficial (Tabla 4.16), se estimó como paso inicial el efecto de los factores y las

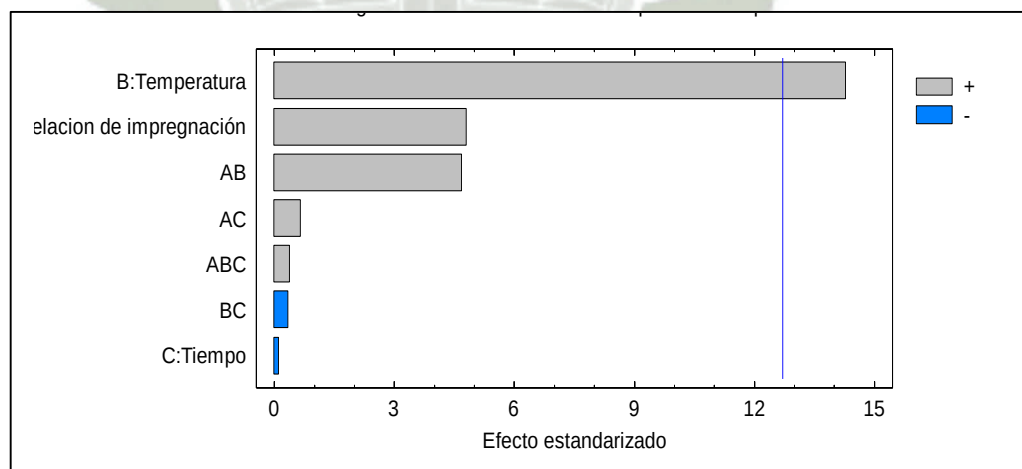


Figura 4.23. Diagrama de pareto para área superficial del diseño con hidróxido de potasio (KOH). Fuente: Statgraphics Centurión XV.

interacciones (Figura 4.23), identificándose al factor B: Temperatura como estadísticamente significativo a un nivel de confianza del 95 %. El modelo completo formado (Ecuación 4.4) mediante coeficientes de regresión correspondió al siguiente:

$$\text{Area Superficial} = 265.451 + 85.93A + 255.415B - 2.1425C + 83.6875AB + 11.71AC - 6.185BC + 6.7525*ABC$$

Dónde: **A**: relación de impregnación, **B**: temperatura y **C**: tiempo

(Ecuación 4.4)

Para evaluar por tanto, el ajuste y la significancia de los efectos principales e interacciones se realizó la prueba ANOVA (Tabla 4.19), en la cual se puede identificar como efectivamente el

Tabla 4.19. Análisis de varianza para área superficial en el diseño con el agente activante hidróxido de potasio (KOH).

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Relacion de impregnación	59071.7	1	59071.7	23.12	0.1305
B:Temperatura	521895.	1	521895.	204.23	0.0445
C:Tiempo	36.7224	1	36.7224	0.01	0.9240
AB	56028.8	1	56028.8	21.93	0.1339
AC	1096.99	1	1096.99	0.43	0.6307
BC	306.034	1	306.034	0.12	0.7879
ABC	364.77	1	364.77	0.14	0.7700
Falta de ajuste	23.6237	1	23.6237	0.01	0.9390
Error puro	2555.41	1	2555.41		
Total (corr.)	641379.	9			

R-cuadrada = **99.5979** porciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = **98.1905** porciento

Error estándar del est. = **50.5511**

Error absoluto medio = **7.7638**

Estadístico Durbin-Watson = 1.39692 (P=0.2530)

Autocorrelación residual de Lag 1 = 0.0092773

Fuente: Statgraphics Centurión XV.

factor B: Temperatura, tienen un valor-P menor que 0.05, indicando que estadísticamente significativo con un nivel de confianza del 95.0 %.

Así mismo, y dado que el valor-P para la prueba de falta de ajuste en la tabla ANOVA es mayor que 0.05, el modelo de primer orden parece ser adecuado para los datos observados al nivel de confianza del 95.0 %.

Por otro lado el estadístico R-Cuadrado indica que el modelo, así ajustado, explica el 99.5979 % de la variabilidad en área superficial, y el R-cuadrado ajustado, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 98.1905 %. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 50.55 y el error medio absoluto (MAE) de 7.7638. Por su parte el estadístico de Durbin-Watson (DW) para los residuos, indicó que no existe autocorrelación serial en los residuos con un nivel de significancia del 95.0 %.

Los efectos principales y las interacciones fueron graficadas en la Figura 4.24, dejando evidenciar el gran efecto ejercido por el factor B: Temperatura en la respuesta área superficial, puesto que esta varía en gran magnitud cuando dicho factor pasa de su nivel bajo, a alto. De igual manera se observaron interacciones entre los efectos AC (Relación de impregnación-Tiempo) y BC (Temperatura-Tiempo), por ello al momento de refinar el modelo matemático, estas consideraciones fueron tomadas en cuenta.

Para refinar el modelo y eliminar las variables no significativas se evaluó el Análisis de Varianza realizado, identificando al factor B: Temperatura como significativa, sin embargo, en la Figura 4.23 se

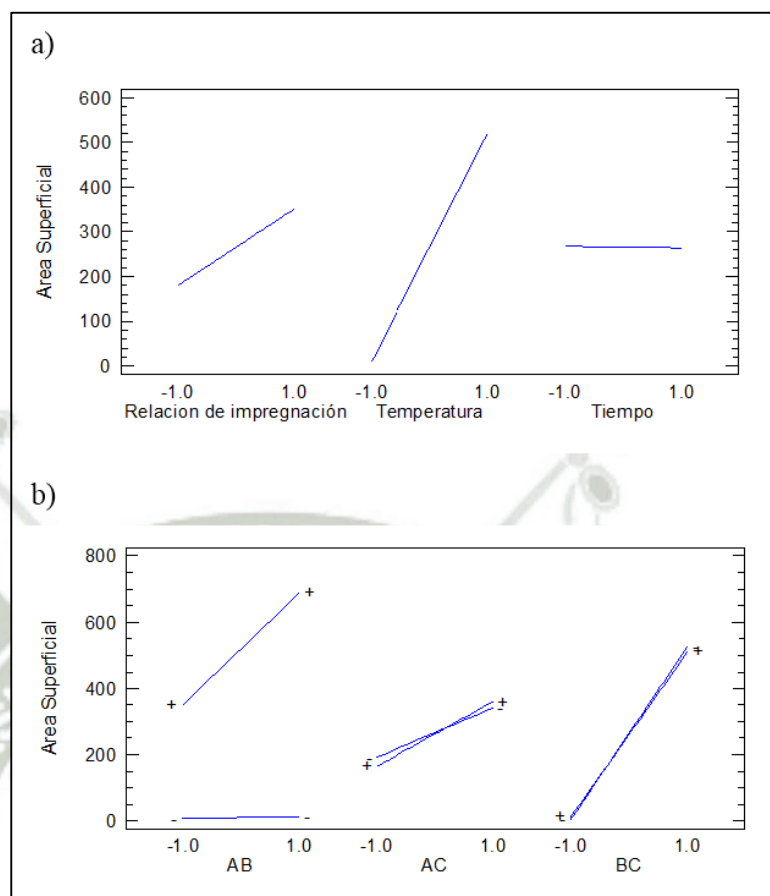


Figura 4.24. Gráfica de efectos principales e interacciones para área superficial del diseño realizado con hidróxido de potasio (KOH). a) Efectos principales, b) Interacciones, *Fuente: Statgraphics Centurión XV.*

pudo observar como el factor A y la interacción AB tienen también elevadas magnitudes, pero al encontrarse éstas contrastadas con el resto de interacciones y el factor C, parecieran no ser significantes en el presente modelo. Por ello para el refinado de la ecuación se eliminó el factor C: Tiempo, y las interacciones BC, ABC y AC, resultando en un incremento de R^2 -ajustado a 98.97 %, lo cual indicaría que no se están dejando términos innecesarios en la ecuación. Resultando por tanto el modelo refinado (Ecuación 4.5) de la siguiente manera:

$$\text{Área Superficial} = 265.451 + 85.93A + 255.415B + 83.6875AB$$

Dónde: **A**: relación de impregnación y **B**: temperatura

(Ecuación 4.5)

El análisis de varianza realizado al modelo refinado (Tabla 4.20) mostró como los tres efectos, relación de impregnación, temperatura y la interacción relación de impregnación-temperatura, presentaron un valor-P menor de 0.05, indicando que son significativos al 95 % de confianza. Así mismo, dado que el valor-P para la falta de ajuste en la tabla ANOVA (Tabla 4.20) es mayor que 0.05, se puede inferir que el modelo refinado de primer orden parece ser adecuado para los datos observados al nivel de confianza del 95.0 %.

Por otro lado el estadístico R^2 ajustada mostró un incremento, siendo ahora de 98.9748 %, igualmente, el estadístico de Durbin-

Tabla 4.20. Análisis de varianza del modelo refinado para área superficial en el diseño con el agente activante hidróxido de potasio (KOH).

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Relacion de impregnación	59071.7	1	59071.7	67.74	0.0004
B:Temperatura	521895.	1	521895.	598.51	0.0000
AB	56028.8	1	56028.8	64.25	0.0005
Falta de ajuste	23.6237	1	23.6237	0.03	0.8757
Error puro	4359.93	5	871.986		
Total (corr.)	641379.	9			

R-cuadrada = 99.3165 por ciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 98.9748 por ciento

Error estándar del est. = 29.5294

Error absoluto medio = 16.517

Estadístico Durbin-Watson = 1.87675 (P=0.3329)

Autocorrelación residual de Lag 1 = -0.110261

Fuente: Statgraphics Centurión XV.

Watson indicó que no existe autocorrelación serial en los residuos del modelo.

Para validar el modelo refinado construido, se realizó una prueba ANOVA adicional, de modelos lineales, mostrada en el Anexo 12, obteniendo un valor-P de 0.0000, lo cual confirmó el adecuado ajuste del modelo simplificado. De igual manera se buscó confirmar si el modelo refinado cumplía con los supuestos de independencia, normalidad, media cero y varianza constante, para lo cual se realizó un análisis de residuales mostrado en extenso en el Anexo 12 y gráficamente en la Figura 4.25. identificando la validez de todos ellos.

Validado el modelo refinado (Ecuación 4.5), se procedió a la construcción de la superficie de respuesta y la gráfica de contornos, ambas mostradas en las figuras 4.26 y 4.27 respectivamente.

La superficie de respuesta construida permitió identificar una mayor área superficial cuando el factor relación de impregnación y temperatura se encuentran en su nivel más alto, correspondiente a 1 en ambos casos; de igual manera, esto se pudo corroborar al realizar el análisis de la gráfica de contornos.

El trayecto que sigue la superficie de respuesta construida es ascendente con una tendencia creciente conforme se incrementen los niveles de los factores relación de impregnación y temperatura, esto conllevaría a realizar corridas experimentales adicionales que exploren el espacio por fuera de los límites establecidos inicialmente, es decir, a niveles mayores de 1; sin embargo, el camino de máximo ascenso no fue llevado a cabo puesto que al

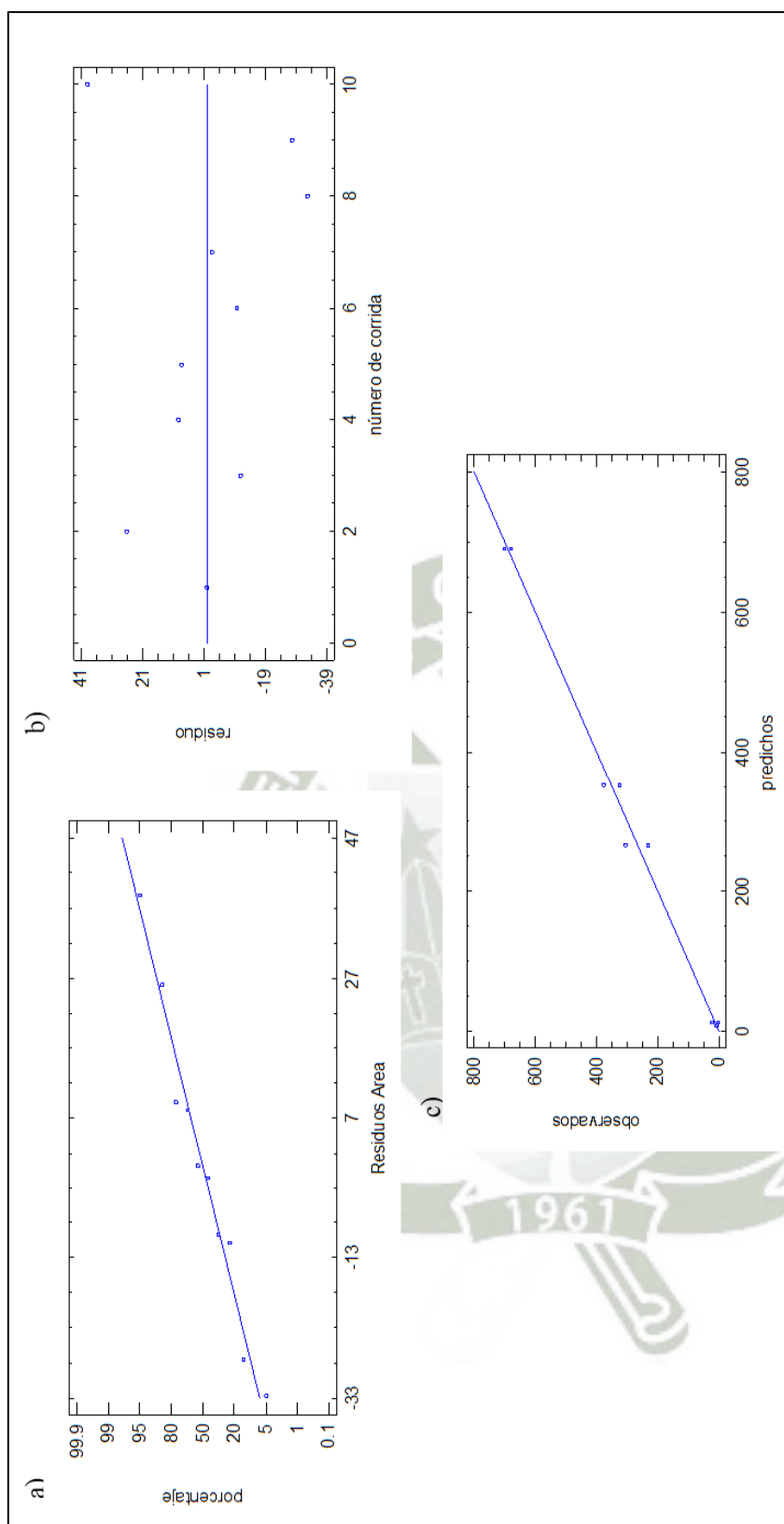


Figura 4.25. Análisis de residuos para el modelo refinado. a) Gráfica de probabilidad normal, b) Gráfica de residuos versus número de corrida, c) Gráfica de valores observados versus predichos, Fuente: Statgraphics Centurión XV.

inspeccionar visualmente las superficies de respuesta correspondientes a rendimiento y área superficial mostradas en las figuras 4.21 y 4.26 respectivamente, se puede observar que mientras una presenta la máxima respuesta a niveles bajos tanto de relación de impregnación como de temperatura, la otra, en este caso, la respuesta área superficial lo hace a niveles altos de ambos factores, siendo no justificable para ninguna de las dos situaciones el realizar la metodología del camino de máximo ascenso.

Por lo antes mencionado se optimizó la respuesta área superficial dentro de los niveles establecidos del diseño, identificándose un valor optimo máximo de 690.484 m^2 , a un nivel de 1,1,-1, correspondientes en valores reales a 2 gramos de agente activante/gramos de materia prima, 600°C y 0.5horas, para los factores relación de impregnación, temperatura y tiempo respectivamente. (Freitas JCC, 2007) (Rahman IA

En los trabajos realizados por Guo *et al.* (2003), Daifullah *et al.* (2003), Rahman *et al.* (2005) y Freitas *et al.* (2007), sobre cascarilla de arroz con hidróxido de potasio e hidróxido de sodio, se obtuvieron áreas extremadamente altas que varían entre los 280 a $3014 \text{ m}^2/\text{g}$ de carbón activado, y un volumen de poro mayor a $1.88 \text{ cm}^3/\text{g}$, puesto que se trabajó a temperaturas de activación de hasta 800°C , lo que confirma la tendencia creciente de la superficie de respuesta construida.

4.1.5.1.3 Optimización de múltiples respuestas

Analizadas las respuestas estadística e independientemente se procedió a realizar la optimización simultánea. Para ello se empleó el método de la función deseabilidad, el cual ayudó a determinar la combinación de los factores experimentales que simultáneamente

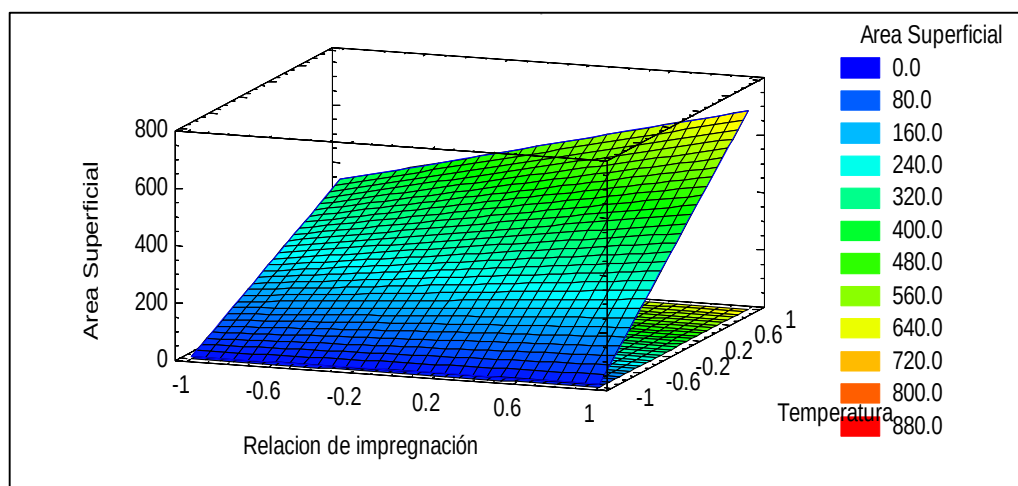


Figura 4.26. Superficie de respuesta estimada para área superficial en el diseño con hidróxido de potasio. *Fuente: Statgraphics Centurión XV.*

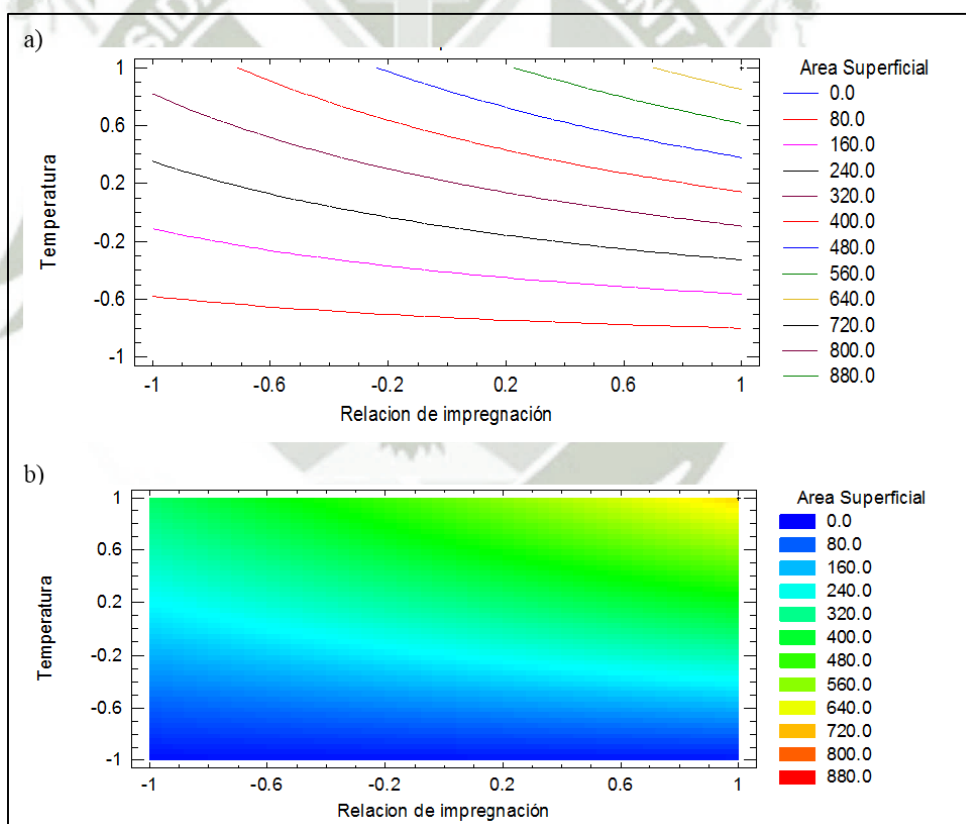


Figura 4.27. Gráfica de contornos de la respuesta estimada para área superficial en el diseño con hidróxido de potasio. a) Contornos, b) En forma continua. *Fuente: Statgraphics Centurión XV.*

optimizaron ambas respuestas, maximizando la función deseabilidad mostrada en la Figura 4.28 y desglosada en el Anexo 12.

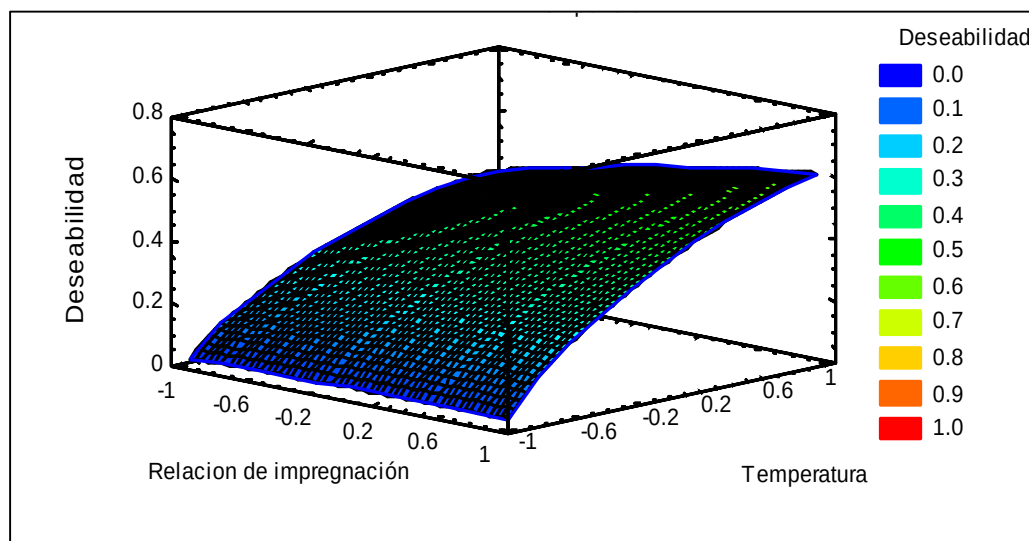


Figura 4.28. Superficie de respuesta estimada para la función deseabilidad en el diseño con hidróxido de potasio. *Fuente: Statgraphics Centurión XV.*

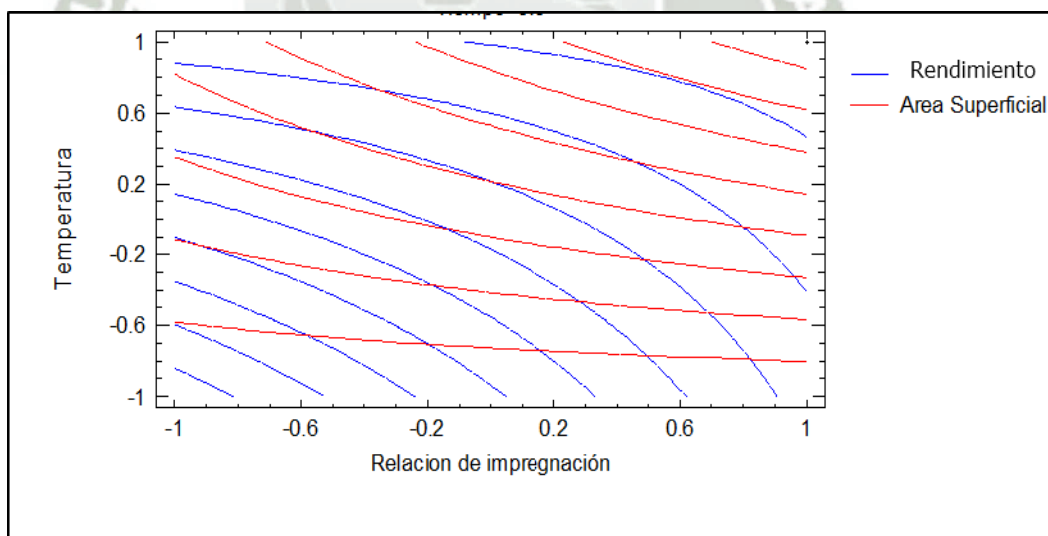


Figura 4.29. Gráfica de contornos superpuestos. Se muestra la superposición de las gráficas de contornos construidas para la respuesta rendimiento (azul) y para la respuesta área superficial (rojo). *Fuente: Statgraphics Centurión XV.*

La gráfica de contornos superpuestos (Figura 4.29), permitió identificar la combinación a la cual se alcanza el punto óptimo, correspondiente a relación de impregnación, temperatura y tiempo, en 1,1 y -1, que en variables reales implica a 2 gramos de agente activante/gramos de materia prima, 600 °C y 0.5horas, con lo cual se alcanza un rendimiento de 20.56 % y un área superficial de 690.49 m²/g.

La importancia de la optimización múltiple recae en obtener un producto, en este caso carbón activado, que cumpla con las características deseadas de área superficial y rendimiento simultáneamente, indispensables para un proceso industrial.

Si no se toman en cuenta estas dos respuestas, se podría caer en buscar un máximo para una de ellas sin tener en cuenta que la segunda respuesta podría estar disminuida drásticamente, tal y como se muestra en la presente investigación, en donde, mientras la respuesta área superficial tiende a incrementarse a valores superiores de temperatura y relación de impregnación, incluso por encima de los niveles fijados de 600 °C y 2g agente activante /g materia prima, la respuesta rendimiento se encuentra en su mínimo a los niveles mencionados, con una tendencia a seguir disminuyendo.

Estos resultados concuerdan con los resultados obtenidos por Guo *et al.* (2003) quienes obtienen para un carbón activado de cascarilla de arroz, preparado con hidróxido de potasio, un área superficial de 3014 m²/g a 800 °C, y a su vez, Daifullah *et al.* (2003) registra para el mismo precursor y agente activante, un área superficial de 280 m²/g y un rendimiento de 33.4 % a una temperatura de 650 °C, confirmando de esta manera el efecto significativo del factor temperatura sobre el proceso productivo

del carbón activado de cascarilla de arroz, y la importancia de una optimización dual.

Este procedimiento también fue empleado por Salman y Hammeed (2010) para la investigación del rendimiento y remoción de bentazon, por carbón activado de hojas de palma de aceite preparadas con hidróxido de potasio como agente activante.

4.1.5.2 Análisis estadístico para el agente activante ácido fosfórico (H_3PO_4)

4.1.5.2.1 Análisis de la respuesta rendimiento

Los resultados obtenidos para la respuesta rendimiento en el diseño construido para el agente activante ácido fosfórico (Tabla 4.21), se analizaron estadísticamente. Para ello se procedió a realizar la estimación de efectos de los factores y las interacciones, mostrados en el diagrama de pareto en la Figura 4.30. En dicha figura se observan los efectos en orden decreciente de importancia, identificándose únicamente al factor B: Temperatura, como significativo a un nivel de confianza del 95.0 %.

El modelo inicial completo se construyó en base a los coeficientes de regresión, obteniéndose con ello una ecuación de primer orden (Ecuación 4.6):

$$\text{Rendimiento} = 42.207 - 4.23375A - 10.0212B - 3.34375C + 4.63625 AB - 1.55625 AC - 3.96875 BC - 0.62125 ABC$$

Dónde: **A**: relación de impregnación, **B**: temperatura y **C**: tiempo

(Ecuación 4.6)

En la Tabla 4.22, se muestra la prueba estadística ANOVA, realizada con la finalidad de evaluar la significancia de los efectos principales e interacciones, así mismo, se adicionaron a dicho

Tabla 4.21. Hoja de trabajo para para el diseño con ácido fosfórico (H_3PO_4).

HAC	HACT	Relación de impregnación (AgA/Mp)	Temperatura (°C)	Tiempo (Horas)	Rendimiento (%)	Área Superficial (m ² /g)
1	5	1.0	-1.0	-1.0	39.65	928.07
2	7	1.0	1.0	-1.0	38.06	1316.6
3	2	-1.0	-1.0	1.0	58.64	237.83
4	1	-1.0	-1.0	-1.0	55.52	293.05
5	6	1.0	-1.0	1.0	39.03	1445.23
6	3	-1.0	1.0	-1.0	32.9	461.91
7	8	1.0	1.0	1.0	19.08	1339.36
8	4	-1.0	1.0	1.0	22.63	139.96
9	10	0.0	0.0	0.0	57.25	854.65
10	9	0.0	0.0	0.0	59.31	867.47

Donde: AgA/Mp: gramos de agente activante por gramos de materia prima. HAC: referido al orden realizado. HACT: referido al tratamiento realizado.

Fuente: Statgraphics Centurión XV.

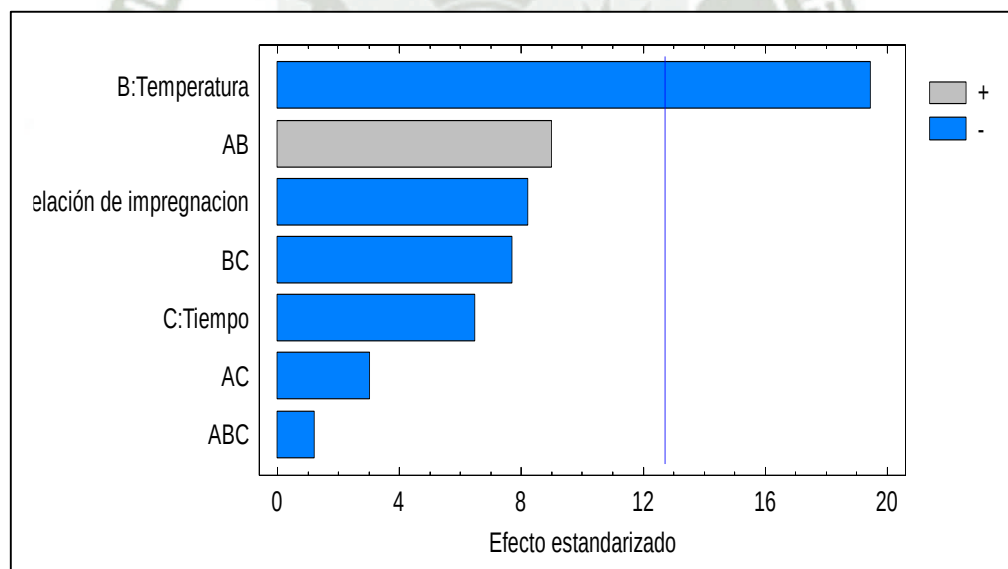


Figura 4.30. Diagrama de pareto para la respuesta rendimiento en el diseño realizado con ácido fosfórico (H_3PO_4). Fuente: Statgraphics Centurión XV.

análisis, la prueba de falta de ajuste y el estadístico de Durbin-Watson. Se puede observar en éste caso, corroborando lo mostrado en el diagrama de pareto, que sólo el factor B: Temperatura, es significativo con un nivel de confianza del 95 %, por mostrar un valor-P de 0.0327.

Así mismo, estadístico R-Cuadrada indicó que el modelo, así ajustado, explica el 67.67 % de la variabilidad del rendimiento, mientras que el estadístico R^2 ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 0.0 %. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 1.45664 y el error medio absoluto (MAE) es de 6.4292, correspondiente al valor promedio de los residuos.

Tabla 4.22. Análisis de varianza para rendimiento en el diseño con el agente activante ácido fosfórico (H_3PO_4)

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Relación de impregnación	143.397	1	143.397	67.58	0.0771
B:Temperatura	803.404	1	803.404	378.64	0.0327
C:Tiempo	89.4453	1	89.4453	42.16	0.0973
AB	171.959	1	171.959	81.04	0.0704
AC	19.3753	1	19.3753	9.13	0.2035
BC	126.008	1	126.008	59.39	0.0822
ABC	3.08761	1	3.08761	1.46	0.4406
Falta de ajuste	645.853	1	645.853	304.39	0.0364
Error puro	2.1218	1	2.1218		
Total (corr.)	2004.65	9			

R-cuadrada = **67.6764** porciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = **0.0** porciento

Error estándar del est. = **1.45664**

Error absoluto medio = **6.4292**

Estadístico Durbin-Watson = 0.567267 (P=0.0979)

Autocorrelación residual de Lag 1 = 0.478195

Fuente: Statgraphics Centurión XV.

La prueba de falta de ajuste realizada, arrojó un valor-P menor que 0.05, indicando que existe una falta de ajuste estadísticamente significativa con un nivel de confianza del 95.0 % y el estadístico de Durbin-Watson mostró que no existe autocorrelación serial de los residuos.

Por tanto, del análisis de varianza realizado se pudo concluir que el modelo lineal no es el más adecuado para describir los datos de la respuesta rendimiento, puesto que muestra un R^2 de 67.67 % y un R^2 ajustada de 0 %, valores que no presentaron mejora al eliminar términos, en busca de refinar la ecuación. Por otro lado la prueba de falta de ajuste permitió corroborar que el modelo no representa adecuadamente los datos; motivo por el cual fue necesario una adecuación del diseño a un modelo de segundo orden.

Por ello fue necesario incrementar el diseño factorial completo, con puntos axiales, los cuales permitan obtener un diseño central compuesto, con la finalidad de explorar el espacio definido fuera de sus límites y con ello poder modelar una ecuación de segundo orden. Se incrementaron 6 puntos axiales y uno central, empleando un valor alpha (α) de 1.3531, para evitar que las variables reales, tomen valores negativos no experimentales, quedando finalmente el diseño como se detalla en la Tabla 4.23.

Cabe señalar que todos los resultados para el diseño con ácido fosfórico, anteriormente citados en anexos, incluyen las siete experimentaciones adicionales para la construcción del diseño central compuesto.

Una vez obtenidos los resultados de las experimentaciones adicionales se procedió nuevamente a realizar la estimación de los

Tabla 4.23. Matriz correspondiente para el diseño central compuesto con el agente activante ácido fosfórico (H_3PO_4).

Variables codificadas					Variables reales		Respuesta	
HAC	HACT	X1	X2	X3	Impregnación (Ag activ/MP)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Rendimiento (%)
1	4	-1	-1	-1	0.5 (10 %)	300	0.50	39.65
2	3	-1	-1	1	0.5 (10 %)	300	2.00	38.06
3	6	-1	1	-1	0.5 (10 %)	600	0.50	58.64
4	8	-1	1	1	0.5 (10 %)	600	2.00	55.52
5	1	1	-1	-1	2 (40 %)	300	0.50	39.03
6	5	1	-1	1	2 (40 %)	300	2.00	32.9
7	2	1	1	-1	2 (40 %)	600	0.50	19.08
8	7	1	1	1	2 (40 %)	600	2.00	22.63
9	10	0	0	0	1.25 (25%)	450	1.25	57.25
10	9	0	0	0	1.25 (25%)	450	1.25	59.31
11	15	0	0	0	1.25 (25%)	450	1.25	18.57
12	14	α	0	0	2.26 (45.30 %)	450	1.25	45.28
13	16	$-\alpha$	0	0	0.24 (4.70 %)	450	1.25	57.53
14	11	0	α	0	1.25 (25 %)	653	1.25	51.27
15	17	0	$-\alpha$	0	1.25 (25 %)	247	1.25	58.89
16	12	0	0	α	1.25 (25 %)	450	2.26	37.99
17	13	0	0	$-\alpha$	1.25 (25 %)	450	0.24	63.74

Fuente: Elaboración propia. Microsoft Excel 2013.

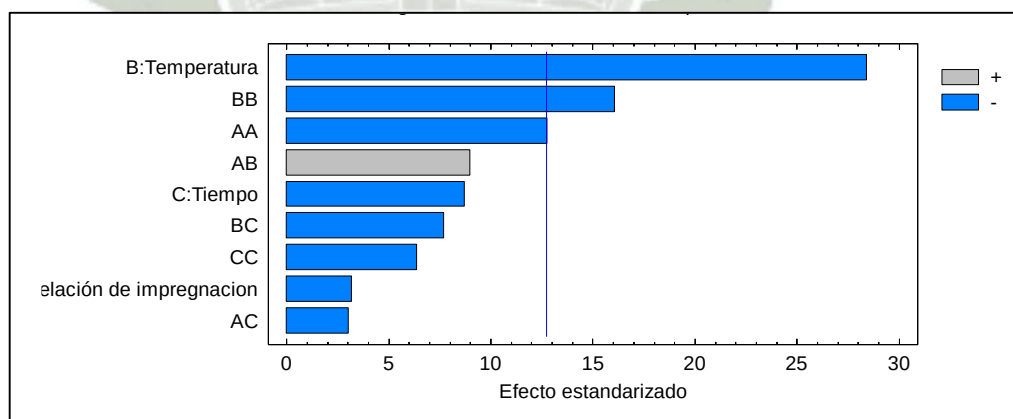


Figura 4.30-A. Diagrama de pareto para el modelo de segundo orden en el análisis de la respuesta rendimiento para el diseño con ácido fosfórico (H_3PO_4). Fuente: Statgraphics Centurión XV.

efectos, mostrándose en la Figura 4.30-A, el diagrama de pareto, en el cual se puede observar como el factor B: Temperatura y las interacciones B² y A² son significativas.

El modelo inicial completo para una ecuación de segundo orden fue construido (Ecuación 4.7), y el análisis estadístico correspondiente fue realizado (Tabla 4.24).

$$\text{Rendimiento} = 58.362 - 1.3635A - 12.1156B - 3.71517C - 7.37951 A^2 + 4.63625 AB - 1.55625 AC - 9.27751 B^2 - 3.96875 BC - 3.67911 C^2$$

Dónde: **A:** relación de impregnación, **B:** temperatura y **C:** tiempo

(Ecuación 4.7)

Se pudo identificar en el nuevo modelo, tres efectos, factor B:Temperatura e interacciones B² y A², con un valor-P menor que

Tabla 4.24. Análisis de varianza para rendimiento en el diseño central compuesto con el agente activante ácido fosfórico (H₃PO₄)

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Relación de impregnación	21.6808	1	21.6808	10.22	0.1930
B:Temperatura	1711.81	1	1711.81	806.77	0.0224
C:Tiempo	160.962	1	160.962	75.86	0.0728
AA	346.128	1	346.128	163.13	0.0497
AB	171.959	1	171.959	81.04	0.0704
AC	19.3753	1	19.3753	9.13	0.2035
BB	547.072	1	547.072	257.83	0.0396
BC	126.008	1	126.008	59.39	0.0822
CC	86.0332	1	86.0332	40.55	0.0992
bloques	0.183658	1	0.183658	0.09	0.8178
Falta de ajuste	328.832	5	65.7663	31.00	0.1337
Error puro	2.1218	1	2.1218		
Total (corr.)	3565.37	16			

R-cuadrada = **90.7175** porciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = **78.783** porciento

Error estándar del est. = **1.45664**

Error absoluto medio = **3.36545**

Estadístico Durbin-Watson = 2.25389 (P=0.3775)

Autocorrelación residual de Lag 1 = -0.235611

Fuente: Statgraphics Centurión XV.

0.05, indicando que son significativos a un nivel de confianza del 95.0 %. Así mismo, la prueba de falta de ajuste realizada para determinar si el modelo seleccionado es adecuado para describir los datos observados, brindó un valor-P mayor que 0.05, demostrando que el modelo de segundo orden construido es adecuado para los datos observados a un nivel de confianza del 95.0 %.

Por otro lado se obtuvo un R-Cuadrada de 90.72 % y un R^2 ajustada de 78.78 %. El error estándar del estimado fue 1.45664 y el error medio absoluto (MAE) de 3.36545. Además con el estadístico de Durbin-Watson (DW) se determinó que no existe

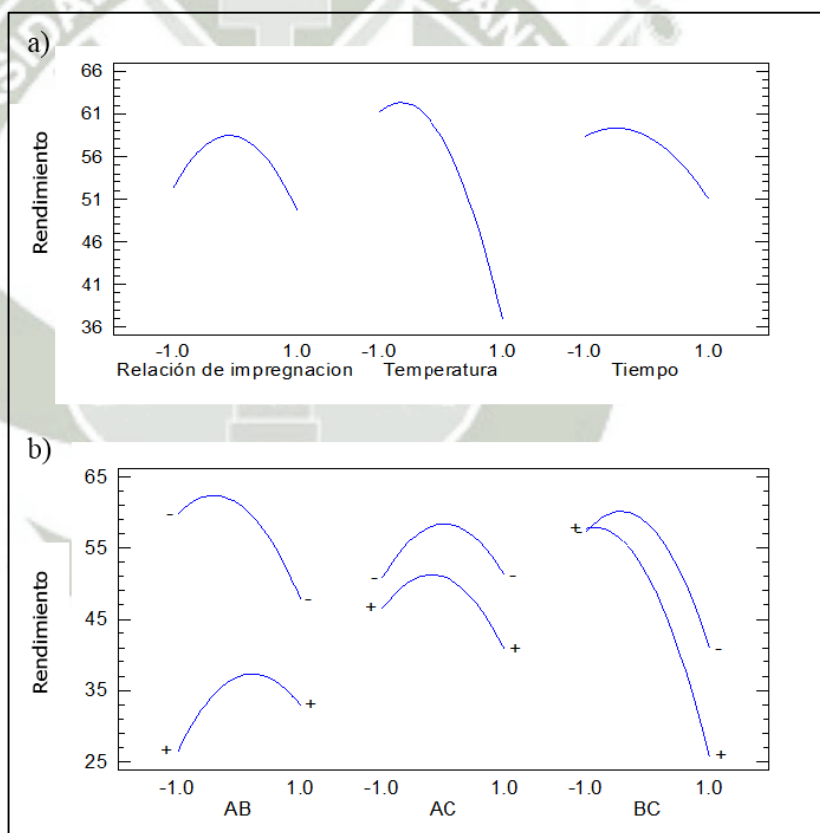


Figura 4.31. Gráfica de efectos principales e interacciones para rendimiento en el diseño con ácido fosfórico (H_3PO_4). a) Efectos principales. b) Interacciones **Fuente:** Statgraphics Centurión XV.

autocorrelación serial en los residuos.

En la Figura 4.31, se muestra la influencia de los efectos principales y las interacciones, sobre el comportamiento de la respuesta rendimiento, observándose una interacción entre los factores B y C, correspondientes a temperatura y tiempo respectivamente.

Una vez evaluado el modelo, se procedió a su refinado, teniendo como premisa la eliminación de los efectos no significativos, pero con la precaución, de no eliminar un efecto principal que pueda estar relacionado con otros que si fueren significativos. Por ello, no se eliminó el efecto principal A, por ser el efecto A^2 significativo. Así mismo, los efectos AB, C, BC, CC fueron mantenidos en el modelo puesto que su exclusión no presentó mejoras, sino al contrario una disminución en la R^2 y de la R^2 ajustada, resultando entonces el modelo refinado de la ecuación de segundo orden (Ecuación 4.8) de la siguiente manera:

$$\text{Rendimiento} = 58.362 - 1.3635A - 12.1156B - 3.71517C - 7.37951 A^2 + 4.63625 AB - 9.27751 B^2 - 3.96875 BC - 3.67911 C^2$$

Dónde: A: relación de impregnación, B: temperatura y C: tiempo

(Ecuación 4.8)

El análisis de varianza realizado a este nuevo modelo (Tabla 4.25) mostró tres efectos significativos con un valor -P menor a 0.05, correspondientes al factor B: temperatura, interacción AA y la interacción BB, se pudo observar además como el estadístico R-Cuadrada y R^2 ajustada mejoraron considerablemente, llegando a tomar valores de 90.17 % y 80.35 % respectivamente.

La prueba de falta de ajuste con un valor-P mayor que 0.05, indicó que el modelo de segundo orden refinado es adecuado para describir los datos observados a un nivel de confianza del 95.0 %.

Por su parte el error estándar del estimado fue 1.45664 y el error medio absoluto (MAE) de 3.54906; el estadístico de Durbin-Watson (DW) señaló la no autocorrelación serial en los residuos.

Para validar el modelo refinado, fue necesario además realizar un análisis de los residuales (Anexo 13), para identificar si se cumplían los supuestos de independencia, normalidad, media cero y varianza constante, mostrados gráficamente en la Figura 4.32. El análisis de los residuales por tanto cumplió con los supuestos, validando de ésta forma el modelo refinado construido, permitiendo ahora el análisis de resultados mediante la gráfica de superficie de respuesta y la gráfica de contornos.

Tabla 4.25. Análisis de varianza para rendimiento en el diseño central compuesto con el agente activante ácido fosfórico (H_3PO_4) del modelo refinado.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Relación de impregnación	21.6808	1	21.6808	10.22	0.1930
B:Temperatura	1711.81	1	1711.81	806.77	0.0224
C:Tiempo	160.962	1	160.962	75.86	0.0728
AA+bloque	346.128	1	346.128	163.13	0.0497
AB	171.959	1	171.959	81.04	0.0704
BB+bloque	547.072	1	547.072	257.83	0.0396
BC	126.008	1	126.008	59.39	0.0822
CC+bloque	86.0332	1	86.0332	40.55	0.0992
bloques	0.183658	1	0.183658	0.09	0.8178
Falta de ajuste	348.207	6	58.0345	27.35	0.1434
Error puro	2.1218	1	2.1218		
Total (corr.)	3565.37	16			

R-cuadrada = **90.1741** porciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = **80.3482** porciento

Error estándar del est. = **1.45664**

Error absoluto medio = **3.54906**

Estadístico Durbin-Watson = 2.37091 (P=0.6300)

Autocorrelación residual de Lag 1 = -0.265323

Fuente: Statgraphics Centurión XV.

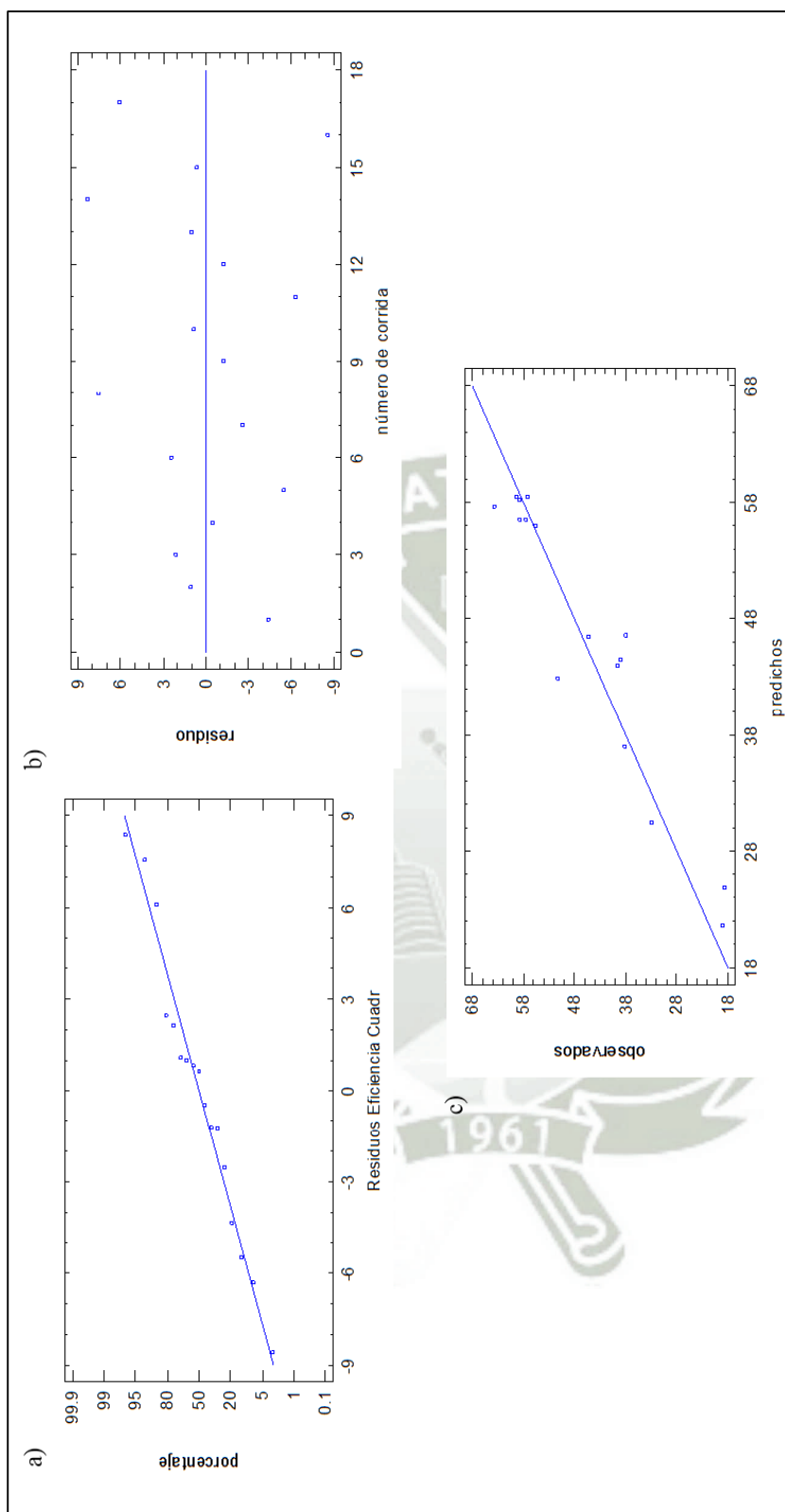


Figura 4.32 Análisis de residuos para el modelo refinado. a) Gráfica de probabilidad normal, b) Gráfica de residuos versus número de corrida,, c) Gráfica de residuos observados versus predichos.**Fuente:** Statgraphics Centurión XV.

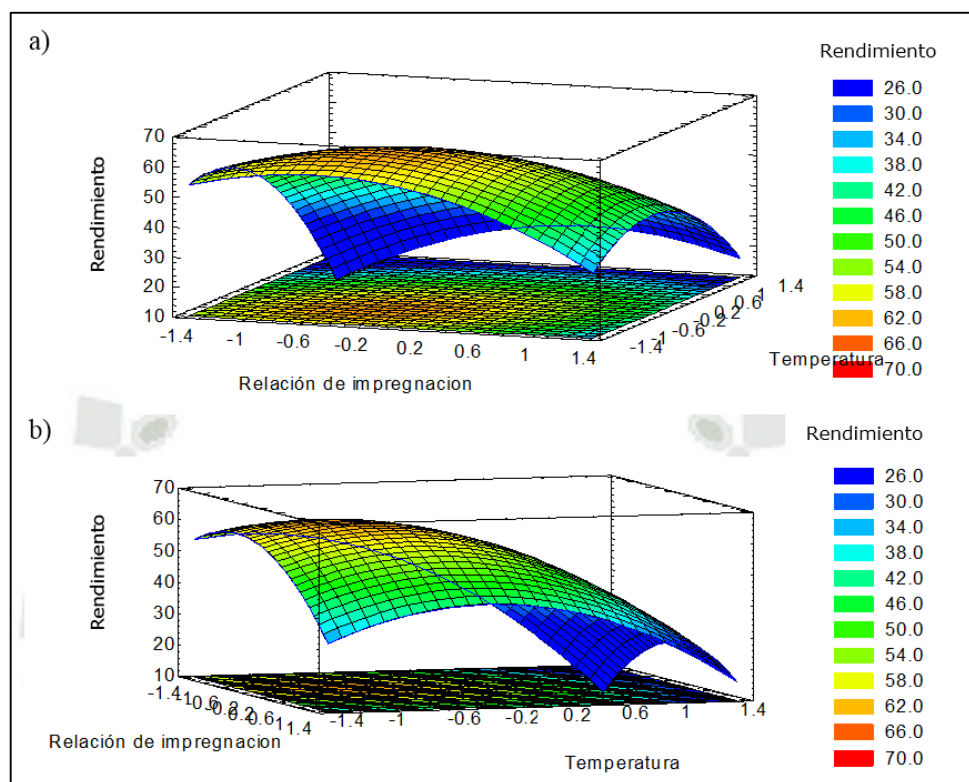


Figura 4.33. Superficie de respuesta estimada para rendimiento en el diseño con ácido fosfórico en función de los factores relación de impregnación y la temperatura con dos perspectivas diferentes *Fuente: Statgraphics Centurión XV.*

En la Figura 4.33 se puede observar dos perspectivas de la superficie de respuesta construida al plotear, los factores relación de impregnación y temperatura; la gráfica presenta una forma tipo montaña, identificándose una curvatura correspondiente al máximo rendimiento.

La gráfica de contornos (Figura 4.34) correspondiente a la vista superior de la superficie de respuesta construida, permitió la identificación del punto máximo, de manera más sencilla; observándose como se alcanza un rendimiento máximo en la región comprendida entre -1 y -0.6 del factor temperatura, y entre -0.6 y -0.2 del factor relación de impregnación.

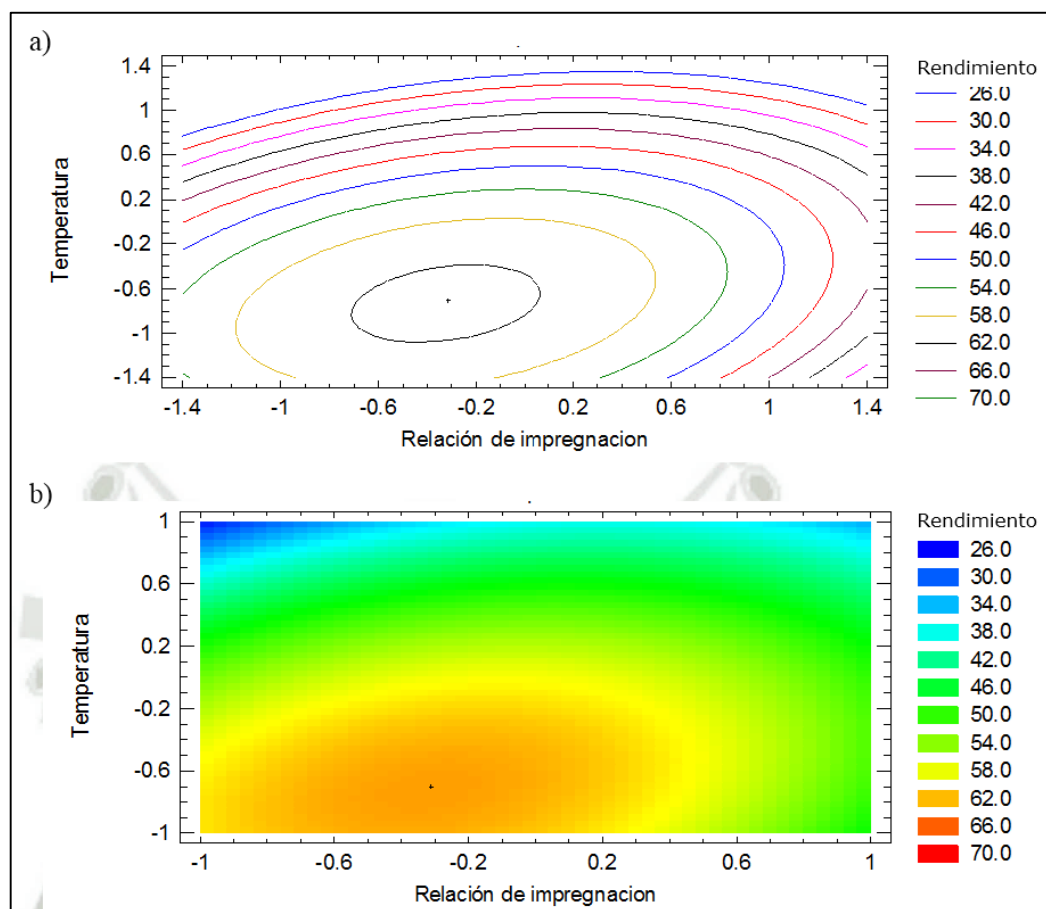


Figura 4.34. Gráfica de contornos de la respuesta estimada para rendimiento en el diseño con ácido fosfórico. a) Contornos, b) En forma continua. Fuente: Statgraphics Centurión XV.

Por otro lado para identificar la región óptima del factor tiempo se construyó la superficie de respuesta que modela los factores temperatura y tiempo respectivamente (Figura 4.35), observándose una superficie tipo montaña.

De igual manera se construyó la gráfica de contornos (Figura 4.36) correspondiente a la vista superior de la superficie de respuesta, permitiendo identificar a la región comprendida en un nivel de -0.6

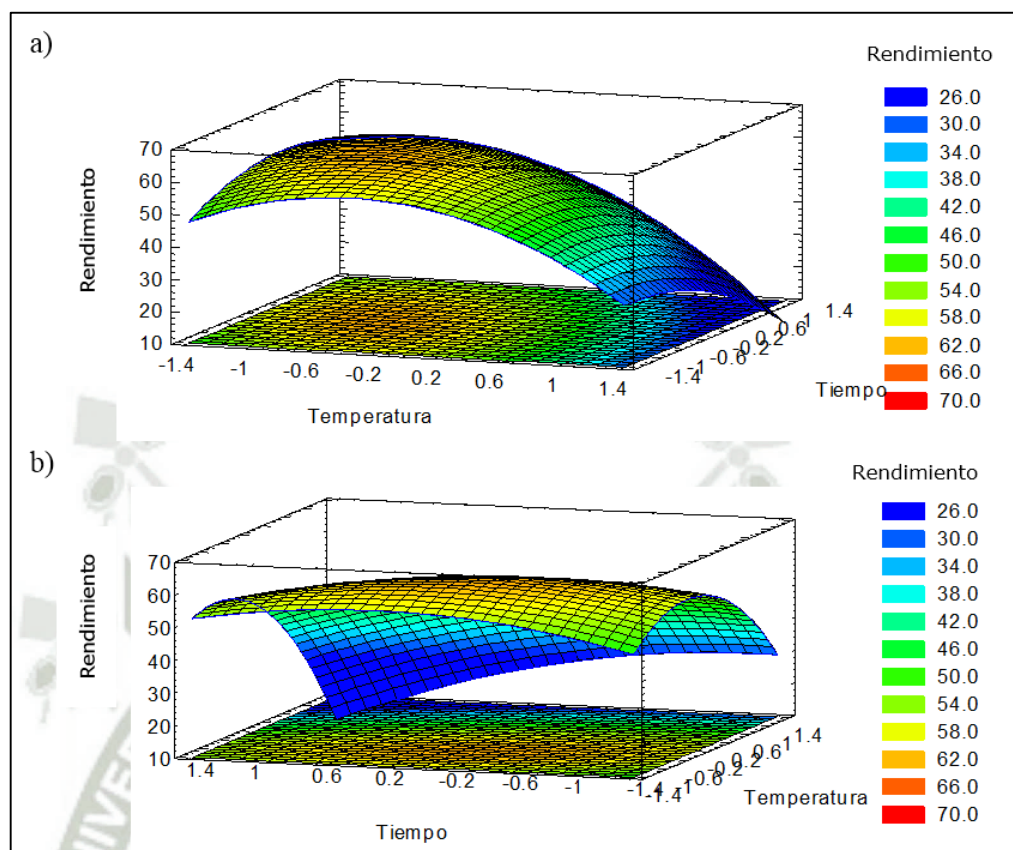


Figura 4.35. Superficie de respuesta estimada para rendimiento en el diseño con ácido fosfórico en función de los temperatura y tiempo con dos perspectivas diferentes. Fuente: Statgraphics Centurión XV.

para temperatura y entre -0.6 y 0.2 para tiempo, con un punto óptimo señalado dentro de dicha región.

Empleando el software estadístico se procedió a optimizar la respuesta, fijando como meta la maximización de la eficiencia, encontrando el punto óptimo de 63.0764 % de rendimiento a -0.3135 de relación de impregnación, -0.7046 del factor temperatura y -0.1251 del factor tiempo, lo cual transformado a valores reales corresponde a 1.01 gramos de agente activante/gramos de materia prima, 344.3 °C y 1.16 horas.

El trabajo realizado por Örkün *et al.* (2012) buscó evaluar la

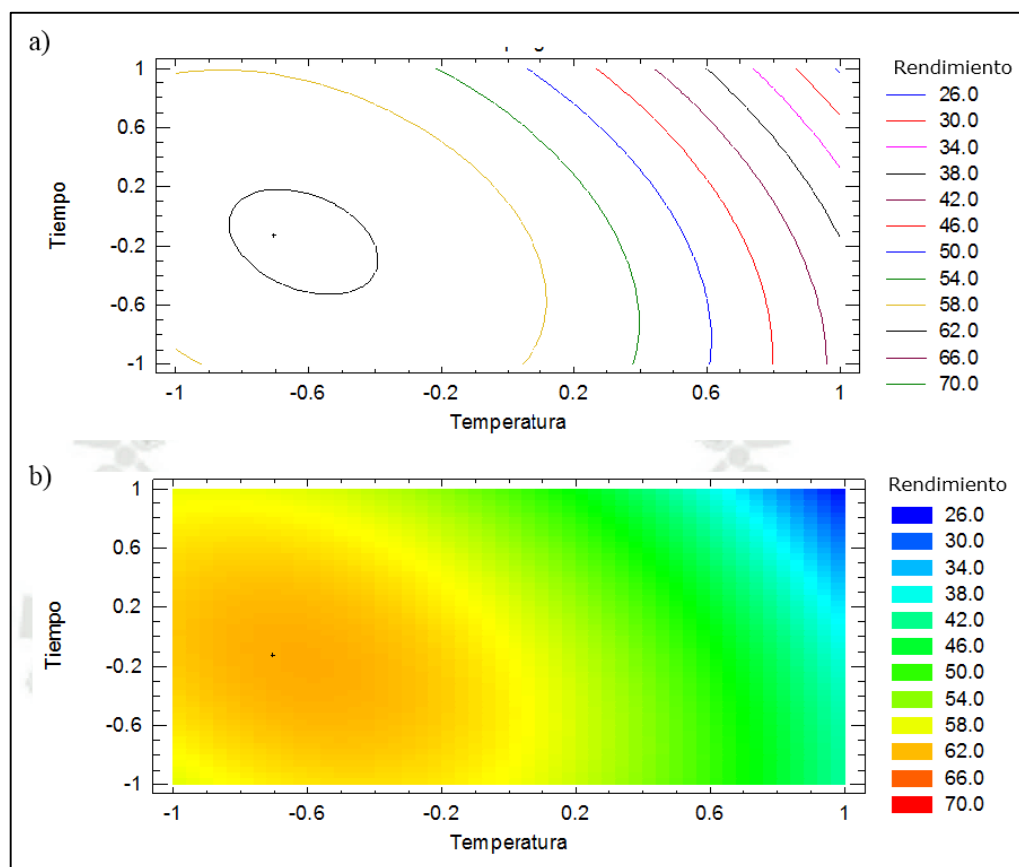


Figura 4.36. Gráfica de contornos de la respuesta estimada para rendimiento en el diseño con ácido fosfórico. a) Contornos, b) En forma continua. Fuente: Statgraphics Centurión XV.

influencia de la temperatura y la relación de impregnación del agente activante ácido fosfórico en la producción de carbon activado de cáscara de avellana, sin embargo, la metodología empleada por dicho autor no considera un diseño factorial, ni mucho menos el análisis correspondiente que este merece, pasando por alto el análisis de la posible interacción que pudiera existir entre estos factores sobre el proceso productivo.

En análisis similares, realizados en cáscara de maní por Zhong *et al.* (2012), con ácido fosfórico como agente activante, fue

necesaria la construcción de un diseño central compuesto para la evaluación de la respuesta rendimiento, identificando al tiempo de activación y a la potencia de microondas como efectos significativos que conllevan a una disminución desde un 45.44 % a un 32.49 % del rendimiento, a diferencia de la presente investigación que mostró rendimientos entre un mínimo de 18.57 % y un máximo de 63.74 %, y la cual no encuentra significativo, pero tampoco excluye del modelo, al tiempo de activación por los motivos antes expuestos.

De igual manera, Rahman *et al.* (2005) y Kennedy *et al.* (2004), trabajaron sobre cascarilla de arroz, con ácido fosfórico a una temperatura de 500 °C y 900 °C respectivamente obteniendo un rendimiento de 47.4 % y 57.69 %. (Rahman I.A., Kennedy J.A., 2004) (Zhong, Yang, Li, Luo, & Leng, 2012).

4.1.5.2.2 Análisis de la respuesta área superficial

Para el análisis de la respuesta área superficial se procedió a graficar los efectos estimados de los factores y las interacciones, tal y como se muestra en la Figura 4.37.

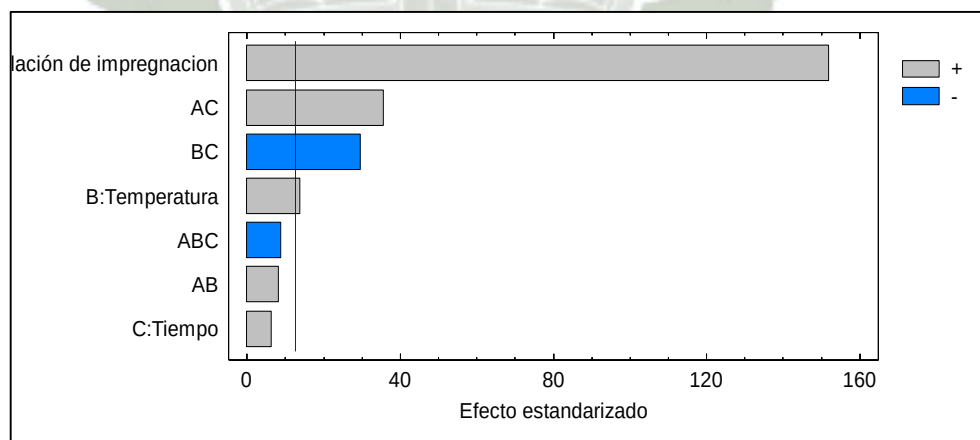


Figura 4.37. Diagrama de pareto para área superficial en el diseño con ácido fosfórico (H₃PO₄). Fuente: Statgraphics Centurión XV.

Se observa cuatro efectos significativos, ellos son en orden de magnitud: el factor A (Relación de impregnación), las interacciones AC, BC y el factor B (Temperatura).

Seguidamente el modelo inicial completo (Ecuación 4.9) fue construido en base a los coeficientes de regresión para la respuesta área superficial, resultando la ecuación de primer orden de la siguiente manera:

$$\text{Area Superficial} = 788.413 + 487.064A + 44.2063B + 20.3437C + 26.4587 AB + 114.636AC - 95.1413BC - 28.4587ABC$$

Dónde: **A:** relación de impregnación, **B:** temperatura y **C:** tiempo

(Ecuación 4.9)

El modelo fue evaluado estadísticamente, para ello se realizó una prueba ANOVA, mostrada en la Tabla 4.26, la cual demostró que

Tabla 4.26. Análisis de varianza para área superficial en el diseño con el agente activante ácido fosfórico (H₃PO₄).

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Relación de impregnación	1.89785E6	1	1.89785E6	23094.87	0.0042
B:Temperatura	15633.5	1	15633.5	190.24	0.0461
C:Tiempo	3310.95	1	3310.95	40.29	0.0995
AB	5600.52	1	5600.52	68.15	0.0767
AC	105132.	1	105132.	1279.35	0.0178
BC	72414.9	1	72414.9	881.21	0.0214
ABC	6479.2	1	6479.2	78.85	0.0714
Falta de ajuste	13194.0	1	13194.0	160.56	0.0501
Error puro	82.1762	1	82.1762		
Total (corr.)	2.1197E6	9			

R-cuadrada = 99.3737 por ciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 97.1815 por ciento

Error estándar del est. = 9.06511

Error absoluto medio = 29.0588

Estadístico Durbin-Watson = 0.548917 (P=0.0920)

Autocorrelación residual de Lag 1 = 0.477734

Fuente: Statgraphics Centurión XV.

efectivamente, cuatro efectos, A, B y las interacciones AC y BC, tienen un valor-P menor que 0.05, indicando que son significativos con un nivel de confianza del 95.0

Así mismo, la prueba de falta de ajuste, también mostrada, presentó un valor-P de 0.0714, lo cual indicó que el modelo construido, para una ecuación de primer orden, es adecuado para los datos observados de la respuesta área superficial a un nivel de confianza del 95 %.

Por su parte el estadístico R^2 y R^2 ajustada, reveló que el modelo explica en un 99.3737 % y en un 97.1815 % respectivamente la variabilidad del área superficial evaluada. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 9.06511 y el error medio absoluto (MAE), correspondiente al valor promedio de los residuos, es de 29.0588. Igualmente el estadístico de Durbin-Watson (DW) indicó la no autocorrelación serial de los residuos.

La gráfica de efectos principales e interacciones se muestra en la Figura 4.38, observándose que el factor relación de impregnación produce un cambio rápido en la respuesta área superficial cuando éste varía de su nivel bajo a su nivel alto, de igual manera se observó una marcada interacción entre los factores AC (relación de impregnación-tiempo) y BC (temperatura-tiempo).

Con estos análisis realizados se construyó el modelo refinado de la ecuación de primer orden construida inicialmente (Ecuación 4.9), manteniendo las variables significativas A (relación de impregnación), B (temperatura), AC (relación de impregnación-tiempo) y BC (temperatura-tiempo), cabe resaltar que la variable C del factor tiempo, se mantuvo en el modelo refinado construido

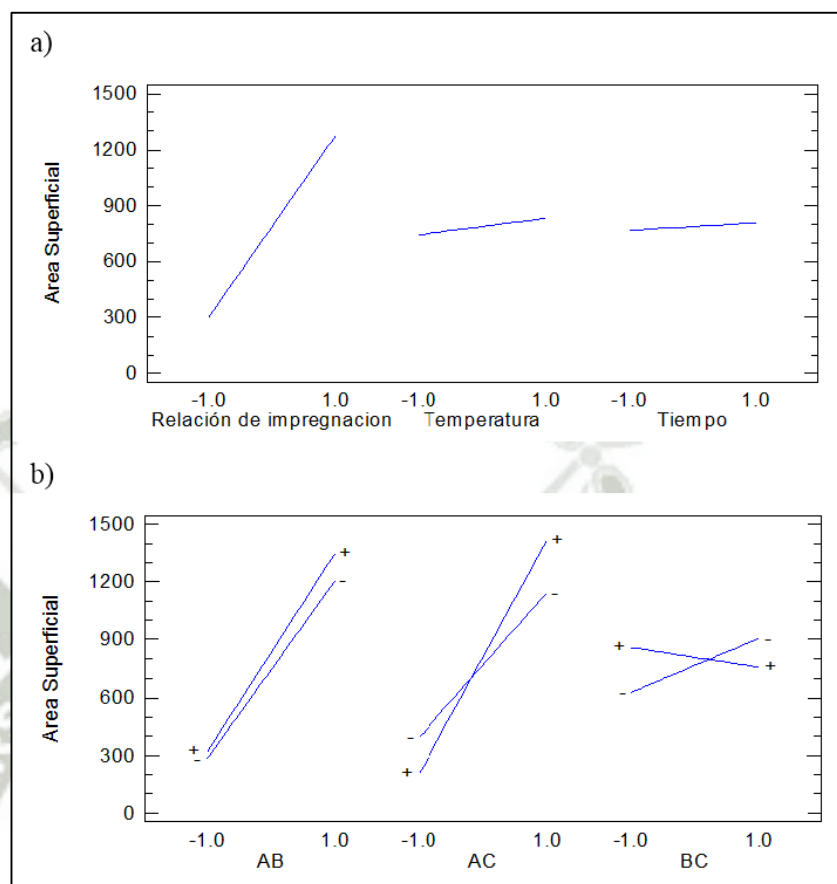


Figura 4.38. Gráfica de efectos principales e interacciones para área superficial. a) Efectos principales, b) Interacciones. **Fuente:** Statgraphics Centurión XV.

puesto que las interacciones contenían a este efecto principal, resultando por tanto, la Ecuación 4.10, correspondiente al modelo refinado de primer orden para la respuesta área superficial.

$$\text{Área Superficial} = 788.413 + 487.064A + 44.2063B + 20.3437C + 114.636AC - 95.1413BC$$

Dónde: **A:** relación de impregnación, **B:** temperatura y **C:** tiempo

(Ecuación 4.10)

La respuesta estudiada junto con el modelo refinado (Ecuación 4.10) se evaluaron mediante la prueba ANOVA, mostrada en la Tabla 4.27, en la cual se observó nuevamente que los cuatro efectos, A, B y las interacciones AC y BC, son significativos con un nivel de confianza del 95.0 %. Así mismo, la prueba de falta de ajuste, también incluida en la tabla, con un valor-P mayor a 0.05 confirmó que el modelo refinado construido es adecuado para representar los datos observados de la respuesta área superficial a un nivel de confianza del 95 %.

El estadístico R^2 y R^2 ajustada, reveló que el modelo explica en un 98.8038 % y en un 97.3085 % respectivamente la variabilidad del área superficial evaluada, presentando un incremento en el R^2 ajustada con respecto al análisis inicial mostrado en la Tabla 4.26, esto indica que el modelo refinado mostró mejora al eliminar términos según los criterios seguidos.

Tabla 4.27. Análisis de varianza para área superficial en el diseño con el agente activante ácido fosfórico (H_3PO_4) del modelo refinado.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Relación de impregnación	1.89785E6	1	1.89785E6	23094.87	0.0042
B:Temperatura	15633.5	1	15633.5	190.24	0.0461
C:Tiempo	3310.95	1	3310.95	40.29	0.0995
AC	105132.	1	105132.	1279.35	0.0178
BC	72414.9	1	72414.9	881.21	0.0214
Falta de ajuste	25273.7	3	8424.56	102.52	0.0715
Error puro	82.1762	1	82.1762		
Total (corr.)	2.1197E6	9			

R-cuadrada = 98.8038 por ciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 97.3085 por ciento

Error estándar del est. = 9.06511

Error absoluto medio = 43.7611

Estadístico Durbin-Watson = 1.35483 (P=0.1453)

Autocorrelación residual de Lag 1 = 0.0940254

Fuente: Statgraphics Centurión XV.

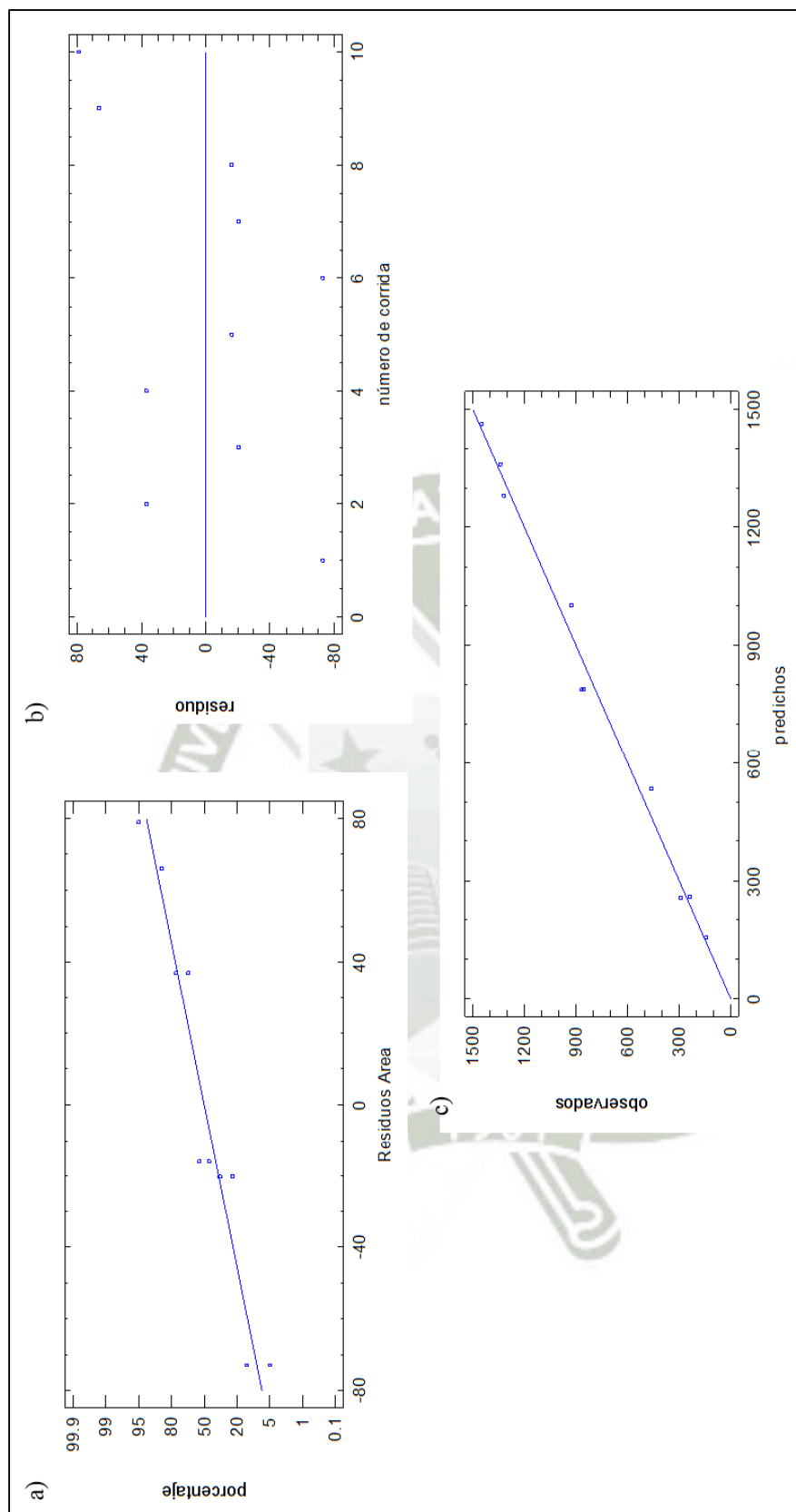


Figura 4.39. Análisis de residuos para el modelo refinado. a) Gráfica de probabilidad normal, b) Gráfica de residuos versus número de corrida, c) Gráfica de residuos observados versus predichos, permite identificar varianza constante. **Fuente:** Statgraphics Centurión XV

Así mismo, se realizó el análisis de los residuos (Anexo 13) para validar el modelo refinado, identificando que sí se cumplían los supuestos de independencia, normalidad, media cero y varianza constante, mostrados gráficamente en la Figura 4.39.

Finalmente, se construyó las superficies de respuesta y la gráfica de contorno, para evaluar la respuesta área superficial en base al modelo refinado. En la Figura 4.40 y 4.41 se muestran las superficies de respuesta construidas, en el primer caso se observa un plano con tendencia creciente cuando pasa del nivel bajo al alto para el factor relación de impregnación, en el segundo caso la forma es un plano con inflexión debido a la fuerte interacción entre los factores temperatura y tiempo. En la Figura 4.42 se muestran las gráficas de contornos respectivas a dichas superficies de respuesta.

Con las superficies construidas se podría pensar que la respuesta área superficial tendería a seguir incrementándose conforme se incrementa la temperatura, sin embargo, en los tratamientos adicionales para el modelo central compuesto construido, los cuales no fueron incluidos dentro del presente análisis por los motivos antes señalados, se identifica que el tratamiento HACT-14 correspondiente a un punto axial, con una temperatura de 653 °C, muestra un área superficial de 417.27 m²/g, acorde con lo reportado por Rahman *et al.* (2005) y Kennedy *et al.* (2004), los cuales encontraron que a altas temperaturas, entre los 700 y 900 °C, se generan menores áreas superficiales que se encuentran entre los 420 y 438 m²/g. Esto sugiere que la región elegida para el diseño factorial fue la óptima pues dentro de ella se registra el punto máximo de la respuesta área superficial.

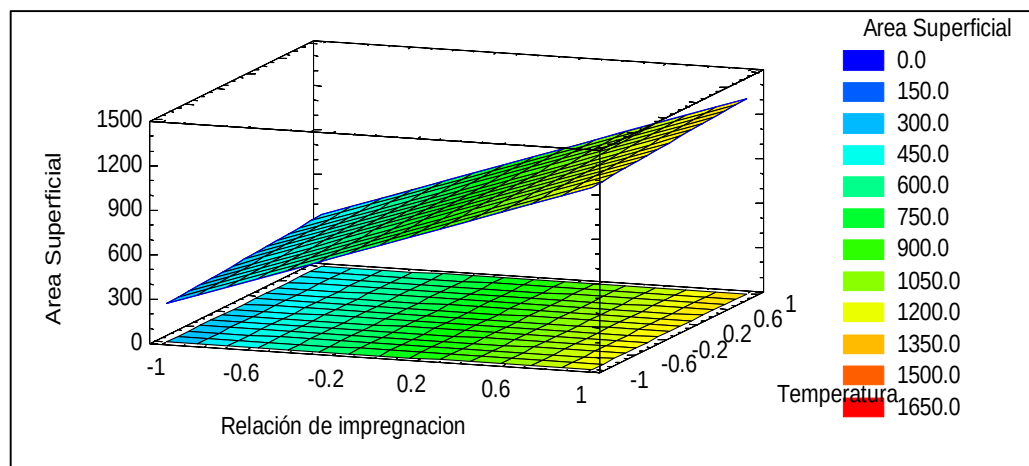


Figura 4.40. Superficie de respuesta estimada para área superficial en el diseño con ácido fosfórico en función de los factores relación de impregnación y temperatura. *Fuente: Statgraphics Centurión XV.*

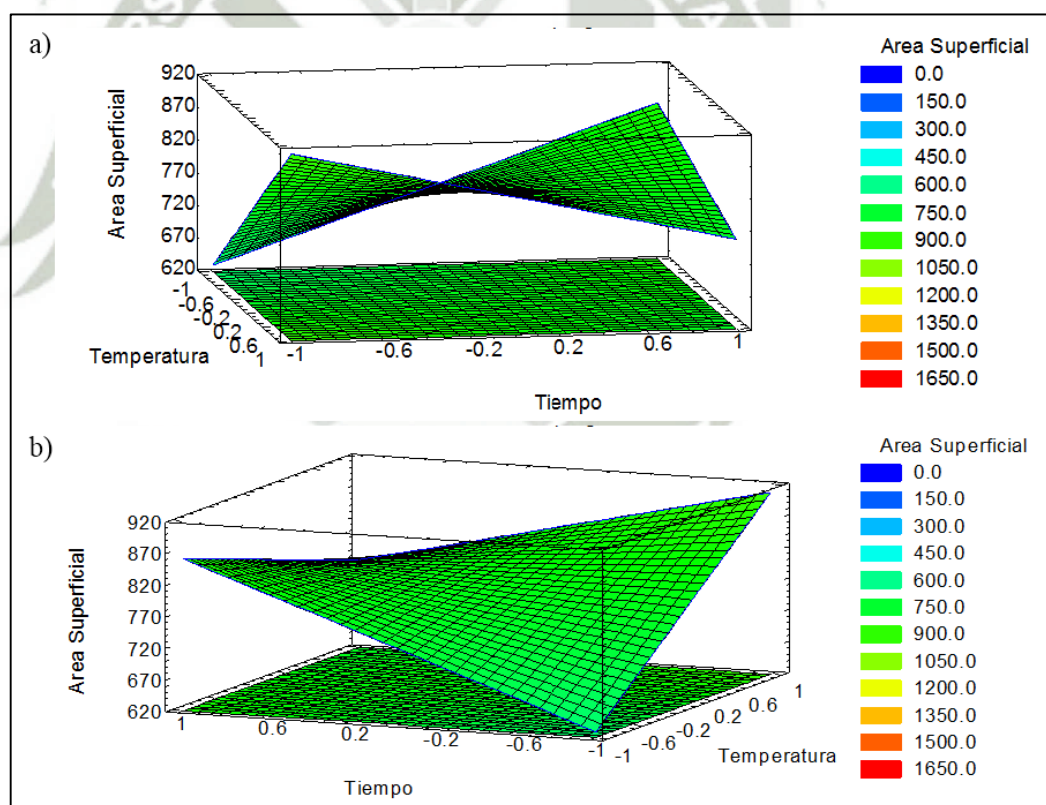


Figura 4.41. Superficie de respuesta estimada para área superficial en el diseño con ácido fosfórico en función de los factores temperatura y tiempo con dos perspectivas diferentes. *Fuente: Statgraphics Centurión XV.*

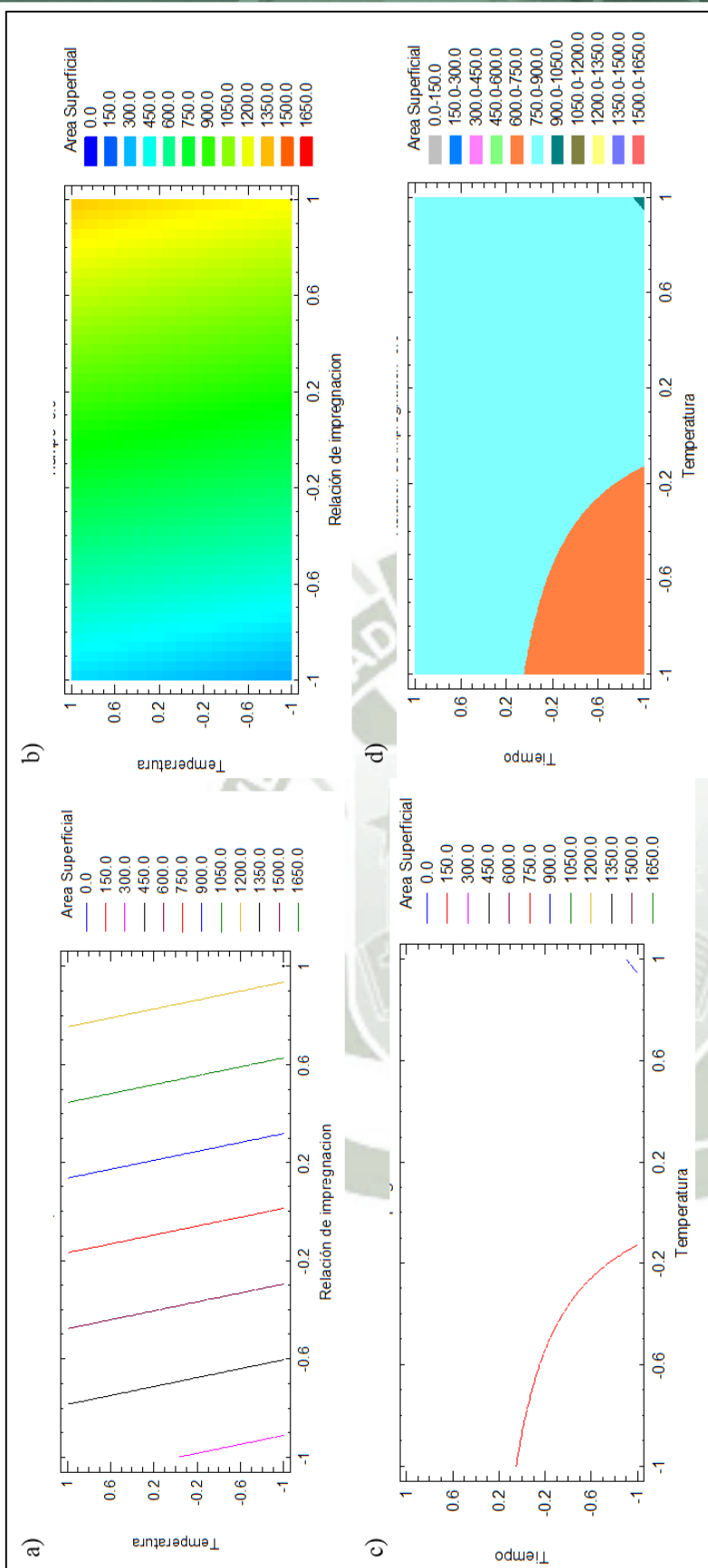


Figura 4.42 Gráfica de contornos de la respuesta estimada para área superficial en el diseño con ácido fosfórico. a) Contornos en función de relación de impregnación y temperatura, b) Contornos en forma continua en función de relación de impregnación y tiempo, c) Contornos en función de temperatura y tiempo, d) Contornos en forma continua en función de temperatura y tiempo. **Fuente:** Statgraphics Centurión XV.

Junto con el análisis gráfico realizado, se buscó optimizar la respuesta mediante el uso del software estadístico, fijando como meta maximizar la respuesta área superficial, obteniéndose un valor óptimo de $1461.39 \text{ m}^2/\text{g}$, para los valores de 1,-1 y 1 de los factores relación de impregnación, temperatura y tiempo, lo que en valores reales correspondería a 2 gramos de agente activante/gramos de materia prima, 300°C y 2 horas.

4.1.5.2.3 Optimización de múltiples respuestas

Con las respuestas rendimiento y área superficial analizadas de manera independiente, se procedió a realizar la optimización simultánea de las mismas mediante evaluación de la función deseabilidad mostrada en el Anexo 13 y en las figuras 4.43 y 4.44. Se definió por tanto un impacto de 1-3 para las respuesta rendimiento y área superficial respectivamente, con la meta de maximización, encontrando un óptimo a 1.08043, -0.606138 y 0.779593 en variables codificadas para relación de impregnación, temperatura y tiempo, lo cual en valores reales corresponde a 2.06 gramos de agente activante/gramos de materia prima, 359.09°C y 1.83 horas, con lo cual se alcanza un rendimiento de 45.91 % y un área superficial de $1445.23 \text{ m}^2/\text{g}$ simultáneamente.

4.1.4 Ensayos de adsorción

4.1.4.1 Validación del método espectrofotométrico de difenilcarbazida para la determinación de cromo (VI)

Para la validación del método espectrofotométrico se realizó una curva de calibración por triplicado, analizada estadísticamente (Anexo 14), permitiendo evaluar la linealidad, precisión,

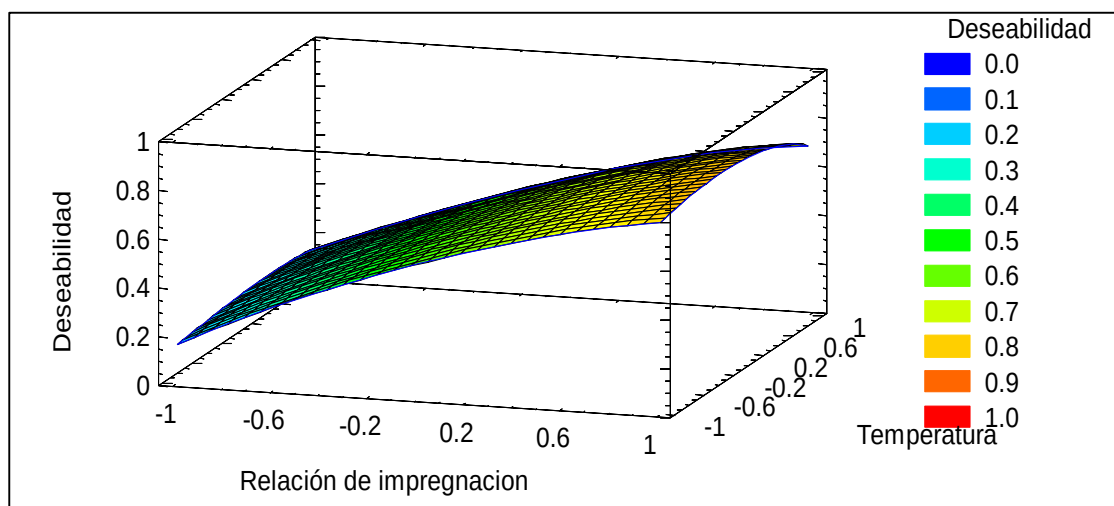


Figura 4.43. Superficie de respuesta estimada para la función deseabilidad en el diseño con ácido fosfórico. Fuente: Statgraphics Centurión XV

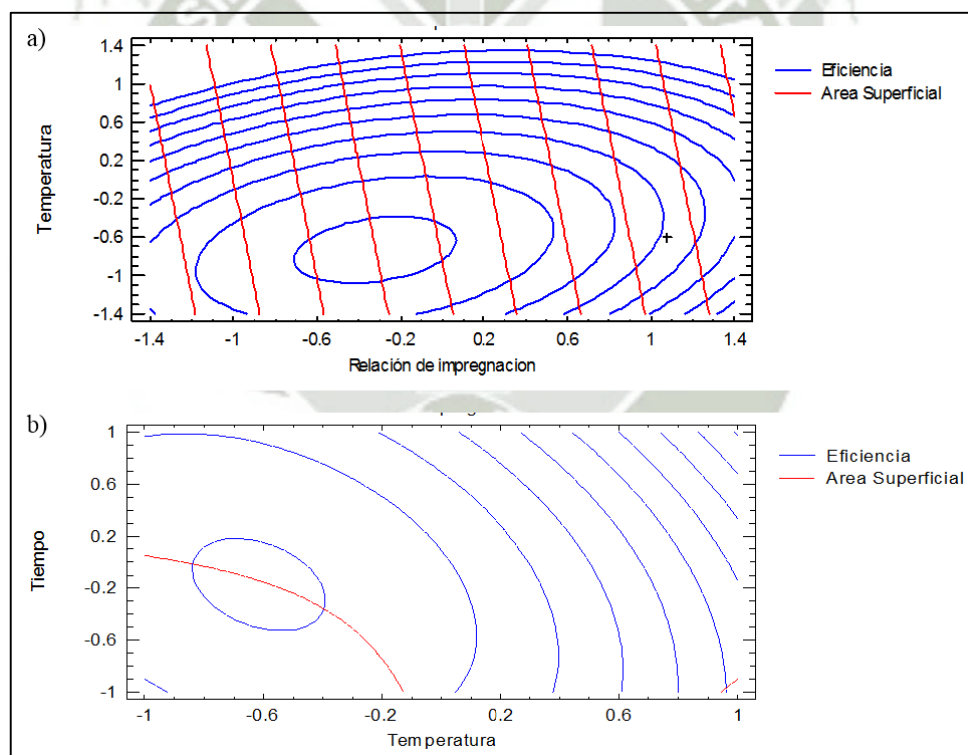


Figura 4.44. Gráfica de contornos superpuestos. Se muestra la superposición de las gráficas de contornos construidas para la respuesta rendimiento (azul) y para la respuesta área superficial (rojo). Fuente: Statgraphics Centurión XV.

sensibilidad, límite de detección y límite de cuantificación del método.

En la Figura 4.45, se muestra los resultados del ajuste realizado a un modelo lineal para describir la relación entre absorbancia y concentración. La ecuación del modelo ajustado (Ecuación 4.11), mostrado como una línea sólida, es:

$$\text{Absorbancia} = 0.0533118 + 0.602661 * \text{Concentración}.$$

(Ecuación 4.11)

Las cotas internas muestran los límites de 95.0 % de confianza para la media de absorbancia y las cotas externas muestran los límites de 95.0 % de predicción para nuevas observaciones

En cuanto a la linealidad, se observó que la curva de calibración presentó un coeficiente de correlación es igual a 0.998779, indicando que el método es lineal en el intervalo de una solución de cero a 2 ppm de cromo (VI), así mismo, el estadístico R-Cuadrada indicó que el modelo ajustado explica el 99.756 % de la variabilidad en absorbancia y

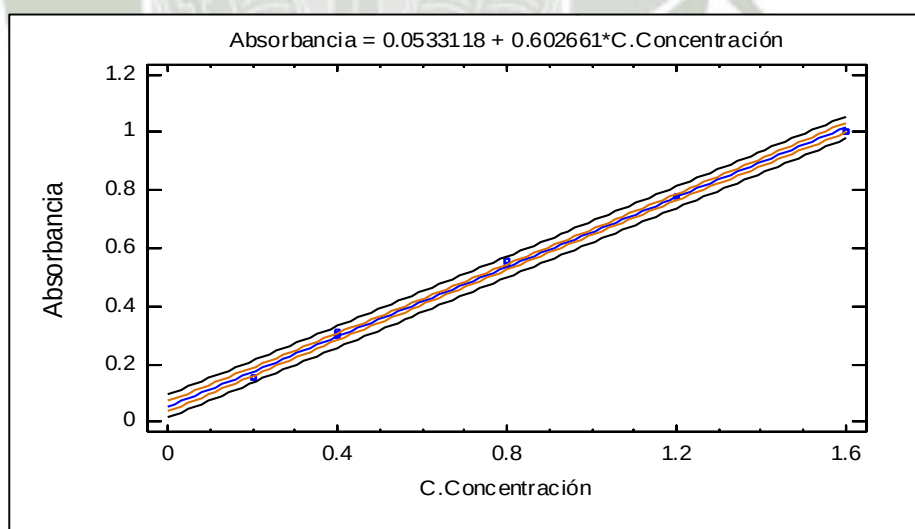


Figura 4.45. Curva de calibración para la cuantificación de cromo (VI). Se *Fuente:* Statgraphics Centurión XV.

Tabla 4.28. Precisión del método espectrofotométrico para la cuantificación de cromo (VI)

Concentración	Recuento	Promedio	Desviación Estándar	Coefficiente de Variación
0.2	3	0.152733	0.000305505	0.200025 %
0.4	3	0.305067	0.00619785	2.03164 %
0.8	3	0.5536	0.00815598	1.47326 %
1.2	3	0.782	0.0005	0.0639386 %
1.6	3	1.00433	0.000503322	0.0501151 %

Fuente: *Statgraphics Centurión XV.*

el error estándar del estimado indica que la desviación estándar de los residuos es 0.0163997. La pendiente de recta de la curva patrón fue 0.602661 indicando una buena sensibilidad.

La precisión del método fue elevada mostrando desviaciones estándar muy cercanas a cero entre las repeticiones de una misma concentración tal y como se detalla en la Tabla 4.28. Con respecto al límite de detección y cuantificación, este se calculó mediante las ecuaciones 3.4 y 3.5 señaladas anteriormente, obteniéndose un límite de detección de 0.0621 ppm y un límite de cuantificación de 0.2070 ppm.

4.1.4.2 Cinética de la reacción de adsorción de cromo (VI) por carbón activado de cascarilla de arroz

El ensayo de la cinética de adsorción, permitió construir las curvas correspondientes a la adsorción de cromo (VI) sobre los carbones activados KACT-8 y HACT-6. En la Figura 4.46 se graficaron los valores de cantidad adsorbida (q_t) expresados en mg/g, en función del tiempo en minutos, a una concentración inicial de 25 ppm. Dicha gráfica condujo a identificar que el carbón activado HACT-6 adsorbe mayor cantidad de cromo (VI) con respecto al KACT-8, y adicionalmente

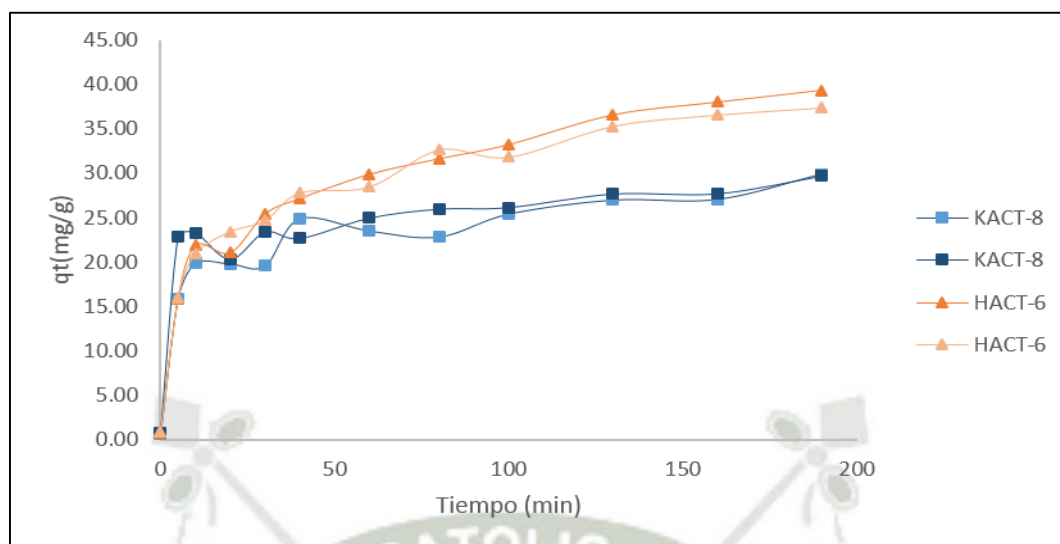


Figura 4.46. Cinética de adsorción de cromo (VI). Se muestra las cinéticas para los carbones activados a) KACT-8 en azul y b) HACT-6 en anaranjado. **Fuente:** Elaboración propia. Microsoft Excel 2013

permitió establecer un tiempo de equilibrio en cuatro horas, para ambos carbones activos. Los datos de la cinética de adsorción fueron transformados para realizar el debido ajuste a los modelos de pseudo-primer orden o pseudo-segundo. Los resultados se muestran en la Tabla 4.29, la cual permitió identificar un mayor ajuste con el modelo de pseudo-segundo orden, el cual representa la quimisorción o adsorción

Tabla 4.29. Constantes de modelos de pseudo primer y segundo orden en la cinética de adsorción de cromo (VI) sobre carbón activado de cascarilla de arroz.

Carbón Activado	Pseudo-primer orden			Pseudo-segundo orden			
	R ²	q _e (mg/g)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	q _e (mg/g)	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	h (mg/g min)
KACT-8	72.57	12.5391	0.0117	98.99	28.9644	0.0045	3.75
HACT-6	94.13	26.0464	0.0187	98.78	39.3628	0.0020	3.10

Dónde: q_e: capacidad de adsorción en el equilibrio, K₁ y K₂: constantes de velocidad, h: velocidad inicial. **Fuente:** Elaboración propia. Microsoft Excel 2013

química debida a la formación de enlaces entre adsorbente y adsorbato en una monocapa en la superficie; registrándose para KACT-8, un R^2 de 98.99 % versus un 72.57 % del modelo de pseudo-primer orden un q_e de 28.96 mg/g, el cual representa la capacidad de adsorción en el equilibrio, y la constante de velocidad K_2 de 0.0045 g/mgmin, y para el caso del carbón activado HACT-6, un R^2 de 98.78 %, un q_e de 39.3628 mg/g, y la constante de velocidad K_2 de 0.0020 g/mgmin.

Al igual que los resultados obtenidos en la presente investigación, diversos trabajos de adsorción de diferentes compuestos contaminantes fueron ensayados en carbones activados de cascarilla de arroz (ver Tabla 4.30) encontrándose una cinética de pseudo-segundo orden predominante, lo que sugiere como ya se mencionó, una adsorción de tipo química, debido a la presencia de grupos funcionales en la superficie del carbón activado que interactúan con los adsorbatos.

En el artículo publicado por el editor de la revista *Journal of Hazardous Materials* del año 2006, se pone de manifiesto el mecanismo de adsorción del cromo (VI) sobre carbones activados basados en biomateriales, en él se señala diversos estudios que comprueban que el cromo (VI) es fácilmente reducido a cromo (III) por el contacto con materiales orgánicos bajo condiciones ácidas, debido a su alto potencial redox (por encima de 1,3 V en condiciones normales). Por lo tanto, es muy posible que el mecanismo de remoción de cromo (VI) por biomateriales o carbones activados basados en biomateriales no sea aniónico, sino por una adsorción asociada a la reducción del metal. .

Así mismo, en la revisión realizada por Chem *et al.* (2011), se señala que el carbón y la sílice, componentes principales de la cáscara de arroz,

Tabla 4.30. Ensayos de adsorción de materiales a base de cascarilla de arroz.

Adsorbato	Adsorbente	Modelo de cinética	Modelo de isoterma	Co(mg/L)	Cap. adsorción (mg/g) o % de remoción	Fase	Referencia
Fe(III)	S-2			9.740	100 %	Líquida	(Daifullah A.A.M., 2003)
Mn(II)	S-2			0.54	100 %	Líquida	(Daifullah A.A.M., 2003)
Zn(II)	S-2			0.10	100 %	Líquida	(Daifullah A.A.M., 2003)
Cu(II)	S-2			0.03	100 %	Líquida	(Daifullah A.A.M., 2003)
Cd(II)	S-2			0.01	100 %	Líquida	(Daifullah A.A.M., 2003)
Pb(II)	S-2			0.015	100 %	Líquida	(Daifullah A.A.M., 2003)
As(III)	ARHC(Ca-2.0)			0.10	18.2×10-3mg/g	Líquida	(Mondal, C.B., & Mohanty, 2007)
Cd(II)	RH + H ₂ SO ₄	Pseudo-segundo orden	Langmuir	50	41.15mg/g	Líquida	(El-Shafey E. , 2007)
Se(IV)	RH + H ₂ SO ₄	Pseudo-segundo orden	Langmuir	50	40.92mg/g	Líquida	(El-Shafey E. , 2007)
Cd(II)	(NRH)	Pseudo-segundo orden	Langmuir	1000	20.24mg/g	Líquida	(Kumar U, 2006)
Cd(II)	(NCRH)	Pseudo-segundo orden	Langmuir	1000	16.18mg/g	Líquida	(Kumar U, 2006)
Cr (VI)	(RHC)		Langmuir	250	48.31mg/g	Líquida	(Bansal, Singh, & V.K., 2009)
Pb(II)	RHA	Primer orden	Freundlich, Langmuir	39.74	99±0.5 %	Líquida	(Akhtar, Iqbal, Kausar, & Bhanger, 2010)
Cd(II)	RHA	Primer orden		39.87	97±0.6 %	Líquida	(Akhtar, Iqbal, Kausar, & Bhanger, 2010)
Zn(II)	RHA	Primer orden		39.17	96±0.8 %	Líquida	(Akhtar, Iqbal, Kausar, & Bhanger, 2010)
Cu(II)	RHA	Primer orden		40.82	95±0.9 %	Líquida	(Akhtar, Iqbal, Kausar, & Bhanger, 2010)
Zn(II)	RH + H ₂ SO ₄	Pseudo-segundo orden		50	19.38mg/g	Líquida	(El-Shafey E. , 2010)
Hg(II)	RH + H ₂ SO ₄	Pseudo-segundo orden		200	384.62mg/g	Líquida	(El-Shafey E. , 2010)
Cu(II)	TARH	Pseudo-segundo orden	Langmuir	100	29mg/g	Líquida	(Wong KK, 2003)
Pb(II)	TARH	Pseudo-segundo orden	Langmuir	400	108mg/g	Líquida	(Wong KK, 2003)
2,4-diclorofenol	RHT	Primer orden	Freundlich, Langmuir	89.67	96.6±1.2 %	Líquida	(Akhtar, M.I., Iqbal, & Hasany, 2006)
Azul básico 3	MRH	Pseudo-segundo orden	Freundlich, Langmuir	100	14.68mg/g	Líquida	(Ong, C.K., & Zainal, 2007)
Anaranjado reactivo 16	MRH	Pseudo-segundo orden	Freundlich, Langmuir	100	60.24mg/g	Líquida	(Ong, C.K., & Zainal, 2007)
Cu(II)	TARH	Pseudo-segundo orden	Langmuir	60	14.22mg/g	Líquida	(Wong, Lee, Low, & Haron, 2003)
Pb(II)	TARH	Pseudo-segundo orden	Langmuir	70	48.04mg/g	Líquida	(Wong, Lee, Low, & Haron, 2003)
Hidroquinona	N1		Freundlich	110	14.96mg/g	Líquida	(Qi, Li, Guo, & Xu, 2004)
Hidroquinona	K3		Freundlich	110	6.4097mg/g	Líquida	(Qi, Li, Guo, & Xu, 2004)
Formaldehído	RH activado			1.0ppm	90 %	Gas	(Kumagai S, 2008)
Acetaldehído	RH activado			100ppm	90 %	Gas	(Kumagai S, 2008)
Azul ácido	AC		Langmuir	10	52mg/g	Líquida	(Mohamed, 2004)

Cap. adsorción: capacidad de adsorción. Fuente: Chen *et al.* (2011). Modificaciones y elaboración propia.

pueden ser los responsables de la absorción. (Hayashi, 2000). La sílice se compone de $\text{SiO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en el que cada átomo de oxígeno se comparte entre dos tetraedros adyacentes, permitiendo dotar a la estructura iónica de sílice de la capacidad de adsorber moléculas polares (Kumar U, 2006).

4.1.4.3 Ensayos de adsorción de cromo (VI) sobre carbón activado de cascarilla de arroz.

Los ensayos de adsorción realizados fueron descritos mediante los modelos de Freundlich y Langmuir (Tabla 4.31), se observó que los datos experimentales de las isothermas para ambos carbones activados de cascarilla de arroz se ajustaron mejor al modelo de Langmuir, con un R^2 de 95.44 % para KACT-8 y 98.55 % para HACT-6, lo que indicó que la adsorción se llevó a cabo en monocapa, sin interacciones laterales entre las moléculas del adsorbato. Adicionalmente se observa que el carbón preparado con ácido fosfórico como agente activante presentó una V_m (cantidad máxima adsorbida) mayor con respecto al carbón con agente activante hidróxido de potasio, siendo 78.85 mg/g, de cromo (VI) sobre carbón activado, para el ácido y 52.5688 para la base. Las gráficas de los modelos linealizados se muestran en el Anexo 14.

Tabla 4.31. Constantes de modelos de Langmuir y Freundlich en la adsorción de cromo (VI) sobre carbón activado de cascarilla de arroz.

Carbón Activado	Langhmuir			Freundlich		
	R2	Vm	kl	R2	n	kf
KACT-8	95.44	52.5688	0.0011	91.36	1.9886	12.2923
HACT-6	98.62	78.8556	0.0007	96.90	1.7399	14.2790

Dónde: Vm: cantidad máxima adsorbida (mg/g), kl: constante de equilibrio (L/mg), Kf: constante relacionada con la capacidad de adsorción y n: intensidad de adsorción. Fuente: Elaboración propia. Microsoft Excel 2013.

Así mismo, se registró un porcentaje de remoción de cromo (VI) para el carbón activado tratado con hidróxido de potasio que va desde 86.00 % para una concentración de 5ppm de cromo VI, en un tiempo de cuatro horas, hasta un 57.45 % para una concentración inicial de 50ppm; y para el carbón activado preparado con ácido fosfórico el porcentaje de remoción osciló entre un 89.33 % hasta un 70.33 %, bajo las mismas condiciones (Figura 4.47).

Estudios similares fueron realizados por Bansal *et al.* (2009), el cual reporta una capacidad de adsorción de 48.31 mg/g, menor a lo obtenido experimentalmente en la presente investigación; y un modelo de adsorción según Langhmuir.

Adicionalmente tal y como se puede observar en la Tabla 4.30, diversos ensayos de adsorción sobre carbón activado de cascarilla de arroz fueron realizados sobre metales y componentes orgánicos, identificándose un porcentaje de remoción del 100 % para Fe (III), Mn (II), Zn (II), Cu (II) y Pb(II), según Daifullah (2003), y otros que oscilan alrededor de un 90 %. (Awad et al., 2010)

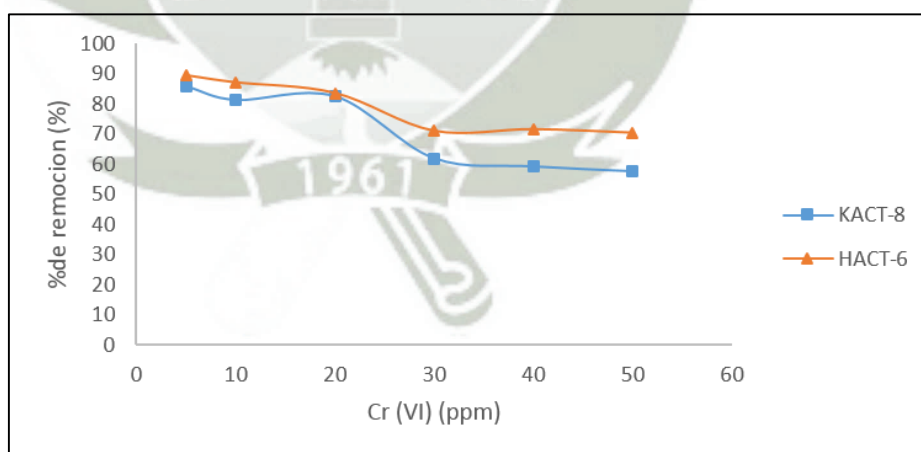
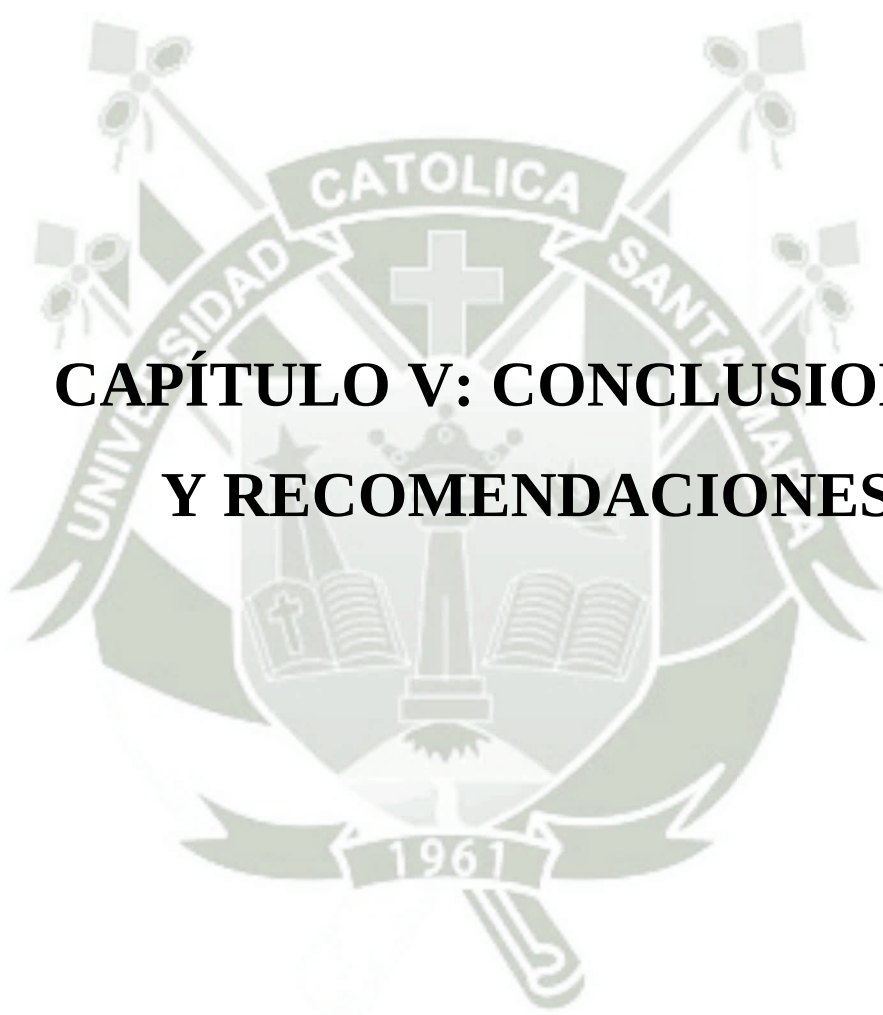


Figura 4.47. Porcentaje de remoción de cromo (VI). Se muestra KACT-8 en azul y HACT-6 en anaranjado, (VI). **Fuente:** Elaboración propia. Microsoft Excel 2013

La adsorción de metales por carbones activados procedentes de cascarilla de arroz con ácido fosfórico como agente activante también fue realizada por Awwad *et al.* (2010), quien experimentó en la adsorción de lantano y erbio, encontrando que la capacidad de la monocapa fue de 75.4 mg/g para La (III) y 250 mg/g para Er (III), mostrando además una cinética de pseudo-segundo orden.

Ensayos de adsorción de Cr (VI) sobre carbones activados comerciales modificados, fueron realizados por Céspedes *et al.* (2007), el cual confirmó que el pH del medio de adsorción más adecuado para la remoción de cromo es de 2,0. Afirma en primer lugar, que la cantidad adsorbida de cromo se incrementa en la medida en que disminuye el pH del medio de adsorción y que los tratamientos oxidativos incrementan la cantidad adsorbida en función del pH, en dicho estudio se comprueba que los tratamientos oxidantes o reductores del carbón activado modifican la capacidad de adsorción del ión cromato desde disoluciones acuosas, y que además de la textura, la dinámica de remoción del metal depende de los grupos funcionales presentes en la superficie del adsorbente. En todos los casos ensayados por Céspedes *et al.* (2007), la máxima cantidad removida fue a pH 2 y estuvo situada entre 6,5 y 10 mg/g (Céspedes, Valencia, & Díaz, 2007).

Por su parte EL Nemr *et al.* (2008), ensayo sobre carbón activado proveniente de residuos de semillas de palma, identificando un porcentaje de remoción del 100 % para 75 mg/L de cromo a una concentración del carbón de 4g/L, y una capacidad máxima de remoción de 120.48 mg/g. Sahu *et al.* (2008), ensayó con carbón de cáscara de tamarindo identificando una remoción del 89 %. Demirbas *et al.* (2008), que ensayo con carbón modificado con ácido sulfúrico de cáscara de almendras, registro una capacidad máxima de adsorción de 190.3 mg/g.



CAPÍTULO V: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES

PRIMERA

El rendimiento global del proceso productivo de carbón activado, para el diseño con hidróxido de potasio vario entre un mínimo de 10.38 % hasta un máximo de 43.35 %; por el contrario, para el diseño factorial completo con ácido fosfórico, el rendimiento varió entre un mínimo de 22.63 % y un máximo de 63.74 %, y entre un 18.57 % y 63.74 % cuando se incrementó a un diseño central compuesto.

Dentro de este proceso se identificó, para la etapa de impregnación, rendimientos entre 94.85 % a 156.53 % para el diseño correspondiente al agente activante hidróxido de potasio, y entre 103.74 % y 131.83 % para el diseño con el agente activante ácido fosfórico.

Asi mismo, el rendimiento en la etapa de carbonización, del diseño con hidróxido de potasio, mostró una variación entre 24.75 % y 87.29 %, por su parte, la carbonización realizada en el diseño factorial completo, con el agente activante ácido fosfórico, mostró un rendimiento en el rango de 32.92 % a 66.98 %.

Finalmente la etapa de lavado y secado, mostró rendimientos entre los valores de 8.68 % hasta un máximo de 68.61 % en el caso del diseño con hidróxido de potasio y entre un mínimo de 30.32 %, hasta un máximo de 84.57 % para el caso del diseño con ácido fosfórico.

SEGUNDA

La optimización realizada para la respuesta rendimiento, en el diseño con hidróxido de potasio, permitió identificar las condiciones de: 0.5 de relación de impregnación, 300°C y 2 horas, para la obtención de un rendimiento máximo de 43.58%.

Por otro lado, en el diseño con ácido fosfórico, la optimización de la respuesta rendimiento, identificó una relación de impregnación de 1.01, 344.3°C y 1.16 horas,

como las condiciones a las cuales se alcanza el máximo rendimiento correspondiente a 63.08%.

TERCERA

Con la optimización respectiva, se identificó un área superficial máxima de 690.49 m²/g, para el diseño con hidróxido de potasio, a una relación de impregnación de 2, 600 °C y 0.5 horas. Por el contrario, el diseño con ácido fosfórico, mostró que a una relación de impregnación de 2, 300°C y 2 horas, se obtiene un área superficial máxima de 1461.39m²/g.

CUARTA

La optimización dual realizada para el diseño con hidróxido de potasio, permitió identificar un punto óptimo máximo, correspondiente a un rendimiento de 20.56 % y un área superficial de 690.49 m²/g, a las condiciones de relación de impregnación de 2 gramos de agente activante/gramos de materia prima, 600 °C y 0.5 horas.

Por otro lado, la optimización dual realizada para el diseño con ácido fosfórico, permitió identificar un punto óptimo máximo, correspondiente a un rendimiento de 45.91 % y un área superficial de 1445.23 m²/g, a las condiciones de relación de impregnación de 2.06 gramos de agente activante/gramos de materia prima, 359.09 °C y 1.83 horas.

QUINTA

El carbón activado preparado con ácido fosfórico como agente activante presentó una cantidad máxima de adsorción de 78.85 mg/g, de cromo (VI) versus un 52.57 mg/g para el carbón activado preparado con hidróxido de potasio. Así mismo, el porcentaje de remoción de cromo (VI) a las cuatro horas, fue de 89.33 % para el

carbón activado preparado con ácido fosfórico, y de 86.00 % para el preparado con hidróxido de potasio.

SEXTA

Se comprobó que la cascarilla de arroz es una buena materia prima para la producción de carbon activado, puesto que el área superficial del carbón comercial de cáscara de coco ($649.4 \text{ m}^2/\text{g}$) fue superada en $41 \text{ m}^2/\text{g}$ por el carbón activado con hidróxido de potasio (KACT-8) y en $796 \text{ m}^2/\text{g}$ por el carbón activado con ácido fosfórico (HACT-6). Así mismo, la optimización permitió identificar las condiciones más adecuadas para la maximización simultánea de las respuestas rendimiento y área superficial durante el proceso productivo.

De igual manera, se comprobó que el carbón activado obtenido es capaz de adsorber cromo (VI), presentando una capacidad máxima de adsorción de 78.85 mg/g y 52.57 mg/g , para el diseño con ácido fosfórico e hidróxido de potasio respectivamente.

La adsorción de cromo (VI) sobre el carbón activado obtenido proveniente de cascarilla de arroz, siguió una cinética de pseudo-segundo orden y un ajuste al modelo de Langmuir, indicando que el proceso se llevó a cabo por quimisorción y en monocapa.

5.2 RECOMENDACIONES

- Realizar el estudio de los grupos superficiales, presentes en los carbones activos seleccionados.
- Realizar modificaciones de la química superficial del carbon activado de cascarilla de arroz para mejorar la capacidad de adsorción de cromo (VI).
- Realizar estudios de adsorción de otros metales contaminantes y compuestos orgánicos.
- Realizar ensayos en columnas con la finalidad de caracterizar el proceso y establecer las condiciones de operación para poder construir filtros de uso industrial basados en carbón activado de cascarilla de arroz.
- Realizar la optimización de la producción de carbon activado empleando otros residuos de importancia en nuestra localidad.
- Realizar estudios para el escalamiento del proceso productivo, a escala piloto e industrial.
- Realizar estudios de factibilidad económica para la implementación de una planta productora de carbón activado en nuestra localidad.

BIBLIOGRAFÍA

- International Rice Research Institute. (02 de Julio de 2013). *Rice Knowledge Bank*.
Obtenido de <http://www.knowledgebank.irri.org>
- Ahmad AA, H. B. (2009). Reduction of COD and color of dyeing effluent from a cotton textile mill by adsorption onto bamboo-based activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 1538-1543.
- Akhtar, M., Iqbal, S., Kausar, A., & Bhanger, M. (2010). An economically viable method for the removal of selected divalent metal ions from aqueous solutions using activated rice husk. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 75, 149-155.
- Akhtar, M., M.I., B., Iqbal, S., & Hasany, S. (2006). *Journal of Hazardous Materials*, 128(1), 44-52.
- Alimonti, A. ,. (2000). Reference values for chromium, nickel and vanadium in urine of youngsters from the urban area of Rome. *Journal of Environmental Monitoring*, 2(4), 351-354.
- American Society for Testing and Materials. (). *ASTM D 3860-98. Standard Practice for Determination of Adsorptive Capacity of Activated Carbon by Aqueous Phase Isotherm Technique*. West Conshohocken, PA.
- American Society for Testing and Materials. (s.f.). *ASTM D 2862-97 Standard Test Method for Particle Size Distribution of Granular Activated Carbon*. . West Conshohocken, PA.
- American Society for Testing and Materials. (s.f.). *ASTM D 3037-93. Test Methods for Carbon Black-Surface Area by Nitrogen Adsorption*. West Conshohocken, PA.

- American Society for Testing and Materials. (s.f.). *ASTM D 4607-94. Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon*. West Conshohocken, PA.
- ATSDR, A. f. (1998). *Toxicological Profile for Chromium*. U.S. Public Health Service. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services.
- Averill, B. a. (2007). *General Chemistry: Principles, Patterns, and Applications*.
Obtenido de
http://catalog.flatworldknowledge.com/bookhub/reader/4309?e=averill_1.0-ch12_s05
- Awasthi, M. &. (2013). Biochemical characterization of agricultural residues for utilization in gasification process: a necessity for rural sector. *Special issue of international journal of sustainable development and green economics (IJSUDGE)*, 2(2), 22-26.
- Awwad NS, G. H. (2010). Sorption of lanthanum and erbium from aqueous solution by activated carbon prepared from rice husk. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 593-599. doi:10.1016/j.colsurfb.2010.08.002.
- Balakrishnan, S. (2006). *Rice husk ash silica as a support material for iron and ruthenium based heterogeneous catalyst*. Thesis submitted in fulfillment of the requirements for the degree of master of Science.
- Balcı, S. (1992). PhD Dissertation, Middle East Technical University, Ankara.
- Bansal, M., Singh, D., & V.K., G. (2009). A comparative study for the removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agriculture wastes' carbons. *171(1-3)*, 83-92.
- Bansal, R. A. (2002). Influence of carbon-oxygen surface groups on the adsorption of phenol by activated carbons. *Indian Journal of Chemical Technology*, 9(4), 290-296.

- Bansal, R. C. (2005). *Activated Carbon adsorption*. Taylor and Francis group.
- Bansal, R., Donnet, J., & Stoeckli, F. (1998). *Active Carbon*. New York: Marcel Dekker.
- Barceloux, D. (1999). Chromium. *Journal of Clinical Toxicology*, 37(2), 173-194.
- Barrow, G. (1975). *Química Física* (Tercera ed.). España: Editorial Reverté.
- Benaddi, H., Legras, D., Rouzaud, J., & Beguin, F. (1998). Influence of the atmosphere in the chemical activation of wood by phosphoric acid. *Carbon*, 36, 306-309.
- Boer, J. D. (1958). *The Structure and Properties of Porous Materials*.
- Box, G. H. (1978). *Statistics for experimenters: An introduction to designs, data analysis and model building*. New York: Wiley.
- Browning, B. L. (1963). *The Chemistry of Wood*. New york: London: Interscience Pub.
- Brunauer, S. (1943). *The Adsorption of Gases and Vapors*. Princeton: Princeton Univ. Press.
- CEDEX, C. d. (s.f.). *La fisisorción de nitrógeno. Fundamentos físicos, normativa, descripción del equipo y procedimiento experimental*.
- Céspedes, N., Valencia, J., & Díaz, J. (2007). Remoción de cromo VI de soluciones acuosas por adsorción sobre carbones activados modificados. *Revista colombiana de química*, 305-322.
- Chen, Y., Zhu, Y., Wang, Z., Li, Y., Ding, L., Gao, X., . . . Guo, Y. (2011). Application studies of activated carbon derived from rice husk produced by chemical-thermal process. A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 163, 39-52.

- Dacey, J. a. (1954). Adsorption on Saran charcoal. A new type of molecular sieve . *Transactions of the Faraday Society*, 50, 740-748.
- Dafalla, S. M. (2012). Properties of activated carbon prepared from rice husk with chemical activation. *International Journal of Global Environmental Issues*, 12 (2/3/4), 107-129. doi:2012 Vol. 12 No. 2/3/4
- Daifullah A.A.M., G. B. (2003). Utilization of agro-residues (rice husk) in small waste water treatment plans. *Materials Letters*, 57(11), 1723-1731.
- Daifullah AAM, G. B. (2003). Utilization of agro-residues (rice husk) in small waste water treatment plans. *Materials Letters*, 57(11), 1723-1731.
- Derbyshire, F. J.-G. (2001). Chemistry and Physics of carbons. En L. Radovic. New York: Marcel Dekke.
- Dubinin, M. (1960). The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces. *Chemical Reviews*, 60, 235-241.
- Dubinin, M. (1961). *Izv. Akad. Nauk.SSR*, 750.
- Dubinin, M. M., & Radushkevich, L. V. (1947). The equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 55, 327-329.
- E. Pantatosaki, D. P. (2004). Micropore size distributions from CO₂ using grand canonical Monte Carlo at ambient temperatures: cylindrical versus slit pore geometries. *Colloids and Surfaces a: Physicochemical and Engineering Aspects*, 241, 127-135. Obtenido de <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.04.026>
- El-Shafey, E. (2007). Sorption of Cd(II) and Se(IV) from aqueous solution using modified rice husk. *Journal of Hazardous Materials*, 147, 546-555.

- El-Shafey, E. (2010). Removal of Zn(II) and Hg(II) from aqueous solution on a carbonaceous sorbent chemically prepared from rice husk. *Journal of Hazardous Materials*, 175, 319-327.
- Emmett, P., & Brunauer, S. (1935). The application of polanyi's potential theory to the van der waals adsorption of gases on iron synthetic ammonia catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 57(12), 2732-2733.
- Enoki T, T. K. (Julio de 2009). The edge state of nanographene and the magnetism of the edge-state spins. *Solid State Communications, Volume 149*(27-28), 1144-1150. Obtenido de <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2009.02.054>
- EPA, U. E. (1984). *Health assessment document for chromium*. (E. A. Office, Ed.) Research Triangle Park, NC.
- EPA, U. E. (1998). *Toxicological Review of Hexavalent Chromium*. (N. C. Development, Ed.) Washington, DC.
- FAOSTAT. (31 de 05 de 2013). *Food and agriculture Organization of the United Nations*. Obtenido de www.faostat3.fao.org
- Fernandez, B. (2004). *Aerodinámica de la combustión con doble turbolizador estático*. (U. CEEMA, Ed.) Tesis de maestría en Eficiencia Energética.
- Foo KY, H. B. (2011). Utilization of rice husks as a feedstock for preparation of activated carbon by microwave induced KOH and K₂CO₃ activation. *Bioresource Technology*, 9814-9817.
- Freitas JCC, S. M. (2007). NMR investigation on the occurrence of Na species in porous carbons prepared by NaOH activation. *Carbon*, 45(5), 1097-1104.
- Freundlich, H. a. (1939). The Adsorption of cis- and trans-Azobenzene. *Journal of the American Chemical societ*, 61(8), 2228-2230.

- G Leofanti, M. P. (1998). Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, 41, 207-219. Obtenido de [http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00050-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00050-9)
- Garten, V. a. (1957). (R. A. Institute, Ed.) *Reviews of Pure and Applied Chemistry*, 7, 69.
- Giles, C. E. (1969). Ageing of some commercial oxide powders on storage. *Journal of Applied Chemistry*, 19(1), 18-19.
- Giles, C., & Smith, D. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm: I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science.*, 47(3), 55-765.
- Grosso, C. G. (1997). *El carbón activado granular en el tratamiento del agua*. Aconcagua Ediciones y publicaciones.
- Guo Y, Y. K. (2003). Effects of activation conditions on preparation of porous carbon from rice husk. *Carbon*, 41(8), 1645-1648.
- Gutiérrez, R. (1998). La cascarilla de arroz como fuente energética. (C. d. Documentacion, Ed.) *Instituto colombiano de productores de cemento ICPC*, 4-9.
- Haaland, P. (1989). *Experimental Design in Biotechnology*. New York: Marcel Dekker, INC.
- Hassler, J. (1963). *“Activated Carbon”*. Nueva York: Chemical Publishing.
- Hayashi, J., Kazehaya, A., Muroyama, K., & Watkinson, A. (2000). Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation. *Carbon*, 38, 1873-1878.
- Hurlbut, C. (1971). *Dana's manual of mineralogy* (18th ed.). New York, NY: John Wiley and Sons, Inc.
- Hutchins, R. (1980). Chemical Engineering. En Marsh, & Rodriguez-Reynoso.

- INEI. (2013). *Instituto Nacional de Estadística e Informática. Nota de Prensa. N° 076 – 22 Mayo 2013* . Obtenido de www.inei.gob.pe
- Instituto de Salud pública. (2010). *.Guía Técnica 1. Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: “Aspectos generales sobre la validación de métodos”*. (S. M. Ambiental, Ed.) Santiago, Chile.
- Ioannidou, U. O. (2007). Agricultural residues as precursor for activated carbon production - A review. 11, 1966-. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 11.
- IUPAC. (s.f.).
- IUPAC. (1972). *Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Part I, Colloid and surface chemistry* (Vol. 31).
- IUPAC. (1995). Recommended terminology for the description of carbon as a solid. (K.-H. K. E. Fitzer', Ed.) *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 67, 473-506.
- Jagtøyen, M. y. (1998). Activated carbon from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation. *Carbon*, 36, 1085-1097.
- Jenkins, B. B.-D.-S. (2000). Commercial Feasibility of Utilizing Rice Straw in Power Generation. *Proceeding bioenergy*.
- Johnson, J. . (2006). The contemporary anthropogenic chromium cycle. *Environmental Science & Technology*, 40, 7060-7069.
- Jüntgen, H. (1977). New applications for carbonaceous adsorbents Original Research Article. *Carbon*, 15(5), 273-283.
- Kaganer, M. Z. (1959). A new method for the determination of the specific adsorption surface of adsorbents and other finely dispersed substance. . *Russian Journal of Physical Chemistry*, 2202.

- Kennedy LJ, M. D. (2004). Integrated biological and catalytic oxidation of organics/inorganics in tannery wastewater by rice husk based mesoporous activated carbon—*Bacillus* sp. *Carbon*, 2399-2407.
- Kumagai S, S. K. (2008). Formaldehyde and acetaldehyde adsorption properties of heat-treated rice husks. *Separation and Purification Technology*, 61(3), 398-403.
- Kumar U, B. M. (2006). Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. *Bioresource Technology*, 97(1), 104-109.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361–1403.
- Letter to the Editor. (2006). Mechanisms of the removal of hexavalent chromium by biomaterials or biomaterial-based activated carbons. *Journal of Hazardous Materials*, 1254-1257.
- Li, Y., & Xue, H. (2001). Determination of Cr(III) and Cr(VI) species in natural waters by catalytic cathodic stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, 121-134.
- Lillo-Ródenas, M., Cazorla-Amorós, D., & Linares-Solano, A. (2003). Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: An insight into the chemical activation mechanism . *Carbon*, 267-275.
- Lillo-Ródenas, M., Juan-Juan, J., Cazorla-Amorós, D., & Linares-Solano, A. (2004). About reactions occurring during chemical activation with hydroxides. *Carbon*, 1371-1375.
- Livingstone, H. K. (1949). The cross-sectional areas of molecules adsorbed on solid surface. *Journal of Colloid Science*, 4, 447-458.

- Loyaux-Lawniczak, S. L. (2001). Behavior of hexavalent chromium in a polluted groundwater: Redox Processes and immobilization in soils. *Environ Sci Technol*, 35, 1350-1357.
- Mancera, A., & Fierro, V. y. (s.f.). *Producción de carbón activado a partir de lignina obtenida de licores negros en diferentes atmósferas*.
- Martín M., J. M. (1990). *Adsorción física de gases y vapores por carbones*. Alicante : Universidad de Alicante: Secretariado de Publicaciones.
- Mattson, J. a. (1971). *Activated Carbon: Surface Chemistry and Absorption from Solution*. New York: Marcel Decker.
- Menéndez, J. ,.-G. (2006). Types of carbon adsorbents and their production Activated carbon surfaces in environmental remediation . *Interface science and technology series. Elsevier*, 7, 1-48. doi: 0-12-370536-3
- Millet, M. (1965). *Les carbones* (Vol. 5). París: Masson.
- Mohamed, M. (2004). Acid dye removal: comparison of surfactant-modified mesoporous FSM-16 with activated carbon derived from rice husk. *Journal of Colloid and Interface Science*, 272(1), 28-34.
- Mohan, D. ,. (2006). Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials*, 137(2), 762-8.
- Molina-Sabio M, R.-R. F. (1995). Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid. *Carbon*, 33(8), 1105-1113.
- Molina-Sabio, M., & Rodr'iguez-Reinoso, F. (2004). Role of chemical activation in the development of carbon porosity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 241, 15-25.

- Mondal, P., C.B., M., & M. B. (2007). Removal of Trivalent Arsenic (As(III)) from Contaminated Water by Calcium Chloride (CaCl₂)-Impregnated Rice Husk Carbon. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(8), 2550-2557.
- Montgomery, D. (1991). *Diseño y Análisis de Experimentos*. Grupo Editorial Iberoamérica.
- Montgomery, D. (2004). *Diseño y análisis de experimentos* (Segunda Edición ed.). (R. Piña, Trad.) Limusa Wiley.
- Najm, I., Snoeyink, V., Suidan, M., & Lee, C. H. (1990). Effect of Particle Size and Background Natural Organics on the Adsorption Efficiency of PAC. *Journal American Water Works Association*, 82(1), 65-72.
- Ong, S., C.K., L., & Zainal, Z. (2007). Removal of basic and reactive dyes using ethylenediamine modified rice hull. *Bioresource Technology*, 98, 2792-2799.
- Paethanom, A. a. (2012). Influence of Pyrolysis Temperature on Rice Husk Char Characteristics and Its Tar Adsorption Capability. *Energies*, 5, 4941-4951.
- Papp J.F, L. B. (2001). Chromium and chromium alloys. En J. W. Sons, *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology* (págs. 468-526). Obtenido de <http://mrw.interscience.wiley.com/emrw/9780471238966/kirk/article/chrowes t.a01/current/pdf>.
- Paredes. (2011). *Estudio de la adsorción de compuestos aromáticos mediante carbon activado preparado a partir de la cascara de castaña*. Tesis para optar el Título de Licenciado en Química, Pontificia Universidad Católica del Perú, Facultad de ciencias e ingeniería. .
- Perrin, A., Celzard, A., Albiniak, A., Kaczmarczyk, J., J.F., M., & Furdin, G. (2004). NaOH activation of anthracites: effect of temperature on pore textures and methane storage ability. *Carbon*, 42(14), 2855-2866.

- Piñeros, O. A. (2009). Evaluación de la producción de etanol a partir de cascarilla de arroz pretratada con NaOCl, mediante hidrólisis y fermentación simultáneas. *XIII congreso de Biotecnología y Bioingeniería VII Simposio internacional Producción de etanoles y levaduras*. Mexico.
- Puri, B. (1970). En P. Walker Jr., *Chemistry and Physics of Carbon* (Vol. 6, pág. 191). New York: Marcel Dekker.
- Qi, J., Li, Z., Guo, Y., & Xu, H. (2004). Adsorption of phenolic compounds on micro- and mesoporous rice husk-based active carbons. *Materials Chemistry and Physics*, 87, 96-101.
- Rahman IA, S. B. (2005). Adsorption characteristics of malachite green on activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process. *Bioresource Technology*, 96(14), 1578-1583.
- Rodrigues, M., & Lemma, A. (2009). *Planejamento de Experimentos & Otimizacao de Processos*. Campinas, SP: Cárita.
- Rodriguez-Reinoso, F. (2005). Carbón activado: estructura, preparación y aplicaciones. *Revista Uniandes*, 66-69.
- Salman JM, H. B. (2010). Effect of preparation conditions of oil palm fronds activated carbon on adsorption of bentazon from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Material*, 175, 133-137. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.09.139.
- Sepúlveda, A., & Bustamante, F. (2008). Adsorbentes para la eliminación de COVs. En *Eliminación de emisiones atmosféricas de COVs por catálisis y adsorción*. Argentina: Cooperación Iberoamericana.
- Shanker AK, C. C.-T. (2005). Chromium toxicity in plants. *Environment International*, 31, 739-753.
- Siqueiros, A. (2004). *Aplicación de la metodología de superficies de respuesta para el mejoramiento de la calidad del aceite de soya*. Tesis, Universidad de

Sonora, División de ciencias exactas y naturales departamento de matemáticas, Ermosillo, Sonora.

Smisek, M., & Cerny, S. (1970). Active Carbon Manufacture, Properties and Applications. *Elsevier Pub., Comp.*

Smith, T. (1952). Amorphous carbon. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 923-927. doi:10.1039/JR9520000923

Subero J, L. B. (2006). Evaluación de la influencia microestructural del coque de petroleo calcinado sobre el choque térmico del ánodo utilizado en el proceso de reducción electrolítica del aluminio. *Universidad, Ciencia y Tecnología*.

Subero, P. (2010). *Caracterización de combustibles sólidos*. Escuela Universitaria Ingeniería Técnica Industrial., Zaragoza.

Teng, H., Yeh, T., & Hsu, L. (1998). Preparation of activated carbon from bituminous coal with phosphoric acid activation. *Carbon*, 36(9), 1387-1395.

Torregrosa, R., & Martín-Martínez, J. (1991). Activation of lignocellulosic materials: a comparison between chemical, physical and combined activation in terms of porous texture. *Fuel*, 70, 1173-1180.

Turčániová, L. K. (2004). Reactivity of mechanical activated coals for special utilization. *Journal of Materials Science*, 39, 5467-5470.

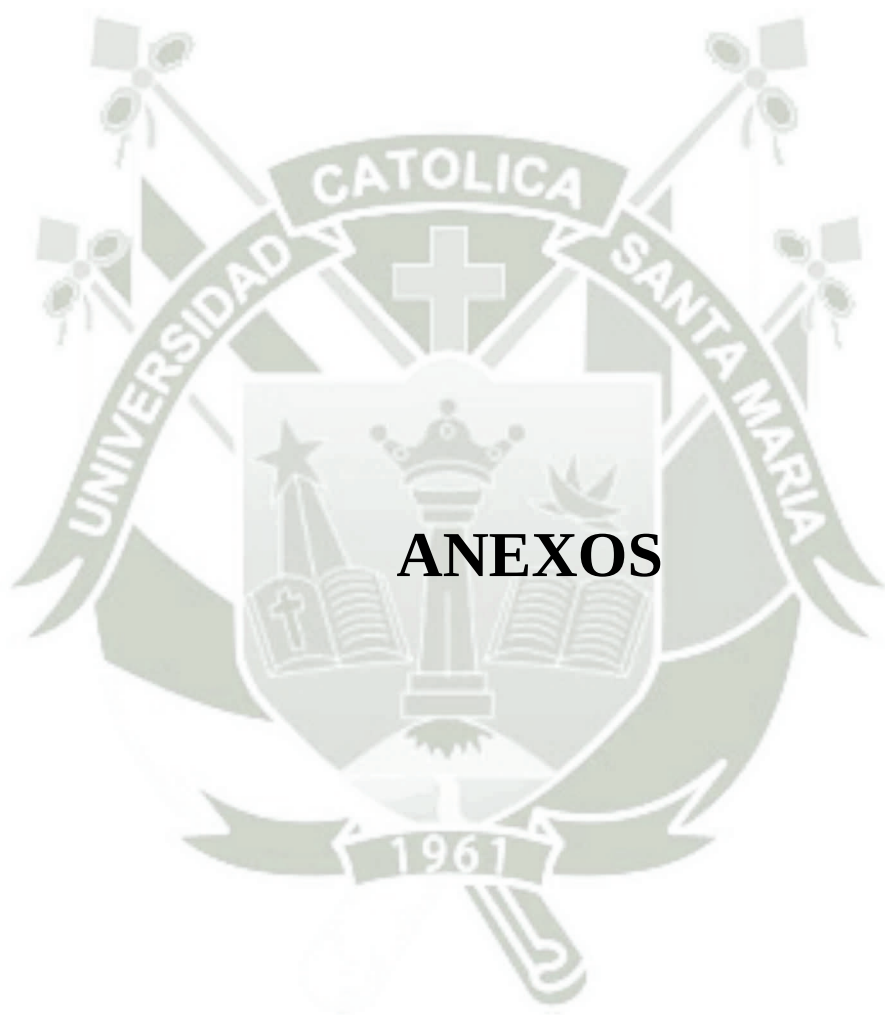
U. Sevilla, E. P. (Ed.). (s.f.). *Manual del Carbón Activado*.

U.S. Army Corps of Engineers. (2001). *Engineering and desing. Adsorption desing*. Departament of the Army .

Valverde, G. (2007). Análisis comparativo de las características fisicoquímicas de la cascarilla de arroz. (U. T. Pereira, Ed.) *Scientia et Technica*, Año XIII(37). doi:ISSN 0122-1701

- Varon, C. (2007). Diseño, construcción y puesta a punto de un prototipo de quemador para la combustión continua y eficiente de la cascarilla de arroz. *El hombre y la máquina*.
- Walker, P. (1965). *Fuel*, 44, 453 (1965).
- Wang L, Z. J. (2010). Adsorption of Pb(II) on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn.: kinetics, isotherms, pH, and ionic strength studies. *Bioresource Technology*, 101(15), 5808-5814.
- Weng, C. L. (2007). Enhancement of electrokinetic remediation of hyper-Cr(VI) contaminated clay by zero-valent iron. *Journal of Hazardous Materials*, 149(2), 292–302.
- Wolff, W. F. (1959). A Model of Active Carbon. *The Journal of Physical Chemistry*, 63, 653-659.
- Wong KK, L. C. (2003). Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions. *Wong KK, Lee CK, Low KS, Haron MJ.*, 50, 23-28.
- Wong, K., Lee, C., Low, K., & Haron, M. (2003). Removal of Cu and Pb from electroplating wastewater using tartaric acid modified rice husk. *Process Biochemistry*, 437-445.
- Yamada, D. (1959). Yokohana National University, Fac. Eng.
- Zhang, L. . (2013). Porous 3D graphene-based bulk materials with exceptional high surface area and excellent conductivity for supercapacitors. *Scientific Reports*, 3. doi:10.1038/srep01408
- Zhong, Z., Yang, Q., Li, X., Luo, K., & Zeng, G. (2012). Preparation of peanut hull-based activated carbon by microwave-induced phosphoric acid activation and its application in Remazol Brilliant Blue R adsorption. *Industrial Crops and Product*(37), 178-185.





Anexo 1: Cultivo de arroz a nivel mundial.

Tabla 6.1. Ranking de cultivo de cereales a nivel mundial para el año 2011.

	Área cosechada (Ha)	Producción (Toneladas)
Trigo	220,385,284.50	704,080,283.00
Maíz	170,398,070.00	883,460,240.00
Arroz cáscara	164,124,977.00	722,760,295.00
Cebada	48,603,575.80	134,279,415.00
Sorgo	35,482,800.00	54,198,010.10
Mijo	31,929,408.00	27,705,271.00
Avena	9,679,190.19	22,504,708.00
Centeno	5,113,145.29	12,948,840.80
Triticale	3,850,831.80	13,384,848.00
Cereales NCP	3,521,361.00	4,836,728.00
Trigo sarraceno, alforfón	2,327,409.00	2,294,178.00
Mezcla de cereales	1,364,129.00	3,867,080.00
Digitaria	600,086.00	558,937.00
Alpiste	205,887.00	171,883.20
Quinua	101,527.00	80,241.00
Maíz Reventón	0	0

Fuente: FAO www.faostat3.fao.org

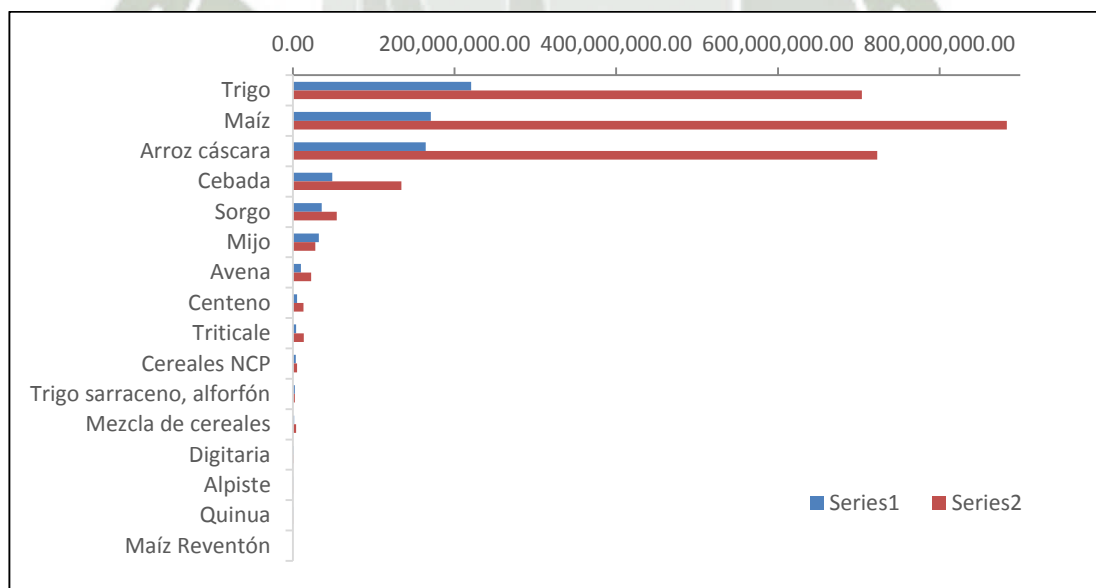


Figura. 6.1. Cultivo de cereales a nivel mundial correspondientes al año 2011.

Fuente: FAO www.faostat3.fao.org

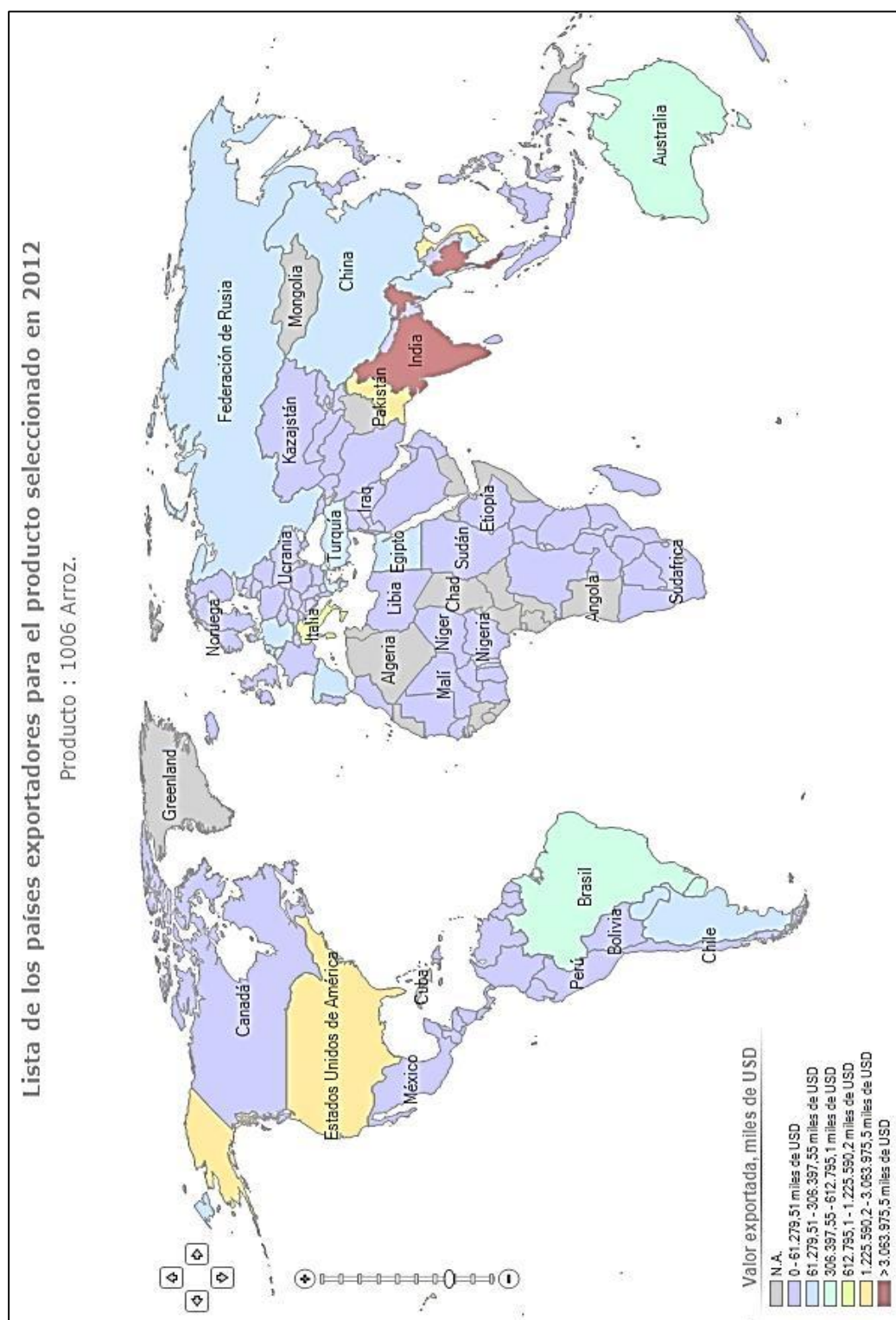


Figura. 6.2. Países exportadores de arroz en el año 2012.

Fuente: FAO www.faostat3.fao.org

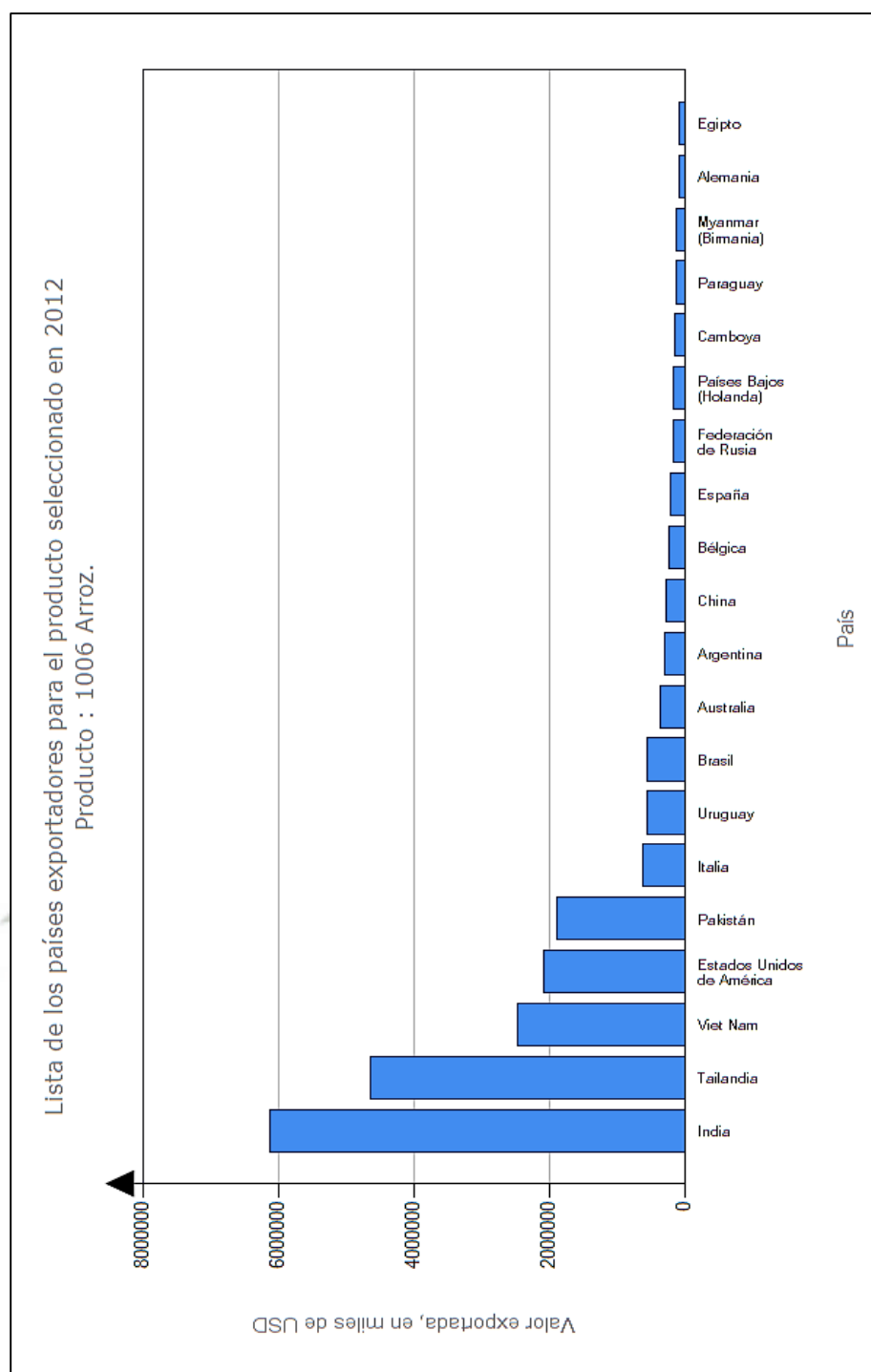


Figura. 6.3. Lista de países exportadores de arroz en el año 2012

Fuente: FAO www.faostat3.fao.org

Anexo 2: Cultivos de mayor producción en el Perú.

Tabla 6.2. Cultivos de mayor producción en el Perú para el periodo 2000-2011.

Cultivo	Producción (Toneladas)
Caña de azúcar	8518708.333
Papas	3382671.667
Arroz cáscara	2360371.667
Plátanos	1733047.5
Maíz	1364240.00

Fuente: FAO www.faostat3.fao.org

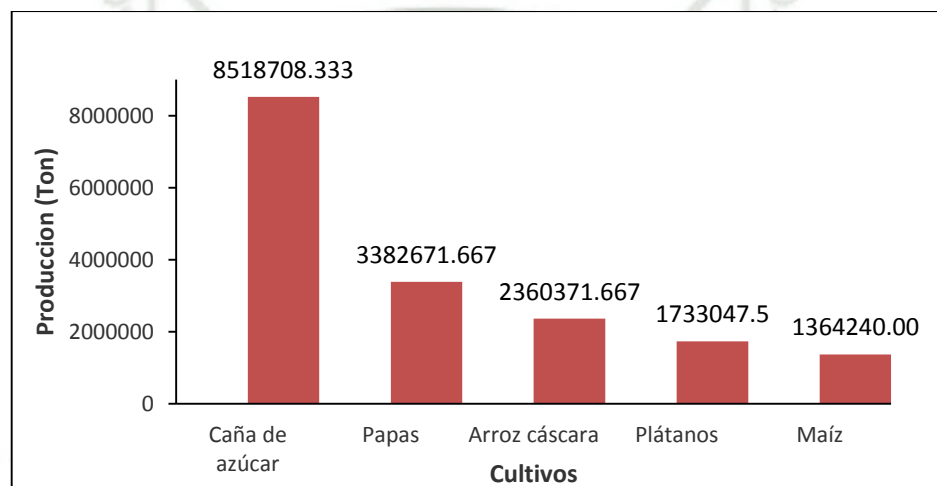


Figura. 6.3. Cultivos de mayor producción en el Perú para el periodo 2000-2011.

Fuente: FAO www.faostat3.fao.org

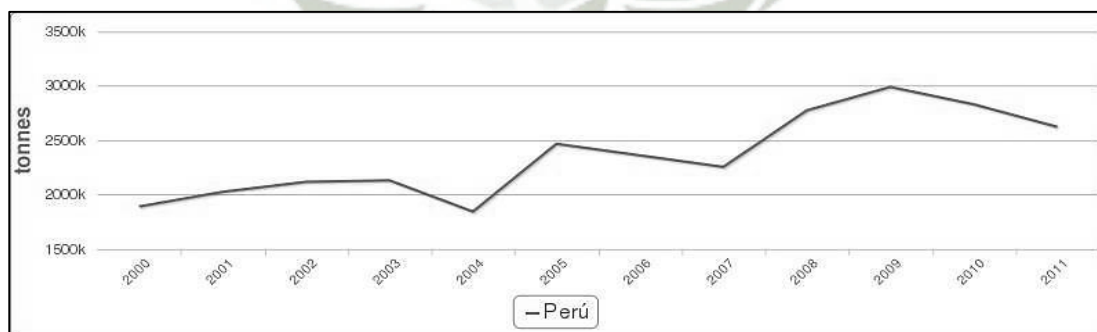


Figura. 6.4. Evolución del cultivo de arroz en el Perú en el periodo 2000-2011

Fuente: FAO www.faostat3.fao.org

Anexo 3: Preparación de la materia prima: lavado y secado.

Tabla 6.1. Pérdida de humedad de los tres grupos experimentales contruidos

		Peso g.					% humedad				
		0 h*	0.5h	1h	1.5h	2h	0 h	0.5h	1h	1.5h	2h
G1	1	9.10	4.89	4.82	4.82	4.82	100%	46.26%	1.43%	0.00%	0.00%
	2	9.21	6.30	6.28	6.28	6.28	100%	31.60%	0.32%	0.00%	0.00%
	3	9.84	6.49	6.47	6.47	6.47	100%	34.04%	0.31%	0.00%	0.00%
	4	10.69	4.99	4.93	4.93	4.93	100%	53.32%	1.20%	0.00%	0.00%
	5	11.15	6.82	6.80	6.80	6.80	100%	38.83%	0.29%	0.00%	0.00%
	6	11.57	4.68	4.57	4.57	4.57	100%	59.55%	2.35%	0.00%	0.00%
	7	13.05	6.07	5.85	5.85	5.85	100%	53.49%	3.62%	0.00%	0.00%
	8	13.21	6.20	5.99	5.99	5.99	100%	53.07%	3.39%	0.00%	0.00%
G2	9	14.83	7.95	7.67	7.67	7.67	100%	46.39%	3.52%	0.00%	0.00%
	10	16.01	9.37	9.10	9.10	9.10	100%	41.47%	2.88%	0.00%	0.00%
	11	17.98	9.99	9.70	9.70	9.70	100%	44.44%	2.90%	0.00%	0.00%
	12	18.04	7.82	7.57	7.57	7.57	100%	56.65%	3.20%	0.00%	0.00%
	13	19.80	8.46	8.18	8.18	8.18	100%	57.27%	3.31%	0.00%	0.00%
G3	14	28.42	13.39	12.81	12.81	12.81	100%	52.89%	4.33%	0.00%	0.00%
	15	30.27	13.21	12.79	12.79	12.79	100%	56.36%	3.18%	0.00%	0.00%
	16	32.42	15.72	15.03	15.03	15.03	100%	51.51%	4.39%	0.00%	0.00%
	17	34.20	16.38	15.75	15.75	15.75	100%	52.11%	3.85%	0.00%	0.00%

*peso inicial de la muestra

G1: Pesos entre 9 y 13 g. G2: Pesos entre 14 y 20 g. G3: Pesos de 20 a + g.

Fuente: Microsoft Excel 2013. Elaboración propia.

Tabla 6.2. Sesgo estandarizado y curtosis estandarizada

		Tiempo (horas)				
		0.0	0.5	1.0	1.5	2.0
G1	Sesgo estandarizado	-	-0.4030	0.6306	-	-
	Curtosis Estandarizada	-	0.9013	-0.8228	-	-
G2	Sesgo estandarizado	-	0.5288	0.5312	-	-
	Curtosis Estandarizada	-	-0.8283	-0.8590	-	-
G3	Sesgo estandarizado	-	1.3140	-0.8755	-	-
	Curtosis Estandarizada	-	1.0903	-0.0390	-	-

Fuente: Statgraphics Centurion XV. Elaboración propia.

Anexo 4: Caracterización de la materia prima

Tabla 6.3. Datos originales para el análisis inmediato de la cascarilla de arroz

	Peso crisol	M1	M2	M3	M4	%H.	%M.Vdw	% C dw	%C.Tdwl
1	24.5075	5.0061	4.7855	1.5733	-	4.41	64.17		
	30.4746	5.0001	4.7803	-	1.0493	4.40		20.99	14.85
2	20.0655	5.0015	4.7643	1.5483	-	4.74	64.30		
	21.6107	5.0020	4.7656	-	1.0094	4.73		20.18	15.52

%H.: porcentaje de humedad

%M.V dw: porcentaje de Materia volátil en base seca

%C dw: porcentaje de cenizas en base seca

%C.T dw: porcentaje de carbono fijo en base seca

Fuente: Microsoft Excel 2013. Elaboración propia.

Tabla 6.4. Humedad de equilibrio a diferentes porcentajes de humedad relativa

Relative humidity (%)	Equilibrium moisture content (% w.b.)		
	Rice husk	Rice straw	Wood
10	3.7	-	3.5
20	5.4	-	5
30	6.8	-	6
40	7.9-8.1	-	7.5
50	9.1 -9.5	5.5	9
60	10.1 -10.8	6.3	10
70	10.8 - 11.8	9.5	12
80	11.6 - 12.9	12.5	14.5
90	14 - 15.3	21	18

Fuente: International Rice Research Institute (IRRI, 2013)

Anexo 5: Impregnación del Agente activante

Tabla 6.5. Rendimiento del proceso de impregnación para el agente activante hidróxido de potasio (KOH) sobre cascarilla de arroz.

Relación (g.Ag activ/g. Mp)	Solución (%)	Peso inicial (g.)	Peso final secado (g.)	Relación g. final/g. inicial	Rendimiento %
0.5	10	50	47.4257	0.9485	94.85
2.0	40	50	78.2658	1.565	156.53
1.25	25	50	64.5100	1.290	129.02

Fuente: Microsoft Excel 2013. Elaboración propia.

Tabla 6.6. Rendimiento del proceso de impregnación para el agente activante ácido fosfórico (H_3PO_4) sobre cascarilla de arroz.

Relación (g.Ag activ/g. Mp)	Solución (%)	Peso inicial (g.)	Peso final secado (g.)	Relación g. final/g. inicial	Rendimiento %
0.50	10.00	90.00	82.98	0.9220	92.20
2.00	40.00	60.00	79.62	1.3270	132.70
1.25	25.00	40.00	45.90	1.1475	114.75
1.25	25.00	50.00	57.93	1.1586	115.86
1.25	25.00	50.00	57.99	1.1598	115.98
2.264	45.28	20.00	29.00	1.4500	145.00
0.235	4.70	30.00	25.70	0.8567	85.67

Fuente: Microsoft Excel 2013. Elaboración propia.

Anexo 6: Carbonización

Tabla 6.7. Proceso de carbonización con el agente activante hidróxido de potasio

Repeticiones	Crisol (g.)	Muestra 1 (g.)	C+Muestra2 (g.)	Muestra 2 (g.)
KAC-1 / KACT-1 (10%,300C,0.5h)				
1	17.2999	2.0173	18.5732	1.2733
2	20.0687	2.0735	21.4602	1.3915
3	19.6236	2.0048	20.9445	1.3209
4	24.9504	2.0099	26.2346	1.2842
5	24.5339	2.0370	25.8790	1.3451
6	21.6187	2.0164	22.8865	1.2678
7	20.5852	2.0529	21.8484	1.2632
8	22.2193	2.0836	23.5843	1.3650
9	30.4817	2.0102	31.7238	1.2421
Total		18.3056		11.7531
KAC-2 / KACT-3 (10%,600C,0.5h)				
1	30.5002	2.0518	31.3056	0.8054
2	22.2042	2.0239	22.9159	0.7117
3	20.0828	2.0503	20.8142	0.7314
4	20.5866	2.0982	21.3642	0.7776
5	19.6258	2.0076	20.2878	0.6620
6	24.9467	2.0598	25.6778	0.7311
7	24.5351	2.0264	25.2676	0.7325
8	17.3040	2.0701	17.9681	0.6641
Total		16.3881		5.8158
KAC-3 / KACT-7 (40%,600C,0.5h)				
1	30.4943	2.0244	31.9847	1.4904
2	24.9434	2.1155	26.5385	1.5951
3	20.5837	2.0245	22.1321	1.5484
4	20.0765	2.0478	21.6316	1.5551
5	24.5318	2.0341	26.0746	1.5428
6	22.1990	2.2687	23.9649	1.7659
7	19.6231	2.2248	21.3463	1.7232
8	17.2991	2.1328	18.9145	1.6154
Total		16.8726		12.8363
KAC-4 / KACT-8 (40%, 600C, 2h)				
1	18.6896	2.0062	20.3171	1.6275
2	23.8941	2.0968	25.4883	1.5942
3	20.0734	2.0134	21.6390	1.5656
4	19.6209	2.0715	21.2014	1.5805
5	22.1922	2.0855	23.8089	1.6167
6	17.2963	2.1486	18.9365	1.6402
7	24.9405	2.0275	26.4740	1.5335
8	20.5822	2.1286	22.2087	1.6265
9	30.4917	2.0357	32.1152	1.6235
10	24.5302	2.3457	26.1082	1.5780
Total		20.9595		15.9862

Repeticiones	Crisol (g.)	Muestra 1 (g.)	C+Muestra2 (g.)	Muestra 2 (g.)
KAC-5 / KACT-6 (40%,300C,2h)				
1	18.6937	2.0259	20.4507	1.7570
2	23.8974	2.1228	25.7398	1.8424
3	22.1853	2.0654	24.0073	1.8220
4	19.6120	2.0515	21.4200	1.8080
5	17.2916	2.0711	19.1147	1.8231
6	20.5766	2.1028	22.4115	1.8349
7	24.9342	2.0437	26.7032	1.7690
8	20.0714	2.1653	21.9667	1.8953
9	24.5254	2.2387	26.4777	1.9523
10	30.4912	2.2667	32.4514	1.9602
Total		21.1539		18.4642
KAC-6 / KACT-5 (40%, 300C, 0.5h)				
1	23.9108	2.9372	25.6087	1.6979
2	24.5360	2.0310	26.2375	1.7015
3	18.7025	2.0609	20.4387	1.7362
4	20.0788	2.0155	21.7549	1.6761
5	19.6166	2.0718	21.3538	1.7372
6	22.1933	2.0157	23.8789	1.6856
7	24.9453	2.0398	26.6317	1.6864
8	20.5822	2.0479	22.3036	1.7214
9	17.3017	2.0600	19.0071	1.7054
Total		19.2798		15.3477
KAC-7 / KACT-2 (10%, 300C, 2h)				
1	18.7257	2.0025	19.9590	1.2333
2	23.9312	2.0052	25.1906	1.2594
3	17.2991	0.0504	18.5826	1.2835
4	30.5103	2.0084	31.7312	1.2209
5	19.6159	2.0679	20.9068	1.2909
6	22.1931	2.0743	23.4669	1.2738
7	20.5904	2.0383	21.8287	1.2383
8	20.0920	2.0179	21.3451	1.2531
9	24.9639	2.0402	26.2254	1.2615
10	24.5582	2.0339	25.7781	1.2199
Total		18.3390		12.5346
KAC-8 / KACT-10 (25%, 450C, 1.25h)				
1	20.5868	2.0242	22.1254	1.5386
2	24.5497	2.0269	26.0626	1.5129
3	17.2974	2.0712	18.8586	1.5612
4	24.9562	2.0501	26.4720	1.5158
5	20.0881	2.0530	21.6217	1.5336
6	19.6134	2.0093	21.1443	1.5309
7	22.1914	2.0893	23.7539	1.5625
8	18.7182	2.0442	20.2245	1.5063
9	23.9262	2.0853	25.4502	1.5240
10	30.5051	2.0108	31.9957	1.4906
Total		20.4643		15.2763

Repeticiones	Crisol (g.)	Muestra 1 (g.)	C+Muestra2 (g.)	Muestra 2 (g.)
KAC-9 / KACT-4 (10%,600C, 2h)				
1	17.2936	2.0222	17.8011	0.5075
2	20.5841	2.0077	21.1038	0.5197
3	22.1875	2.0117	22.6887	0.5012
4	24.9518	2.0133	25.4535	0.5017
5	18.7128	2.0018	19.2069	0.4941
6	19.6094	2.2003	20.1190	0.5096
Total		12.2570		3.0338
KAC-10 / KACT-9 (25%, 450C, 1.25h)				
1	20.5782	2.0442	22.1583	1.5801
2	18.7078	2.0163	20.2739	1.5661
3	23.9253	2.1493	25.5736	1.6483
4	20.0861	2.2233	21.7847	1.6986
5	24.5481	2.1881	26.2330	1.6849
6	24.9422	2.1618	26.5863	1.6441
7	30.5005	2.1461	32.1179	1.6174
8	22.1833	2.1301	23.8320	1.6487
9	17.2928	2.1373	18.9214	1.6286
10	19.6029	2.0113	21.1304	1.5275
		21.2078		16.2444

Donde : Muestra 1= peso inicial de la muestra antes de carbonización, C+Muestra 2 = peso del crisol + la muestra luego de la carbonización, Muestra 2= peso final de la muestra luego de la carbonización

Fuente: Microsoft Excel 2013. *Elaboración propia.*

Tabla 6.8. Prueba de Grubbs' para tratamientos realizados con ácido fosfórico

	Estadístico de prueba	Valor-P
HACT-6	1.99245	0.241848
HACT-7	1.66982	0.279908
HACT-10	1.98367	0.130421

Fuente: Statgraphics Centurion XV. *Elaboración propia*

Tabla 6.9. Proceso de carbonización con el agente activante ácido fosfórico (H_3PO_4)

Repeticiones	Crisol (g.)	Muestra 1 (g.)	C+Muestra2 (g.)	Muestra 2 (g.)
HAC-1 / HACT-5 (40%,300C,0.5h)				
1	19.6129	2.0063	21.1579	1.5450
2	17.2918	2.0130	18.8484	1.5566
3	15.9190	2.0053	17.4536	1.5346
4	16.2304	2.0098	17.7694	1.5390
5	22.2220	2.0279	23.7838	1.5618
6	24.9351	2.0383	26.4886	1.5535
Total		12.1006		9.2905
HAC-2 / HACT-7 (40%,600C,0.5h)				
1	16.2322	2.0368	17.4141	1.1819
2	17.2935	2.0143	18.4860	1.1925
3	19.6174	2.0207	20.7759	1.1585
4	15.9213	2.0546	17.1037	1.1824
5	22.2209	2.0505	23.4428	1.2219
6	24.9404	2.0177	26.1289	1.1885
Total		12.1946		7.1257
HAC-3 / HACT-2 (10%,300C,2h)				
1	20.5897	2.1924	22.0058	1.4161
2	21.6107	2.0805	22.9454	1.3347
3	20.0654	2.0127	21.3677	1.3023
4	24.5045	2.0113	25.7976	1.2931
5	22.2610	2.0168	23.5520	1.2910
6	24.9528	2.1501	26.3549	1.4021
7	15.9249	2.0939	17.2982	1.3733
8	17.2961	2.0157	18.5732	1.2771
9	19.6242	2.0262	20.9257	1.3015
10	16.2300	2.0212	17.5526	1.3226
Total		20.6208		13.3138
HAC-4 / HACT-1 (10%, 300C, 0.5h)				
1	22.2296	2.1300	23.6614	1.4318
2	17.2955	2.0968	18.7175	1.4220
3	16.2295	2.1291	17.5350	1.3055
4	19.6234	2.0776	21.0096	1.3862
5	15.9246	2.0821	17.3376	1.4130
6	24.9456	2.0311	26.3063	1.3607
7	20.5938	2.0901	21.9724	1.3786
8	24.5093	2.0649	25.9022	1.3929
9	21.6135	2.0142	22.9770	1.3635
10	20.5586	2.0329	21.9065	1.3479
Total		20.7488		13.8021

Repeticiones	Crisol (g.)	Muestra 1 (g.)	C+Muestra2 (g.)	Muestra 2 (g.)
HAC-5 / HACT-6 (40%,300C,2h)				
1	20.5604	2.1459	22.2028	1.6424
2	24.5104	2.0033	26.0688	1.5584
3	20.5945	2.1567	22.2502	1.6557
4	21.6130	2.3723	23.4094	1.7964
5	22.2279	2.2926	23.9821	1.7542
6	19.6232	2.0732	21.1948	1.5716
7	15.9251	2.0753	17.5130	1.5879
8	16.2296	2.0910	17.8368	1.6072
9	24.9455	2.0117	26.5097	1.5642
10	17.2962	2.0778	18.8817	1.5855
Total		21.2998		16.3235
HAC-6 / HACT-3 (10%, 600C, 0.5h)				
1	20.5651	2.0736	21.4578	0.8927
2	24.5135	2.0854	25.4578	0.9443
3	20.5961	2.0285	21.4177	0.8216
4	21.6155	2.0364	22.5077	0.8922
5	19.6239	2.0469	20.4754	0.8515
6	16.2302	2.0345	17.0558	0.8256
7	17.2963	2.0263	18.0972	0.8009
8	24.9457	2.0602	25.8585	0.9128
9	22.2287	2.0212	22.9893	0.7606
Total		18.4130		7.7022
HAC-7 / HACT-8 (40%, 600C, 2h)				
1	20.08	2.0721	21.0098	0.9336
2	20.58	2.0378	21.5079	0.9287
3	18.70	2.0383	19.6389	0.9375
4	23.91	2.0636	24.8873	0.9790
5	24.94	2.0326	25.8608	0.9166
6	24.53	2.2279	25.5531	1.0197
Total		12.4723		5.7151
HAC-8 / HACT-4 (10%, 600C, 2 h)				
1	22.2507	2.4054	23.0156	0.7649
2	15.9315	2.2832	16.6964	0.7649
3	17.3087	2.2255	18.0945	0.7858
4	19.6296	2.3370	20.3807	0.7511
5	24.9577	2.3341	25.7144	0.7567
6	24.5398	2.3745	25.3121	0.7723
Total		13.9597		4.5957
HAC-9 / HAC-10 (25%,450C, 1.25h)				
1	30.4817	2.1048	31.8965	1.4148
2	24.9494	2.0220	26.2907	1.3413
3	24.5333	2.0850	25.9171	1.3838
4	22.2144	2.0444	23.5979	1.3835
5	20.5845	2.0798	21.9611	1.3766
6	19.6250	2.0698	21.0095	1.3845
7	20.0656	2.0670	21.4756	1.4100
8	17.3000	2.0918	18.6962	1.3962
Total		16.5646		11.0907

Repeticiones	Crisol (g.)	Muestra 1 (g.)	C+Muestra2 (g.)	Muestra 2 (g.)
HAC-10 / HACT-9 (25%, 450C, 1.25h)				
1	23.9000	2.0291	25.2626	1.3626
2	18.6913	2.0352	20.0894	1.3981
3	20.5765	2.1159	22.0056	1.4291
4	20.0710	2.0177	21.4017	1.3307
5	24.5239	2.0277	25.8689	1.3450
6	17.2908	2.0796	18.6921	1.4013
7	22.1837	2.0392	23.5532	1.3695
8	24.9344	2.1486	26.3506	1.4162
9	19.6069	2.0382	20.9693	1.3624
10	30.4906	2.0290	31.8463	1.3557
Total		20.5602		13.7706
HAC-11 / HACT-14 (25%, 653C, 1.25h)				
1	22.1820	2.0785	23.0370	0.8550
2	20.5788	2.0037	21.4436	0.8648
3	24.9401	2.0124	25.8061	0.8660
4	30.4986	2.0282	31.5103	1.0117
5	17.2914	2.0145	18.1531	0.8617
6	19.6017	2.0673	20.4579	0.8562
7	18.7079	2.0337	19.6354	0.9275
8	24.5472	2.0543	25.4848	0.9376
9	20.0850	2.0616	20.9923	0.9073
10	23.9309	2.0087	24.8511	0.9202
Total		20.3629		9.0080
HAC-12 / HACT-16 (25%, 450C, 2.26h)				
1	23.9453	2.0119	25.1756	1.2303
2	24.9552	2.0101	26.2215	1.2663
3	18.7254	2.0164	19.9947	1.2693
4	20.1014	2.0730	21.3679	1.2665
5	24.5629	2.0509	25.8031	1.2402
6	17.3212	2.0698	18.6007	1.2795
7	30.5576	2.1011	31.8672	1.3096
8	22.2041	2.0938	23.4569	1.2528
9	20.5890	2.0752	21.8750	1.2860
10	19.6229	2.0161	20.8588	1.2359
Total		20.5183		12.6364
HAC-13 / HACT-17 (25%, 450C, 0.24h)				
1	19.6229	2.0718	21.1397	1.5168
2	17.3192	2.0971	18.8757	1.5565
3	20.5907	2.0872	22.1419	1.5512
4	20.0993	2.0278	21.5784	1.4791
5	23.9386	2.0105	25.4061	1.4675
6	22.2037	2.0010	23.6983	1.4946
7	30.5488	2.0004	32.0242	1.4754
8	18.7260	2.0341	20.2106	1.4846
9	24.9553	2.0234	26.4533	1.4980
10	24.5589	2.0492	26.0466	1.4877
Total		20.4025		15.0114

Repeticiones	Crisol (g.)	Muestra 1 (g.)	C+Muestra2 (g.)	Muestra 2 (g.)
HAC-14 / HACT-12 (45.3%, 450C, 1.25h)				
1	30.5408	2.035	32.0103	1.4695
2	24.9549	2.0230	26.4367	1.4818
3	17.3162	2.0092	18.7926	1.4764
4	19.6193	2.0081	21.0600	1.4407
5	24.5574	2.0344	26.0458	1.4884
6	20.5902	2.0686	22.1224	1.5322
7	20.0988	2.0658	21.6038	1.5050
8	23.9406	2.0203	25.4320	1.4914
9	18.7259	2.0380	20.2377	1.5118
10	22.2009	2.0194	23.6843	1.4834
Total		20.3218		14.8806
HAC-15 / HACT-11 (25%,450C, 1.25h)				
1	24.9589	2.0063	26.3027	1.3438
2	24.5605	2.0711	25.9757	1.4152
3	20.1010	2.0131	21.4546	1.3536
4	17.3218	2.0354	18.6637	1.3419
5	20.5924	2.0136	21.9626	1.3702
6	22.2030	2.0550	23.5863	1.3833
7	23.9411	2.0727	25.2994	1.3583
8	30.5487	2.0788	31.9531	1.4044
9	18.7275	2.0886	20.1230	1.3955
10	19.6246	2.0219	20.9307	1.3061
Total		20.4565		13.6723
HAC-16 / HACT-13 (4.7%,450C, 1.25h)				
1	22.1999	2.0342	22.9917	0.7918
2	19.6186	2.0157	20.4066	0.7880
3	17.3176	2.0093	18.0950	0.7774
4	24.5581	2.0075	25.3634	0.8053
5	24.9560	2.0391	25.8290	0.8730
6	30.5440	2.1339	31.5367	0.9927
7	23.9400	2.0368	24.8030	0.8630
8	20.5911	2.0742	21.4084	0.8173
9	20.0997	2.0045	20.9389	0.8392
10	18.7271	2.0164	19.6024	0.8753
Total		20.3716		8.4230
HAC-17 / HACT-15 (25%,247C, 1.25h)				
1	24.5590	2.0523	26.2824	1.7234
2	24.9562	2.0140	26.6636	1.7074
3	18.7267	2.0592	20.4634	1.7367
4	30.5436	2.0495	32.2436	1.7000
5	17.3169	2.0195	19.0077	1.6908
6	22.2007	2.0021	23.8868	1.6861
7	19.6193	2.0832	21.3770	1.7577
8	20.0996	2.0697	21.8249	1.7253
9	23.9411	2.0128	25.6081	1.6670
10	20.8917	2.0397	22.3085	1.4168
Total		20.4020		16.8112

Donde : Muestra 1= peso inicial de la muestra antes de carbonización, C+Muestra 2 = peso del crisol + la muestra luego de la carbonización, Muestra 2= peso final de la muestra luego de la carbonización .

Fuente: Microsoft Excel 2013. Elaboración propia.

Anexo 7: Lavado y secado

Tabla 6.10. Proceso de lavado y secado para el diseño con el agente activante hidróxido de potasio (KOH)

Recipiente	Luna vacía (g.)	Luna + CA (g.)	CA (g.)
KACT-1 (40%,300C,0.5h)			
1	17.1647	19.1468	1.9821
2	17.1500	19.2411	2.0911
3	17.7381	20.0381	2.3000
4	15.9957	17.2245	1.2288
5	1.5423	2.0469	0.5046
Total			8.1066
KACT-3 (10%,600C,0.5h)			
1	17.1636	18.3601	1.1965
2	17.1496	18.4164	1.2668
3	17.7381	18.6446	0.9065
4	0.6695	1.5470	0.8775
Total			4.2473
KACT-7 (40%,600C,0.5h)			
1	0.6702	1.7086	1.0384
2	0.6702	1.7226	1.0524
Total			2.0907
KACT-8 (40%, 600C, 2h)			
1	31.4421	32.8315	1.3894
Total			1.3894
KACT-6 (40%,300C,2h)			
1	15.9954	16.7123	0.7169
2	17.1645	17.7916	0.6271
3	17.7376	18.4284	0.6908
4	17.1492	18.0043	0.8551
5	1.1266	1.2588	0.1322
Total			3.0221
KACT-5 (40%, 300C, 0.5h)			
1	31.4404	33.8208	2.3804
2	1.0666	1.2931	0.2265
Total			2.6069
KACT-2 (10%, 300C, 2h)			
1	32.6436	37.4322	4.7886
2	24.4630	27.3773	2.9143
3	1.0707	1.7489	0.6782
Total			8.3811

Recipiente	Luna vacía (g.)	Luna + CA (g.)	CA (g.)
KACT-10 (25%, 450C, 1.25 h)			
1	31.4402	32.6111	1.1709
2	32.6431	35.0272	2.3841
3	24.4632	24.9020	0.4388
Total			3.9938
KACT-4 (10%, 600C, 2h)			
1	24.4627	25.7512	1.2885
2	2.2487	2.5082	0.2595
Total			1.5480
KACT-9 (25%, 450C, 1.25h)			
1	31.4404	33.3987	1.9583
2	32.6424	34.8516	2.2092
3	2.1698	2.3276	0.1578
Total			4.3253

Donde : Luna + CA = peso de la luna incluido el carbón activado antes del secado., CA = peso del carbón activado luego del secado.

Fuente: Microsoft Excel 2013. Elaboración propia.

Tabla 6.11. Proceso de lavado y secado para el diseño con el agente activante ácido fosfórico (H_3PO_4)

Recipiente	Luna vacía (g.)	Luna + CA (g.)	CA (g.)
HACT-5 (40%,300C,0.5h)			
1	21.2089	22.6445	1.4356
2	22.3946	23.3144	0.9198
3	26.3502	27.6337	1.2835
Total			3.6389
HACT-7 (40%,600C,0.5h)			
1	22.4001	23.2308	0.8307
2	26.3399	27.6821	1.3422
3	21.2042	22.5518	1.3476
Total			3.5205
HACT-2 (10%,300C,2h)			
1	31.4401	35.1956	3.7555
2	31.4787	36.0129	4.5342
3	32.6419	36.0085	3.3666
4	19.3856	21.5363	2.1507
Total			11.6563
HACT-1 (10%, 300C, 0.5h)			
1	19.3851	21.5999	2.2148
2	31.4393	35.2110	3.7717
3	32.6418	36.0598	3.4180
4	31.4789	33.1786	1.6997
Total			11.1042
HACT-6 (40%,300C,2h)			
1	31.4404	33.8097	2.3693
2	32.6430	35.0021	2.3591
3	24.4628	26.0400	1.5772
Total			6.3056
HACT-3 (10%, 600C, 0.5h)			
1	24.4624	27.5726	3.1102
2	28.7749	31.5047	2.7298
Total			5.8400
HACT-8 (40%, 600C, 2h)			
1	31.4411	33.2460	1.8049
Total			1.8049
HACT-4 (10%, 600C, 2 h)			
1	31.4400	33.4720	2.0320
2	24.4630	25.0697	0.6067
3	1.1060	1.5119	0.4059
Total			3.0446
HAC-10 (25%,450C, 1.25h)			
1	17.1665	18.5468	1.3803
2	17.1501	18.8834	1.7333
3	17.7382	18.9604	1.2222
4	17.9419	19.7974675	1.8556
5	18.1251	19.9847	1.8596
Total			8.0509

Recipiente	Luna vacía (g.)	Luna + CA (g.)	CA (g.)
HACT-9 (25%, 450C, 1.25h)			
1	32.6439	36.7551	4.1112
2	24.4638	26.5871	2.1233
3	15.9959	17.6843	1.6884
4	1.5544	3.9826	2.4282
Total			10.3511
HACT-14 (25%, 653C, 1.25h)			
1	17.1498	17.7127	0.5629
2	31.4410	33.7311	2.2901
3	0.8499	1.0374	0.1875
4	0.8499	1.0636	0.2137
Total			3.2542
HACT-16 (25%, 450C, 2.26h)			
1	17.1647	19.7827	2.6180
2	17.1497	20.1172	2.9675
3	17.7382	19.9532	2.2150
4	1.5588	1.7529	0.1941
Total			7.9946
HACT-17 (25%, 450C, 0.24h)			
1	31.4817	37.3427	5.8610
2	17.9064	19.7647	1.8583
3	22.0720	24.2597	2.1877
4	1.5629	1.7565	0.1936
Total			10.1006
HACT-12 (45.3%, 450C, 1.25h)			
1	32.6446	38.9851	6.3405
2	24.4637	25.3246	0.8609
3	1.5586	1.7995	0.2409
Total			7.4423
HACT-11 (25%,450C, 1.25h)			
1	31.4405	38.5374	7.0969
2	15.9956	18.5878	2.5922
3	3.4213	3.9075	0.4862
Total			10.1752
HACT-13 (4.7%,450C, 1.25h)			
1	31.4798	36.0323	4.5525
2	17.9048	19.7544	1.8496
3	17.7374	18.5194	0.7820
4	0.9521	1.5862	0.6341
Total			7.8182
HACT-15 (25%,247C, 1.25h)			
1	32.6430	37.8500	5.2070
2	31.4401	36.4429	5.0028
3	15.9955	16.7525	0.7570
4	0.9521	1.1748	0.2227
Total			11.1895

Donde : Luna + CA = peso de la luna incluido el carbón activado antes del secado. , CA = peso del carbón activado luego del secado **Fuente:** Microsoft Excel 2013. Elaboración propia.

Anexo 8: Evaluación del rendimiento

Tabla 6.12. Resumen de rendimientos de cada etapa del proceso productivo para el diseño con el agente activante hidróxido de potasio (KOH)

Código		Variables codificadas			Variables reales			Rendimiento (%)			
KACT	KAC	X1	X2	X3	Impregnación (Ag activ/MP)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Impregnación	Carbonización	Lavado-Secado	
1	1	-1	-1	-1	0.5 (10%)	300	0.5	94.85	64.20	68.61	
2	7	-1	-1	1	0.5 (10%)	300	2	94.85	68.35	65.38	
3	2	-1	1	-1	0.5 (10%)	600	0.5	94.85	35.49	72.16	
4	9	-1	1	1	0.5 (10%)	600	2	94.85	24.75	49.82	
5	6	1	-1	-1	2 (40%)	300	0.5	156.53	79.61	17.07	
6	5	1	-1	1	3 (40%)	300	2	156.53	87.29	16.33	
7	3	1	1	-1	4 (40%)	600	0.5	156.53	76.08	14.84	
8	4	1	1	1	5 (40%)	600	2	156.53	76.27	8.68	
9	10	0	0	0	1.25 (25%)	450	1.25	129.02	76.60	25.64	
10	8	0	0	0	1.25 (25%)	450	1.25	129.02	74.65	24.99	

Ag activ/MP: Relación agente activante (g.)/Materia prima (g.)

Fuente: Microsoft Excel 2013. *Elaboración propia*

Tabla 6.13. Resumen de rendimientos de cada etapa del proceso productivo para el diseño con el agente activante ácido fosfórico (H_3PO_4)

Código		Variables codificadas			Variables Reales			Rendimiento (%)			
HACT	HAC	X1	X2	X3	Impregnación (Ag activ/MP)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Impregnación	Carbonización	Lavado-Secado	
1	4	-1	-1	-1	0.5 (10%)	300	0.5	103.74	66.52	78.63	
2	3	-1	-1	1	0.5 (10%)	300	2	103.74	64.56	84.57	
3	6	-1	1	-1	0.5 (10%)	600	0.5	103.74	41.83	73.81	
4	8	-1	1	1	0.5 (10%)	600	2	103.74	32.92	62.78	
5	1	1	-1	-1	2 (40%)	300	0.5	131.83	76.78	37.67	
6	5	1	-1	1	3 (40%)	300	2	131.83	76.64	37.96	
7	2	1	1	-1	4 (40%)	600	0.5	131.83	58.43	47.43	
8	7	1	1	1	5 (40%)	600	2	131.83	45.82	30.32	
9	10	0	0	0	1.25 (25%)	450	1.25	117.80	66.98	76.60	
10	9	0	0	0	1.25 (25%)	450	1.25	117.80	66.95	72.33	
11	15	0	0	0	1.25(25%)	450	1.25	117.80	66.84	74.18	
12	14	a	0	0	2.26 (45.30%)	450	1.25	140.00	73.22	49.52	
13	16	a	0	0	0.24 (4.70%)	450	1.25	99.00	41.35	92.74	
14	11	0	a	0	1.25(25%)	652.96	1.25	116.21	44.24	37.70	
15	17	0	a	0	1.25(25%)	247.04	1.25	116.21	82.40	65.37	
16	12	0	0	a	1.25(25%)	450	2.26	116.21	61.59	63.91	
17	13	0	0	a	1.25(25%)	450	0.24	116.21	73.58	67.20	

Ag activ/MP: Relación agente activante (g.)/Materia prima (g.)

Fuente: Microsoft Excel 2013. Elaboración propia

Tabla 6.14. Resumen de rendimiento de la materia prima a través de cada etapa del proceso productivo para el diseño con el agente activante hidróxido de potasio (KOH)

Códigos		Variables codificadas			Variables reales			Rendimiento (%)				
KACT	KAC	X1	X2	X3	Impregnación (Agactiv/MP)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Inicial	Impregnación	Carbonización	Lavado- Secado	Global
1	1	-1	-1	-1	0.5 (10%)	300	0.5	100	94.85	60.90	42.00	42.00
2	7	-1	-1	1	0.5 (10%)	300	2	100	94.85	64.83	43.35	43.35
3	2	-1	1	-1	0.5 (10%)	600	0.5	100	94.85	33.66	24.58	24.58
4	9	-1	1	1	0.5 (10%)	600	2	100	94.85	23.48	11.98	11.98
5	6	1	-1	-1	2 (40%)	300	0.5	100	156.53	124.61	21.17	21.17
6	5	1	-1	1	3 (40%)	300	2	100	156.53	136.63	22.36	22.36
7	3	1	1	-1	4 (40%)	600	0.5	100	156.53	119.09	19.40	19.40
8	4	1	1	1	5 (40%)	600	2	100	156.53	119.39	10.38	10.38
9	10	0	0	0	1.25 (25%)	450	1.25	100	129.02	98.82	26.31	26.31
10	8	0	0	0	1.25 (25%)	450	1.25	100	129.02	96.31	25.18	25.18

Ag activ/Mp: Relación agente activante (g.) / Materia prima (g.)

Fuente: Microsoft Excel 2013. Elaboración propia

Tabla 6.15. Resumen de rendimiento de la materia prima a través de cada etapa del proceso productivo para el diseño con el agente activante ácido fosfórico (H_3PO_4)

Códigos		Variables codificadas			Variables reales			Eficiencia (%)				
HAC	HACT	X1	X2	X3	Impregnación (Ag activ/MP)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Inicial	Impregnación	Carbonización	Lavado- Secado	Global
1	4	-1	-1	-1	0.5 (10%)	300	0.5	100	103.74	69.01	55.52	55.52
2	3	-1	-1	1	0.5 (10%)	300	2	100	103.74	66.98	58.64	58.64
3	6	-1	1	-1	0.5 (10%)	600	0.5	100	103.74	43.39	32.90	32.90
4	8	-1	1	1	0.5 (10%)	600	2	100	103.74	34.15	22.63	22.63
5	1	1	-1	-1	2 (40%)	300	0.5	100	131.83	101.22	39.65	39.65
6	5	1	-1	1	3 (40%)	300	2	100	131.83	101.03	39.03	39.03
7	2	1	1	-1	4 (40%)	600	0.5	100	131.83	77.03	38.06	38.06
8	7	1	1	1	5 (40%)	600	2	100	131.83	60.41	19.08	19.08
9	10	0	0	0	1.25 (25%)	450	1.25	100	117.80	78.90	59.31	59.31
10	9	0	0	0	1.25 (25%)	450	1.25	100	117.80	78.87	57.25	57.25
11	15	0	0	0	1.25 (25%)	450	1.25	100	117.80	78.73	58.59	58.59
12	14	a	0	0	2.26 (45.30%)	450	1.25	100	140.00	102.51	51.27	51.27
13	16	a	0	0	0.24 (4.70%)	450	1.25	100	99.00	40.93	37.99	37.99
14	11	0	a	0	1.25 (25%)	652.96	1.25	100	117.80	51.41	18.57	18.57
15	17	0	a	0	1.25 (25%)	247.04	1.25	100	117.80	95.76	63.74	63.74
16	12	0	0	a	1.25 (25%)	450	2.26	100	117.80	71.57	45.28	45.28
17	13	0	0	a	1.25 (25%)	450	0.24	100	117.80	85.50	57.53	57.53

Ag activ/MP: Relación agente activante (g.)/Materia prima (g.)

Fuente: Microsoft Excel 2013. Elaboración propia

Anexo 9: Caracterización del carbón activado (Fracciones obtenidas)

Tabla 6.16. Tamizado para el diseño con el agente activante hidróxido de potasio (KOH)

Fracción	*Papel	*Papel+ Muestra	*Muestra
KACT-1 (10%,300C,0.5h)			
Total	0.8021	8.8777	8.0756
40	0.7362	1.1511	0.4149
60	0.8034	1.6415	0.8381
100	0.7566	3.6548	2.8982
200	0.7500	3.1953	2.4453
<200	0.7375	1.9897	1.2522
			7.8487
KACT-2 (10%, 300C, 2h)			
Total	4.4420	12.8987	8.4567
40	0.4627	1.0200	0.5573
100	0.6311	5.1756	4.5445
200	0.6230	3.0199	2.3969
<200	0.7191	1.5999	0.8808
			8.3795
KACT-3 (10%,600C,0.5h)			
Total	0.8021	4.5077	3.7056
40	0.7362	2.2113	1.4751
60	0.8043	1.8291	1.0248
100	0.7482	1.4353	0.6871
200	0.7556	1.0811	0.3255
<200	0.7372	0.8948	0.1576
			3.6701
KACT-4 (10%,600C, 2h)			
Total	4.4094	5.7080	1.2986
40	0.5635	1.6206	1.0571
60	0.0000	0.0000	0.0000
100	0.4902	0.6391	0.1489
200	0.4953	0.5844	0.0891
<200	0.4970	0.4970	0.0000
			1.2951
KACT-5 (40%, 300C, 0.5h)			
Total	1.0356	3.6251	2.5895
40	1.0356	3.1627	2.1271
60	0.7294	1.0358	0.3064
100	0.9486	0.9925	0.0439
200	0.9482	1.0422	0.0940
<200	0.9008	0.9010	0.0002
			2.5716

Fracción	*Papel	*Papel+ Muestra	*Muestra
KACT-6 (40%,300C,2h)			
Total	4.3722	7.4304	3.0582
40	0.5517	2.1833	1.6316
60	0.6356	0.9913	0.3557
100	0.6790	1.0215	0.3425
200	0.5719	0.9038	0.3319
<200	1.6899	2.0665	0.3766
			3.0383
KACT-7 (40%,600C,0.5h)			
Total	0.8681	2.8289	1.9608
40	0.7932	0.9794	0.1862
60	0.4988	0.8161	0.3173
100	0.7404	1.1232	0.3828
200	1.0556	1.5504	0.4948
<200	1.0206	1.5719	0.5513
			1.9324
KACT-8 (40%, 600C, 2h)			
Total	4.4238	5.9021	1.4783
40	1.0200	1.8591	0.8391
60			0.0000
100	0.7343	1.4074	0.6731
200	0.6237	1.0260	0.4023
<200	0.5923	0.6143	0.0220
			1.9365
KACT-9 (25%, 450C, 1.25h)			
Total	4.4268	9.2791	4.8523
40	0.5534	3.4331	2.8797
60	0.6658	1.5298	0.8640
100	0.7835	1.3684	0.5849
200	0.6844	1.0526	0.3682
<200	1.8772	2.0298	0.1526
			4.8494
KACT-10 (25%, 450C, 1.25 h)			
Total	4.4423	8.5761	4.1338
40	0.5605	2.6323	2.0718
100	0.5612	1.7440	1.1828
200	0.6237	1.2129	0.5892
<200	0.7237	0.9919	0.2682
			4.1120

*Peso en gramos (g.)

Fuente: Microsoft Excel 2013. Elaboración propia.

Tabla 6.17. Tamizado para el diseño con el agente activante ácido fosfórico (H_3PO_4)

Fracción	*Papel	*Papel+ Muestra	*Muestra
HACT-1 (10%, 300C, 0.5h)			
Total	0.8249	12.9831	12.1582
40	0.6505	5.8784	5.2279
60	0.7676	4.8138	4.0462
100	0.6738	2.9397	2.2659
200	0.7699	1.2595	0.4896
<200	1.0130	1.1364	0.1234
			12.1530
HACT-2 (10%,300C,2h)			
Total	0.8252	12.6275	11.8023
40	0.6505	2.9028	2.2523
60	0.6749	6.4639	5.7890
100	0.7710	3.5942	2.8232
200	0.7734	1.4889	0.7155
<200	1.0147	1.1787	0.1640
			11.7440
HACT-3 (10%, 600C, 0.5h)			
Total	0.8385	6.8695	6.0310
40	0.7294	1.4602	0.7308
60	0.7211	2.9272	2.2061
100	0.8465	3.0283	2.1818
200	0.8393	1.5235	0.6842
<200	0.8400	0.9982	0.1582
			5.9611
HACT-4 (10%, 600C, 2 h)			
Total	1.0503	4.1353	3.0850
40	1.3612	2.7488	1.3876
60	0.7306	0.7431	0.0125
100	0.6873	0.9516	0.2643
200	0.7056	2.0408	1.3352
<200	0.7210	0.7526	0.0316
			3.0312
HACT-5 (40%,300C,0.5h)			
Total	0.8280	5.1277	4.2997
40	0.4305	0.5823	0.1518
60	0.6857	1.6229	0.9372
100	0.7114	2.8437	2.1323
200	0.7068	1.4839	0.7771
<200	0.7159	0.9092	0.1933
			4.1917

Fracción	*Papel	*Papel+ Muestra	*Muestra
HACT-6 (40%,300C,2h)			
Total	0.7985	7.5051	6.7066
40	0.7294	2.2922	1.5628
60	0.7211	3.6970	2.9759
100	0.8465	2.5611	1.7146
200	0.8393	1.2671	0.4278
<200	0.8400	0.8579	0.0179
			6.6990
HACT-7 (40%,600C,0.5h)			
Total	1.0479	4.0359	2.9880
40	0.7306	0.8615	0.1309
60	1.3612	1.5726	0.2114
100	0.6873	2.1506	1.4633
200	0.7056	1.4929	0.7873
<200	0.7219	1.0575	0.3356
			2.9285
HACT-8 (40%, 600C, 2h)			
Total	0.8385	2.7225	1.8840
40	0.7294	0.7744	0.0450
60	0.7211	1.0683	0.3472
100	0.8465	1.5965	0.7500
200	0.8393	1.3050	0.4657
<200	0.8400	1.0875	0.2475
			1.8554
HACT-9 (25%, 450C, 1.25h)			
Total	0.8385	9.3421	8.5036
40	0.7294	1.7428	1.0134
60	0.7211	4.5248	3.8037
100	0.8465	3.7188	2.8723
200	0.8393	1.6125	0.7732
<200	0.8400	0.8599	0.0199
			8.4825
HAC-10 (25%,450C, 1.25h)			
Total	0.8280	7.8506	7.0226
40	0.4305	1.3587	0.9282
60	0.6857	3.6926	3.0069
100	0.7114	3.1120	2.4006
200	0.7068	1.3170	0.6102
<200	0.7159	0.7815	0.0656
			7.0115

Fracción	*Papel	*Papel+ Muestra	*Muestra
HACT-11 (25%,450C, 1.25h)			
Total	1.0524	10.1184	9.0660
40	0.4993	0.5466	0.0473
60	0.5237	1.3558	0.8321
100	0.5027	4.8531	4.3504
200	0.7520	3.7766	3.0246
<200	0.7521	1.4745	0.7224
			8.9768
HACT-12 (45.3%, 450C, 1.25h)			
Total	0.6328	7.8753	7.2425
40	0.5001	0.6310	0.1309
60	0.5237	1.8148	1.2911
100	0.5025	4.3547	3.8522
200	0.7547	2.3035	1.5488
<200	0.7547	1.1269	0.3722
			7.1952
HACT-13 (4.7%,450C, 1.25h)			
Total	1.0548	8.3481	7.2933
40	0.5001	0.5874	0.0873
60	0.5237	1.1320	0.6083
100	0.5025	4.1413	3.6388
200	0.7524	3.1319	2.3795
<200	0.7701	1.3465	0.5764
			7.2903
HACT-14 (25%, 653C, 1.25h)			
Total	0.7586	4.8815	4.1229
40	1.3612	1.5339	0.1727
60	0.7306	0.7802	0.0496
100	0.6873	1.2177	0.5304
200	0.7056	2.3478	1.6422
<200	0.7210	2.3996	1.6786
			4.0735
HACT-15 (25%,247C, 1.25h)			
Total	0.7233	12.2432	11.5199
40	0.6505	1.6731	1.0226
60	0.7676	5.6047	4.8371
100	0.6738	4.4541	3.7803
200	0.7699	2.1283	1.3584
<200	1.0130	1.5217	0.5087
			11.5071

Fracción	*Papel	*Papel+ Muestra	*Muestra
HACT-16 (25%, 450C, 2.26h)			
Total	1.0569	9.0438	7.9869
40	0.4993	0.5583	0.0590
60	0.5237	1.7094	1.1857
100	0.5027	4.6341	4.1314
200	0.7520	2.9121	2.1601
<200			0.4362
			7.9724

HACT-17 (25%, 450C, 0.24h)			
Total	0.8252	10.9956	10.1704
40	0.6505	2.6582	2.0077
60	0.6749	5.7395	5.0646
100	0.7710	3.0969	2.3259
200	0.7734	1.4196	0.6462
<200	1.0147	1.1365	0.1218
			10.1662

*Peso en gramos (g.)

Fuente: Microsoft Excel 2013. Elaboración propia.

Anexo 10: Ensayo de adsorción de nitrógeno para el diseño con hidróxido de potasio (KOH)

Tabla 6.18-A. Datos para la construcción de isotermas para el diseño con el agente activante hidróxido de potasio (KOH)

KACT-1		KACT-2		KACT-3		KACT-4		KACT-5	
Presión relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm³/g STP)	Presión relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm³/g STP)	Presión relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm³/g STP)	Presión relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm³/g STP)	Presión relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm³/g STP)
0.0105	0.8913	0.0104	1.0202	0.0103	81.6112	0.0106	65.5364	0.0106	0.3341
0.0304	1.1014	0.0304	1.2625	0.0302	88.1953	0.0304	72.8937	0.0307	0.4431
0.0506	1.4275	0.0503	1.4321	0.0502	91.2685	0.0504	77.0419	0.0506	0.5216
0.0705	1.6190	0.0705	1.5382	0.0702	93.1627	0.0705	80.0254	0.0706	0.5428
0.0805	1.6824	0.0805	1.7127	0.0802	94.6791	0.0805	81.2754	0.0806	0.5551
0.1005	1.6722	0.1005	1.7377	0.1002	95.8858	0.1005	83.3334	0.1006	0.5907
0.1105	1.6121	0.1104	1.6118	0.1102	96.5968	0.1105	84.4944	0.1107	0.6226
0.1305	1.6119	0.1306	1.4410	0.1303	98.1060	0.1306	86.1016	0.1307	0.6356
0.1506	1.7141	0.1505	1.3434	0.1503	98.9532	0.1506	87.7296	0.1507	0.6400
0.1706	1.8372	0.1706	1.3230	0.1704	99.6447	0.1706	89.1855	0.1707	0.6459
0.1905	1.9685	0.1905	1.3359	0.1902	100.4163	0.1905	90.4998	0.1907	0.6738
0.2706	2.3500	0.2705	1.5491	0.2703	102.3041	0.2706	95.0531	0.2708	0.7602
0.3108	2.5883	0.3107	1.5111	0.3105	103.2964	0.3108	97.1723	0.3109	0.8009
0.3510	2.7733	0.3509	1.9108	0.3506	104.0840	0.3509	99.1550	0.3513	0.9017
0.3906	3.0746	0.3906	1.9268	0.3903	104.9440	0.3906	100.9595	0.3908	0.9244
0.4710	3.3565	0.4710	2.0635	0.4708	106.1224	0.4710	104.6077	0.4713	1.0337
0.5114	3.4423	0.5112	2.1068	0.5109	106.7699	0.5112	106.5152	0.5113	1.0869

KACT-1			KACT-2			KACT-3			KACT-4			KACT-5		
Presión relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm³/g STP)	Presión relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm³/g STP)	Presión relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm³/g STP)	Presión relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm³/g STP)	Presión relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm³/g STP)	Presión relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm³/g STP)	Presión relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm³/g STP)	Presión relativa (P/P°)
0.6109	4.0733	0.6111	3.0005	0.6106	108.0598	0.6109	111.7624	0.6112	1.2094	0.6112	1.2094	0.6112	1.2094	0.6112
0.6510	4.7293	0.6508	3.1380	0.6506	108.8265	0.6508	114.2187	0.6510	1.2556	0.6508	114.2187	0.6510	1.2556	0.6510
0.6708	5.0675	0.6707	3.2874	0.6705	109.2852	0.6706	115.5891	0.6710	1.3055	0.6706	115.5891	0.6710	1.3055	0.6710
0.7510	5.8777	0.7508	4.1667	0.7507	110.4646	0.7509	122.2859	0.7511	1.4794	0.7509	122.2859	0.7511	1.4794	0.7511
0.7909	6.7713	0.7906	4.6270	0.7905	111.3140	0.7907	126.7794	0.7910	1.6068	0.7907	126.7794	0.7910	1.6068	0.7910
0.8512	8.1164	0.8511	6.0433	0.8509	112.4908	0.8510	136.4986	0.8514	1.8834	0.8510	136.4986	0.8514	1.8834	0.8514
0.8711	8.6922	0.8709	6.6703	0.8708	113.0563	0.8709	141.1910	0.8714	2.0590	0.8709	141.1910	0.8714	2.0590	0.8714
0.9110	9.7307	0.9108	8.4414	0.9107	114.5538	0.9108	154.2750	0.9111	2.4471	0.9108	154.2750	0.9111	2.4471	0.9111
0.9258	10.4118	0.9258	9.3385	0.9257	115.3273	0.9256	161.6079	0.9261	2.7218	0.9256	161.6079	0.9261	2.7218	0.9261
0.9408	10.9271	0.9407	10.3964	0.9407	116.4801	0.9406	171.8819	0.9409	3.0716	0.9406	171.8819	0.9409	3.0716	0.9409
0.9560	12.0282	0.9558	11.9610	0.9557	117.9523	0.9557	187.2725	0.9560	3.7285	0.9557	187.2725	0.9560	3.7285	0.9560
0.9712	13.7818	0.9710	14.6244	0.9715	120.0365	0.9708	212.3418	0.9711	5.1783	0.9708	212.3418	0.9711	5.1783	0.9711
0.9908	20.1885	0.9907	27.5587	0.9906	132.8827	0.9907	321.1569	0.9908	23.4585	0.9907	321.1569	0.9908	23.4585	0.9908
0.9813	15.8210	0.9811	18.5612	0.9811	125.9271	0.9811	269.1495	0.9811	9.3831	0.9811	269.1495	0.9811	9.3831	0.9811
0.9457	11.4936	0.9457	11.1613	0.9455	117.1507	0.9457	189.8741	0.9458	3.2004	0.9457	189.8741	0.9458	3.2004	0.9458
0.9106	9.7634	0.9106	8.5147	0.9106	114.6189	0.9108	163.5431	0.9108	1.2094	0.9108	163.5431	0.9108	1.2094	0.9108
				0.7233	111.0420	0.7233	123.7429	0.7233	1.2094	0.7233	123.7429	0.7233	1.2094	0.7233
				0.6061	109.8809	0.6062	115.1553	0.6062	1.2094	0.6062	115.1553	0.6062	1.2094	0.6062
				0.4876	108.0338	0.4877	108.0130	0.4877	1.2094	0.4877	108.0130	0.4877	1.2094	0.4877
				0.4420	107.0742	0.3000	95.9153	0.3000	1.2094	0.3000	95.9153	0.3000	1.2094	0.3000
				0.3950	106.4894	0.1000	83.6177	0.1000	1.2094	0.1000	83.6177	0.1000	1.2094	0.1000

Continuación tabla 6.18- A. **Fuente:** Microsoft Excel 2013. *Elaboración propia.*

Tabla 6.18-B. Datos para la construcción de isotermas para el diseño con el agente activante hidróxido de potasio (KOH)

KACT-6			KACT-7			KACT-8			KACT-9			KACT-10		
Presion relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm³/g STP)	Presion relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm³/g STP)	Presion relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm³/g STP)	Presion relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm³/g STP)	Presion relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm³/g STP)	Presion relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm³/g STP)	Presion relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm³/g STP)	
0.0105	3.4056	0.0104	149.4626	0.0105	140.2866	0.0105	60.9923	0.0103	37.1438					
0.0304	4.0588	0.0304	160.3906	0.0305	156.6188	0.0304	69.2801	0.0302	42.5512					
0.0505	4.6721	0.0503	165.7130	0.0504	166.0967	0.0503	72.6039	0.0502	46.0032					
0.0704	4.8206	0.0704	169.3551	0.0705	172.9835	0.0704	75.2079	0.0704	49.0277					
0.0804	4.8969	0.0803	170.7904	0.0804	175.9258	0.0803	76.3444	0.0803	49.9037					
0.1005	5.2417	0.1004	173.2124	0.1005	180.8517	0.1003	78.1287	0.1003	51.2657					
0.1105	5.4571	0.1103	174.2900	0.1104	182.9264	0.1103	80.0821	0.1103	52.0730					
0.1305	5.4994	0.1304	176.1094	0.1306	186.7824	0.1305	81.4581	0.1304	53.2396					
0.1506	5.7425	0.1505	177.6619	0.1506	190.3295	0.1505	82.7451	0.1504	54.3862					
0.1706	5.8430	0.1706	179.2192	0.1707	193.4753	0.1704	83.7694	0.1704	55.2415					
0.1905	6.0315	0.1904	180.4068	0.1905	195.8916	0.1903	84.8489	0.1903	56.3219					
0.2707	6.6054	0.2704	184.1557	0.2706	203.5240	0.2704	88.0448	0.2704	58.8295					
0.3108	6.7538	0.3106	185.9021	0.3107	206.3964	0.3105	89.6917	0.3107	60.2393					
0.3509	7.0228	0.3508	187.3846	0.3509	208.9567	0.3507	91.2659	0.3507	61.5749					
0.3906	7.2494	0.3907	188.7997	0.3907	211.5889	0.3904	92.8164	0.3905	62.8077					
0.4710	7.7816	0.4709	191.5391	0.4710	215.4289	0.4707	95.5726	0.4708	65.0923					
0.5112	8.2866	0.5112	192.9110	0.5113	217.6087	0.5109	97.1867	0.5110	66.4977					
0.6109	9.3046	0.6109	196.4431	0.6109	222.5674	0.6106	101.1631	0.6107	69.8165					
0.6508	9.8017	0.6508	198.1047	0.6508	224.8248	0.6505	103.2056	0.6506	71.4839					

KACT-6			KACT-7			KACT-8			KACT-9			KACT-10		
Presion relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm³/g STP)		Presion relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm³/g STP)		Presion relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm³/g STP)		Presion relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm³/g STP)		Presion relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm³/g STP)	
0.6707	10.0487		0.6706	198.9282		0.6707	226.1889		0.6704	104.2947		0.6704	72.5685	
0.7509	11.4133		0.7509	202.7908		0.7510	231.9262		0.7507	108.7326		0.7507	76.6066	
0.7909	12.4927		0.7906	205.3141		0.7907	235.5810		0.7904	111.6301		0.7905	79.3674	
0.8512	14.3357		0.8510	210.5910		0.8510	243.0540		0.8508	117.5615		0.8509	84.7186	
0.8711	15.1311		0.8709	212.9764		0.8710	246.4831		0.8706	120.7342		0.8708	87.5227	
0.9109	17.8456		0.9108	220.1383		0.9109	256.5475		0.9105	128.9566		0.9107	95.1167	
0.9259	19.5668		0.9257	224.2614		0.9257	262.4813		0.9254	133.9904		0.9255	100.0148	
0.9407	22.0254		0.9406	229.7768		0.9407	271.3678		0.9404	141.5763		0.9405	107.6898	
0.9557	26.2449		0.9557	237.4540		0.9557	285.6334		0.9554	155.0049		0.9556	121.2337	
0.9709	34.1245		0.9707	250.1752		0.9708	314.7346		0.9707	183.5188		0.9708	146.8368	
0.9907	115.1979		0.9907	298.9029		0.9908	568.5016		0.9905	287.1685		0.9907	278.6204	
0.9811	58.2236		0.9812	275.2951		0.9814	401.1920		0.9808	244.4962		0.9813	211.6200	
0.9458	23.5947		0.9458	237.0753		0.9458	283.2681		0.9454	165.3072		0.9458	129.5489	
0.9106	16.8631		0.9107	224.0071		0.9107	261.4451		0.9104	137.8605		0.9107	105.0221	
0.7233	8.3125		0.7234	203.0440		0.7234	232.3808		0.7230	112.0458		0.7234	82.4265	
0.6061	6.5449		0.6062	197.7144		0.6063	224.8407		0.6059	106.6405		0.6062	77.7964	
0.4876	5.3114		0.4877	192.4079					0.4889	102.1068		0.4877	74.1193	
0.3014	3.9290		0.3015	184.4961					0.3010	95.5143		0.3001	69.0839	
0.1013	2.7220		0.1013	173.5407					0.1009	87.6233		0.1013	63.6608	

Continuación tabla 6.18- B. **Fuente:** Microsoft Excel 2013. *Elaboración propia.*

Tabla 6.19. Datos de la linearización de la ecuación BET para la determinación del área superficial de los tratamientos realizados en el diseño con el agente activante hidróxido de potasio (KOH)

	KACT-1	KACT-2	KACT-3	KACT-4	KACT-5	KACT-6	KACT-7	KACT-8	KACT-9	KACT-10
Na	6.023E+23	6.023E+23	6.023E+23	6.023E+23	6.023E+23	6.023E+23	6.023E+23	6.023E+23	6.023E+23	6.023E+23
Am	1.62E-19	1.62E-19	1.62E-19	1.62E-19	1.62E-19	1.62E-19	1.62E-19	1.62E-19	1.62E-19	1.62E-19
Vmol(ml)	22414	22414	22414	22414	22414	22414	22414	22414	22414	22414
I	1.37E-02	3.25E-04	3.79E-06	5.58E-06	1.75E-02	1.43E-04	1.32E-07	4.09E-07	3.28E-06	5.42E-06
P	0.5345	0.7119	0.0115	0.0134	1.7152	0.2121	0.0064	0.0062	0.0143	0.0187
SBET (m²/g)	7.9409	6.1118	377.2668	323.6916	2.5124	20.5058	679.5748	699.8496	304.2660	232.7848
C	40.0550	2194.2336	3046.1862	2412.2127	98.8318	1481.586283	48595.8488	15218.7945	4366.9822	3448.8365
Vmon(cm³)	1.8241	1.4040	86.6657	74.3584	0.5771	4.7105	156.1119	160.7694	69.8960	53.4776
R²	0.9945	0.9612	0.9998	0.9995	0.9991	0.9986565	0.9997	0.9993	0.9992	0.9995

Donde: **Na**: constante de Avogadro, **Am** : área de sección transversal del N₂, **Vmol** : volumen molar del gas, **I** : intercepto de la curva BET (1/VmC), **P**: pendiente de la curva BET (C-1/VmC), **Vmon**: volumen de la monocapa, **C**: constante y **R²**:coeficiente de correlación lineal.

Fuente: Microsoft Excel 2013. Elaboración propia.

Tabla 6.20. Tabla resumen para el análisis de adsorción de nitrógeno (N₂) correspondiente a los tratamientos del diseño con el agente activante hidróxido de potasio (KOH)

KACT	Áreas			Volumen de poro					Tamaño de poro		Factor de conversión	
	SBET (m ² /g) ^a	Smi (m ² /g) ^b	Sext =Sme+Sma	Sme (m ² /g) ^c	Sma (m ² /g) ^c	Vmi (cm ³ /g) ^b	Vme (cm ³ /g) ^c	Vmáx (cm ³ /g) ^d	Efectivo (nm) ^d	Promedio (nm) ^e	FC _{BET}	FC _{DFT}
-	649.41	307.24	342.17	218.64	123.53	0.12	0.35	0.86	12.56	6.49	1.07	0.85
1	7.94	-	7.94	7.14	0.80	-	0.03	0.03	41.38	37.38		0.68
2	6.11	-	6.11	6.11	-	-	0.04	0.04	103.45	37.85		0.56
3	377.27	359.21	18.06	14.35	3.71	0.16	0.04	0.21	1.03	7.20	1.24	1.46
4	323.69	212.10	111.59	67.65	43.94	0.10	0.23	0.50	43.70	8.04	1.12	1.25
5	2.51	-	2.51	1.87	0.64	-	0.03	0.04	208.26	49.00		0.93
6	20.51	-	20.51	14.46	6.05	-	0.16	0.18	183.46	20.07		0.83
7	679.58	611.56	68.01	41.80	26.21	0.26	0.10	0.46	1.03	5.79	1.25	1.23
8	699.85	609.82	90.03	65.28	24.76	0.29	0.51	0.88	75.39	22.18	1.15	1.63
9	304.27	231.72	72.54	44.53	28.01	0.11	0.22	0.44	59.32	10.35	1.15	1.46
10	232.78	157.92	74.86	49.40	25.47	0.07	0.28	0.43	103.42	13.26	1.30	1.36

Donde: Área superficial específica (**SBET**), superficie microporosa (**Smi**), superficie externa (**Sext**), superficie mesoporosa (**Sme**), superficie macroporosa (**Sma**), volumen de microporosidad efectiva (**Vmi**), volumen de mesoporos (**Vme**), volumen máximo de poro (**Vmáx**), tamaño de poro efectivo (**Efectivo**), tamaño promedio de poro (Promedio), **FCBET**: SBETde gráfica corregida/SBEToriginal, **FCDFT**: áreas meso y macroporosa del análisis(Sext). **a**: método BET, **b**: Método t-plot, **c**: Teoría funcional de la densidad (Density Functional Theory: DFT) **d**: Método de Hovarth –Kawazoe y **e**: Método BJH.

Fuente: Microsoft Excel 2013. Elaboración propia.

Tabla 6.21. Datos para la distribución del tamaño de poro para los tratamientos realizados en el diseño con el agente activante hidróxido de potasio (KOH)

Volumen de poro diferencial (cm³/g)											
Poro (Nm)	KACT-1	KACT-2	KACT-3	KACT-4	KACT-5	KACT-6	KACT-7	KACT-8	KACT-9	KACT-10	AC-0
1.4833	0.0000	0.0000	0.0000	0.1409	0.0000	0.0060	0.0445	0.0000	0.1382	0.1494	0.2848
1.5905	0.0000	0.0000	0.0610	0.1470	0.0000	0.0110	0.1218	0.2317	0.1170	0.1457	0.2583
1.7156	0.0013	0.0000	0.0275	0.0698	0.0000	0.0000	0.0555	0.1619	0.0217	0.0869	0.0132
1.8586	0.0000	0.0000	0.0160	0.0344	0.0000	0.0000	0.0446	0.1780	0.0185	0.1240	0.0000
2.0015	0.0000	0.0000	0.0837	0.0000	0.0000	0.0000	0.0278	0.2010	0.0084	0.0292	0.0000
2.1624	0.0000	0.0000	0.0692	0.0000	0.0000	0.0000	0.0208	0.1850	0.0856	0.0110	0.0000
2.3411	0.0000	0.0000	0.0347	0.0184	0.0000	0.0000	0.0314	0.2119	0.0036	0.0210	0.0000
2.5198	0.0000	0.0000	0.0300	0.0379	0.0000	0.0000	0.0296	0.1517	0.0166	0.0285	0.0482
2.7343	0.0059	0.0000	0.0148	0.0446	0.0000	0.0000	0.0148	0.1365	0.0033	0.0000	0.1477
2.9487	0.0096	0.0000	0.0261	0.0031	0.0000	0.0000	0.0082	0.0855	0.0000	0.0000	0.1465
3.1810	0.0103	0.0000	0.0261	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0294	0.0000	0.0000	0.1230
3.4312	0.0156	0.0000	0.0290	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0869
3.6993	0.0048	0.0000	0.0103	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0509
4.0031	0.0000	0.0000	0.0070	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0667
4.3248	0.0000	0.0000	0.0149	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.1085
4.6643	0.0000	0.0000	0.0073	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.1515
5.0396	0.0120	0.0221	0.0055	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.1550
5.4328	0.0299	0.0092	0.0155	0.0000	0.0000	0.0000	0.0077	0.0000	0.0000	0.0000	0.1439
5.8795	0.0335	0.0043	0.0250	0.0000	0.0000	0.0045	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.1736
6.3442	0.0199	0.0167	0.0137	0.0000	0.0000	0.0036	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.1919
6.8446	0.0062	0.0156	0.0018	0.0000	0.0000	0.0068	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.1924
7.3986	0.0136	0.0119	0.0051	0.0057	0.0001	0.0101	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.1510
7.9883	0.0247	0.0110	0.0115	0.0194	0.0007	0.0144	0.0016	0.0000	0.0000	0.0000	0.1856
8.6317	0.0298	0.0139	0.0141	0.0473	0.0017	0.0215	0.0207	0.0093	0.0000	0.0067	0.3071
9.3108	0.0265	0.0189	0.0094	0.0546	0.0013	0.0188	0.0248	0.0275	0.0063	0.0159	0.3293
10.0613	0.0186	0.0207	0.0044	0.0462	0.0012	0.0123	0.0198	0.0211	0.0086	0.0096	0.2849
10.8655	0.0170	0.0213	0.0031	0.0407	0.0017	0.0095	0.0150	0.0139	0.0062	0.0052	0.2813
11.7233	0.0162	0.0199	0.0034	0.0377	0.0025	0.0078	0.0112	0.0090	0.0089	0.0058	0.2701

Poros (Nm)	Volumen de poro diferencial (cm ³ /g)										AC-0
	KACT-1	KACT-2	KACT-3	KACT-4	KACT-5	KACT-6	KACT-7	KACT-8	KACT-9	KACT-10	
12.6526	0.0191	0.0205	0.0079	0.0625	0.0037	0.0117	0.0223	0.0262	0.0326	0.0277	0.2982
13.6713	0.0163	0.0223	0.0096	0.0771	0.0035	0.0156	0.0317	0.0392	0.0385	0.0344	0.3538
14.7614	0.0130	0.0232	0.0103	0.0869	0.0031	0.0216	0.0412	0.0526	0.0411	0.0395	0.4085
15.9409	0.0116	0.0233	0.0100	0.0880	0.0029	0.0245	0.0449	0.0564	0.0398	0.0399	0.4504
17.2097	0.0113	0.0229	0.0088	0.0807	0.0026	0.0243	0.0430	0.0510	0.0336	0.0349	0.4765
18.5858	0.0139	0.0227	0.0080	0.0803	0.0032	0.0257	0.0433	0.0518	0.0388	0.0407	0.4818
20.0691	0.0183	0.0233	0.0099	0.1015	0.0053	0.0325	0.0542	0.0739	0.0618	0.0675	0.4545
21.6596	0.0132	0.0227	0.0121	0.1102	0.0051	0.0346	0.0588	0.0860	0.0703	0.0783	0.4091
23.3931	0.0088	0.0228	0.0149	0.1305	0.0054	0.0405	0.0659	0.1115	0.0937	0.1043	0.3601
25.2517	0.0101	0.0222	0.0155	0.1363	0.0056	0.0428	0.0661	0.1163	0.1011	0.1147	0.2945
27.2711	0.0157	0.0251	0.0160	0.1643	0.0081	0.0561	0.0753	0.1531	0.1465	0.1583	0.0759
29.4513	0.0139	0.0199	0.0112	0.1317	0.0073	0.0474	0.0586	0.1289	0.1283	0.1353	0.0000
31.7924	0.0135	0.0190	0.0000	0.1175	0.0059	0.0362	0.0513	0.0225	0.1199	0.1242	0.0000
34.3301	0.0137	0.0169	0.0000	0.0668	0.0000	0.0000	0.0352	0.0000	0.1015	0.0429	0.0000
37.0644	0.0072	0.0031	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0579	0.0000	0.0143
40.0309	0.0112	0.0139	0.0000	0.0579	0.0000	0.0000	0.0399	0.0000	0.1685	0.0482	0.1557
43.2298	0.0151	0.0270	0.0000	0.1911	0.0000	0.0000	0.0883	0.0000	0.2479	0.2388	0.1874
46.6789	0.0239	0.0487	0.0270	0.3636	0.0180	0.1760	0.1588	0.7066	0.3907	0.4655	0.2508
50.3961	0.0412	0.0857	0.0727	0.6290	0.1160	0.5216	0.2683	1.5902	0.6304	0.8154	0.3735
54.4171	0.0399	0.0822	0.0737	0.5782	0.1154	0.5041	0.2431	1.5138	0.5781	0.7627	0.3161
58.7597	0.0275	0.0567	0.0499	0.3893	0.0796	0.3473	0.1620	1.0383	0.3918	0.5205	0.1990
63.4419	0.0252	0.0523	0.0452	0.3501	0.0732	0.3191	0.1442	0.9500	0.3546	0.4740	0.1670
68.4994	0.0309	0.0642	0.0549	0.4243	0.0898	0.3913	0.1738	1.1624	0.4312	0.5785	0.1942
73.9679	0.0213	0.0443	0.0375	0.2892	0.0620	0.2700	0.1177	0.8002	0.2950	0.3972	0.1266
79.8653	0.0196	0.0409	0.0339	0.2597	0.0570	0.2480	0.1045	0.7318	0.2666	0.3616	0.1038
86.2452	0.0239	0.0502	0.0402	0.3043	0.0699	0.3032	0.1198	0.8880	0.3166	0.4348	0.0993
93.1255	0.0215	0.0455	0.0344	0.2548	0.0632	0.2732	0.0962	0.7900	0.2713	0.3811	0.0387
100.5599	0.0148	0.0315	0.0230	0.1680	0.0436	0.1883	0.0617	0.5405	0.1816	0.2585	0.0000
108.5661	0.0135	0.0290	0.0202	0.1450	0.0401	0.1725	0.0511	0.4907	0.1600	0.2319	0.0000
117.2335	0.0166	0.0357	0.0244	0.1746	0.0492	0.2117	0.0607	0.6005	0.1940	0.2828	0.0000
126.5800	0.0114	0.0246	0.0159	0.1108	0.0339	0.1455	0.0361	0.4079	0.1267	0.1893	0.0000
136.6771	0.0103	0.0225	0.0092	0.0876	0.0311	0.1328	0.0247	0.3651	0.0735	0.1653	0.0000

Continúa de la tabla 6.21. **Fuente:** Microsoft Excel 2013. *Elaboración propia.*

Anexo 11: Ensayo de adsorción de nitrógeno para el diseño con ácido fosfórico (H3PO4)

Tabla 6.22-A. Datos para la construcción de isotermas para el diseño con el agente activante ácido fosfórico (H₃PO₄)

HACT-1			HACT-2			HACT-3			HACT-4			HACT-5		
Presión relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm ³ /g STP)	Presión relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm ³ /g STP)	Presión relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm ³ /g STP)	Presión relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm ³ /g STP)	Presión relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm ³ /g STP)	Presión relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm ³ /g STP)	Presión relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm ³ /g STP)	Presión relativa (P/P°)
0.0105	64.5747	0.0104	51.2620	0.0105	98.7820	0.0105	30.0404	0.0105	194.3842	0.0105	213.9495	0.0105	223.4777	0.0105
0.0304	68.9068	0.0304	55.3029	0.0304	107.0490	0.0305	32.3464	0.0305	213.9495	0.0304	223.4777	0.0304	229.8954	0.0304
0.0504	71.0105	0.0503	57.4214	0.0504	111.4992	0.0504	33.6980	0.0504	223.4777	0.0504	229.8954	0.0504	232.6060	0.0504
0.0704	72.7653	0.0704	59.2040	0.0704	114.6064	0.0705	34.6718	0.0705	229.8954	0.0705	232.6060	0.0705	236.8798	0.0705
0.0804	73.5658	0.0803	59.8949	0.0804	115.9667	0.0805	35.2910	0.0805	232.6060	0.0804	236.8798	0.0804	238.9324	0.0804
0.1004	74.7146	0.1004	61.0298	0.1004	118.0905	0.1006	36.0253	0.1006	236.8798	0.1005	242.2098	0.1005	245.0195	0.1005
0.1104	75.0999	0.1103	61.3704	0.1105	119.1122	0.1105	36.4054	0.1105	238.9324	0.1105	242.2098	0.1105	247.6292	0.1105
0.1305	75.9336	0.1305	62.1002	0.1306	120.7245	0.1307	36.9159	0.1307	242.2098	0.1305	245.0195	0.1305	249.8656	0.1305
0.1505	76.6051	0.1505	62.7872	0.1506	122.0596	0.1506	37.3953	0.1506	245.0195	0.1505	257.1907	0.1505	260.4577	0.1505
0.1705	77.1552	0.1705	63.4078	0.1706	123.2024	0.1707	37.7977	0.1707	247.6292	0.1706	257.1907	0.1706	263.4199	0.1706
0.1904	77.6641	0.1904	64.0562	0.1905	124.3223	0.1906	38.1299	0.1906	249.8656	0.1905	260.4577	0.1905	266.4561	0.1905
0.2705	79.0619	0.2705	65.2859	0.2705	127.2984	0.2707	39.2185	0.2707	257.1907	0.2706	263.4199	0.2706	271.8418	0.2706
0.3106	79.8281	0.3107	66.1106	0.3107	128.5245	0.3108	39.6890	0.3108	260.4577	0.3107	266.4561	0.3107	274.7410	0.3107
0.3507	80.4319	0.3508	66.7413	0.3508	129.5945	0.3509	40.1912	0.3509	263.4199	0.3509	271.8418	0.3509	274.7410	0.3509
0.3905	81.0303	0.3906	67.4343	0.3906	130.5810	0.3907	40.7291	0.3907	266.4561	0.3906	274.7410	0.3906	281.3253	0.3906
0.4708	82.2266	0.4708	68.4737	0.4709	132.2158	0.4710	41.5243	0.4710	271.8418	0.4709	274.7410	0.4709		0.4709
0.5109	82.7544	0.5111	68.9808	0.5111	133.0770	0.5114	42.0555	0.5114	274.7410	0.5111		0.5111		0.5111
0.6107	84.0100	0.6107	70.4306	0.6108	134.9918	0.6110	43.3505	0.6110	281.3253	0.6109		0.6109		0.6109

HACT-1			HACT-2			HACT-3			HACT-4			HACT-5		
Presión relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm ³ /g STP)		Presión relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm ³ /g STP)		Presión relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm ³ /g STP)		Presión relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm ³ /g STP)		Presión relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm ³ /g STP)	
0.6505	84.6653		0.6507	71.2064		0.6508	135.9013		0.6510	43.9220		0.6508	284.0482	
0.6704	85.0279		0.6705	71.7920		0.6707	136.3955		0.6708	44.3058		0.6705	285.5138	
0.7507	86.3198		0.7508	73.4549		0.7509	138.4299		0.7510	45.6508		0.7509	290.7742	
0.7904	87.3098		0.7905	74.5590		0.7906	139.5306		0.7908	46.5296		0.7907	293.5818	
0.8508	88.6665		0.8510	76.4446		0.8510	141.5061		0.8511	48.3688		0.8510	297.4994	
0.8706	89.4027		0.8710	77.3420		0.8709	142.3643		0.8711	49.2465		0.8711	299.1664	
0.9106	90.4358		0.9109	78.8101		0.9109	144.3231		0.9109	51.6277		0.9108	301.6591	
0.9256	90.8388		0.9257	79.4639		0.9258	145.4507		0.9259	52.9258		0.9257	302.8823	
0.9405	91.4111		0.9406	80.2327		0.9408	146.7361		0.9409	54.5508		0.9408	304.1104	
0.9557	91.9367		0.9557	80.8384		0.9558	148.1580		0.9560	56.6300		0.9559	305.7031	
0.9707	92.5511		0.9710	81.7701		0.9709	149.7982		0.9711	59.3159		0.9710	307.3418	
0.9905	94.3645		0.9908	84.8026		0.9908	154.1824		0.9909	65.4416		0.9909	310.5878	
0.9809	93.1693		0.9812	82.7104		0.9813	152.0317		0.9813	62.9469		0.9812	308.9404	
0.9456	92.0041		0.9457	80.9100		0.9458	149.0491		0.9460	57.8436		0.9458	306.0468	
0.9105	91.3533		0.9107	80.2312		0.9108	147.7190		0.9109	55.0717		0.9107	304.1882	
0.7231	89.1295		0.7233	77.3546		0.7235	143.2224		0.7236	49.2023		0.7234	295.5593	
0.6060	87.5648		0.6062	75.4522		0.6063	141.2794		0.6048	47.5414		0.6063	289.9134	
0.4890	85.6520		0.4876	73.5596		0.4876	138.0013		0.4877	45.4942		0.4876	282.3520	
0.3011	81.6289		0.3000	68.8872		0.3000	129.8915		0.3000	41.2882		0.3000	261.9145	
0.1011	78.1415		0.1013	65.5431		0.1000	120.3936		0.1001	38.5890		0.1000	240.4593	

Continuación tabla 6.22- A. **Fuente:** Microsoft Excel 2013. Elaboración propia.

Tabla 6.22-B. Datos para la construcción de isotermas para el diseño con el agente activante ácido fosfórico (H_3PO_4)

HACT-6			HACT-7			HACT-8			HACT-9			HACT-10		
Presión relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm³/g STP)	Presión relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm³/g STP)	Presión relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm³/g STP)	Presión relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm³/g STP)	Presión relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm³/g STP)	Presión relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm³/g STP)	Presión relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm³/g STP)	Presión relativa (P/P°)
0.0104	292.5166	0.0101	271.6866	0.0105	276.0667	0.0105	189.1236	0.0102	188.1283					
0.0304	328.6721	0.0302	301.5476	0.0305	305.5425	0.0305	204.3355	0.0303	202.4094					
0.0504	346.5638	0.0502	317.1876	0.0504	321.4192	0.0504	211.2191	0.0504	208.6486					
0.0704	358.4971	0.0703	327.6879	0.0705	332.4654	0.0705	215.3553	0.0703	212.4953					
0.0803	363.2024	0.0802	331.9366	0.0804	336.8870	0.0803	216.9129	0.0802	214.0930					
0.1004	370.9717	0.1002	338.9030	0.1005	344.1504	0.1005	219.5400	0.1002	216.4749					
0.1104	374.2689	0.1103	341.9635	0.1105	347.2819	0.1104	220.6342	0.1102	217.6472					
0.1305	379.9666	0.1304	346.8216	0.1307	352.6216	0.1305	222.5383	0.1304	219.3474					
0.1506	384.8502	0.1504	350.7767	0.1506	356.8692	0.1505	224.2090	0.1505	220.9092					
0.1706	389.0695	0.1706	354.2858	0.1706	360.4867	0.1706	225.6402	0.1704	222.1907					
0.1905	392.8677	0.1904	357.1914	0.1906	363.6326	0.1905	226.9129	0.1904	223.4664					
0.2705	404.8756	0.2705	365.5046	0.2706	372.4746	0.2706	231.0239	0.2704	226.9453					
0.3107	409.9743	0.3107	368.8637	0.3108	375.7427	0.3107	232.7899	0.3106	228.4128					
0.3508	414.7633	0.3509	372.0979	0.3509	378.7258	0.3509	234.3996	0.3507	229.7844					
0.3905	419.3684	0.3906	375.2016	0.3906	381.4100	0.3907	235.8736	0.3905	231.0503					
0.4708	428.5242	0.4710	381.1270	0.4710	386.6211	0.4709	238.6722	0.4708	233.3556					
0.5110	433.2805	0.5113	384.3739	0.5112	389.3131	0.5113	240.0937	0.5111	234.5890					
0.6108	444.9494	0.6110	393.4286	0.6109	396.6860	0.6109	243.6067	0.6108	237.4393					

HACT-6			HACT-7			HACT-8			HACT-9			HACT-10		
Presión relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm³/g STP)		Presión relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm³/g STP)		Presión relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm³/g STP)		Presión relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm³/g STP)		Presión relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm³/g STP)	
0.6506	449.7991		0.6509	397.9569		0.6509	400.5129		0.6510	245.0395		0.6508	238.6155	
0.6704	452.1929		0.6708	400.6623		0.6706	402.4278		0.6707	245.9016		0.6706	239.3354	
0.7508	461.7279		0.7509	413.4689		0.7510	412.2676		0.7508	249.1906		0.7507	241.9588	
0.7904	466.6144		0.7907	421.2284		0.7907	417.6985		0.7907	251.0372		0.7905	243.4525	
0.8508	473.7245		0.8510	435.2420		0.8510	427.8572		0.8511	254.1076		0.8510	245.7941	
0.8708	476.1590		0.8710	440.4396		0.8711	431.7221		0.8710	255.1848		0.8708	246.7770	
0.9107	480.7304		0.9109	451.8342		0.9109	440.4051		0.9109	257.5420		0.9108	248.7774	
0.9256	482.7021		0.9258	456.9121		0.9258	444.4271		0.9257	258.5225		0.9258	249.5799	
0.9406	484.5215		0.9407	462.3698		0.9408	448.8417		0.9407	259.5337		0.9407	250.5502	
0.9557	486.5592		0.9557	468.5914		0.9559	454.1752		0.9558	260.6323		0.9559	251.6413	
0.9708	488.8635		0.9710	475.6750		0.9710	460.7944		0.9711	261.8607		0.9710	252.7570	
0.9907	493.0151		0.9909	486.3917		0.9909	472.5353		0.9909	263.8860		0.9908	254.8648	
0.9812	491.4600		0.9813	482.8968		0.9813	468.9090		0.9813	262.9240		0.9811	253.7176	
0.9457	488.0163		0.9458	473.8305		0.9458	457.5192		0.9459	261.2956		0.9458	252.0688	
0.9107	485.2137		0.9106	464.2230		0.9108	448.8535		0.9108	259.9976		0.9107	251.0291	
0.7234	470.5116		0.7233	428.6874		0.7235	422.2689		0.7235	253.5664		0.7234	245.9288	
0.6062	459.4362		0.6063	409.3726		0.6049	408.1414		0.6064	249.5387		0.6063	242.8944	
0.4876	444.2895		0.4877	390.5836		0.4876	393.3826		0.4876	244.4499		0.4876	239.1759	
0.3015	410.9637		0.3000	370.3955		0.3000	374.6821		0.3000	233.1079		0.3000	230.0062	
0.1014	373.3349		0.1000	342.6533					0.1000	220.7405		0.1000	219.3510	

Continuación tabla 6.22- B.

Fuente: Microsoft Excel 2013. Elaboración propia.

Tabla 6.22-C. Datos para la construcción de isotermas para el diseño con el agente activante ácido fosfórico (H_3PO_4)

HACT-11			HACT-12			HACT-13			HACT-14			HACT-15		
Presión relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm ³ /g STP)	Presión relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm ³ /g STP)	Presión relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm ³ /g STP)	Presión relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm ³ /g STP)	Presión relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm ³ /g STP)	Presión relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm ³ /g STP)	Presión relativa (P/P°)	Volumen adsorbido (cm ³ /g STP)	Presión relativa (P/P°)
0.0103	217.0668	0.0106	246.0956	0.0102	80.1051	0.0105	89.6268	0.0105	86.9547					
0.0303	232.6152	0.0306	273.2821	0.0302	87.0956	0.0305	96.8061	0.0305	95.6602					
0.0503	239.3058	0.0505	286.5856	0.0501	90.7689	0.0504	100.5867	0.0505	99.3964					
0.0704	243.4653	0.0705	295.4740	0.0702	93.3293	0.0705	103.0100	0.0804	102.3237					
0.0802	244.8728	0.0804	298.7614	0.0801	94.2590	0.0804	104.1707	0.1005	104.1498					
0.1004	247.4210	0.1005	304.1140	0.1001	95.8138	0.1006	106.0513	0.1105	105.3631					
0.1103	248.4629	0.1105	306.3414	0.1102	96.8814	0.1104	106.7419	0.1205	106.1368					
0.1304	250.3186	0.1306	310.1434	0.1304	98.1820	0.1306	108.0076	0.1306	106.8658					
0.1504	251.8575	0.1507	313.2789	0.1502	99.3257	0.1506	109.1955	0.1506	107.7205					
0.1704	253.2617	0.1707	316.0464	0.1703	100.4804	0.1706	110.2048	0.1707	108.6889					
0.1903	254.4857	0.1905	318.3030	0.1902	101.4563	0.1905	111.1821	0.1755	109.1021					
0.2704	258.7500	0.2707	325.7895	0.2703	104.3318	0.2706	114.0938	0.1805	109.4340					
0.3106	260.3479	0.3108	328.9111	0.3105	105.9078	0.3107	115.3942	0.1906	109.9277					
0.3507	262.0024	0.3509	331.8496	0.3507	107.2498	0.3509	116.6064	0.2706	111.7162					
0.3904	263.4705	0.3908	334.6466	0.3903	108.5809	0.3906	117.7519	0.3108	112.5971					
0.4708	266.3152	0.4710	340.3223	0.4707	111.0870	0.4710	119.7289	0.3509	113.4270					
0.6106	270.9528	0.5112	343.1486	0.6107	115.8746	0.5112	120.7938	0.3907	114.2453					
0.7507	276.2631	0.6108	351.6197	0.7507	123.3526	0.6110	123.3027	0.4308	115.0538					
0.7903	278.0244	0.6507	355.8180	0.7909	127.2790	0.6508	124.3495	0.4510	115.6262					
0.8508	280.7951	0.6706	358.0467	0.8510	132.9995	0.6707	124.9192	0.4710	115.9810					

HACT-11			HACT-12			HACT-13			HACT-14			HACT-15		
Presión relativa (P/P°)	Volúmen adsorbido (cm³/g STP)		Presión relativa (P/P°)	Volúmen adsorbido (cm³/g STP)		Presión relativa (P/P°)	Volúmen adsorbido (cm³/g STP)		Presión relativa (P/P°)	Volúmen adsorbido (cm³/g STP)		Presión relativa (P/P°)	Volúmen adsorbido (cm³/g STP)	
0.8706	281.8571		0.7508	368.5479		0.8710	135.4615		0.7509	127.3372		0.5412	116.9345	
0.9109	284.2434		0.7906	374.6634		0.9110	140.9241		0.7907	128.6237		0.6109	117.9246	
0.9405	286.0320		0.8509	385.2905		0.9407	144.4809		0.8510	131.0111		0.7508	119.6011	
0.9707	288.0767		0.8709	389.1934		0.9711	148.1763		0.8710	131.9589		0.7906	120.3416	
0.9907	290.3101		0.9107	397.3495		0.9909	152.2264		0.9110	134.1740		0.8709	121.6214	
0.9810	289.2962		0.9257	400.4836		0.9812	150.6854		0.9259	135.1484		0.9408	122.9372	
0.9456	287.5044		0.9407	403.7672		0.9458	147.8326		0.9409	136.1711		0.9709	123.8030	
0.9106	286.0983		0.9557	407.1367		0.9107	146.1973		0.9558	137.2789		0.9909	124.9164	
0.7232	279.8568		0.9709	410.7823		0.7234	134.5288		0.9710	138.8247		0.9812	124.4440	
0.6061	276.0931		0.9909	416.1921		0.6063	129.1593		0.9908	142.1862		0.9459	124.2217	
0.4876	271.3785		0.9812	414.9032		0.4877	122.5079		0.9813	140.7559		0.9109	123.9256	
0.3012	260.2479		0.9459	410.4661		0.3000	110.4154		0.9459	137.6879		0.7236	122.5229	
0.1011	247.5959		0.9109	405.8558		0.1001	102.9300		0.9108	135.9432		0.4876	119.9577	
			0.7235	379.9852					0.7235	130.5376		0.3000	117.1988	
			0.6064	364.1483					0.6064	128.0429		0.1001	112.5229	
			0.4877	346.6576					0.4876	124.4641				
			0.3000	328.3604					0.3000	115.9180				
			0.0999	304.4938					0.1000	107.3551				

Continuación tabla 6.22- C.

Fuente: Microsoft Excel 2013. Elaboración propia.

Tabla 6.22-D. Datos para la construcción de isotermas para el diseño con el agente activante ácido fosfórico (H_3PO_4)

HACT-16		HACT-17	
Presión relativa (P/P°)	Volúmen adsorbido (cm ³ /g STP)	Presión relativa (P/P°)	Volúmen adsorbido (cm ³ /g STP)
0.0106	173.8485	0.0107	135.0608
0.0306	187.7062	0.0306	148.1927
0.0505	193.9905	0.0506	155.3903
0.0706	198.0571	0.0706	160.6751
0.0805	199.6880	0.0806	162.9885
0.1106	203.4762	0.1105	168.9571
0.1307	205.3608	0.1307	172.5653
0.1507	207.0028	0.1507	175.9235
0.1706	208.2589	0.1708	179.2688
0.1905	209.4548	0.1906	182.2406
0.2706	213.5627	0.2707	193.3879
0.3108	215.2271	0.3109	198.9130
0.3509	216.8359	0.3908	209.4980
0.3906	218.2941	0.4710	220.5117
0.4709	220.9418	0.6110	242.6607
0.6109	225.4946	0.7509	275.8013
0.6707	227.6515	0.7907	290.0458
0.7509	230.4460	0.8510	321.0908
0.7907	231.8387	0.9109	379.2237
0.8510	234.2437	0.9407	426.5465
0.8710	235.3020	0.9710	471.5420
0.9108	237.2172	0.9909	554.8274
0.9258	238.2159	0.9814	508.7007
0.9560	240.4854	0.9460	466.0945
0.9710	241.6488	0.9109	438.5406
0.9909	244.0527	0.7236	316.3093
0.9812	242.9282	0.6048	275.6595
0.9459	240.9918	0.4877	246.0674
0.9109	239.5757	0.3000	198.5713
0.7235	234.2073		
0.9560	240.4854		
0.6049	231.2975		
0.4876	226.9868		

Tabla 6.23. Datos de la linearización de la ecuación BET para la determinación del área superficial de los tratamientos realizados en el diseño con el agente activante ácido fosfórico (H_3PO_4)

	HACT-1	HACT-2	HACT-3	HACT-4	HACT-5	HACT-6	HACT-7	HACT-8
NA	6.02E+23	6.02E+23	6.02E+23	6.02E+23	6.02E+23	6.02E+23	6.02E+23	6.02E+23
Area de N2	1.62E-19	1.62E-19	1.62E-19	1.62E-19	1.62E-19	1.62E-19	1.62E-19	1.62E-19
Vmol(ml)	2.24E+04	2.24E+04	2.24E+04	2.24E+04	2.24E+04	2.24E+04	2.24E+04	2.24E+04
I	2.21E-06	3.49E-06	3.16E-06	5.66E-06	2.41E-06	1.70E-06	9.43E-07	1.47E-06
P	0.0148522	0.0183004	9.42E-03	3.11E-02	0.0046881	3.01E-03	0.00330539	3.25E-03
SBET (m2/g)	293.0527	237.8253	461.9095	139.9635	928.0720	1445.2342	1316.6025	1339.3559
C	6708.9775	5250.8652	2983.4649	5493.6406	1950.0627	1775.8718	3504.8405	2204.5773
Vmon(cm3)	67.3201	54.6332	106.1098	32.1524	213.1966	331.9991	302.4498	307.6768
R2	0.9998	0.9996	0.9991	0.9996	0.9997	0.9995	0.9994	0.9995

	HACT-9	HACT-10	HACT-11	HACT-12	HACT-13	HACT-14	HACT-15	HACT-16	HACT-17
NA	6.02E+23	6.02E+23	6.02E+23	6.02E+23	6.02E+23	6.02E+23	6.02E+23	6.02E+23	6.02E+23
Area de N2	1.62E-19	1.62E-19	1.62E-19	1.62E-19	1.62E-19	1.62E-19	1.62E-19	1.62E-19	1.62E-19
Vmol(ml)	2.24E+04	2.24E+04	2.24E+04	2.24E+04	2.24E+04	2.24E+04	2.24E+04	2.24E+04	2.24E+04
I	9.25E-07	1.97E-07	1.45E-06	2.09E-06	3.52E-06	5.35E-06	2.46E-06	1.57E-06	8.77E-07
P	5.02E-03	0.00509326	0.00440379	3.65E-03	1.16E-02	0.010427	1.07E-02	5.44E-03	4.42E-03
SBET (m2/g)	867.4669	854.6506	988.1705	1190.7354	375.5505	417.2721	407.6207	799.4674	985.2410
C	5426.5529	25803.5067	3041.5565	1748.8163	3292.4743	1951.5141	4348.0242	3460.2839	5039.4661
Vmon(cm3)	199.2745	196.3303	227.0025	273.5357	86.2714	95.8557	93.6386	183.6536	226.3295
R2	0.9997	0.9997	0.9998	0.9996	0.9997	0.9998	0.9998	0.9998	0.9999

Donde: **Na**: constante de Avogadro, **Am**: área de sección transversal del N_2 , **Vmol**: volumen molar del gas, **I**: intercepto de la curva BET (1/VmC), **P**: pendiente de la curva BET (C-1/VmC), **Vmon**: volumen de la monocapa, **C**: constante y **R²**: coeficiente de correlación lineal. **Fuente:** Microsoft Excel 2013. *Elaboración propia.*

Tabla 6.24. Tabla resumen para el análisis de adsorción de nitrógeno (N_2) correspondiente a los tratamientos del diseño con el agente activante ácido fosfórico (H_3PO_4)

Áreas			Volumen de poro				Tamaño de poro		Factor de conversión			
HACT	SBET (m2/g) ^a	Smi (m2/g) ^b	Sext =Sme+Sma	Sme (m2/g) ^c	Sma (m2/g) ^c	Vmi (cm3/g) ^b	Vme (cm3/g) ^c	Vnáy (cm3/g) ^d	Efectivo (nm) ^d	Promedio (nm) ^e	FC BET	FC BJH
AC-0	649.41	307.24	342.17	218.64	123.53	0.12	0.35	0.86	12.56	6.49	1.07	0.85
1	293.05	271.98	21.07	17.94	3.12	0.12	0.02	0.15	1.03	3.36	1.25	0.88
2	237.83	211.65	26.17	21.37	4.81	0.09	0.03	0.13	1.03	3.62	1.22	0.86
3	461.91	433.98	27.93	23.51	4.42	0.19	0.04	0.24	1.03	3.01	1.22	1.37
4	139.96	117.09	22.88	15.22	7.66	0.05	0.03	0.10	1.31	5.09	1.20	1.06
5	928.07	865.48	62.59	58.38	4.21	0.40	0.11	0.48	1.03	2.92	1.21	1.22
6	1445.23	1335.95	109.28	103.83	5.45	0.63	0.20	0.76	1.03	2.92	1.20	1.24
7	1316.60	1129.44	187.16	163.76	23.40	0.49	0.21	0.75	1.21	3.80	1.21	0.69
8	1339.36	1202.65	136.71	118.90	17.82	0.53	0.18	0.73	1.03	5.61	1.21	0.96
9	867.47	821.98	45.48	41.21	4.28	0.35	0.05	0.41	1.03	3.02	1.27	0.71
10	854.65	818.28	36.37	31.55	4.82	0.35	0.04	0.39	1.03	2.96	1.28	0.63
11	988.17	948.35	39.82	34.20	5.62	0.40	0.04	0.45	1.03	2.99	1.30	0.57
12	1190.74	1042.44	148.30	134.79	13.51	0.46	0.16	0.64	1.03	3.59	1.23	0.63
13	375.55	278.33	97.22	82.56	14.66	0.13	0.08	0.24	1.03	4.01	1.13	0.42
14	417.27	384.03	33.24	28.58	4.65	0.17	0.05	0.22	1.03	3.23	1.23	1.05
15	407.62	394.34	13.28	12.27	1.02	0.17	0.03	0.19	1.03	2.69	1.23	1.57
16	799.47	762.65	36.82	32.93	3.89	0.33	0.05	0.38	1.03	2.94	1.27	0.91
17	985.24	947.54	37.70	34.04	3.66	0.39	0.03	0.44	1.03	2.92	1.30	0.28

Donde: Área superficial específica (**SBET**), superficie microporosa (**Smi**), superficie externa (**Sext**), superficie mesoporosa (**Sme**), superficie macroporosa (**Sma**), volumen de microporosidad efectiva (**Vmi**), volumen de mesoporos (**Vme**), volumen máximo de poro (**Vmax**), tamaño de poro efectivo (**Efectivo**), tamaño promedio de poro (**Promedio**), **FCBET**: SBET de gráfica corregida/SBET original, **FCDF**: áreas meso y macroporosa del análisis/(Sext). **a**: método BET, **b**: Método t-plot, **c**: Teoría funcional de la densidad (Density Functional Theory: DFT) **d**: Método de Hovarth –Kawazoe y **e**: Método BJH. **Fuente**: Microsoft Excel 2013. *Elaboración propia*

Tabla 6.25-A. Datos para la distribución del tamaño de poro para los tratamientos realizados en el diseño con el agente activante ácido fosfórico (H_3PO_4)

Poro (nm)	Volumen de poro diferencial (cm ³ /g)									
	HACT-1	HACT-2	HACT-3	HACT-4	HACT-5	HACT-6	HACT-7	HACT-8	HACT-9	HACT-10
1.4833	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0362	0.0000
1.5905	0.0311	0.0362	0.0925	0.0239	0.2165	0.4728	0.0119	0.3882	0.1504	0.0954
1.7156	0.0169	0.0251	0.0642	0.0166	0.1263	0.2816	0.0208	0.2749	0.0629	0.0325
1.8586	0.0432	0.0529	0.0717	0.0154	0.1269	0.2966	0.0301	0.3199	0.0327	0.0177
2.0015	0.0660	0.0580	0.0981	0.0371	0.1578	0.3168	0.0406	0.3660	0.0288	0.0314
2.1624	0.0307	0.0215	0.0951	0.0200	0.1577	0.2691	0.0493	0.3119	0.0230	0.0274
2.3411	0.0274	0.0316	0.0652	0.0146	0.1359	0.2308	0.0548	0.2150	0.0302	0.0183
2.5198	0.0205	0.0393	0.0700	0.0093	0.1337	0.2183	0.0591	0.1652	0.0300	0.0351
2.7343	0.0113	0.0031	0.0505	0.0093	0.1442	0.2314	0.0620	0.1277	0.0379	0.0179
2.9487	0.0216	0.0173	0.0341	0.0071	0.1361	0.1916	0.0639	0.0694	0.0390	0.0119
3.1810	0.0208	0.0246	0.0318	0.0076	0.1238	0.1821	0.0657	0.0495	0.0383	0.0222
3.4312	0.0205	0.0258	0.0314	0.0119	0.1565	0.2210	0.0679	0.0425	0.0422	0.0282
3.6993	0.0187	0.0121	0.0145	0.0000	0.1162	0.1864	0.0694	0.0287	0.0326	0.0191
4.0031	0.0191	0.0096	0.0152	0.0000	0.1148	0.2004	0.0713	0.0405	0.0389	0.0250
4.3248	0.0166	0.0117	0.0225	0.0108	0.1381	0.2265	0.0743	0.0595	0.0464	0.0359
4.6643	0.0150	0.0165	0.0180	0.0117	0.1227	0.2224	0.0781	0.0687	0.0493	0.0339
5.0396	0.0149	0.0194	0.0167	0.0108	0.1178	0.2185	0.0824	0.0899	0.0495	0.0339
5.4328	0.0188	0.0215	0.0213	0.0091	0.1137	0.2118	0.0871	0.1231	0.0468	0.0335
5.8795	0.0244	0.0361	0.0253	0.0129	0.1139	0.2006	0.0931	0.1226	0.0513	0.0389
6.3442	0.0198	0.0316	0.0249	0.0125	0.1010	0.1824	0.1001	0.1336	0.0557	0.0403
6.8446	0.0146	0.0195	0.0227	0.0069	0.0844	0.1657	0.1074	0.1565	0.0483	0.0332
7.3986	0.0139	0.0179	0.0167	0.0054	0.0642	0.1229	0.1131	0.1233	0.0372	0.0275
7.9883	0.0202	0.0228	0.0167	0.0081	0.0651	0.1190	0.1190	0.1143	0.0383	0.0298
8.6317	0.0279	0.0291	0.0214	0.0142	0.0762	0.1383	0.1268	0.1439	0.0492	0.0360
9.3108	0.0210	0.0268	0.0203	0.0156	0.0630	0.1192	0.1346	0.1482	0.0475	0.0312
10.0613	0.0130	0.0195	0.0155	0.0128	0.0407	0.0818	0.1405	0.1150	0.0345	0.0219
10.8655	0.0121	0.0186	0.0150	0.0120	0.0373	0.0744	0.1459	0.1087	0.0319	0.0220
11.7233	0.0144	0.0195	0.0150	0.0116	0.0383	0.0690	0.1510	0.1009	0.0294	0.0235

Poro (nm)	Volumen de poro diferencial (cm ³ /g)									
	HACT-1	HACT-2	HACT-3	HACT-4	HACT-5	HACT-6	HACT-7	HACT-8	HACT-9	HACT-10
12.6526	0.0219	0.0247	0.0173	0.0157	0.0456	0.0643	0.1560	0.0975	0.0276	0.0250
13.6713	0.0128	0.0181	0.0164	0.0180	0.0320	0.0556	0.1606	0.0938	0.0262	0.0229
14.7614	0.0095	0.0135	0.0151	0.0191	0.0203	0.0467	0.1649	0.0891	0.0247	0.0207
15.9409	0.0082	0.0115	0.0146	0.0194	0.0174	0.0412	0.1690	0.0846	0.0232	0.0185
17.2097	0.0071	0.0106	0.0144	0.0187	0.0197	0.0381	0.1728	0.0796	0.0218	0.0163
18.5858	0.0059	0.0103	0.0157	0.0187	0.0226	0.0377	0.1764	0.0762	0.0203	0.0143
20.0691	0.0050	0.0099	0.0194	0.0210	0.0206	0.0367	0.1799	0.0753	0.0185	0.0135
21.6596	0.0061	0.0098	0.0187	0.0213	0.0173	0.0286	0.1832	0.0691	0.0165	0.0135
23.3931	0.0081	0.0099	0.0171	0.0217	0.0149	0.0232	0.1862	0.0646	0.0149	0.0144
25.2517	0.0065	0.0078	0.0159	0.0217	0.0146	0.0219	0.1890	0.0610	0.0135	0.0142
27.2711	0.0045	0.0041	0.0147	0.0224	0.0168	0.0212	0.1917	0.0609	0.0127	0.0129
29.4513	0.0027	0.0010	0.0100	0.0165	0.0130	0.0148	0.1936	0.0449	0.0089	0.0087
31.7924	0.0020	0.0000	0.0083	0.0146	0.0113	0.0127	0.1953	0.0407	0.0078	0.0075
34.3301	0.0007	0.0000	0.0073	0.0151	0.0111	0.0137	0.1973	0.0466	0.0087	0.0081
37.0644	0.0000	0.0000	0.0020	0.0102	0.0065	0.0103	0.1990	0.0397	0.0071	0.0054
40.0309	0.0000	0.0000	0.0036	0.0121	0.0060	0.0104	0.2006	0.0402	0.0067	0.0050
43.2298	0.0016	0.0014	0.0062	0.0128	0.0058	0.0090	0.2018	0.0328	0.0053	0.0045
46.6789	0.0040	0.0068	0.0108	0.0173	0.0076	0.0103	0.2029	0.0357	0.0056	0.0055
50.3961	0.0071	0.0126	0.0182	0.0267	0.0116	0.0142	0.2044	0.0482	0.0075	0.0080
54.4171	0.0058	0.0109	0.0154	0.0227	0.0093	0.0109	0.2055	0.0390	0.0060	0.0065
58.7597	0.0035	0.0068	0.0095	0.0142	0.0055	0.0063	0.2062	0.0238	0.0036	0.0040
63.4419	0.0028	0.0056	0.0079	0.0118	0.0043	0.0048	0.2067	0.0193	0.0028	0.0032
68.4994	0.0032	0.0065	0.0090	0.0137	0.0047	0.0034	0.2073	0.0219	0.0031	0.0036
73.9679	0.0020	0.0042	0.0058	0.0089	0.0010	0.0000	0.2077	0.0139	0.0016	0.0023
79.8653	0.0011	0.0033	0.0046	0.0072	0.0000	0.0000	0.2078	0.0097	0.0000	0.0009
86.2452	0.0000	0.0024	0.0026	0.0067	0.0000	0.0000	0.2078	0.0000	0.0000	0.0000
93.1255	0.0000	0.0000	0.0000	0.0006	0.0000	0.0000	0.2078	0.0000	0.0000	0.0000
100.5599	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.2078	0.0000	0.0000	0.0000
108.5661	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.2078	0.0000	0.0000	0.0000
117.2335	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.2078	0.0000	0.0000	0.0000
126.5800	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.2078	0.0000	0.0000	0.0000
136.6771	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.2078	0.0000	0.0000	0.0000

Continúa de la tabla 6.25-A. Fuente: Microsoft Excel 2013. Elaboración propia.

Tabla 6.25-B. Datos para la distribución del tamaño de poro para los tratamientos realizados en el diseño con el agente activante ácido fosfórico (H_3PO_4)

Poro (nm)	Volumen de poro diferencial (cm ³ /g)									
	HACT-11	HACT-12	HACT-13	HACT-14	HACT-15	HACT-16	HACT-17	AC-0		
1.4833	0.0000	0.0000	0.0215	0.0000	0.0000	0.0265	0.0000	0.2848		
1.5905	0.0938	0.3388	0.0781	0.0849	0.0948	0.1307	0.0000	0.2583		
1.7156	0.0279	0.1960	0.0437	0.0566	0.0325	0.0532	0.0000	0.0132		
1.8586	0.0099	0.2164	0.0432	0.0390	0.0000	0.0441	0.0000	0.0000		
2.0015	0.0000	0.1899	0.0176	0.0779	0.0390	0.0587	0.0000	0.0000		
2.1624	0.0000	0.1228	0.0512	0.0479	0.1199	0.0464	0.0000	0.0000		
2.3411	0.0037	0.0955	0.0415	0.0538	0.0362	0.0316	0.0000	0.0000		
2.5198	0.0190	0.0716	0.0468	0.0588	0.0730	0.0286	0.0200	0.0482		
2.7343	0.0412	0.0834	0.0315	0.0540	0.0058	0.0507	0.0173	0.1477		
2.9487	0.0249	0.0729	0.0496	0.0455	0.0147	0.0394	0.0241	0.1465		
3.1810	0.0289	0.0646	0.0485	0.0466	0.0209	0.0411	0.0306	0.1230		
3.4312	0.0404	0.0745	0.0492	0.0521	0.0302	0.0498	0.0197	0.0869		
3.6993	0.0324	0.0680	0.0358	0.0319	0.0306	0.0330	0.0131	0.0509		
4.0031	0.0372	0.0782	0.0348	0.0318	0.0373	0.0387	0.0209	0.0667		
4.3248	0.0395	0.0899	0.0451	0.0412	0.0147	0.0552	0.0278	0.1085		
4.6643	0.0393	0.1169	0.0514	0.0385	0.0130	0.0384	0.0308	0.1515		
5.0396	0.0412	0.1453	0.0518	0.0371	0.0130	0.0363	0.0317	0.1550		
5.4328	0.0430	0.1627	0.0465	0.0355	0.0126	0.0484	0.0329	0.1439		
5.8795	0.0435	0.1695	0.0466	0.0355	0.0118	0.0482	0.0388	0.1736		
6.3442	0.0447	0.1819	0.0628	0.0370	0.0110	0.0425	0.0404	0.1919		
6.8446	0.0453	0.1884	0.0855	0.0349	0.0104	0.0388	0.0364	0.1924		
7.3986	0.0368	0.1490	0.0891	0.0259	0.0080	0.0287	0.0281	0.1510		
7.9883	0.0370	0.1479	0.1022	0.0249	0.0119	0.0269	0.0298	0.1856		
8.6317	0.0445	0.1891	0.1225	0.0309	0.0191	0.0310	0.0402	0.3071		
9.3108	0.0406	0.1837	0.1056	0.0313	0.0133	0.0293	0.0383	0.3293		
10.0613	0.0289	0.1360	0.0727	0.0249	0.0083	0.0231	0.0283	0.2849		
10.8655	0.0266	0.1294	0.0668	0.0237	0.0072	0.0234	0.0272	0.2813		
11.7233	0.0251	0.1231	0.0649	0.0221	0.0065	0.0244	0.0263	0.2701		

Poro (nm)	Volumen de poro diferencial (cm ³ /g)									
	HACT-11	HACT-12	HACT-13	HACT-14	HACT-15	HACT-16	HACT-17	AC-0		
12.6526	0.0270	0.1160	0.0754	0.0225	0.0060	0.0271	0.0251	0.2982		
13.6713	0.0274	0.1098	0.0752	0.0226	0.0059	0.0220	0.0221	0.3538		
14.7614	0.0254	0.1007	0.0720	0.0215	0.0058	0.0168	0.0193	0.4085		
15.9409	0.0229	0.0910	0.0644	0.0205	0.0056	0.0153	0.0175	0.4504		
17.2097	0.0204	0.0815	0.0537	0.0195	0.0050	0.0160	0.0163	0.4765		
18.5858	0.0178	0.0722	0.0428	0.0182	0.0044	0.0180	0.0157	0.4818		
20.0691	0.0157	0.0648	0.0361	0.0166	0.0037	0.0188	0.0157	0.4545		
21.6596	0.0138	0.0596	0.0313	0.0147	0.0032	0.0151	0.0147	0.4091		
23.3931	0.0123	0.0551	0.0278	0.0132	0.0027	0.0123	0.0136	0.3601		
25.2517	0.0107	0.0497	0.0245	0.0117	0.0023	0.0127	0.0129	0.2945		
27.2711	0.0079	0.0441	0.0178	0.0109	0.0016	0.0153	0.0123	0.0759		
29.4513	0.0046	0.0298	0.0097	0.0075	0.0009	0.0119	0.0086	0.0000		
31.7924	0.0040	0.0260	0.0077	0.0063	0.0009	0.0102	0.0077	0.0000		
34.3301	0.0052	0.0301	0.0095	0.0065	0.0016	0.0097	0.0086	0.0000		
37.0644	0.0057	0.0260	0.0102	0.0051	0.0022	0.0050	0.0067	0.0143		
40.0309	0.0068	0.0240	0.0122	0.0068	0.0030	0.0041	0.0059	0.1557		
43.2298	0.0059	0.0174	0.0107	0.0070	0.0028	0.0040	0.0043	0.1874		
46.6789	0.0065	0.0166	0.0119	0.0092	0.0032	0.0057	0.0045	0.2508		
50.3961	0.0086	0.0202	0.0161	0.0137	0.0043	0.0090	0.0060	0.3735		
54.4171	0.0068	0.0156	0.0129	0.0113	0.0035	0.0074	0.0052	0.3161		
58.7597	0.0041	0.0092	0.0078	0.0069	0.0021	0.0045	0.0034	0.1990		
63.4419	0.0033	0.0071	0.0062	0.0056	0.0017	0.0036	0.0030	0.1670		
68.4994	0.0037	0.0079	0.0070	0.0064	0.0019	0.0041	0.0036	0.1942		
73.9679	0.0024	0.0018	0.0044	0.0040	0.0012	0.0026	0.0024	0.1266		
79.8653	0.0009	0.0000	0.0011	0.0031	0.0006	0.0008	0.0021	0.1038		
86.2452	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0023	0.0993		
93.1255	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0017	0.0387		
100.5599	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0010	0.0000		
108.5661	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0007	0.0000		
117.2335	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0009	0.0000		
126.5800	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0005	0.0000		
136.6771	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000		

Continúa de la tabla 6.25-B. Fuente: Microsoft Excel 2013. Elaboración propia.

Anexo 12: Análisis estadístico para el diseño con hidróxido de potasio (KOH)

Tabla 6.26. Diseño base para el agente activante hidróxido de potasio (KOH)

Factores	Bajo	Alto	Unidades
A:Relación de impregnación	-1.0	1.0	AgA/Mp
B:Temperatura	-1.0	1.0	°C
C: Tiempo	-1.0	1.0	Horas

Respuestas	Unidades
Eficiencia	%
Área Superficial	m ² /g

Donde: AgA/Mp: gramos de agente activante por gramos de materia prima.

Fuente: Statgraphics Centurión XV.

Tabla 6.27. Hoja de trabajo para para el diseño con hidróxido de potasio (KOH)

KAC	KACT	Relación de impregnación (AgA/Mp)	Temperatura (°C)	Tiempo (Horas)	Rendimiento (%)	Área Superficial (m2/g)
1	1	-1.0	-1.0	-1.0	42.0	7.94
2	3	-1.0	1.0	-1.0	24.58	377.27
3	7	1.0	1.0	-1.0	19.4	679.58
4	8	1.0	1.0	1.0	10.38	699.85
5	6	1.0	-1.0	1.0	22.36	20.51
6	5	1.0	-1.0	-1.0	21.17	2.51
7	2	-1.0	-1.0	1.0	43.35	6.11
8	10	0.0	0.0	0.0	25.18	232.78
9	4	-1.0	1.0	1.0	11.98	323.69
10	9	0.0	0.0	0.0	26.31	304.27

Donde: AgA/Mp: gramos de agente activante por gramos de materia prima. KAC: referido al orden realizado. KACT: referido al tratamiento realizado.

Fuente: Statgraphics Centurión XV.

Tabla 6.28. Matriz de Correlación

	A	B	C	AB	AC	BC
A	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
B	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000
AB	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000
AC	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
BC	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000

Fuente: Statgraphics Centurión XV.

Tabla 6.29. Efectos estimados para rendimiento (%)

Efecto	Estimado	Error Estd.	V.I.F.
promedio	24.671	0.252676	
A:Relacion de impregnación	-12.15	0.565	1.0
B:Temperatura	-15.635	0.565	1.0
C:Tiempo	-4.77	0.565	1.0
AB	8.76	0.565	1.0
AC	0.855	0.565	1.0
BC	-6.04	0.565	1.0
ABC	0.935	0.565	1.0

*Errores estándar basados en el error puro con 1 g.l.

Donde: **Error Estd.:** error estándar, **V.I.F:** factor de inflación de varianza

Fuente: Statgraphics Centurión XV.

Tabla 6.30. Análisis de varianza para Rendimiento por evaluación de modelos lineales generalizados.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Modelo	1056.1	5	211.219	125.49	0.0002
Residuo	6.73264	4	1.68316		
Total (Corr.)	1062.83	9			

Fuente: Statgraphics Centurión XV.

Tabla 6.31. Resumen estadístico para residuos del modelo refinado para rendimiento

Fila	Observados Valores	Ajustados Valores	Residuo	Error estudentizado para pronóstico	Inferior 95.0% para Media	Superior 95.0% para Media
1	42.0	42.3085	-0.3085	1.04944	33.6638	50.9532
2	24.58	23.9535	0.6265	1.04944	15.3088	32.5982
3	19.4	20.5635	-1.1635	1.04944	11.9188	29.2082
4	10.38	9.7535	0.6265	1.04944	1.10883	18.3982
5	22.36	22.6685	-0.3085	1.04944	14.0238	31.3132
6	21.17	21.3985	-0.2285	1.04944	12.7538	30.0432
7	43.35	43.5785	-0.2285	1.04944	34.9338	52.2232
8	25.18	24.671	0.509	0.83803	21.4605	27.8815
9	11.98	13.1435	-1.1635	1.04944	4.49883	21.7882
10	26.31	24.671	1.639	0.83803	21.4605	27.8815

Fuente: Statgraphics Centurión XV.

Tabla 6.32. Resumen estadístico para residuos del modelo refinado para rendimiento

Recuento	10
Promedio	0.0
Desviación Estándar	0.864911
Coeficiente de Variación	-3.89521E18%
Mínimo	-1.1635
Máximo	1.639
Rango	2.8025
Sesgo Estandarizado	0.49712
Curtosis Estandarizada	0.0388294

Fuente: Statgraphics Centurión XV.

Tabla 6.33. Efectos estimados para área superficial (%)

Efecto	Estimado	Error Estd.	V.I.F.
promedio	265.451	11.3557	
A:Relacion de impregnación	171.86	25.3921	1.0
B:Temperatura	510.83	25.3921	1.0
C:Tiempo	-4.285	25.3921	1.0
AB	167.375	25.3921	1.0
AC	23.42	25.3921	1.0
BC	-12.37	25.3921	1.0
ABC	13.505	25.3921	1.0

*Errores estándar basados en el error puro con 1 g.l.

Donde: **Error Estd.:** error estándar, **V.I.F:** factor de inflación de varianza. **Fuente:** Statgraphics Centurión XV.

Tabla 6.34. Análisis de varianza para área superficial por evaluación de modelos lineales generalizados.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Modelo	636995.	3	212332.	290.63	0.0000
Residuo	4383.55	6	730.592		
Total (Corr.)	641379.	9			

Fuente: Statgraphics Centurión XV.

Tabla 6.35. Resumen estadístico para residuos del modelo refinado para rendimiento

Fila	Observados Valores	Ajustados Valores	Residuo	Error estudentizado para pronóstico	Inferior 95.0% para Media	Superior 95.0% para Media
1	7.94	7.7935	0.1465	0.0068286	35.8633	-44.5225
2	377.27	351.249	26.0215	1.44375	35.8633	298.933
3	679.58	690.484	-10.9035	-0.521886	35.8633	638.168
4	699.85	690.484	9.3665	0.445153	35.8633	638.168
5	20.51	12.2785	8.2315	0.389458	35.8633	-40.0375
6	2.51	12.2785	-9.7685	-0.465067	35.8633	-40.0375
7	6.11	7.7935	-1.6835	-0.0785187	35.8633	-44.5225
8	232.78	265.451	-32.671	-1.36181	30.9707	241.447
9	323.69	351.249	-27.5585	-1.56933	35.8633	298.933
10	304.27	265.451	38.819	1.75787	30.9707	241.447

Promedio de 2 puntos centrales = 268.525

Promedio de las predicciones del modelo al centro = 265.451

Fuente: Statgraphics Centurión XV.

Tabla 6.36. Resumen estadístico para residuos del modelo refinado para área superficial

Recuento	10
Promedio	0.0
Desviación Estándar	22.0695
Coefficiente de Variación	%
Mínimo	-32.671
Máximo	38.819
Rango	71.49
Sesgo Estandarizado	0.32461
Curtosis Estandarizada	-0.139913

Fuente: Statgraphics Centurión XV.

Tabla 6.37. Evaluación de la función deseabilidad para el diseño con hidróxido de potasio (KOH)

Respuesta	Mínimo Observado	Máximo Observado
Rendimiento	10.38	43.35
Área Superficial	2.51	699.85

Respuesta	Deseabilidad Baja	Deseabilidad Alta	Meta	Pesos Primero	Pesos Segundo	Impacto
Rendimiento	10.38	43.35	Maximizar	1.0		1.0
Área Superficial	2.51	699.85	Maximizar	1.0		3.0

Fila	Rendimiento	Área Superficial	Deseabilidad Prevista	Deseabilidad Observada
1	42.0	7.94	0.0254755	0.0259404
2	24.58	377.27	0.476359	0.50848
3	19.4	679.58	0.737972	0.707398
4	10.38	699.85	0.0	0.0
5	22.36	20.51	0.031815	0.0499983
6	21.17	2.51	0.0309591	0.0
7	43.35	6.11	0.0256808	0.0192594
8	25.18	232.78	0.390433	0.356558
9	11.98	323.69	0.319983	0.262409
10	26.31	304.27	0.390433	0.444823

Fuente: Statgraphics Centurión XV.

Anexo 13: Análisis estadístico para el diseño con ácido fosfórico (H_3PO_4)

Tabla 6.38. Diseño base para el agente activante ácido fosfórico (H_3PO_4)

Factores	Bajo	Alto	Unidades
A:Relación de impregnación	-1.0	1.0	AgA/Mp
B:Temperatura	-1.0	1.0	°C
C: Tiempo	-1.0	1.0	Horas

Respuestas	Unidades
Eficiencia	%
Área Superficial	m ² /g

Donde: AgA/Mp: gramos de agente activante por gramos de materia prima.

Fuente: Statgraphics Centurión XV.

Tabla 6.39. Hoja de trabajo para para el diseño con ácido fosfórico (H_3PO_4)

HAC	HACT	Relación de impregnación (AgA/Mp)	Temperatura (°C)	Tiempo (Horas)	Eficiencia (%)	Área Superficial (m ² /g)
1	5	1.0	-1.0	-1.0	39.65	928.07
2	7	1.0	1.0	-1.0	38.06	1316.6
3	2	-1.0	-1.0	1.0	58.64	237.83
4	1	-1.0	-1.0	-1.0	55.52	293.05
5	6	1.0	-1.0	1.0	39.03	1445.23
6	3	-1.0	1.0	-1.0	32.9	461.91
7	8	1.0	1.0	1.0	19.08	1339.36
8	4	-1.0	1.0	1.0	22.63	139.96
9	10	0.0	0.0	0.0	57.25	854.65
10	9	0.0	0.0	0.0	59.31	867.47
11	14	0	1.3531	0	18.57	417.27
12	16	0	0	1.3531	45.28	799.47
13	17	0	0	-1.3531	57.53	985.24
14	12	1.3531	0	0	51.27	1190.74
15	11	0	0	0	58.89	862.85
16	13	-1.3531	0	0	37.99	375.55
17	15	0	-1.3531	0	63.74	407.62

Donde: AgA/Mp: gramos de agente activante por gramos de materia prima. HAC: referido al orden realizado. HACT: referido al tratamiento realizado.

Fuente: Statgraphics Centurión XV.

Tabla 6.40. Matriz de Correlación

	A	B	C	AB	AC	BC
A	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
B	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
C	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000
AB	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000
AC	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
BC	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000

Fuente: *Statgraphics Centurión XV.*

Tabla 6.41. Efectos estimados para rendimiento (%)

Efecto	Estimado	Error Estd.	V.I.F.
promedio	42.207	0.46063	
A:Relación de impregnación	-8.4675	1.03	1.0
B:Temperatura	-20.0425	1.03	1.0
C:Tiempo	-6.6875	1.03	1.0
AB	9.2725	1.03	1.0
AC	-3.1125	1.03	1.0
BC	-7.9375	1.03	1.0
ABC	-1.2425	1.03	1.0

*Errores estándar basados en el error puro con 1 g.l.. Donde: **Error Estd.**: error estándar, **V.I.F.**: factor de inflación de varianza

Fuente: *Statgraphics Centurión XV.*

Tabla 6.42. Efectos estimados para rendimiento (%) del modelo cuadrático.

Efecto	Estimado	Error Estd.	V.I.F.
promedio+bloque	58.362	0.78273	
A:Relación de impregnación	-2.727	0.8531	1.0
B:Temperatura	-24.2313	0.8531	1.0
C:Tiempo	-7.43035	0.8531	1.0
AA	-14.759	1.15556	1.05483
AB	9.2725	1.03	1.0
AC	-3.1125	1.03	1.0
BB	-18.555	1.15556	1.05483
BC	-7.9375	1.03	1.0
CC	-7.35821	1.15556	1.05483
bloque	-0.227902	0.151929	1.16449

*Errores estándar basados en el error puro con 1 g.l..Donde: **Error Estd.**: error estándar, **V.I.F.**: factor de inflación de varianza

Fuente: *Statgraphics Centurión XV.*

Tabla 6.43. Resumen estadístico para residuos del modelo refinado para rendimiento

Fila	Observados Valores	Ajustados Valores	Residuo	Error estudentizado para pronóstico	Inferior 95.0% para Media	Superior 95.0% para Media
1	39.65	44.0021	-4.35207	1.85862	29.3338	58.6704
2	38.06	36.9808	1.07918	1.85862	22.3125	51.6491
3	58.64	56.5087	2.13127	1.85862	41.8404	71.177
4	55.52	56.0016	-0.481578	1.85862	41.3333	70.6699
5	39.03	44.5092	-5.47922	1.85862	29.8409	59.1775
6	32.9	30.4353	2.46468	1.85862	15.767	45.1036
7	19.08	21.613	-2.53297	1.85862	6.94467	36.2813
8	22.63	15.0675	7.56253	1.85862	0.39917	29.7358
9	57.25	58.4759	-1.2259	1.744	46.2904	70.6614
10	59.31	58.4759	0.834096	1.744	46.2904	70.6614
11	18.57	24.8683	-6.29834	1.86379	10.0947	39.642
12	45.28	46.485	-1.205	1.86379	31.7113	61.2587
13	57.53	56.539	0.990997	1.86379	41.7653	71.3127
14	51.27	42.892	8.37795	1.86379	28.1184	57.6657
15	58.89	58.248	0.641999	1.6515	48.3597	68.1363
16	37.99	46.582	-8.59195	1.86379	31.8083	61.3556
17	63.74	57.6557	6.08435	1.86379	42.882	72.4293

Fuente: Statgraphics Centurión XV.

Tabla 6.44. Resumen estadístico para residuos del modelo refinado para rendimiento

Recuento	17
Promedio	0.00000141176
Desviación Estándar	4.67927
Coefficiente de Variación	3.31448E8%
Mínimo	-8.59195
Máximo	8.37795
Rango	16.9699
Sesgo Estandarizado	0.142588
Curtosis Estandarizada	-0.206944

Fuente: Statgraphics Centurión XV.

Tabla 6.45. Efectos estimados para área superficial (%)

Efecto	Estimado	Error Estd.	V.I.F.
promedio	788.413	2.86664	
A:Relación de impregnación	974.128	6.41	1.0
B:Temperatura	88.4125	6.41	1.0
C:Tiempo	40.6875	6.41	1.0
AB	52.9175	6.41	1.0
AC	229.273	6.41	1.0
BC	-190.282	6.41	1.0
ABC	-56.9175	6.41	1.0

*Errores estándar basados en el error puro con 1 g.l.

Donde: **Error Estd.**: error estándar, **V.I.F.**: factor de inflación de varianza

Fuente: Statgraphics Centurión XV.

Tabla 6.46. Análisis de varianza para área superficial por evaluación de modelos lineales generalizados.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Modelo	2.14028E6	5	428055.	68.61	0.0006
Residuo	24954.5	4	6238.64		
Total (Corr.)	2.16523E6	9			

Fuente: Statgraphics Centurión XV.

Tabla 6.47. Resumen estadístico para residuos del modelo refinado para área superficial

Fila	Observados Valores	Ajustados Valores	Residuo	Error estudentizado para pronóstico	Inferior 95.0% para Media	Superior 95.0% para Media
1	928.07	1001.15	-73.0793	11.906	903.074	1099.22
2	1316.6	1279.84	36.7558	11.906	1181.77	1377.92
3	237.83	257.992	-20.1617	11.906	159.917	356.067
4	293.05	256.294	36.7557	11.906	158.219	354.369
5	1445.23	1461.39	-16.1617	11.906	1363.32	1559.47
6	461.91	534.989	-73.0792	11.906	436.914	633.064
7	1339.36	1359.52	-20.1618	11.906	1261.45	1457.6
8	139.96	156.122	-16.1617	11.906	58.0468	254.197
9	854.65	788.413	66.237	9.50757	751.989	824.837
10	867.47	788.413	79.057	9.50757	751.989	824.837

Promedio de 2 puntos centrales = 861.06

Promedio de las predicciones del modelo al centro = 788.413

Fuente: Statgraphics Centurión XV.

Tabla 6.48. Resumen estadístico para residuos del modelo refinado para área superficial

Recuento	10
Promedio	0.00001
Desviación Estándar	53.0784
Coefficiente de Variación	5.30784E8%
Mínimo	-73.0793
Máximo	79.057
Rango	152.136
Sesgo Estandarizado	0.0942676
Curtosis Estandarizada	-0.680433

Fuente: Statgraphics Centurión XV.

Tabla 6.49. Evaluación de la función deseabilidad para el diseño con ácido fosfórico (H_3PO_4)

Respuesta	Mínimo Observado	Máximo Observado
Rendimiento	18.57	63.74
Área Superficial	139.96	1445.23

Respuesta	Deseabilidad Baja	Deseabilidad Alta	Meta	Pesos Primero	Pesos Segundo	Impacto
Rendimiento	18.57	63.74	Maximizar	1.0		1.0
Área Superficial	139.96	1445.23	Maximizar	1.0		3.0

Fila	Rendimiento	Área Superficial	Deseabilidad Prevista	Deseabilidad Observada
1	39.65	928.07	0.634135	0.566135
2	38.06	1316.6	0.721815	0.749804
3	58.64	237.83	0.157864	0.139061
4	55.52	293.05	0.155633	0.190601
5	39.03	1445.23	0.870516	0.820378
6	32.9	461.91	0.292115	0.262673
7	19.08	1339.36	0.484161	0.305934
8	22.63	139.96	0.0	0.0
9	57.25	854.65	0.573694	0.612311
10	59.31	867.47	0.573694	0.628632

Fuente: Statgraphics Centurión XV.

Anexo 14: Ensayos de adsorción de cromo (VI)

Tabla 6.50. Análisis de varianza para la curva de calibración de cromo (VI)

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Modelo	1.42955	1	1.42955	5315.31	0.0000
Residuo	0.00349636	13	0.00026895		
Total (Corr.)	1.43305	14			

Coefficiente de Correlación = 0.998779

R-cuadrada = 99.756 por ciento

R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 99.7373 por ciento

Error estándar del est. = 0.0163997

Error absoluto medio = 0.0137384

Estadístico Durbin-Watson = 1.56635 (P=0.1712)

Autocorrelación de residuos en retraso 1 = 0.123955

Fuente: Statgraphics Centurión XV.

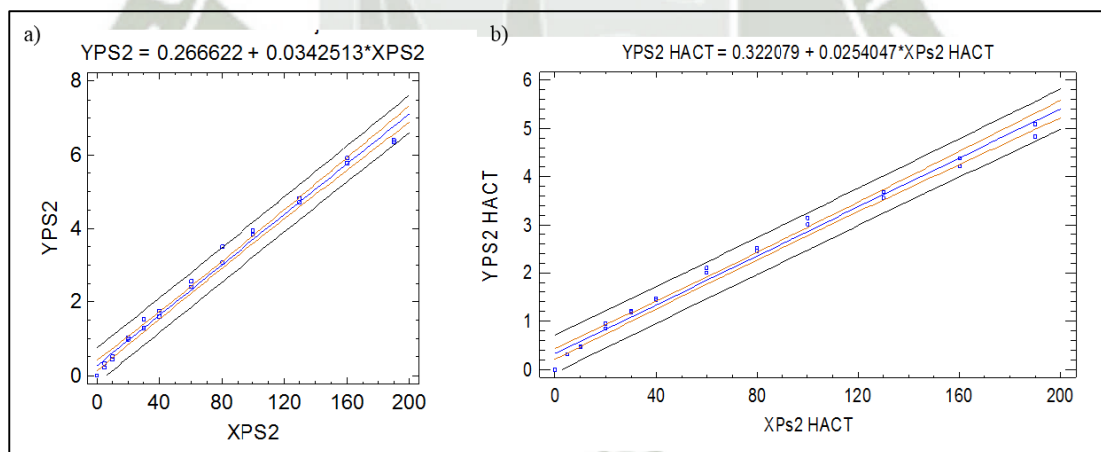


Figura 6.5 . Modelos de pseudo segundo orden para a)KACT-8 y b)HACT-6.

Fuente: Statgraphics Centurión XV.

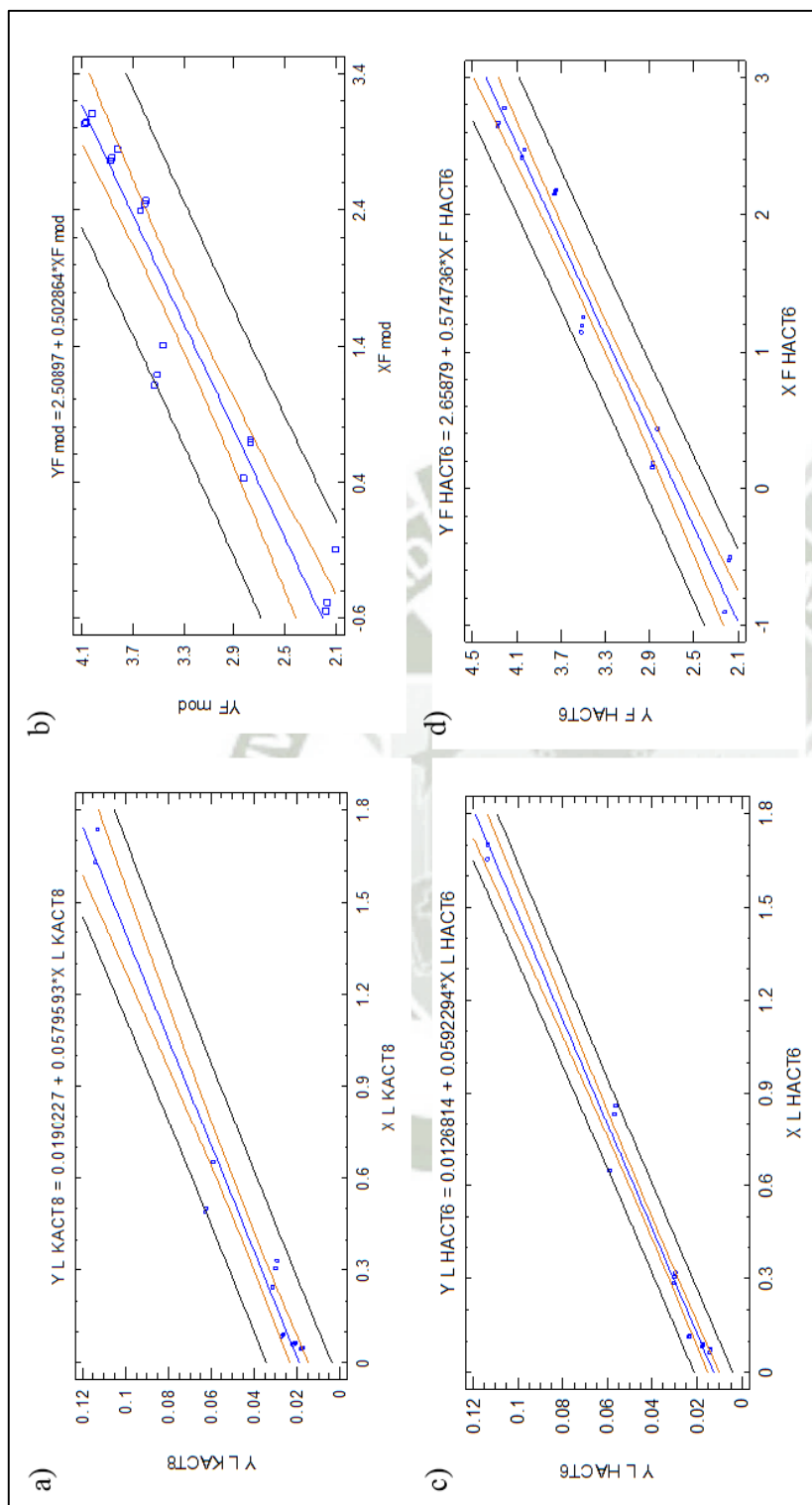


Figura 6.6. Modelos de isotermas de adsorción. Se observa en a) Isoterma de KACT-8 ajustada a modelo de Langmuir, b) Isoterma de KACT-8 ajustada a modelo de Freundlich, c) Isoterma de HACT-6 ajustada a modelo de Langmuir, y d) Isoterma de HACT-6 ajustada a modelo de Freundlich, para cada caso se muestra la ecuación del ajuste.

Fuente: *Statgraphics Centurión XV*