CAPITULO I. INTRODUCCIÓN

1. ANTECEDENTES

1.1. Generalidades

En la actualidad, la adsorción es considerada una de las mejores técnicas de remoción de contaminantes, para este proceso resultan de interés material con gran superficie interna, como las arcillas, zeolitas y carbón activado; el adsorbente más versátil y usado es el carbón activado. La adsorción por carbón activado elimina eficazmente un amplio rango de compuestos tóxicos; y la naturaleza química de los átomos de carbono que conforman el carbón activo, le dan la propiedad de atraer y atrapar de manera preferencial ciertas moléculas del fluido que rodean al carbón. (García y Granillo, 2017).

Los primeros usos de materiales a base de carbón fueron en aplicaciones médicas. Para ello usaban carbón vegetal como adsorbente preparado a partir de madera carbonizada, así lo describen los griegos en un papiro encontrado en Tebas que data de 1550 a.C. (Grisales y Rojas, 2016)

Posteriormente, los griegos amplían su uso para filtrar el agua, con el fin de eliminar malos olores y sabores y prevenir enfermedades. De igual forma, se sabe que los barcos fenicios almacenaban el agua para beber en barriles de madera parcialmente quemados en su interior. (Grisales y Rojas, 2016)

Sin embargo, la primera aplicación documentada del uso de carbón activo en fase gas, se da en 1793 por el Dr. D. M. Kehl quien usa carbón vegetal para eliminar olores emanados por la gangrena. El mismo doctor lo usaba también para filtrar el agua para beber. (Grisales y Rojas, 2016)

La primera aplicación industrial del carbón activado tuvo lugar en Inglaterra, en 1794, donde se usó como decolorante en la industria del azúcar. (Grisales y Rojas, 2016)

Durante el siglo XIX, muchos estudios fueron hechos para desarrollar carbones decolorantes de otras materias primas: Bussy, en 1822, calentó sangre con potasa y

produjo un carbón con un poder decolorante 20 a 50 veces mayor que el obtenido con carbón de hueso. Lee en 1853, obtuvo carbón decolorante por la acción del vapor del agua y el aire sobrecalentado. Hunter en 1865, reporto el poder adsorbente del carbón granular de la cáscara de coco con gas. (Gonzales y Teruya, 2004)

Desde los años 30 se usó para eliminar el sabor y olor del agua, y desde entonces hasta nuestros días el carbón activo se ha utilizado de manera extensiva en muchas industrias, para eliminar o recuperar compuestos orgánicos como tintes o disolventes de las aguas o purificar el aire, así como en las plantas potabilizadoras, donde se usan los lechos de carbón activo para la depuración del agua de suministro urbano. (García y Granillo, 2017)

En 2009 Zenteno, W. trabajó en la **"OBTENCIÓN DE CARBÓN ACTIVO A PARTIR DE RESIDUOS DE LA MADERA"** concluyó que durante la elaboración del presente trabajo de investigación, se logró determinar las variables de mayor incidencia en las diferentes etapas del proceso de obtención del carbón activo por el método de activación química.

En el 2010, Primera O., Colpas F., Meza E & Fernández R., de la Universidad de Cartagena, Colombia, trabajaron en **"CARBONES ACTIVADOS A PARTIR DE BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR Y ZURO DE MAÍZ PARA LA ADSORCIÓN DE CADMIO Y PLOMO"**. Concluyeron de que los carbones activados obtenidos fueron más selectivos para absorber cadmio que plomo y que la remoción de estos metales pesados fue de mayor facilidad cuando se encontraban solos que combinados.

En el año 2012 Garzón J. & González L., investigaron **"ADSORCIÓN DE CR (VI) UTILIZANDO CARBÓN ACTIVADO A PARTIR DE CÁSCARA DE NARANJA"**. Determinaron que el pH con mayor eficiencia para la adsorción de Cr (VI) resultó ser de 3 con un 86,05% de remoción en 60 minutos y para valores inferiores se produce una competencia entre los iones de Cr^{6+} y H^{+} por los lugares activos en el carbón activado lo que hace disminuir una retención de Cr (VI).

En el año 2017 Oña E. trabajó en la investigación de **"OBTENCIÓN DE CARBONACTIVADO, A PARTIR DE BAGAZO DE CAÑA DE AZUCAR DE IABSA EN EL DEPARTAMENTO DE TARIJA".** Concluyó que es posible obtener carbón activado de bagazo de azúcar del ingenio de Bermejo, con un proceso de activación química con ácido fosfórico.

En el año 2017 García A. y Ganillo A. Trabajaron en **"EVALUACIÓN DE LAS CONDICIONES OPERACIONALES EN EL PROCESO DE PREPARACIÓN DE CARBÓN ACTIVO DE CÁSCARA DE NARANJA VALENCIA** (*Citrus Sinensis Linn Osbeck*)" concluyeron que la cáscara de naranja Valencia es una materia prima potencial para la obtención de carbón activo debido a su alto contenido de carbón (84,68%) y su bajo contenido de cenizas (5,44%). El rendimiento del carbón activo es del 54% en base a cáscara de naranja seca preincinerada.

1.2. Descripción general del Producto

El carbón activado es un material poroso, amorfo y preparado químicamente para que tengan un elevado grado de porosidad y alta superficie específica interna. Estas características, junto con la naturaleza química de los átomos de carbono que lo componen, le dan la propiedad de atraer y atrapar ciertas moléculas del fluido que rodea al carbón. A esta propiedad se le llama "adsorción"; al sólido que adsorbe se le denomina adsorbente y a la molécula atrapada, adsorbato. (Soto, 2007)

El carbón activado es considerado un adsorbente muy versátil debido a que el tamaño y la distribución de sus poros en la estructura carbonosa pueden ser determinados mediante el control de algunas variables involucradas en la producción para satisfacer necesidades en diferentes aplicaciones. Las necesidades de la industria pueden ser satisfechas mediante la posibilidad de preparar estos materiales con una gran variedad de formas físicas tales como polvo, granular, extrusionado, fibra e incluso tela. (Soto, 2007)

1.2.1. Usos y aplicaciones del carbón activado

El carbón activado tiene una amplia gama de aplicaciones tanto en polvo como granular en medios líquidos y gaseosos.

Sus aplicaciones en medio líquido abarca la decoloración de licores de azúcar, potabilización de aguas (eliminación de olor, color, sustancias químicas, bacterias, tratamientos de aguas residuales, decoloración de aguas para su uso en la fabricación de bebidas refrescantes, decoloración y mejora de bebidas alcohólicas (vinos, rones), purificación de grasas y aceites comestibles, purificación de proteínas, como medicamento en la desintoxicación de personas, purificación de plasma sanguíneo, separación de elementos metálicos (oro, plata), entre otras.(Márquez, 2007)

Cuadro I-1. Aplicaciones del carbón activado por actividad y por tipos de contaminantes eliminados

Industria/Aplicación	Contaminantes eliminados
Adhesivos.	Tolueno, acetatos, alcoholes.
Producción de baterías.	Mercurio.
Celofán.	Acetona.
Sistemas de computación.	Hidrógeno sulfurado, gases ácidos.
Lavado en seco.	Percloroetileno.
Protección de compontes electrónicos	Hidrógeno sulfurado, cloro.
Muebles de espuma.	Formaldehido.
Campanas de ventilación.	Amoniaco, mercurio, formaldehido, yodo radiactivo, arsine y fosfenos.
Minería.	Mercurio.
Hospitales.	Óxido de etileno, formaldehido
Hidrogenación.	Mercurio.
Respiradores industriales.	Gases ácidos, mercurio, amoniaco, yodo radioactivo.
Tratamiento de agua doméstico.	Bacteriostático (disminución del crecimiento bacterial por el carbón).

Laboratorios.	Gases ácidos.
Respiradores militares.	Gases de guerra.
Museos, purificadores de aire.	Dióxido sulfúrico
Plantas de energía nuclear.	Yodo radioactivo.
Petroquímicos.	Amoniaco, gases ácidos.
Imprenta y empaque.	Tolueno, xileno, acetatos, alcoholes.
Tratamiento de agua potable.	TMH, VOC, sabor y aroma, cloro.
Granjas avícolas, desecho animal.	Amoniaco.
Curaciones / terapia.	Incluyendo hidrocarburos clorinados.
Caucho.	Cetona, etílica metálica, tolueno, hexano.
Industrias de semiconductores.	Arsina, fosfenos.
Planta de tratamiento de aguas sucias.	Hidrógeno sulfurado.
Artículos deportivos.	Hexano.
Vapores de fundición.	Dióxido de sulfuro, dióxido de nitrógeno.

Fuente: Oña, 2017

1.3. Mercado

1.3.1. Mercado consumidor

El carbón activado posee diversas aplicaciones, lo cual permite tener una amplia gama de potenciales clientes. Además el interés de las industrias por reducir sus índices de contaminación.

Existe un mercado real de consumo de carbón activado en Bolivia y el mundo.

En el siguiente Cuadro I-2 se identifica a los potenciales consumidores de carbón activado en Bolivia.

Cuadro I-2. Potenciales consumidores en Bolivia

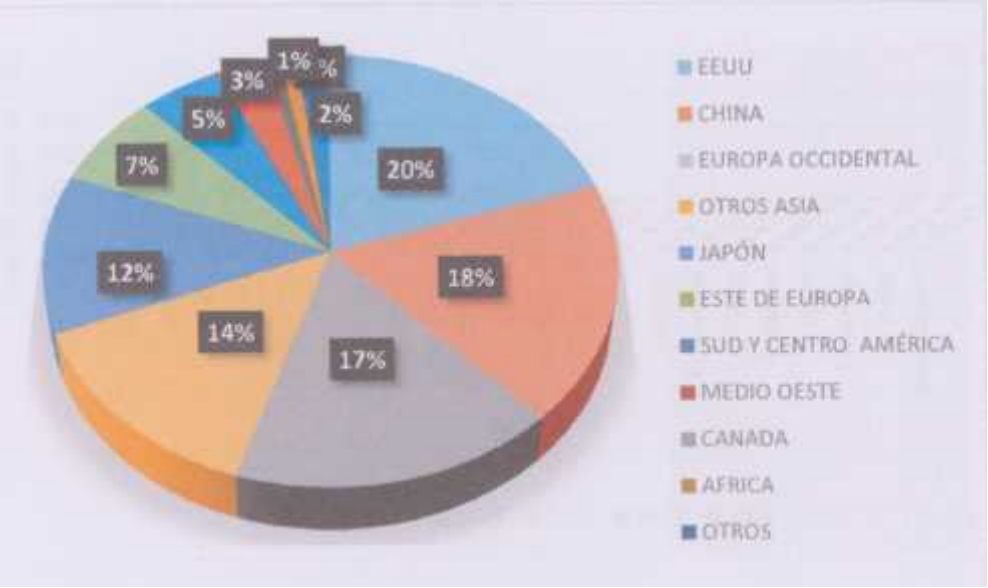
Industria	Departamento	Aplicación
COCA-COLA	Tarija	Purificación de agua potable, decolorante de jarabes y/o del azúcar
IABSA	Tarija	Clarificación de jugo concentrado.
MINERA SAN CRISTOBAL	Potosí	Recuperación de oro.
YPFB	Cochabamba, Tarija, Santa Cruz	Recuperación de solventes.
COSAALT	Tarija	Tratamiento de aguas.
ARANJUEZ	Tarija	Tratamiento de aguas residuales, decoloración de vinos
PIL TARIJA	Tarija	Purificación de agua potable
CBN	Tarija	Remoción de olor.
Industrias de Aceite S.A.	Santa Cruz	Remoción de color, olor sabor.
ADM SAO S.A	Santa cruz	Tratamiento de aguas residuales

Fuente: elaboración propia, 2019

El precio de carbón activado en polvo en Tarija es de 5.50 dólares el kg y el carbón activado granular 5.80 dólares el kg.

En la figura 1-1 se puede ver que el mercado potencial de carbón activado se encuentra en todo el mundo.

Figura 1-1. Consumo mundial de carbón activado



Fuente: Ihsmarkit.com, 2019

1.3.2. Mercado competidor

En Bolivia actualmente no cuenta con industrias que se dediquen a la obtención de carbón activado.

A nivel latinoamericano existen algunas plantas productoras de carbón activado, siendo México el mayor productor de la región donde las principales empresas son Clarimex (con plantas en México y Brasil), Carbonapelsa, y Carbotecnia. Por otra parte desde 1997 Ecuador posee una planta perteneciente a la compañía Ecokarbones, cuya capacidad es de 800 toneladas anuales, la cual actualmente produce principalmente carbones activados granulares utilizando como materia prima la cáscara de coco. En Chile, desde 1993 Petrochil posee la única planta existente en el país, cuya capacidad es de 500 toneladas anuales. (Sevillano y Torres, 2007)

Bolivia importa carbón activado de distintos países del mundo debido a la falta de industrias productoras.

Tabla I-1. Importaciones de carbón activado en Bolivia

Países	Valor (miles USD) Importada en 2014	Valor (miles USD) Importada en 2015	Valor (miles USD) Importada en 2016	Valor (miles USD) Importada en 2017	Valor (miles USD) Importada en 2018	Valor (miles USD) Importada en 2019
Mundo	2 179	3 075	2 235	2 459	2 483	2 032
Perú	738	816	793	912	924	791
EEUU	524	823	406	350	122	62
México	204	138	210	344	367	206
Argentina	244	385	312	312	272	233
Chile	204	341	158	266	470	434
China	6	2	49	146	47	42
Brasil	217	257	182	85	59	79
Indonesia	22	0	24	25	6	11
Países bajos	12	54	31	12	71	28
India	0	129	2	5	104	0
Alemania	0	1	6	1	8	13
España	0	0	0	1	0	0
Sri Lanka	4	0	0	0	0	0
Filipinas	4	0	0	0	0	0
Eslovaquia	0	16	0	0	0	0
Suiza	0	1	0	0	0	0
Tailandia	0	112	61	0	0	0
Japón	0	0	0	0	12	0
Colombia	0	0	0	0	17	0
Italia	0	0	0	0	2	0
Reino unido	0	0	0	0	4	0

Fuente: ITC, 2018

Figura 1-2. Importaciones de carbón activado en Bolivia



Fuente: Elaboración propia

El precio del carbón activado a nivel internacional varía según la materia prima con la cual es obtenida. En el cuadro I-3 podremos ver los precios del carbón activado en el mundo.

Cuadro I-3. Precios del carbón activado a nivel internacional

Características del carbón activado	Cantidad (Kg)	Precio (USD)	Materia Prima	Empresa
Granular (malla 8x 30)	1	4,5	Cáscara de Coco	Vadequimica (España)
Granular (Malla 8x30)	1	1,5	madera	CARBORAFFIN (Alemania)
Polvo (Malla 4x6)	1	1,8	Cáscara de nuez	Shanghai Activated

				Carbón Co., Ltd. (China)
Granular Malla 8x30	1	1,3	madera	Tianjin TYWH Import & Export Co., Ltd. (China)
Polvo (Malla 4x10)	1	1,5	Cáscara de coco	Ningxia Kehuayuan Carbon Product Co., Ltd. (China)
Granular (malla 8x30)	1	1,5	Cáscara de coco	Clarimex (Mexico)
Granular (Malla 12x40)	1	1,5	Cáscara de nuez	Apelsa carbones (México)
Granular (Malla 14x30)	1	1,95	Cáscara de coco	Kemcore (EE.UU.)

Fuente: Elaboración propia 2020

1.4. Materias Primas

La materia prima para preparar el carbón activado puede ser cualquier material rico en carbono. Algunos ejemplos son madera, huesos y cáscaras de frutas, carbón mineral, lignito, turba, etc. Las propiedades del carbón activado resultante dependen de la naturaleza del material de partida y del procedimiento de preparación. Por lo tanto, una madera con baja densidad y gran cantidad de material volátil dará carbones activados con mayor fragilidad; mientras que materiales más densos como suele ser,

por ejemplo, la cáscara de coco da como resultado carbones con alta resistencia mecánica. (Paredes, 2011)

Los factores que hay que tener en cuenta para elegir un precursor adecuado son:

- Buena disponibilidad y bajo costo.
- Bajo contenido en material mineral.
- Carbón resultante posea unas buenas propiedades mecánicas y capacidad de adsorción.

En los últimos años se ha extendido la investigación sobre el empleo de materiales de bajo costo como adsorbentes. En este sentido, materiales naturales disponibles en grandes cantidades o ciertos productos residuales de operaciones industriales o agrícolas pueden ser utilizados con este fin. (Paredes, 2011)

La cáscara de naranja ha sido utilizada de manera exitosa como bioadosorbente de contaminantes; entre ellos moléculas orgánicas y metales pesados. (Garzón y González, 2012)

El uso de las cáscara de naranja como bioadsorbente es de gran potencial para la obtención de carbón activado ya que el uso de biomasa muerta tiene ventajas sobre la utilización de biomasa viva, ya que en este último no es necesario adicionar nutrientes, el adsorbente resulta inmune a la toxicidad o a condiciones de operación adversas, los procesos no están gobernados por limitaciones biológicas, la recuperación de contaminantes metálicos y sustancias orgánicas son más fácil y la biomasa se comporta como un intercambiador de iones.(Pinzón y Vera, 2009)

1.5. OBJETIVOS

1.5.1. Objetivo general

- Obtener experimentalmente carbón activado de cáscara de naranja, variedad criolla (*Citrus sinensis L. Osb.*), por el método de activación química, para la purificación de agua y uso en la industria de alimentos.

1.5.2. Objetivos específicos

- Caracterizar la cáscara de naranja (Citrus sinensis L. Osb) proveniente de la provincia Arce del departamento de Tarija como materia prima, determinando el contenido de cenizas, materia volátil, humedad y carbón fijo.
- Analizar y seleccionar el proceso tecnológico experimental para la obtención experimental de carbón activado de cáscara de naranja.
- Ejecutar la fase experimental del proceso tecnológico seleccionado para la obtención experimental de carbón activado de cáscara de naranja.
- Caracterizar los productos obtenidos con las siguientes pruebas experimentales: porcentaje de remoción del índice de azul de metileno, índice de yodo, área superficial en función al índice de yodo.
- Determinar los rendimientos, eficiencias y el proceso óptimo de los productos obtenidos en la fase experimental.

1.6. JUSTIFICACIÓN

1.6.1. Justificación económica

La materia prima a utilizar en esta investigación serian residuos de cáscara de naranja provenientes de la planta procesadora de cítricos de la ciudad de Bermejo que aún no se encuentra en funcionamiento, pero tiene una capacidad instalada de procesar 10 ton/h de cítricos de las cuales se estima que procese 4 ton/h de naranja de las distintas variedades que existen en la región.

El aprovechamiento de residuos agroindustriales como la cáscara de naranja, es una estrategia que permite la adecuación de este subproducto como fuente de materia prima renovable para el departamento de Tarija en la obtención de carbón activado, generando posibilidades económicas para la producción a media y gran escala de carbón activado ya que las cáscara de naranja no tiene un valor agregado.

1.6.2. Justificación social

Mediante esta investigación se plantea generar un impacto social con la producción de carbón activado, el producto obtenido que será utilizado en la industria alimenticia, como también en la remoción de agentes contaminantes presentes en aguas residuales de tipo industrial, las cuales son producidas por las industrias presentes en la región y que depositan sus aguas directamente a los sistemas de drenajes convirtiéndose en un factor adicional en la contaminación de las aguas, además debido a la alta demanda que tiene el carbón activado en otros países la producción de carbón activado en Tarija puede fortalecer y coadyuvar al desarrollo de la industria del departamento y del país generando fuentes de empleos directos e indirectos.

1.6.3. Justificación ambiental

La creciente preocupación mundial sobre la contaminación ambiental ha llevado a los científicos de las últimas décadas a buscar alternativas para el tratamiento de efluentes contaminados con metales pesados. La adsorción es reconocida por su fácil aplicación, bajo costo y alta eficiencia de remoción, el principal material empleado en este procedimiento y el más estudiado durante años es el carbón activado.

El aprovechamiento de la cáscara de naranja para la obtención de carbón activado ayudaría a rebajar el impacto ambiental que provocaría este subproducto al no darle un tratamiento ya que su degradación en el suelo puede traer consecuencias medio ambientales como: acidificación del suelo provocando un desequilibrio de sus nutrientes y pH, contaminación de aguas y focos de infección.

CAPITULO II. MARCO TEÓRICO

2. EL CARBÓN ACTIVADO

El carbón activado, es un material de carbón poroso, un material carbonizado que se ha sometido a reacciones con gases oxidantes (como CO_2 o aire), o con vapor de agua; o bien a un tratamiento con adición de productos químicos como el H_3PO_4, KOH, $ZnCl_2$, etc. durante (o después) de un proceso de carbonización, con el objeto de aumentar su porosidad. Los carbones activados poseen una capacidad de adsorción elevada y se utilizan para la purificación de líquidos y gases. Mediante el control adecuado de los procesos de carbonización y activación se puede obtener una gran variedad de carbones activos que posean diferentes distribuciones de tamaño de poros. (Menéndez, 2008)

El carbón activado puede tener hasta un 97% de carbono, además de hidrógeno, oxígeno, ceniza y a veces nitrógeno. El origen del carbón activado puede ser vegetal o mineral, y sus diversas aplicaciones dependen del origen y las distintas formas de obtener el carbón activado. (Paredes, 2011)

2.1. Antecedentes históricos del carbón activado

Los primeros usos de materiales a base de carbón fueron en aplicaciones médicas. Para ello usaban carbón vegetal como adsorbente preparado a partir de madera carbonizada, así lo describen los griegos en un papiro encontrado en Tebas que data de 1550 a.C. (Grisales y Rojas, 2016)

Posteriormente, los griegos amplían su uso para filtrar el agua, con el fin de eliminar malos olores y sabores y prevenir enfermedades. De igual forma, se sabe que los barcos fenicios almacenaban el agua para beber en barriles de madera parcialmente quemados en su interior. Sin embargo, la primera aplicación documentada del uso de carbón activo en fase gas, se da en 1793 por el Dr. D. M. Kehl quien usa carbón vegetal para eliminar olores emanados por la gangrena. El mismo doctor lo usaba también para filtrar el agua para beber. (Grisales y Rojas, 2016)

La primera aplicación industrial del carbón activado tuvo lugar en Inglaterra, en 1794, donde se usó como decolorante en la industria del azúcar. (Grisales y Rojas, 2016)

Durante el siglo XIX, muchos estudios fueron hechos para desarrollar carbones decolorantes de otras materias primas: Bussy, en 1822, calentó sangre con potasa y produjo un carbón con un poder decolorante 20 a 50 veces mayor que el obtenido con carbón de hueso. Lee en 1853, obtuvo carbón decolorante por la acción del vapor del agua y el aire sobrecalentado. Hunter en 1865, reporto el poder adsorbente del carbón granular de la cáscara de coco con gas. (Gonzales y Teruya, 2004)

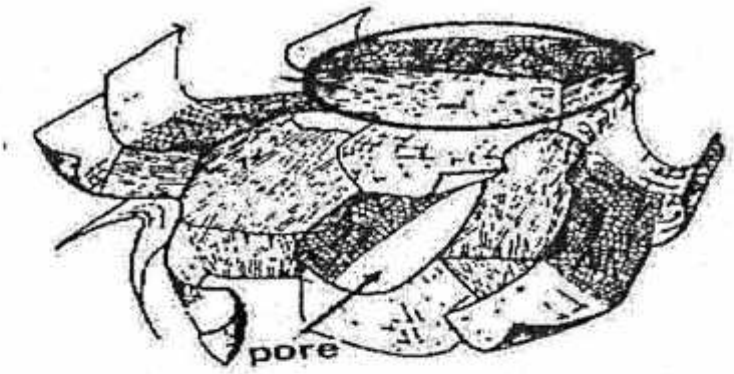
Desde los años 30 se usó para eliminar el sabor y olor del agua, y desde entonces hasta nuestros días el carbón activo se ha utilizado de manera extensiva en muchas industrias, para eliminar o recuperar compuestos orgánicos como tintes o disolventes de las aguas o purificar el aire, así como en las plantas potabilizadoras, donde se usan los lechos de carbón activo para la depuración del agua de suministro urbano. (García y Granillo, 2017)

2.2. Propiedades fisicoquímicas de los carbones activados

2.2.1. Microestructura de carbones activados

La microestructura de los carbones activados contiene unidades estructurales básicas que son cercanas a las del grafito puro. Esta microestructura tiene la forma de una pila de capas planas de átomos de carbono ordenados en hexágonos regulares, como se muestra en la Figura 2-1. (Gueye, 2015)

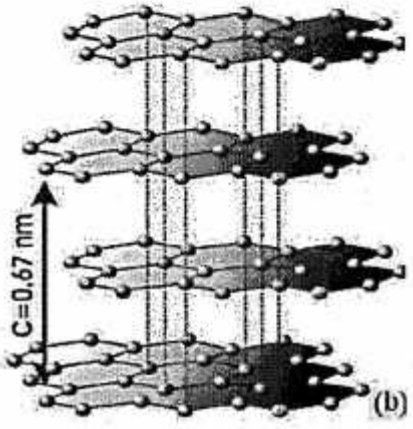
Figura 2-1. Microestructura de un carbón activado



Fuente: Gueye, 2015

La estructura del grafito se muestra en la figura 2-1, donde se observa que los átomos de carbono están dispuestos en planos paralelos sucesivos a una distancia de 0,335 nm. En cada plano paralelo, los átomos de carbono constituyen una matriz de hexágonos de 0,142 nm en el lado que tiene un átomo de carbono en cada ángulo. Los carbones activados tienen una estructura amorfa hecha de unidades estructurales básicas y cercanas al grafito más o menos interconectado. Se caracterizan por una gran diversidad de tamaño de poro, con una microestructura porosa que es un reservorio potencial para adsorber muchas moléculas simples o complejas en fase gaseosa o líquida. (Gueye, 2015)

Figura 2-2. Vista simbólica del grafito



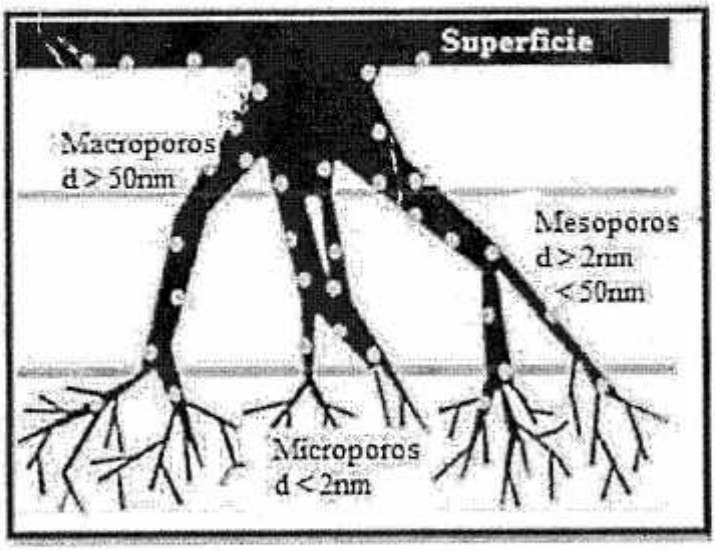
Fuente: Gueye, 2015

2.2.2. Porosidad del carbón activado

La capacidad de adsorción del carbón activado, así como su comportamiento, depende directamente de su textura porosa y de su química superficial.

Dentro de la textura porosa, están incluidos la superficie específica, el volumen de poro y la distribución de tamaño de poro. La mayoría de los carbones activados tienen un área superficial específica del orden de 800 a 1500 m^2/g y un volumen de poro del orden de 0,20 a 0,60 cm^3/g. Según IUPAC, los poros se clasifican en tres grupos: microporos, mesoporos y macroporos. (Paredes, 2011)

Figura 2-3. Tipo de poro formado en el carbón activado



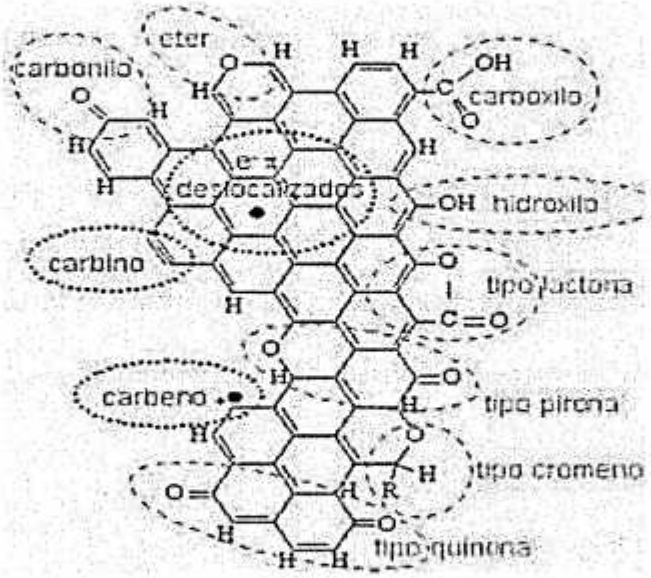
Fuente: (Prías Barragán et al., 2011)

2.2.3. Química superficial del carbón activado

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, 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. (Paredes, 2011)

Los grupos superficiales más importantes en el carbón son los oxigenados. En principio, cada agente activante y las reacciones químicas que se producen en el interior del material (reacciones de oxidación, condensación entre otros), introducen distintos grupos oxigenados superficiales y en cantidades diferentes, lo que permite diseñar la química superficial del carbón partiendo de su aplicación. (Paredes, 2011)

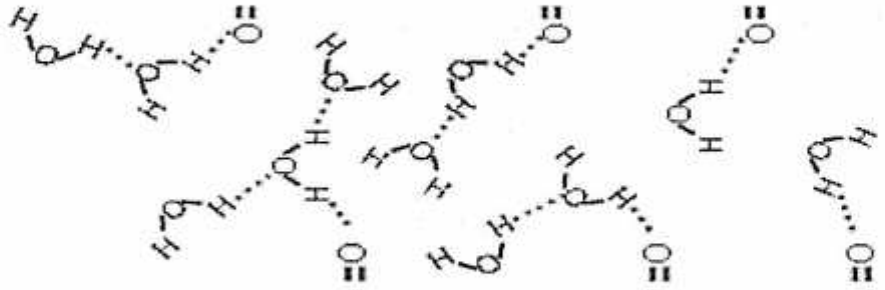
Figura 2-4. Representación esquemática del carácter ácido y básico de los electrones deslocalizados



Fuente: (Paredes, 2011)

Además de esto, los electrones deslocalizados de los orbitales π juegan un papel muy importante en la química superficial de los carbones. Por ejemplo, todos los carbones presentan en principio un carácter hidrófobo, no obstante podemos disminuir este carácter hidrófobo adicionando grupos superficiales polares. Esto puede conseguirse por oxidación con algún tipo de agente oxidante. Los grupos oxigenados dan lugar a centros primarios de adsorción de moléculas de agua que a su vez adsorberán nuevas moléculas por formación de puentes de hidrógeno. (Zenteno, 2009)

Figura 2-5. Puentes de hidrógeno que forma las moléculas de H_2O dentro los poros del carbón activado

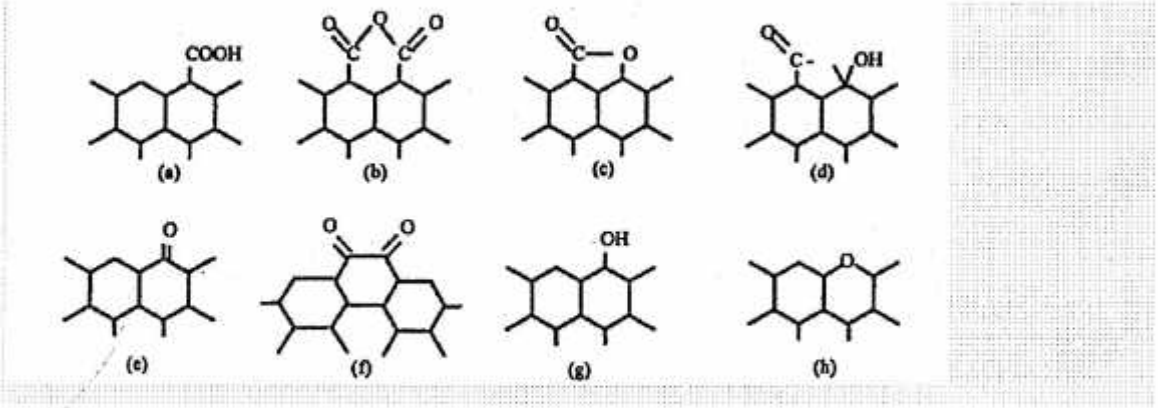


Fuente: Zenteno, 2009

2.2.4. Los Grupos ácidos

En la siguiente figura 2-6 se presenta los principales grupos funcionales oxigenados encontrados en la superficie de un carbón activado. Los grupos funcionales ácidos están principalmente en periferia de los planos grafíticos. (Vagner, 2003)

Figura 2-6. Grupos de oxígeno posibles en la superficie de un adsorbente de carbono



(a) Carboxilo; (b) anhídrido carboxílico; (c) lactona; (d) lactol;

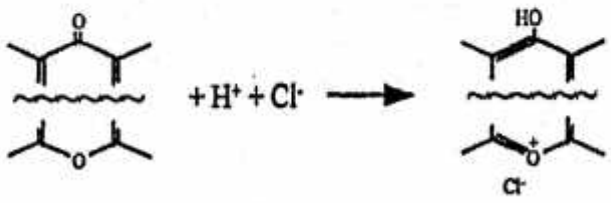
(e) carbonilo; (f) quinona; (g) fenol; (h) Ether

Fuente: Vagner, 2003

2.2.5. Los grupos básicos

Si bien hoy en día se conoce bien el núcleo de los grupos funcionales ácidos, el origen la basicidad es menos clara. Una hipótesis adelantada por varios autores puede ser la deslocalización de los electrones π ubicados en los planos fundamentales. Pero en este caso, la basicidad es relativamente débil. (Vagner, 2003)

Figura 2-7. Estructura tipo pirona



Fuente: Vagner, 2003

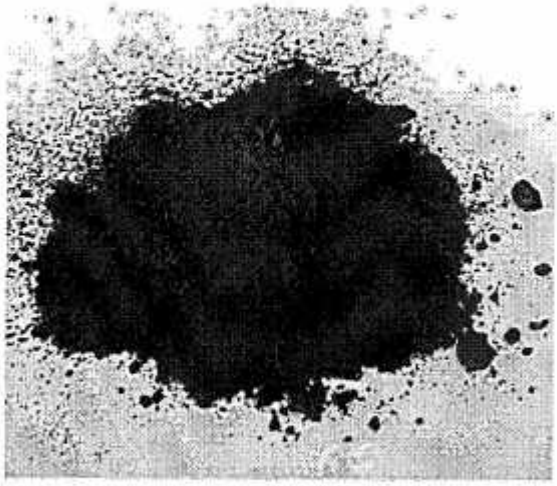
2.3. Tipos de carbones activados

2.3.1. Carbón activado en polvo

El carbón activado en polvo tiene como principal característica su tamaño. Por definición, es aquél cuyas partículas son capaces de atravesar un tamiz de malla 80, según la norma ASTM E11:95. En unidades de longitud, esto se traduce en todas aquellas partículas con un diámetro medio de 180 micrómetros (0,18 mm) o menos. (Céliz y Forneris, 2018)

Esta variedad se prefiere en tratamientos en los que se requiere un íntimo contacto entre el adsorbente y el fluido a tratar. Para ello, se lo debe inyectar directamente en el medio, y luego recogerlo mediante algún sistema de separación de partículas. La eliminación de pesticidas, compuestos orgánicos en general y reducción de la demanda química de oxígeno (DQO) son algunas de las aplicaciones del carbón activado en polvo. Su principal ventaja radica en que trabaja a una velocidad mayor que el carbón granular, a la vez que permite flexibilizar los tratamientos, ya que, por ejemplo, la dureza no es un factor determinante en su aplicación. (Céliz y Forneris, 2018).

Figura 2-8. Carbón activado en polvo



Fuente: clarimex

2.3.2. Carbón activado granular

El carbón activado granular está constituido por partículas irregulares, con una variación de tamaño que suele ir comprendida entre 0,5 y 1,5 mm. Puede ser utilizado tanto en tratamientos de agua como de gases: máscaras de gases, recuperación de fluidos industriales, y también en la extracción de oro y control de emisiones de automóviles. (Céliz y Forneris, 2018)

Figura 2-9. Carbón activado granular



Fuente: Clarimex

2.3.3. Carbón activado extruido o "pelletizado"

Esta variedad de carbón activado se obtiene a través de una pulverización del producto y posterior extrusión a través de presión, o bien con la ayuda de agentes ligantes como brea, alquitrán o glucosa. A diferencia del carbón granular, poseen una forma cilíndrica, es decir que no tienen puntas o bordes filosos, lo cual es una ventaja teniendo en cuenta que se pueden prevenir erosiones o dificultades en las operaciones de lavado. Sus dimensiones rondan los 4 mm de diámetro y oscilan entre 0,5 y 1,0 cm de longitud. (Céliz y Forneris, 2018)

Más allá de lo antes mencionado, su principal virtud consiste en que ofrece una menor resistencia al paso de los fluidos, es decir, generan una caída de presión menor que los carbones activados granulares. Esta propiedad los lleva a ser elegidos para tratamientos de gases. (Céliz y Forneris, 2018)

Figura 2-10. Carbón activado pelletizado



Fuente: Clarimex

2.4. Métodos de activación

El carbón activado es un material de gran versatilidad, ya que dependiendo del método de activación que se utilice para su síntesis se puede llegar a modificar y controlar el tamaño y distribución de sus poros y la naturaleza química de su

superficie, características de gran relevancia a la hora de encontrar un carbón afín al adsorbato de interés. (González, 2017)

El proceso de activación tiene la finalidad de aumenta la superficie interna, el volumen de poro y de microporos de los carbones, aumentando la capacidad de adsorción del carbón activado. En función del agente activante empleado en el proceso, así como en el rendimiento que se obtiene, se pueden distinguir dos tipos de activaciones: física y química. (González, 2017)

2.4.1. Activación física o térmica

El proceso de activación física, también denominado conversión termoquímica del carbón activo, comprende dos pasos:

2.4.1.1. Pirolisis o carbonización

Consistente en una calefacción a temperaturas relativamente bajas (generalmente 400-700 °C) en atmósfera inerte, generalmente de nitrógeno o helio, para romper las uniones entre los átomos de carbono. De este modo se deshidrata el material y se eliminan los compuestos más volátiles, aumentando la proporción de átomos de carbono formando una estructura carbonosa. (Martínez, 2012)

Las cadenas hidrocarbonadas pierden sus átomos de hidrógeno, debido a la energía proporcionada durante el proceso de calentamiento, los microcristales de grafito se reorganizan en la estructura recombinándose entre sí de manera irregular y uniéndose los anillos aromáticos para formar planos grafíticos, creando huecos intersticiales libres que se bloquean como consecuencia de la descomposición y deposición de alquitranes. El carbonizado presenta muy baja capacidad adsorbente debido al bloqueo de los poros con carbón desorganizado. (Martínez, 2012)

2.4.1.2. Activación o gasificación

Consistente en un tratamiento oxidante a altas temperaturas (800-1100 °C) en presencia de agentes oxidantes, como vapor de agua, CO_2, aire o una combinación de

los mismos. Durante este proceso se abre y se desarrolla la porosidad en el material. (Martínez, 2012)

Activación con agua:

$$C + HO \Leftrightarrow CO + H_2 \quad \Delta H{:}+29 \text{ kcal/mol} \qquad (1)$$

El CO formado también reacciona con H_2O:

$$CO + H_2O \Leftrightarrow CO_2 + H_2 \quad \Delta H{:}\ -10 \text{ kcal/mol} \qquad (2)$$

Activación con CO_2:

$$C + CO_2 \Leftrightarrow 2CO \quad \Delta H{:}\ +39 \text{ kcal/mol} \qquad (3)$$

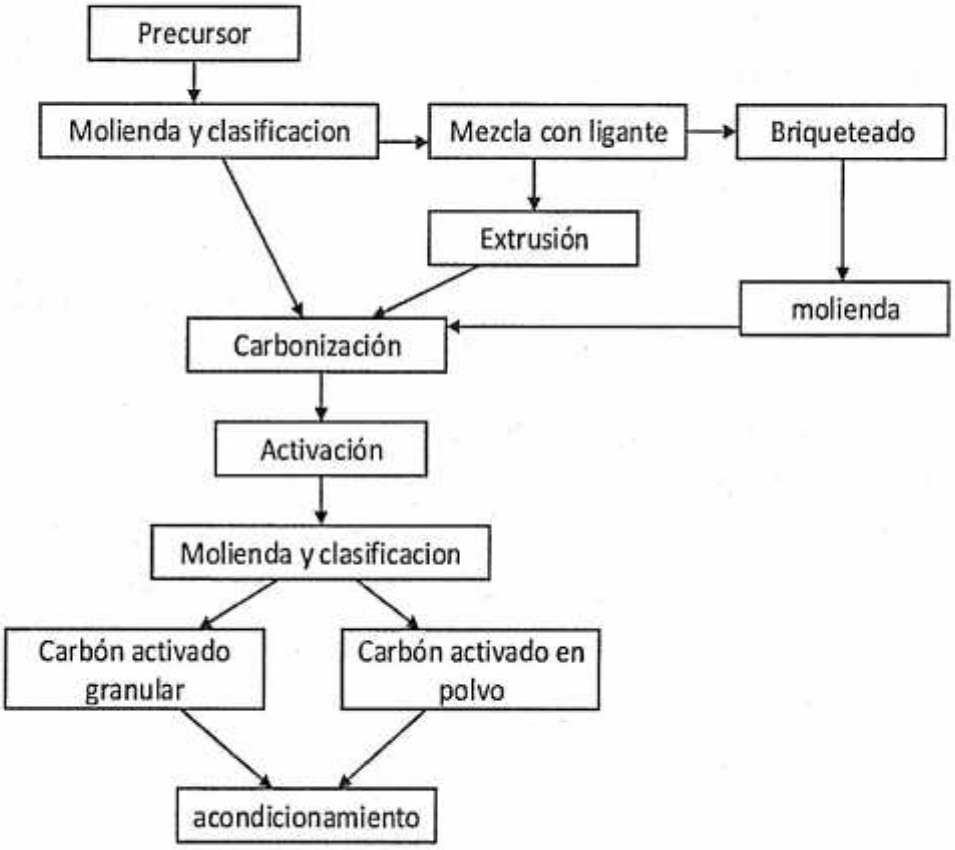
El hecho de que la activación con H_2O y CO_2 sea endotérmica trae consigo que el control del proceso en el horno se pueda realizar con cierta precisión.

Activación con O_2:

$$C + O_2 \Leftrightarrow CO_2 \quad \Delta H{:}\ -92{,}4 \text{ kcal/mol} \qquad (4)$$

$$C + 1/2\ O_2 \Leftrightarrow CO \quad \Delta H{:}\ +53{,}96 \text{ kcal/mol} \qquad (5)$$

Figura 2-11. Diagrama para la activación física del carbón activado



Fuente: U. Sevilla

2.4.2. Activación química

Se obtiene mediante un tratamiento termo-químico, comúnmente denominado tratamiento químico. Mediante este tratamiento, sea con cloruro de zinc, ácido fosfórico u otros reactivos químicos, la materia prima se transforma en carbón pero adquiriendo propiedades con una gran actividad y poder de adsorción. El proceso de activación química es aplicado directamente a la materia prima, a diferencia de la activación física donde tiene que haber una carbonización previa a la activación. Se obtiene mezclando la materia prima, principalmente aserrín de madera seco, con un agente químico activante, principalmente hidróxido de potasio, cloruro de zinc y ácido fosfórico. La carbonización/activación se realiza en una retorta con una temperatura de tratamiento entre 500 a 900°C; a temperaturas altas, la activación es

mayor. Concluido el proceso, se descarga y se enfría y se lava el carbón para recuperar el agente activador. Luego el carbón activado se filtra y se seca. Los procedimientos químicos de activación son obtenidos por impregnación empleándose sustancias deshidratantes como el cloruro de zinc, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido bórico, ácido nítrico, sulfuro de potasio, sulfatos de magnesio y sodio, etc. (García y Granillo, 2017)

2.4.2.1. La activación química con KOH

Se desarrolló durante los años 70, para producir los denominados "carbones superactivados", con superficies específicas del orden de los 3000 m^2/g. A diferencia de los otros dos agentes activantes, los precursores preferibles para la activación con KOH son aquellos de bajo contenido en volátiles y alto contenido en carbono, como los carbones minerales de alto rango, carbonizados, coque de petróleo, etc. (U. Sevilla)

Las reacciones que gobierna el mecanismo son:

$$2KOH \rightarrow K_2O + H_2O \quad (6)$$

$$C + H_2O \rightarrow H_2 + CO \quad (7)$$

$$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2 \quad (8)$$

$$K_2O + CO_2 \rightarrow K_2CO_3 \quad (9)$$

2.4.2.2. La activación química con $ZnCl_2$:

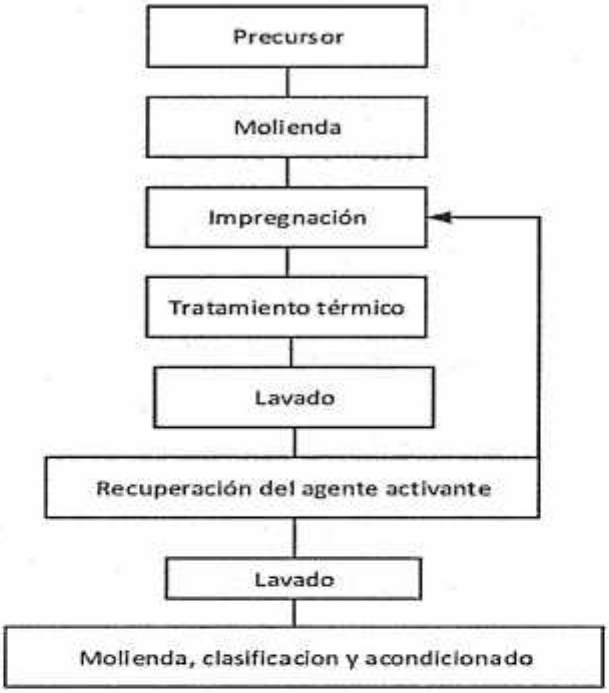
Fue el método más usado hasta 1970, especialmente para la activación de residuos de madera. Su uso, sin embargo, se ha restringido mucho en la actualidad, debido a los problemas medioambientales que conlleva el uso del $ZnCl_2$. no obstante, algunos países como China aún siguen usando este método para producir carbón activado. (García y Granillo, 2017)

2.4.2.3. La activación química con H_3PO_4

Prácticamente ha desplazado al $ZnCl_2$ y los precursores en este tipo de activación son en su mayoría, como en el caso de $ZnCl_2$, residuos forestales (madera, cáscara de coco, hueso de aceituna, etc.). (U. Sevilla)

El ácido fosfórico (H_3PO_4) es un agente activador que se usa comúnmente para preparar carbonos activados a partir de biomasa lignocelulósica. Los trabajos publicados sobre la activación de H_3PO_4 revelan un doble efecto de este compuesto. Actúa sobre un lado, como un catalizador ácido que es conocido para promover las reacciones de despolimerización de macromoléculas que constituyen la biomasa (celulosa, hemicelulosa y lignina), mientras que la promoción de la formación de reticulación a través de reacciones de deshidratación, ciclación y condensación. Por otro lado, se sabe que H_3PO_4 favorece la formación de puentes de fosfato y polifosfatos que conectan y reticulan los fragmentos resultantes de las macromoléculas que constituyen la biomasa lignocelulósica. Como resultado, la adición (o inserción) de grupos fosfato conduce a un proceso de expansión de la cadena de carbono que, después de la eliminación del ácido, deja la matriz en un estado desarrollado con una estructura porosa accesible. Este fenómeno es fuertemente condicionado por la estructura de los polímeros que componen la biomasa. De hecho, se sabe que la activación del ácido fosfórico (H_3PO_4) en polímeros amorfos (lignina, hemicelulosa y celulosa amorfa) produce una mezcla de microporos y mesoporos. La concentración de H_3PO_4 tiene una influencia muy notable en la superficie específica y el volumen de poros de los carbonos activados preparados a partir de semillas de sorgo. Las condiciones de activación óptimas para las áreas de superficie más altas se identificaron como 600 y 500 ° C con una concentración de ácido fosfórico del 35%. (Gueye, 2015)

Figura 2-12. Diagrama de activación química del carbón activado



Fuente: García y Granillo, 2017

2.4.2.4. Influencia de la temperatura en la activación química

La temperatura de pirólisis es uno de los parámetros más influyentes en las propiedades (área de superficie y porosidad) y en la cantidad producida (rendimiento de pirólisis) de carbón activado. En general, debe ser de al menos 400° C para garantizar la salida de la mayor parte de la materia volátil y permitir el fenómeno de activación. La demostración de un rango óptimo de temperatura de activación que conduce a propiedades de textura (área de superficie específica y volumen de poros) por activación con H_3PO_4 y esta tendencia no es similar con KOH. (Gueye, 2015)

2.4.2.5. Influencia de la velocidad de calentamiento

La temperatura de activación óptima para el carbón activado varía según la naturaleza de la biomasa y el agente activador. Los mecanismos para explicar este fenómeno no se conocen bien. Por ejemplo, Yulu Diao et al, han demostrado que la temperatura de activación óptima que conduce a grandes áreas de superficie

específicas y al volumen de microporos de carbones activados preparados a partir de semillas de sorgo activadas por H_3PO_4 es de alrededor de 600 ° C. Por contra, Ting Yang encontraron, para las semillas de sorgo activadas por KOH, una temperatura de activación óptima de 700 ° C. Otros estudios han demostrado que la activación con H_3PO_4 proporciona carbón activado con una máxima porosidad cuando se pirolizan en el rango de 400 ° C a 500 ° C, utilizando como precursores, las maderas duras. (Gueye, 2015)

En general, se utilizan bajas velocidades de calentamiento de entre 2 y 40 ° C / min para la preparación de carbonos activados por activación química. Esto permite una completa degradación térmica de la biomasa y promueve un mejor desarrollo de la porosidad de los carbones activados. Las características de los carbones activados (área de superficie específica y volumen de poros) están fuertemente relacionadas con la velocidad de calentamiento. (Gueye, 2015)

Según García y Granillo, 2017 obtuvieron carbón activado de cáscara de naranja de con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta llegar una temperatura de 600 °C según el tipo de ensayo, demostrando que al aumentar a esa velocidad de calentamiento se aumenta el área superficial.

Este fenómeno puede explicarse por el hecho de que una alta velocidad de calentamiento provoca una expulsión repentina de los materiales volátiles y genera una transformación en la microtextura inicial de biomasa en una microtextura tridimensional de carbono amorfo cuya porosidad aumenta con la velocidad de calentamiento. (Gueye, 2015)

2.4.2.6. Influencia del tiempo en la activación química

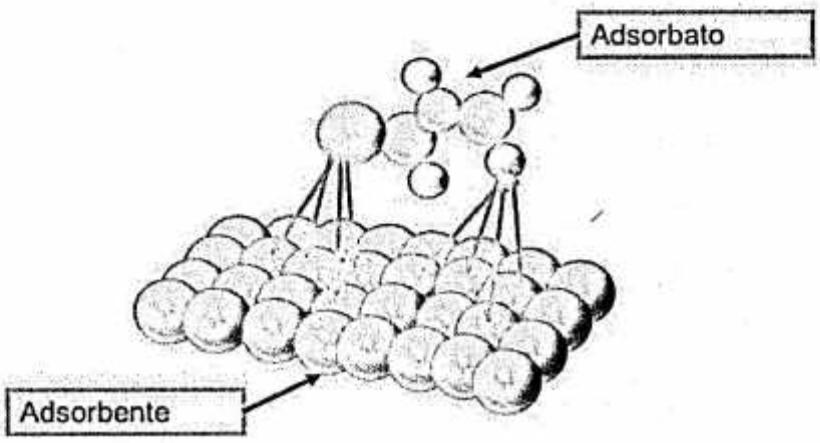
El tiempo de residencia se define como el tiempo durante el cual la muestra se mantiene en el horno después de alcanzar la temperatura final de pirólisis. Se han observado que el rendimiento del carbón disminuye cuando el tiempo de residencia es largo, cuanto mayor sea el tiempo de residencia, menor será el espesor del lecho de carbón y esto se manifiesta en la porosidad. Se ha demostrado que un tiempo de

residencia relativamente largo (más de dos horas) puede promover el aumento del volumen total de poros y el desarrollo de la superficie de intercambio. Por el contrario, Lua, A. y T. Yang han demostrado que los tiempos de residencia superiores a 3 h dan lugar a una disminución del área de superficie y volumen de microporos. (Gueye, 2015)

2.5. Adsorción

La adsorción es un fenómeno que consiste en la acumulación de una sustancia en la interfaz entre dos fases (gas-sólido, líquido-sólido, gas-líquido, líquido-líquido, sólido-sólido). Ella tiene su origen en fuerzas intermoleculares de atracción, de naturaleza e intensidad variadas, los cuales son responsables de la cohesión de las fases líquidas o sólidas condensadas. Una molécula es atraída de manera desigual por otras moléculas de dos fases diferentes encontrarán una posición enérgicamente favorable a la superficie de la fase que más la atrae, se llamará el adsorbente, las moléculas así atraídas constituyen el adsorbato. Si las condiciones energéticas o la cinética permiten que la molécula penetre dentro de la fase adsorbente, hay adsorción. La adsorción es la fijación de moléculas en las superficies de los adsorbentes de acuerdo con diversos procesos que pueden ser físicos (fisisorción) y / o químicos (quimisorción). (Gueye, 2015)

Figura 2-13. Representación esquemática del proceso de adsorción



Fuente: Vences, 2014

Descripción del mecanismo de adsorción

El mecanismo de adsorción se puede dividir en varias etapas:

Etapa 1 (Difusión externa): La transferencia de moléculas de soluto de la fase líquida externa a la fase líquida unida a la partícula sólida (difusión y convección)

Etapa 2 (La difusión interna): La transferencia del soluto a través de la película líquida hacia la superficie exterior del adsorbente.

Etapa 3: La difusión del adsorbato dentro de la partícula del adsorbente bajo el efecto del gradiente de concentración.

Etapa 4: Adsorción en un microporo.

2.5.1. Tipos de adsorción

Existen dos tipos de fenómenos de adsorción: Fisisorción y Quimisorción.

2.5.1.1. Fisisorción

La adsorción física es un fenómeno reversible que resulta de la interacción de las fuerzas intermoleculares de atracción entre las moléculas adsorbentes. El cambio del equilibrio en el sentido de la adsorción se favorece a bajas temperaturas. Las fuerzas de interacción involucradas, que son del orden de 30 a 40 $kJ.mol^{-1}$; Son fuerzas de Van der Walls o London, fuerzas polares resultantes de un campo eléctrico en la superficie del adsorbente o enlaces de hidrógeno debido a la presencia de ciertos grupos en la superficie. (Vilarrasca, 2014)

2.5.1.2. Quimisorción

La quimisorción, un fenómeno irreversible, se caracteriza principalmente por potenciales interacciones que conducen a altas temperaturas de adsorción, a menudo se acercan valores de enlace químico. Esta observación, reforzada por otros métodos

(Espectroscopia, resonancia, susceptibilidad magnética, etc.) Confirma que la quimisorción da lugar a una unión real entre el gas y la superficie del sólido. Un

fuerte vínculo es necesario, en presencia de alta energía térmica, si uno quiere ver aparecer una adsorción. Además, para la mayoría de las reacciones químicas, la quimisorción es en general asociada a una energía de activación.

Otro factor importante en la quimisorción es que las moléculas adsorbidas tienen una localización precisa en la superficie debido a la formación de un enlace químico entre la molécula adsorbato y un sitio específico en la superficie. El adsorbato ya no es libre de migrar a la superficie. (Vagner, 2003)

2.5.2. Factores que influyen en la adsorción

2.5.2.1. Temperatura

La adsorción física se produce a bajas temperaturas (fenómeno exotérmico), mientras que la adsorción química requiere temperaturas más altas (fenómeno endotérmico). Esto requiere ajustar la temperatura del proceso tan pronto como sea posible. (Douadi y Medakene, 2017)

2.5.2.2. Porosidad

La correcta distribución de los tamaños de poros es necesaria para facilitar el proceso de adsorción facilitando sitios de adsorción y apropiados canales para transportar el adsorbato. El método estándar de caracterización para la determinación del volumen de macro y mesoporos es la intrusión de mercurio. Este método se basa en el hecho de que el mercurio líquido penetra en la estructura porosa del carbón activado solamente bajo el efecto de la presión. (García y Granillo, 2017).

La presión aplicada es función del tamaño del poro en el que esté introduciendo el mercurio y su relación está dada por la ecuación de Washburn.

$$r = \frac{2 \times y \times cos\emptyset}{p} \qquad (10)$$

Donde:

r = es el radio de la sección circular del poro

y = tención superficial

$\emptyset$ = Angulo de contacto

P = presión exterior necesaria

2.5.2.3. pH

El pH es un factor importante en cualquier estudio de adsorción porque puede influir tanto en la estructura del adsorbente y el adsorbato como en el mecanismo adsorción. Este factor depende del origen del agua a tratar y del proceso de sus tratamientos (coagulación, floculación, oxidación). Por lo tanto, es sabio saber la efectividad de la adsorción a diferentes pHs. (Douadi y Medakene, 2017)

La neutralización de cargas negativas reduce los impedimentos a la difusión y conduce a un mayor número de centros de adsorción activos. El alcance de este efecto varía con la técnica de activación del carbón. Las diferencias de valores de pH puede a su vez aumentar debido a grupos funcionales ácidos o básicos sobre el CA. Estos grupos pueden ser liberados por el simple contacto con agua destilada mejor que los grupos funcionales fijados a la superficie. Una relación inversa ha sido hallada entre la capacidad de adsorción y la acidez de la superficie. (García y Granillo, 2017)

2.5.2.4. Tamaño de partículas

Tamaños menores proveen radios de adsorción más rápidos el cual reduce la cantidad de tiempo de contacto requerida. Cuanto más fino es el tamaño de las partículas de un determinado carbón activado, mejor es el acceso al área superficial y más rápida es la tasa de cinética de absorción. En sistemas de fase vapor, esto se debe considerar junto con la caída de presión, que afecta los costos energéticos. (García y Granillo, 2017)

2.5.2.5. Materias solubles en Agua

Son las cenizas (y/o materia inorgánica) que se disuelven en agua. En ciertas aplicaciones el producto tratado se puede ver afectado por la cantidad y el tipo de estas sustancias. En caso de tratamientos de agua esta propiedad puede cobrar importancia cuando afecta al pH, siendo una estimación de la pureza de los carbones

activados en relación a las sustancias extractables en estos medios. (García y Granillo, 2017).

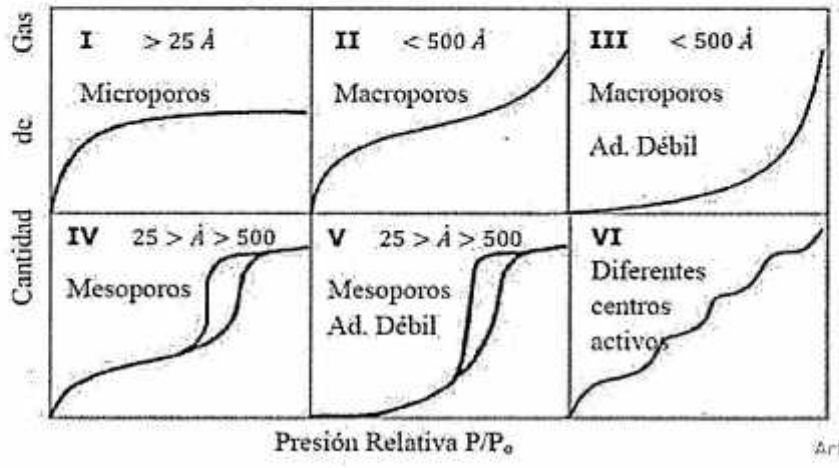
2.6. Isotermas de adsorción

El equilibrio en un proceso de adsorción se alcanza cuando se igualan las tasas de sorción y desorción, momento en el que se agota la capacidad de adsorción del carbón. La capacidad teórica de adsorción de un determinado contaminante por medio de carbón activo se puede determinar calculando su isoterma de adsorción. (García y días, 2017)

La cantidad de adsorbato que puede retener un adsorbente y su cinética dependen de las características y de la concentración del adsorbato, de la superficie activa del adsorbente y sus propiedades y de la temperatura. Sin embargo para construir la isoterma de adsorción, la cantidad de materia adsorbida se determina como función de la concentración a temperatura constante. Cada conjunto adsorbato-carbón tiene su propio tipo isoterma. (García y días, 2017)

Las isotermas de adsorción presentan formas diferentes según la naturaleza del sistema que se esté estudiando. Aunque existe una considerable variedad, en la forma de las isotermas estas se pueden agrupar en seis tipos generales de isotermas según la IUPAC, las cuales se muestran en la figura 2-14

Figura 2-14. Isotermas según la IUPAC



Fuente: (García y días, 2017)

2.6.1. Tipos de isotermas de adsorción

2.6.1.1. Isoterma de Langmuir

El modelo de Langmuir, que tiene una base cinética, se basa en la suposición de que en el equilibrio las velocidades de adsorción y desorción son iguales, de manera que la cantidad adsorbida neta no varía. Supone que la adsorción tiene lugar sobre una superficie energéticamente homogénea y que no se produce interacción entre las moléculas del adsorbato. (Vilarrasca, 2014)

La isoterma de Langmuir viene dada por la ecuación:

$$q = \frac{qmax \times K \times P}{1 + KP} \qquad (11)$$

Donde:

q= Es la cantidad adsorbida (mg/g)

$qmax$ = Es la cantidad adsorbida en la saturación (mg/g)

P = Es la presión parcial del gas (Pa)

K = Es la constante de adsorción

K está relacionada con la constante de Henry y es función de la temperatura. En la formulación original de la teoría de Langmuir, el límite de saturación coincide con el momento en el que todos los centros activos de la superficie del adsorbente están ocupados, por lo que este parámetro sería independiente de la temperatura. Realmente se observa una pequeña disminución del límite de saturación con la temperatura, de lo que se deduce que este parámetro está relacionado con el llenado de los microporos. Como la adsorción es un proceso exotérmico, el parámetro K_0 de la ecuación decrece con la temperatura, por lo que a mayores temperaturas las isotermas presentan una menor curvatura. La variación del parámetro K con la temperatura se muestra en la siguiente ecuación:

$$K = Ko^{\left(\frac{\Delta H}{RT}\right)} \qquad (12)$$

Donde:

Ko = es una constante de proporcionalidad,

R = la constante de los gases (8,314 J/mol. K)

T = La temperatura (k)

ΔH =La entalpía de adsorción

Con el modelo de Langmuir es posible describir con exactitud el comportamiento de ciertos sistemas reales, aunque en muchos casos el comportamiento es parecido sin llegar a ser igual, por lo que su uso es frecuente. Además el modelo presenta ciertas ventajas, a bajas presiones se reduce a la ley de Henry mientras que a elevadas presiones predice una capacidad de adsorción finita. (Vilarrasca, 2014)

2.6.1.2. Isoterma de Freundlich

La isoterma de adsorción de Freundlich o ecuación de Freundlich es una isoterma de adsorción, que relaciona la concentración de un soluto en la superficie de un adsorbente, con la concentración del soluto en el líquido con el que está en contacto. Fue desarrollada por el matemático, físico y astrónomo alemán Erwin Finlay Freundlich. (Morais, E. Dantas, 2014)

El modelo de la Isoterma de Freundlich se basa en los siguientes fundamentos:

- Temperatura constante.
- Adsorción localizada (sólo en las posiciones definidas de la superficie).
- Superficie heterogénea y rugosa (microporosa).
- No considera la formación de monocapa, sino varias capas en la que tiene lugar la adsorción.
- Distribución exponencial de la energía de las posiciones de adsorción.

La isoterma de adsorción de Freundlich se expresa matemáticamente como:

$$\frac{x}{m} = kp^{\frac{1}{n}} \quad (13)$$

$$\frac{x}{m} = kc^{\frac{1}{n}} \quad (14)$$

La ecuación de la isoterma de Freundlich se puede escribir de forma lineal de la siguiente manera:

$$lnqe = \ln(k) + \frac{1}{n}\ln(Ce) \quad (15)$$

Donde:

lnqe = Cantidad de adsorbato eliminado en masa de adsorbente (mg/g)

x = Masa de adsorbato (mg/g)

m = Masa de adsorbente (mg/g)

p = Presión de equilibrio del adsorbato (Pa)

c = Concentración de equilibrio del adsorbato en disolución (ppm)

qe = Cantidad retenida sobre el sólido en el equilibrio (mol/g o mg/g)

Ce = Concentración del líquido en el equilibrio (ppm)

K = Constantes para el adsorbato

1/n = Constantes para el adsorbente

2.6.1.3. Isoterma de BET

Brunauer, Emmet y Teller propusieron la teoría BET en 1938. Se basaron en las mismas suposiciones que el modelo de Langmuir (1916): la superficie es energéticamente homogénea (la energía de adsorción no varía conforme avanza la adsorción en una misma capa), y no existen interacciones entre las moléculas adsorbidas. También, según esta teoría, una vez alcanzado el equilibrio las velocidades de adsorción y desorción son iguales, por lo que es un modelo con base cinética. La diferencia principal con el modelo de Langmuir, es que en el modelo BET se tiene en cuenta la adsorción en multicapa. (Vilarrasca, 2014)

La ecuación que representa el modelo de BET es:

$$\frac{q}{qs} = \frac{b(\frac{p}{ps})}{(1-\frac{p}{ps})(1-\frac{p}{ps}+b(\frac{p}{ps})} \qquad (16)$$

Donde:

q = La cantidad adsorbida (mg/g)

qs = La cantidad adsorbida correspondiente a la saturación (mg/g)

b= Es un parámetro del modelo

p= La presión parcial del gas (Pa)

ps = La presión de saturación del gas (Pa)

El modelo de BET se utiliza frecuentemente para la medida del área superficial mediante adsorción de nitrógeno a baja temperatura. Por ello es necesario identificar la formación de la monocapa, y conociendo la cantidad de nitrógeno adsorbido en ese momento y el tamaño de la molécula, se consigue estimar el área superficial del sólido poroso. (Vilarrasca, 2014)

2.6.1.4. Isoterma de Temkim

Este modelo contiene un factor que toma en cuenta de forma explícita las interacciones adsorbente - adsorbato. La isoterma de Temkin puede obtenerse en base a la isoterma de Langmuir, suponiendo que el calor de adsorción disminuye linealmente al aumentar la capacidad de adsorción. (Penedo, M. et al. 2013)

La ecuación que representa el modelo Temkin es:

$$Qe = \frac{RT}{bt}\ln(Kt * Ce) \qquad (17)$$

$$B = \frac{RT}{bt} \qquad (18)$$

(Penedo, M. et al. 2013)

Donde:

Kt = Es la constante de la isoterma de Temkin (L/mg);

Bt = Constante relacionada con el calor de adsorción;

T= Temperatura absoluta (K);

R= La constante universal de los gases (8,314 J/mol. K)

B= La constante relacionada con el calor de adsorción (J/mol)

Qe = Es la cantidad retenida sobre el sólido en (mg/g).

2.7. Índices asociados a los carbones activados

2.7.1. Índice de yodo

El índice de Iodo está definido como la cantidad en miligramos de yodo adsorbido por un gramo de carbón, mientras ms alto el índice de yodo es mejor la calidad del carbón activado. (Arduz, 2016)

El número de yodo como variable para evaluar la capacidad operativa de los carbones activados en la mayoría de sus aplicaciones, el carbón activado se utiliza para adsorber moléculas formadas por una alta proporción de uniones covalentes: tal es el caso de las uniones carbono-carbono o carbono-hidrógeno de los compuestos orgánicos. (Shashank y Raman, 2015)

El índice de yodo es una medida del contenido de micro-poros del carbón activado, un mayor número de yodo indica mayor microporosidad de la muestra. La norma ASTM D4607-14 (Anexo 2) da el procedimiento estándar para la determinación del número de yodo del carbón activado. (Shashank y Raman, 2015)

2.7.2. Índice de azul de metileno

Es la cantidad de azul de metileno, en solución, que es adsorbida por 1 g de carbón activado. La variación del color de la solución, a causa de la adsorción, es evaluada mediante análisis de espectrofotometría con luz visible a 668 nm. (Gonzáles y Teruya, 2004)

Facilita la medida de la estructura de mesoporos. El azul de metileno es una de las moléculas más reconocidas de prueba para valorar la capacidad de remoción de los carbones para tamaños moderados de las moléculas a ser adsorbidas (tamaño de la molécula ≥ 1,5 nm). (García y Granillo, 2017)

La disolución de azul de metileno, es mezclada con el carbón activado en polvo posteriormente llevar a un agitador a 200 rpm durante 10 minutos. Después que el equilibrio es alcanzado, la disolución se filtra y la concentración de azul de metileno se determina mediante espectrofotometría, midiendo la absorbancia a 668 nm. La masa adsorbida en el carbón es calculada según: (García y Granillo, 2017)

$$qe = \frac{(Co - Ce) \times V}{m} \quad (19)$$

Donde:

qe= Masa adsorbida del azul de metileno en el carbón (mg/g)

Co = Concentraciones del colorante al inicio (mg/l)

Ce = Concentraciones del colorante en el equilibrio (mg/l)

V:=Volumen de la solución acuosa (l)

m=Masa de carbón activado (g)

2.8. Generalidades de la naranja

El naranjo, es un árbol originario del lejano oriente, específicamente de China, en la edad media fue llevado a Europa, por los musulmanes. En 1565 los españoles trajeron esta fruta a América, donde plantaron naranjos en las regiones de Florida y California, que actualmente son las principales regiones productoras del mundo. (Aminta y Manrique, 2004)

Cuadro II-1. Taxonomía de la naranja

Reino	Plantae
Divicion	Magnoliophyta
Clase	Magnoliopsida
Orden	Sapindales
Familia	Rutaceas
Subfamilia	Citroideae
Tribu	Citreae
Genero	Citrus
Especies	Naranjo dulce : *Citrus sinensis L. Osb* Naranjo amargo *Citrus aurantium L.*

Fuente : Sampayo, 2017

2.8.1. La naranja en Bolivia

En Bolivia los cítricos fueron introducidos por los españoles y árabes especialmente los comerciantes de la época colonial, éstos introdujeron a zonas como Tarija, Los Yungas (La Paz), parte del Chaco Chuquisaqueño (Huacareta, Rosario del Ingre, Monteagudo, San Juan del Piraí); de ahí se extendió a otros departamentos del país, a nivel Comercial se cultiva en los departamentos de Cochabamba (Chapare) y Santa Cruz (Yapacaní, Porongo y la Zona Sur de la Chiquitanía y otras comunidades). (Huayhua y Ticona, 2014)

En Bolivia los mayores productores de naranja son los departamentos de: La Paz (Yungas), Cochabamba (Chapare), Santa Cruz y Tarija, las variedades que son mayormente cultivadas a nivel nacional son: Criolla, Navel, Bahía Thompson, Washington Navel, Hamlin, Jaffa, Pera Bahianiana, Valencias, Late, Lue, Gin.

Existe poca disponibilidad de datos respecto a la producción y cuantificación de la producción de cítricos en el País. Se conoce actualmente que un 90% de la producción nacional de fruta fresca viene de los Yungas de la Paz, Chapare de

Cochabamba y área norte de Santa Cruz y el restante porcentaje a la producción de otras zonas del departamento de Tarija, Chuquisaca, Beni y Pando. (Valle, 2016)

En el departamento de Tarija existen diferentes variedades de naranja.

Cuadro II-2.Las variedades que existen en mayor cantidad por zonas

Rió Bermejo	Criolla, criolla injertada, Valencia tardía y tanjarina
Rió Tarija	Criolla, jaffa, Valencia temprana
Yacuiba	Criolla, criolla injertada, pupula, Valencia temprana y tardía
Tariquia	Criolla
Villa montes	Criolla, criolla injertada
O`Connor	Criolla, criolla injertada

Fuente: (valle, 2016)

El Instituto Nacional de Estadística (INE), informó que durante el año agrícola 2016-2017 se produjeron 180 021 toneladas métricas de naranja en el país. (INE, 2019)

Tabla II-1. Producción por año de naranja en Bolivia (En toneladas métricas)

Descripción	2009-2010	2010-2011	2011-2012	2012-2013	2013-2014	2014-2015	2015-2016	2016-2017
Naranja	162 264	162 642	168 185	170 434	179 722	181 902	185 093	180 021

Fuente: Instituto Nacional de Estadística (INE)

Tabla II-2. Producción por año de naranja en Tarija (En toneladas métricas)

Descripción	2009-2010	2010-2011	2011-2012	2012-2013	2013-2014	2014-2015	2015-2016	2016-2017
Naranja	4 656	4 541	4 672	4 609	4 837	5 025	5 141	5 119

Fuente: Instituto Nacional de Estadística (INE)

2.8.1.1. Variedad de naranja

Valencia tardía: Pulpa dura y color naranja oscuro, semillas medianas y anchas, tamaño y color externo de la cáscara variado, forma más redondeada.

Es la variedad de naranja que tiene mayor demanda a nivel mundial y una de las más cultivadas en el país. Da frutos de tamaño mediano, corteza un tanto gruesa, dura y coriácea. Superficie lisa, ligeramente áspera, jugo abundante y menos de seis semillas por fruto. Se mantiene bien en el árbol después de madurar y si se riega puede llegar a reverdecer. Es de madures tardía y excelente para la industria de jugos. De todas las variedades comerciales, es la que posee el mayor rango de adaptación climática. (Valle, 2016)

Criolla injertada: Pulpa blanda de color naranja oscuro, al apretar la cáscara esta se desarma fácilmente, semillas medianas y delgadas, tamaño y color externo de la cáscara casi uniforme. (Valle, 2016)

Criolla: Semillas largas terminan en punta, tamaño muy variado, color externo de la cáscara casi uniforme, pulpa más dura que la criolla injertada, se caracteriza por tener la cáscara más gruesa que las demás variedades.

La naranja criolla ha evolucionado en la zona, encontrándose plantas cuyos frutos presentan características de tamaño, porcentaje de jugo, grosor de la piel, similares a la criolla injertada. (Valle, 2016)

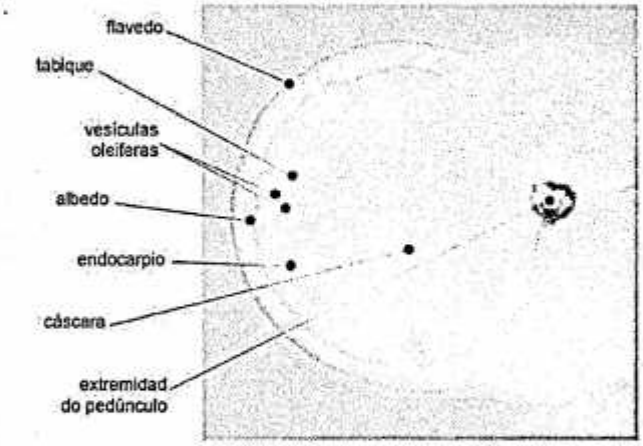
Tabla II-3. Diferencias físicas de las variedades de naranja

Variedad	Diámetro promedio (cm)	Espesor de la cáscara (mm)	Peso promedio (g)	Peso promedio de la corteza libre (g)
Valencia	6,1 6,9 7,5	5 5 6	496	139
Criolla injertada	6,6 7,6 8,1	6 6 6	598	182

Criolla	6 6,8 7,2	5 6 7	437	143
Jaffa temprana	6,3 7 7,2	4 4 5	489	149

Fuente: (Valle, 2016)

Figura 2-15. Descripción partes del fruto de naranja



Fuente: Virreira y Góngora, 2014

Tabla II-4. Composición interna de la naranja variedad criolla

Componentes	Porcentaje en peso (%)
Jugo	40-45
Flavedo	8-10
Albedo	15-30
Pulpa y bagazo	20-30
Semilla	0-4

Fuente: Cozar y Mucha, 2011

2.8.2. Cáscara de naranja

La materia prima para el estudio es la cáscara de naranja dulce, cuyo nombre científico es *Citrus Sinensis L. Osb.*, variedad criolla de la provincia arce del departamento de Tarija.

La cáscara de naranja que está conformada por dos partes claramente visibles, el flavedo (parte externa de color amarillo) y el albedo (parte interna esponjosa de color blanco), este último es de interés dentro de los estudios de adsorción puesto que contiene pectina en su estructura y que junto con las manzanas y uvas se consideran como potenciales materiales sorbentes, pero además se considera que el fruto cítrico es la más promisoria entre las otras. (Soto, 2009)

Tabla II-5. Composición Química de la cáscara de naranja

COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA CÁSCARA DE NARANJA	
Nutrientes Mayores	
Humedad (g)	75,75
Ceniza (g)	0,44
Grasa (g)	1,7
Fibra. (g)	2,4
Carbohidratos (g)	11,75
Proteínas (mg)	940
Oligoelementos	
Potasio (mg)	181
Calcio (mg)	40
Fósforo (mg)	14
Magnesio (mg)	10
Hierro (mg)	1
Vitaminas	
Vitamina B1 (µg)	87
Vitamina B2 (µg)	40
Vitamina B3 (µg)	282
Vitamina B5 (µg)	250
Vitamina B6 (µg)	60
Vitamina E (µg)	0,18
Vitamina C (mg)	53,2
Vitamina A (UI)	225

Fuente: Cozar y Mucha, 2011

La cantidad de material orgánico que aportará la cáscara de naranja para la obtención de carbón activado según García A. y Ganillo A. 2017, es de un 84,68% de carbón fijo y según Pinzón y Bedoya 2008, que obtuvieron un 44,43 % de carbón fijo en la cáscara de naranja, esta diferencia se debe probablemente a la variedad de la naranja utilizada y a las características del cultivo ya que fueron realizadas en diferentes lugares y zonas geográficas.

2.9. Caracterización del producto

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 mayoría de los productores los aplican con el objeto de estandarizar y de permitir al usuario la comparación de las especificaciones de diversos carbones. 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. (Sevillano y Torres, 2013)

Cuadro II-3. Principales parámetros con los que especifica el carbón activado

Parámetro	Unidades	Rango de valores típicos	Normas
Numero de yodo	mg/g de carbón	500 a1200	ASTM D-4607
Área superficial	m^2/g	500 a1200	Adsorción de N_2 (método BET) ASTM D-3037
Radio medio de poro y volumen de poro	mm y cm^3	0,7 a500 y 0,2 a 1	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

Coeficiente de uniformidad	Adimensional	Menor a 2,1	ANSI/AWWA B604-90
Contenido de cenizas	% base seca	3 a 15	ASTM D 3174 – 04
Solubles en agua	% base seca	0,5 a 7	ASTM D-5029
pH de extracto acuoso	Ph	2 a 11	ASTM D-3838
Humedad (al empacar)	%	2 a 15	ASTM D-2867
Longitud de sedimentación	Cm	2 a 10	DIN 19603

Fuente: Sevillano y Torres, 2013

Del cuadro II-3 se caracterizará el carbón activado obtenido experimentalmente de cáscara de naranja en este trabajo los siguientes parámetros:

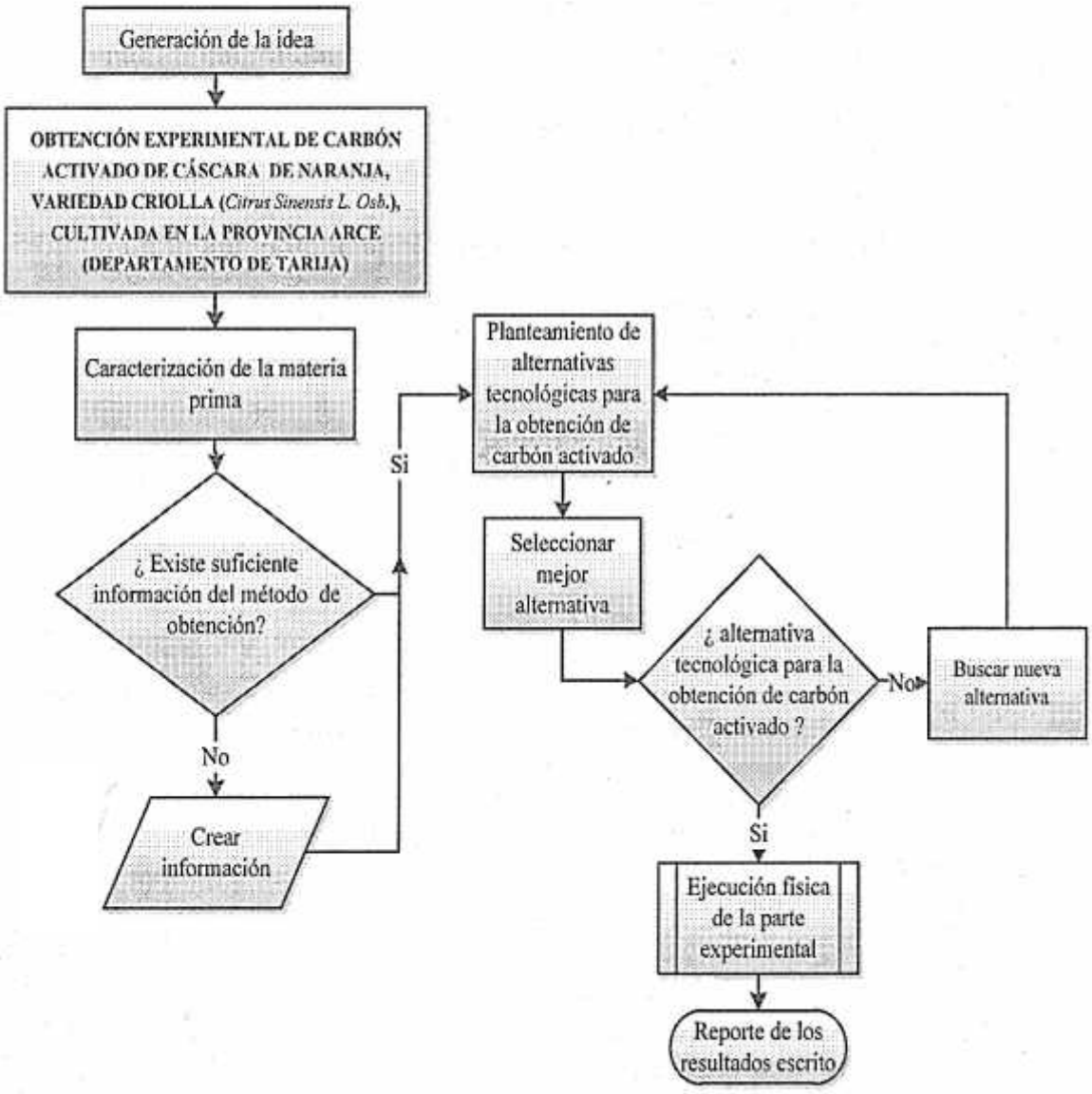
- Índice de yodo: con la norma ASTM D4607-14, la cual es un indicador relativo de la porosidad del carbón activo y de su superficie interna.
- Área superficial en función al índice de yodo
- Contenido de cenizas con la norma ASTM D 3174 – 04

CAPITULO III. PARTE EXPERIMENTAL

3. DESCRIPCIÓN (ESQUEMÁTICA) DE LA METODOLOGÍA DEL ESTUDIO

Los pasos a seguir para la realización del estudio se detallan a continuación en la Figura 3-1:

Figura 3-1. Esquema de la Metodología del Estudio



Fuente: Elaboración propia, 2020

3.1. Selección del proceso para la obtención experimental de carbón activado de cáscara de naranja

La selección del método a utilizar para ayudar a escoger el mejor proceso, desde el punto de vista técnico se usara el método de los factores ponderados.

Señalando los métodos de activación del carbón activado, se procede a realizar tablas con las alternativas para la selección del método de activación que se aplicará, se asigna una calificación de acuerdo a una escala predeterminada de uno a diez.

En la tabla III-1 se observa las calificaciones ponderadas siendo el proceso adecuado aquel que acumule el mayor puntaje.

Tabla III-1. Escala de calificación por puntuación del 1 al 10

Escala de puntuación	Puntuación
Excelente	9-10
Muy bueno	7-8
Bueno	5-6
Regular	3-4
Mala	1-2

Fuente: Elaboración propia, 2020

Tabla III-2. Selección del proceso de activación para la obtención experimental de carbón activado

Factores	Peso Relativo (%)	Alternativas de Activación	
		Activación Química	Activación Física
Aplicabilidad del proceso	30	9	7
Costo	30	7	8
Producto final	20	8	7
Confiabilidad del proceso	10	7	8
Impacto ambiental	10	6	8
Puntuación final		7,7	7,5

Fuente: Elaboración propia, 2020

La puntuación total para cada alternativa se calcula como la suma de los productos de la puntuación por la ponderación o peso relativo. A modo de ejemplo, se presenta el cálculo para la alternativa de activación química.

Paq= 9 x 0,3 + 7 x 0,3 + 8 x 0,2 + 7 x 0,1 + 6 x 0,1 = 7,7

De acuerdo a la tabla presentada anteriormente se observa que la activación química tiene mayor ponderación final respecto a la activación física para la obtención experimental de carbón activado de cáscara de naranja.

Se debe seleccionar el método de activación química porque obtuvo el mayor puntaje, además de contar con las condiciones y equipos en el laboratorio de operaciones unitaria (LOU) de la U.A.J.M.S.

Tabla III-3. Selección del reactivo activante para la obtención experimental de carbón activado de cáscara de naranja

Factores	Peso Relativo (%)	Alternativas		
		$ZnCl_2$	H_3PO_4	H_2SO_4
Eficiencia	40	7	9	6
Costo	30	7	8	5
Disponibilidad	20	6	10	5
Impacto ambiental	10	3	7	2
Puntuación final		6,4	8,7	5,1

Fuente: Elaboración propia, 2020

La puntuación total para cada alternativa se calcula como la suma de las puntuaciones para cada factor ponderadas según su importancia relativa. A modo de ejemplo, se presenta el cálculo para la alternativa del H_3PO_4.

Pac.= 9 x 0,4 + 8 x 0,3 + 10 x 0,2 + 7 x 0,1 = 8,7

De acuerdo a los valores obtenidos de las tablas anteriores se observa que él H_3PO_4 tiene mayor puntuación final con respecto a las otras alternativas

Se decide usar el H_3PO_4 ya que tiene mayor eficiencia en materias primas que contiene lignocelulosa (materia seca vegetal), como la cáscara de naranja además

tiene un costo económico bajo y de fácil disponibilidad en el mercado, con un impacto ambiental relativamente bajo en comparación de las otras alternativas.

3.2. Diseño experimental

El diseño de experimentos es fundamental en la investigación científica, permite establecer la relación de causa y efecto de un fenómeno a través de procedimientos controlados donde se manipulan las variables que tienen incidencia sobre el fenómeno estudiado.

3.2.1. Variables y dominio experimental

3.2.1.1. Variables dependientes

- Área superficial en función al índice de yodo
- % de remoción del azul de metileno

3.2.1.2. Variables independientes

- Tiempo de carbonización o activación
- Concentración de ácido fosfórico
- Temperatura de carbonización o activación

3.2.2. Dominio experimental

Las variables escogidas para la obtención de carbón activado y su dominio experimental se muestran en la tabla III-4. El dominio experimental de una variable continua se expresa con los valores mínimo y máximo que puede tomar, y se le asigna la notación codificada: (-) nivel inferior, (+) nivel superior.

Tabla III-4. Variables y dominio experimental para la etapa de activación

Variables	Unidad de medida	Dominio experimental	
		Nivel (-)	Nivel (+)
Tiempo	Tiempo (h)	2	3
Concentración H_3PO_4	Porcentaje (%)	35	40
Temperatura	Grados Celsius (°C)	450	550

Fuente: Elaboración propia, 2020

3.2.2.1. Matriz de experimentos para la etapa de activación el diseño factorial completo 2^3

Se trabaja 8 diferentes combinaciones con las 3 variables a 2 niveles. Lo que permite evaluar las variables y sus interacciones al mismo tiempo

$2^3 = 8$

Donde:

2 = niveles

3 = variables

8 = el conjunto de posibles combinaciones

Tabla III-5. Matriz de experimentos, plan de experimentos

Prueba	Matriz de experimentos			Plan de experimentación		
	Variable 1	Variable 2	Variable 3	Tiempo (h)	Concentración (H_3PO_4) (%)	Temperatura (C°)
1	-	-	-	2	35	450
2	+	-	-	3	35	450
3	-	+	-	2	40	450
4	+	+	-	3	40	450
5	-	-	+	2	35	550
6	+	-	+	3	35	550
7	-	+	+	2	40	550
8	+	+	+	3	40	550

Fuente: Elaboración propia, 2020

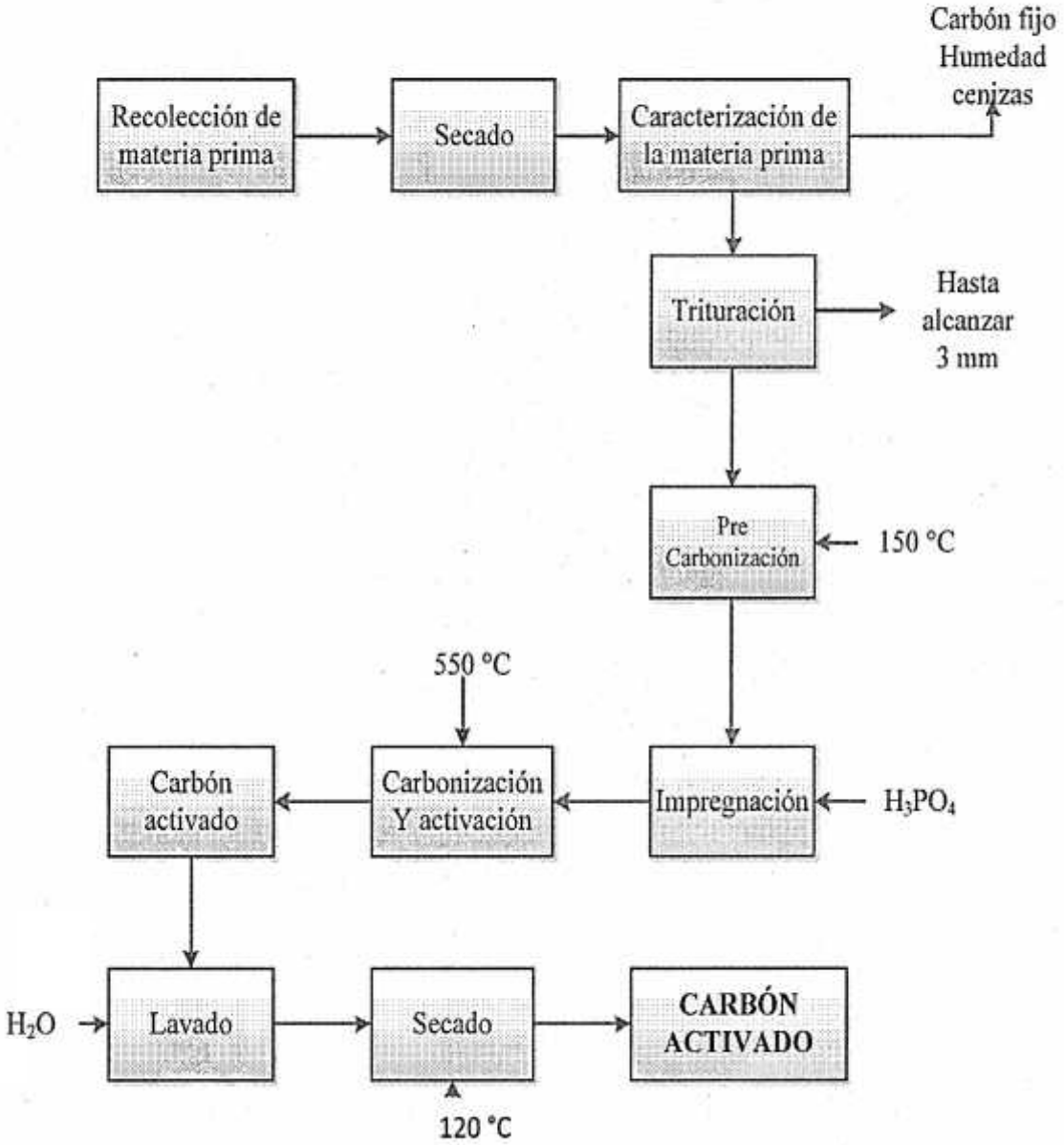
A partir de este punto se le da una codificación a las muestras para la obtención experimental de carbón activado de cáscara de naranja de acuerdo a la siguiente tabla.

Tabla III-6. Codificación de los experimentos de obtención de carbón activado

Muestra	Temperatura (°C)	Concentración (H_3PO_4) (%)	Tiempo (h)
CC35T450t2	450	35	2
CC35T450t3	450	35	3
CC40T450t2	450	40	2
CC40T450t3	450	40	3
CC35T550t2	550	35	2
CC35T550t3	550	35	3
CC40T550t2	550	40	2
CC40T550t3	550	40	3

Fuente: Elaboración propia, 2020

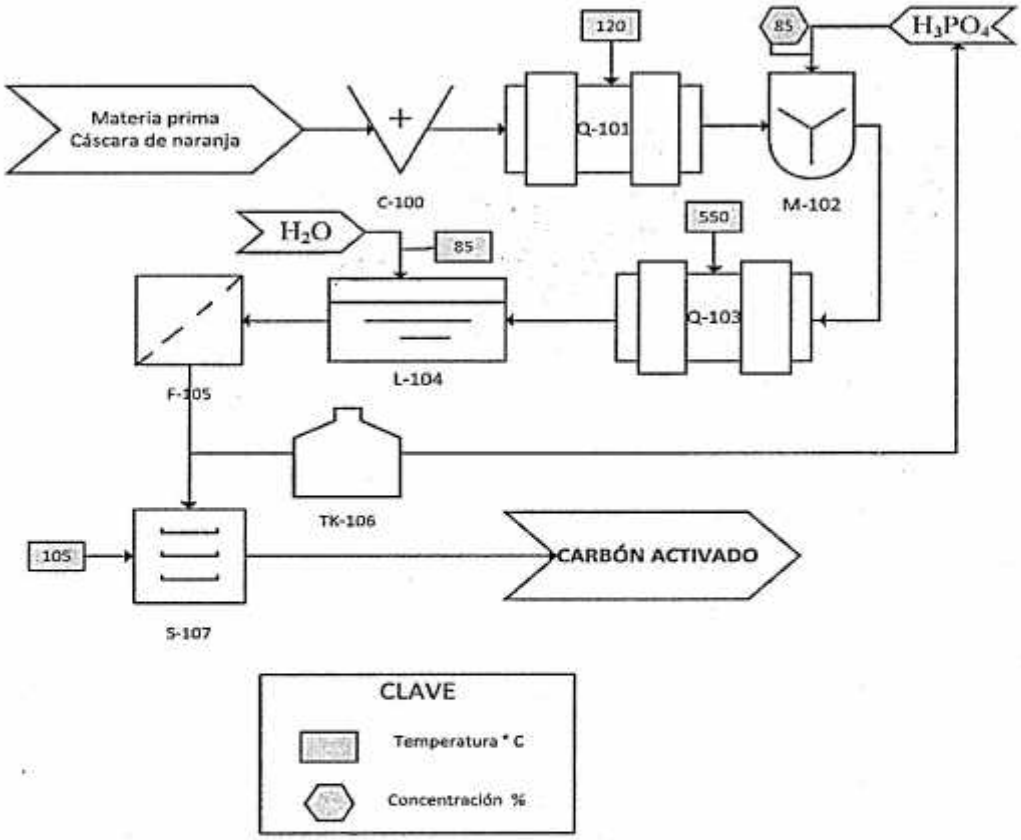
Figura 3-3. Diagrama de bloques del proceso de obtención experimental de carbón activado de cáscara de naranja



Elaboración propia con datos de la bibliografía, 2020

3.3. Descripción del proceso de obtención experimental de carbón activado de cáscara de naranja

Figura 3-2. Diagrama de flujo (PFD) para el proceso obtención de carbón activado de cáscara de naranja



Fuente: Elaboración propia, 2020

Cuadro III-1. Simbología de los Equipos para obtención experimental de carbón activado de cáscara de naranja

C-100	Q-101	M-102	Q-103
Trituradora de rodillos	Horno	Mezclador	Horno
L-104	F-105	TK-106	S-107
Recipiente De Lavado	Filtro	Tanque De Almacenamiento	Secador de bandejas

Fuente: Elaboración propia con datos de la bibliografía, 2020

3.3.1. Recolección de la materia prima

La materia prima que se utilizó en el estudio, es la cáscara de naranja (variedad criolla) procedente de la provincia Arce del departamento de Tarija.

Se recolectó la cáscaras de naranja de los vendedores de jugos de la ciudad de Bermejo, ya que aun la fabrica procesadora de cítrico no se encuentra en funcionamiento

Foto III-1. Recolección de cáscara de naranja



Fuente: Elaboración propia, 2020

3.3.2. Caracterización de la materia prima

3.3.2.1. Determinación del porcentaje humedad de la cáscara de naranja

El análisis de humedad de la cáscara de naranja, se realizó en un secador de infrarrojos de marca Sartorius (ver anexo 1).

Foto III-2. Secador de infrarrojos



Fuente: Elaboración propia, 2020

Procedimiento

Para realizar el análisis de humedad, se realizaron los siguientes pasos:

- Se coloca el platillo del secador y se llevó el peso a cero.
- Se pesa 5g de cáscara de naranja en el platillo de aluminio.
- Se coloca el platillo dentro del secador, y se inició el análisis.
- Una vez finalizado el análisis anotar todos los datos y realizar los cálculos.

El porcentaje de ceniza se calculó de la siguiente manera:

$$Humedad(\%) = \left[\frac{(Mi-Mf)}{Mi}\right]\text{x}100 \quad (20)$$

Donde:
$M\,i$ = Masa inicial
Mf = Masa final

3.3.2.2. Determinación de cenizas de la cáscara de naranja

Foto III-3. Determinación de cenizas



Fuente: Elaboración propia, 2020

Procedimiento

Se utiliza aproximadamente 2 g del material precursor fraccionado. El material precursor es colocado en un crisol e introducido a la mufla a una temperatura de 700 °C durante 60 min. Finalizado el tiempo, la muestra es retirada de la mufla y enfriada dentro de un desecador antes de ser pesada. De acuerdo a la norma de la American Society for Testing and Materials (Norma ASTM D 3174 – 04) se realizó el siguiente proceso.

El porcentaje de ceniza se calculó de la siguiente manera:

$$cenizas(\%) = \left[\frac{(A-B)}{C}\right]\text{X}100 \quad (21)$$

Dónde:

A= peso de la cápsula más ceniza obtenidas (g)

B= peso de la cápsula vacía (g)

C= peso inicial del material precursor usado para el análisis (g)

3.3.2.3. Determinación de material volátil de la cáscara de naranja

Procedimiento aplicado.

- Calentar un crisol por 30 minutos en una mufla a 650°C, transcurrido este tiempo apagar la misma y esperar a que baje la temperatura a 150 °C.
- Abrir la mufla y con ayuda de las pinzas retirar los crisoles y colocarlos en el desecador hasta temperatura ambiente.
- Se pesa el crisol con su tapa en la balanza analítica y se anota el peso registrado B.
- Se procede a pesar 2 gramos de muestra C y luego introducirlos al desecador.
- Se introduce el crisol con su tapa en la mufla a 650°C por 7 minutos, transcurrido este tiempo apagarla y esperar a que baje la temperatura a 150 °C.
- Sacar el crisol con la muestra de la mufla con ayuda de las pinzas. Enfriar en el desecador hasta la temperatura ambiente y pesar transcurrido un tiempo no mayor de 2 minutos.
- Pesar el crisol con la muestra y su tapa para obtener la cantidad de volátiles *A*.

$$Material\ volatil\ (\%) = \left[\frac{(A-B)}{C}\right]\text{x}100 \quad (22)$$

Donde:

A= peso de la cápsula y residuo en (g)

B= peso de la cápsula vacía (g)

C= peso inicial de la muestra a analizar (g)

3.3.2.4. Determinación de carbón fijo

El carbono fijo es la parte que no es volátil y que quema en estado sólido. Se encuentra en el residuo de coque que queda en el crisol luego de determinadas las materias volátiles. Si a este residuo se le restan las cenizas se obtiene el carbono fijo, por lo que generalmente el porcentaje de carbono fijo no se obtiene pesando el residuo, sino por diferencia una vez conocidas la humedad, las cenizas y las materias volátiles.

$$CF=100\%-(\%MV+\%CC) \quad (23)$$

Donde:

$\%CF$= Porcentaje de Carbono fijo

$\%MV$= Porcentaje de Materia volátil

$\%CC$= Porcentaje de Contenido de cenizas

3.3.3. Secado de la cáscara de naranja

El secado de la cáscara de naranja se realizó en un secador de tiro forzado con ventilador de aire caliente perteneciente al laboratorio de operaciones unitarias (LOU) de acuerdo al siguiente procedimiento:

Foto III-4. Secado de cáscara de naranja



Fuente: Elaboración propia, 2020

Procedimiento

- Se pesa las mallas de 40x30 cm para determinar su peso.
- Se pesa la cáscara de naranja que se va secar.
- Se coloca la cáscara de naranja sobre mallas para que por ellas fluya el aire caliente.
- Se coloca las mallas con cáscara de naranja en el secador de tiro forzado.

- Realizar el secado a una temperatura de 60 ° C.
- Pesar la malla con cáscara de naranja cada 30 minutos hasta mantener peso constante.

3.3.4. Trituración y tamizado de la cáscara de naranja

La trituración de la cáscara de naranja seca se realizó en molino de tornillo (ver anexo 1) perteneciente al laboratorio de operaciones unitarias (LOU).

Foto III-5. Trituración de la cáscara de naranja



Fuente: elaboración propia, 2020

Procedimiento

- Se tritura la cáscara de naranja previamente secada.
- Se recolecta en una bandeja.
- Al finalizar la trituración se obtiene diferentes granulometrías de cáscara de naranja.

El tamizado, se realiza en un tamiz de marca ORTO-ALRESA con un Juego: 5; 4; 2; 1; 0,5; 0,25; 0,063 mm y bandeja de recepción de muestra.

Foto III- 6. Tamizado



Elaboración propia, 2020

Procedimiento

- Colocar la cáscara de naranja previamente triturada en el primer tamiz y encender el equipo.
- Recolectar la cáscara de naranja de la malla de 2 mm, para el siguiente proceso de impregnación.

Foto III-7. Malla 2 mm



Elaboración propia, 2020

3.3.5. Pre carbonización de la cáscara de naranja

Se decidió pre carbonizar la cáscara de naranja ya que se observó en las pruebas preliminares que al impregnarlos sin pre carbonizar los aceites y componentes

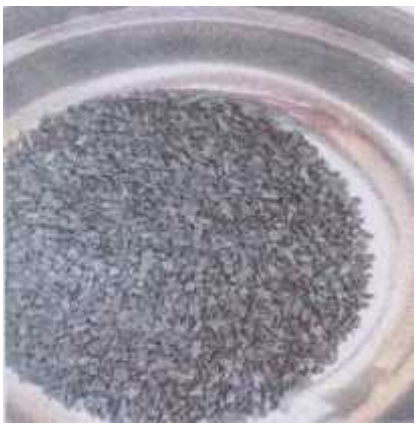
volátiles de las cáscara de naranja se fusionan con el reactivo activante hasta formar un líquido viscoso que es difícil de filtrar y separarlos y por consiguiente esto afecta el rendimiento para la obtención de carbón activado.

La pre carbonización se la realizó en la mufla perteneciente al laboratorio de operaciones unitarias (LOU).

Procedimiento

- Colocar la cáscara de naranja dentro de crisoles con tapa.
- Prender la mufla a razón de 10°C/min.
- Introducir los crisoles dentro la mufla con ayuda de unas pinzas.
- Se pre carboniza a una temperatura de 200 °C por 40 minutos.
- Recolectar la cáscara pre carbonizada en un recipiente plástico con tapa para que no absorba humedad del ambiente.

Foto III-8. Cáscara de naranja pre carbonizada



Fuente: Elaboración propia, 2020

3.3.6. Impregnación

Para la impregnación de cáscara de naranja previamente carbonizada se utilizó como agente activador el ácido fosfórico al 85 %, posteriormente se preparó dos diferentes concentraciones al 35% y 40% para la impregnación del precursor.

La impregnación se realizó con una relación 1:3 p/v ya que en pruebas preliminares se concluyó que es la mejor relación de impregnación para obtener un carbón activado de cáscara de naranja aplicando el siguiente procedimiento.

Foto III-9. Impregnación



Fuente: Elaboración propia, 2020

Procedimiento

- Pesar 10 g Aproximados de cáscara de naranja previamente carbonizada
- En un vaso de precipitado de 250 ml se coloca los 10 g de cáscara de naranja pre carbonizada posteriormente se adiciona el ácido fosfórico al 40% y 35% para otro experimento en relación 1:3 P/V respectivamente.
- La mezcla se deja en reposo durante 20 horas con agitación de manera ocasional.
- Separar el exceso del agente activante de la cáscara de naranja pre carbonizada para introducir la muestra en los crisoles

3.3.7. Carbonización y activación

La carbonización y activación se realizó en la mufla (ver anexo1) perteneciente al laboratorio de operaciones unitarias (LOU) de acuerdo al siguiente procedimiento:

Foto III-10. Mufla



Fuente: Elaboración propia, 2020

Procedimiento

- Colocar el crisol limpio y seco por media hora a 500 °C para eliminar toda humedad.
- Sacar de la mufla utilizando unas pinzas y llevar a enfriar en un desecador a temperatura ambiente.

Foto III-11. Desecador



Fuente: Elaboración propia, 2020

- Pesar el crisol en una balanza analítica y registrar el dato.
- Adicionar la cáscara de naranja previamente impregnada con ácido fosfórico.
- posteriormente pesar el crisol con el precursor y registrar el dato0

- Introducir el crisol a la mufla para su activación a una temperatura 450 °C por un lapso de 2 horas.
- Pre enfriar en la mufla apagada hasta que alcance una temperatura de 100°C.
- Utilizando unas pinzas se transfirió el crisol a un desecador hasta que alcancen la temperatura ambiente.
- Pesar el crisol en una balanza analítica y registrar el dato.

Foto III-12. Carbón activado obtenido



Fuente: Elaboración propia, 2020

3.3.8. Lavado

El lavado se realizó en las instalaciones del laboratorio de operaciones unitarias (LOU) de acuerdo al siguiente procedimiento:

Foto III-13. Lavado de carbón activado



Fuente: Elaboración propia, 2020

Procedimiento

- Calentar agua destilada a baño maría en vasos de precipitación a 85 °C para el lavado.

Foto III- 14. Baño maría



Fuente: Elaboración propia, 2020

- Introducir el carbón activado en los vasos de precipitado y agitar con una varilla de vidrio constantemente.
- Cortar papel filtro según el embudo a utilizar y pasar el carbón al embudo y comenzar a lavar con agua destilada.
- Se procede a medir el pH después de la sexta lavada, éste debe alcanzar a pH 7, al no ser así se siguió lavando con agua destilada.
- Después de lavar 10 veces con agua destilada y no alcanzar el ph 7 se neutralizó con hidróxido de sodio 0,15 N.
- Lavar finalmente con agua destilada y medir el pH obtenido.

3.3.9. Secado

Foto III-15. Secado de carbón activado



Fuente: Elaboración propia, 2020

Procedimiento Aplicado

- Colocar el carbón activado obtenido del paso anterior en cápsulas de porcelana.
- Precalentar el secador de bandejas a una temperatura de 105 ±5°C.
- Colocar las cápsulas en la estufa durante un tiempo de 20 horas.
- Pasado este tiempo sacar del secador de bandejas y enfriar.

3.3.10. Caracterización del producto obtenido

3.3.10.1. Determinación del índice de yodo

Para la determinación del índice de yodo de los carbones activados obtenidos de cáscara de naranja se tomó como referencia la normativa (ASTM D4607-14) Anexo 2 y la norma (AWWA B 600-78) Anexo 3.

Procedimiento Aplicado

- Secar 2 gramos de carbón activado a 145 ° C por 1 hora.
- Pesar 1,5 gr de carbón activado aproximadamente en un Erlenmeyer de 250 ml.
- Añadir 10ml de ácido clorhídrico HCl al 5% y hacer movimientos giratorios al Erlenmeyer hasta que todo el carbón activado se haya humedecido.

- Colocar el Erlenmeyer en un calentador, esperar que llegue a ebullición y mantenerlos así durante 30 segundos exactamente.

Foto III-16. Ebullición de HCl



Fuente: Elaboración propia, 2020

- Dejar enfriar el Erlenmeyer hasta que lleguen a temperatura ambiente y añadir mediante pipeta volumétrica 100ml de la solución estándar de yodo 0,1N.
- Tapar inmediatamente el Erlenmeyer y comenzar a agitar vigorosamente durante 30 segundos.
- Colocar los embudos en el respectivo soporte y filtrar las soluciones mediante un papel filtro Whatman 42.
- Descartar los primeros 20 ml a 30 ml del filtrado y recoger el resto del filtrado en un Erlenmeyer.
- Pipetear 50ml del filtrado final y colocarlo en Erlenmeyer.
- Llenar las buretas con tiosulfato de sodio 0,1N.

Foto III-17. Llenado de bureta con tiosulfato de sodio



Fuente: Elaboración propia, 2020

- Empezar con la titulación del filtrado hasta que el color amarillo rojizo intenso desaparezca.
- Colocar 1ml de la solución de almidón a cada una de las muestras las mismas que se tornan de coloración azul.
- Seguir titulando hasta que el color azul desaparezca y anotar el volumen de titulación.

Foto III-18. Titulación



Fuente: Elaboración propia, 2020

3.3.10.2. Determinación del índice de azul de metileno

Para la preparación de las soluciones de azul de metileno se compró una solución preparada al 1% del CEVITA (centro vitivinícola Tarija) y se tomó en cuenta los procedimientos de Zenteno, 2009; García y Granillo, 2017 y Test methodos for actived carbon, 1986. (Anexo 4)

Curva de calibración de la solución de azul de metileno

Procedimiento

- Se prepara un blanco de agua destilada de 50 mL y una serie de estándares de A.M. de 250 ml en concentraciones variables de (0.5-8) mg/L

Foto III-19. Escala de color para la curva de calibración



Fuente: Elaboración propia, 2020

- Se enciende el espectrofotómetro 15 min antes de ser usado, posteriormente se selecciona el modo, la longitud de onda de 665 nm y se lee el blanco.
- Se transfiere la muestra a la celda y se lee la absorbancia a 665nm según datos de bibliografía y se repite este paso hasta terminar las muestras.

Foto III-20. Espectrofotómetro



Fuente: Elaboración propia, 2020

- Hacer una gráfica con los valores de la curva de calibración.

Decoloración de la solución de azul de metileno para determinar el porcentaje de remoción

Para la realización de la decoloración de azul de metileno se utilizó la solución que se preparó en la curva de calibración de 3 mg/l la cual se puede observar en la foto III-21 de acuerdo al siguiente procedimiento:

Procedimiento

- Pesar 2 gramos de carbón activo en una balanza analítica
- Secar la muestra de carbón activo a 105 ° C
- Enfriar en un desecador por 1h.
- Sumergir 0.1g de carbón activado en 25ml de solución.

Foto III-21. Muestra de azul de metileno con 3 mg/l para análisis



Fuente: Elaboración propia, 2020

- Agitar constantemente por 15 minutos.
- Utilizando un papel filtro whatman 42 y un embudo filtrar la muestra

Foto III-22. Filtrado



Fuente: Elaboración propia, 2020

- Medir la absorbancia a 665 nm en un espectrofotómetro.

Foto III-23. Longitud de onda a 665nm en el espectrofotómetro



Fuente: Elaboración propia, 2020

CAPITULO IV. RESULTADOS DEL ESTUDIO

4.1. Presentación de los resultados de la caracterización de la cáscara de naranja

4.1.1. Resultados de la determinación del porcentaje humedad de la cáscara de naranja

La determinación del porcentaje de humedad se realizó con cáscara de naranja fresca.

Los valores obtenidos que se muestran en la tabla IV-1 se obtuvieron con la ecuación (20)

Tabla IV-1. Determinación del porcentaje humedad de la cáscara de naranja

Muestra	**% Humedad**		
cáscara de naranja	57,680	63,051	62,212
Promedio	60,981		

Fuente: Elaboración propia, 2020

4.1.2. Caracterización de la materia prima seca

Los análisis realizados a la materia prima en base seca son. El porcentaje de contenido de cenizas, el porcentaje de material volátil y el carbón fijo de la cáscara de naranja seca.

Tabla IV-2. Características de la materia prima en base seca

Muestra	**% Cenizas**		**% Material volátil**		**% Carbón fijo**
cáscara de naranja	4,122	4,351	11,861	12,450	83,609
Promedio	4,236		12,155		

Fuente: Elaboración propia, 2020

4.2. Presentación de los resultados del producto obtenido

4.2.1. Resultados del índice yodo

4.2.1.1. Resultados de la materia prima pre carbonizada

Tabla IV-3. Calculo de índice de yodo y área superficial de la materia prima pre carbonizada

Masa (g)	Volumen $NaSO_3$ (ml)	C	F	v/m	Índice de yodo (mg/g)	Área Superficial (m^2/g)
1,518	27,2	0,0544	0,6923	335,804	232,477	332,477

Elaboración propia, 2020

Los cálculos realizados para determinar el índice de yodo y área superficial son los mismos que se utilizó para determinar el índice de yodo de los experimentos, en los cálculos realizados no se pudo obtener el valor "*f*" ya que el valor de normalidad residual del filtrado (*C*) estaba fuera de rango de la tabla de factor de corrección (anexo 4) por lo cual se decidió extrapolar con el último valor de la tabla de factor de corrección el cual dio un valor de 0,6923.

4.2.1.2. Resultados del producto obtenido

Para la determinación del índice de yodo se utilizó las siguientes fórmulas:

Determinación del Índice de yodo

$$Índice\ de\ yodo = \frac{V}{m} * f \quad (25)$$

Cálculo de *V/m*

$$\frac{V}{m} = f\frac{A-(2{,}2*B*V1)}{mc} \quad (26)$$

Cálculo de las constantes del Índice de Yodo *A* y *B*

$$A = N1 * 12693 \quad (27)$$

$$B = N2 * 126{,}93 \quad (28)$$

Cálculo del valor C para determinar factor "*f*" del Índice de Yodo

$$C = \frac{N2 * V1}{50} \qquad (29)$$

Donde:

V/m: mg de yodo absorbidos por gramo de carbón activado

C: normalidad del filtrado residual (para calcular factor f)

f: factor de corrección (ver Anexo 4)

V1: Volumen utilizado de tiosulfato de sodio 0,1 N en ml

N1: normalidad de la solución estándar de yodo 0,1 N

N2: normalidad de la solución estándar del tiosulfato de sodio 0,1 N

mc: masa del carbón activado.

Ejemplo con la muestra CC35T450t2

Primero se calculan los valores de las constantes *A* y *B* con las ecuaciones (27) y (28)

$$A = 0{,}1N * 12693$$

$$A = 1269{,}3$$

$$B = 0{,}1 * 126{,}93$$

$$B = 12{,}693$$

Posteriormente se calcula *V/m* con los valores de las constantes *A* y *B* utilizando la ecuación (26)

$$\frac{V}{m} = \frac{A - (2{,}2 * B * V1)}{mc}$$

$$\frac{V}{m} = \frac{269{,}3 - (2{,}2 * 12{,}693 * 16{,}5\ ml)}{1{,}505}$$

$$\frac{V}{m} = 557{,}239$$

Luego se calcula el valor C con la ecuación (29)

$$C = \frac{0{,}1N * 16{,}5}{50}$$

$$C = 0{,}0330$$

Para obtener el valor de "f" se utilizó el valor obtenido de la constante $C = 0{,}0330$ de la muestra CC35T450t2 por lo cual buscamos en el (Anexo 4) el valor de factor de corrección del índice de yodo, teniendo así que $f = 0{,}9263$

Una vez obtenido el factor de corrección se calculó de índice de yodo "f" de carbón activado de cáscara de naranja con la ecuación (25)

$$Índice\ de\ yodo = \frac{v}{m} * f$$

$$Índice\ de\ yodo = 537{,}239 * 0{,}9263$$

$$Índice\ de\ yodo = 497{,}644 \text{mg/g}$$

Tabla IV-4. Resultados del cálculo del índice de yodo réplica 1

Muestra	Masa Ca (g)	Volumen HCL % 5 ml	N ($NaSO_3$)	N (Yodo)	Volumen ($NaSO_3$) Ml	*C*	*F*	*v/m*	Índice de yodo (mg/g)
CC35T450t2	1,505	10	0,1	0,1	16,5	0,0330	0,9263	537,239	497,644
CC35T450t3	1,511	10	0,1	0,1	15,8	0,0316	0,9319	548,042	510,720
CC40T450t2	1,506	10	0,1	0,1	14,4	0,0288	0,9438	575,821	543,459
CC40T450t3	1,510	10	0,1	0,1	14,8	0,0296	0,9400	566,898	532,884
CC35T550t2	1,514	10	0,1	0,1	13,6	0,0272	0,9525	587,533	559,625
CC35T550t3	1,508	10	0,1	0,1	14,2	0,0284	0,9463	578,760	547,681
CC40T550t2	1,504	10	0,1	0,1	12,1	0,0242	0,9700	619,290	600,711
CC40T550t3	1,508	10	0,1	0,1	13,4	0,0268	0,9550	593,575	566,864

Fuente: Elaboración propia, 2020

De la tabla. IV-4 se determinó que el mejor carbón activado obtenido es la muestra CC40T550t2 con un resultado del índice de yodo de 600,711 mg/g. el cual fue impregnado con una concentración de 35% de ácido fosfórico y con una temperatura de activación de 550 ° C por un tiempo de dos horas, no obstante se puede observar en la tabla que al aumentar la temperatura se va aumentando el índice de yodo de los carbones activados de cáscara de naranja.

Tabla IV-5. Resultados del cálculo del índice de yodo réplica 2

Muestra	Masa Ca (g)	Volumen HCL % 5 ml	N ($NaSO_3$)	N (Yodo)	Volumen ($NaSO_3$) Ml	*C*	*F*	*v/m*	Índice de yodo (mg/g)
CC35T450t2	1,515	10	0,1	0,1	16,7	0,0334	0,9250	530,006	490,256
CC35T450t3	1,501	10	0,1	0,1	15,2	0,0304	0,9363	562,855	527,002
CC40T450t2	1,509	10	0,1	0,1	13,9	0,0278	0,9500	583,928	554,732
CC40T450t3	1,511	10	0,1	0,1	14,2	0,0284	0,9463	577,611	546,594
CC35T550t2	1,504	10	0,1	0,1	13,8	0,0276	0,9506	587,726	558,693
CC35T550t3	1,503	10	0,1	0,1	14,6	0,0292	0,9425	573,254	540,292
CC40T550t2	1,502	10	0,1	0,1	12,4	0,0248	0,9663	614,537	593,827
CC40T550t3	1,510	10	0,1	0,1	13,8	0,0276	0,9506	585,391	556,473

Fuente: Elaboración propia, 2020

De la tabla. IV-5 se determinó que el mejor carbón activado obtenido es la muestra CC40T550t2 con un resultado de 593,827 mg/g.

Tabla IV-6. Promedio indicé de yodo

Muestra	Tiempo (h)	Concentración (%)	Temperatura (C)	Réplica 1 indicé de yodo (mg/g)	Réplica 2 indicé de yodo (mg/g)	Promedio indicé de yodo (mg/g)
CC35T450t2	2	35	450	497,644	490,256	493,950
CC35T450t3	3	35	450	510,720	527,002	518,861
CC40T450t2	2	40	450	543,459	554,732	549,096
CC40T450t3	3	40	450	532,884	546,594	539,739
CC35T550t2	2	35	550	559,625	558,693	559,159
CC35T550t3	3	35	550	547,681	540,292	543,986
CC40T550t2	2	40	550	600,711	593,827	597,269
CC40T550t3	3	40	550	566,864	556,473	561,668

Fuente: Elaboración propia, 2020

De la tabla IV-6 se observa que una temperatura de 550 °C, concentración de activante 40% y un tiempo de carbonización de 2 h, dan como resultado un alto índice de yodo para los carbones activados de cáscara de naranja.

4.2.2. Resultados del área superficial

El área superficial se calculó en función al índice de yodo.

Según DESOTEC (s.f.) el área superficial equivale a más o menos el número de yodo más 100 y el resultado se expresa en m^2/g.

Ejemplo con la muestra CC40T550t2

Área superficial = índice de yodo+100

Área superficial= 600,711+100= 700,711 m^2/g

Tabla IV-7. Cálculo del área superficial del carbón activado réplica 1

Muestra	Índice de yodo mg/g	Área Superficial m^2/g
CC35T450t2	497,644	597,644
CC35T450t3	510,720	610,720
CC40T450t2	543,459	643,459
CC40T450t3	532,884	632,884
CC35T550t2	559,625	659,625
CC35T550t3	547,681	647,681
CC40T550t2	600,711	700,711
CC40T550t3	566,864	666,864

Fuente: Elaboración propia, 2020

Tabla IV-8. Cálculo del área superficial del carbón activado réplica 2

Muestra	Índice de yodo mg/g	Área Superficial m2/g
CC35T450t2R	490,256	590,256
CC35T450t3R	527,002	627,002
CC40T450t2R	554,732	654,732
CC40T450t3R	546,594	646,594
CC35T550t2R	558,693	658,693
CC35T550t3R	540,292	640,292
CC40T550t2R	593,827	693,827
CC40T550t3R	556,473	656,473

Fuente: Elaboración propia, 2020

Tabla IV-9. Promedio área superficial

Muestra	Réplica 1 Área superficial (m^2/g)	Réplica 2 Área superficial (m2/g)	Promedio Área superficial (m^2/g)
CC35T450t2	597,644	590,256	593,950
CC35T450t3	610,720	627,002	618,861
CC40T450t2	643,459	654,732	649,096
CC40T450t3	632,884	646,594	639,739
CC35T550t2	659,625	658,693	659,159
CC35T550t3	647,681	640,292	643,987
CC40T550t2	700,711	693,827	697,269
CC40T550t3	666,864	656,473	661,669

Fuente: Elaboración propia, 2020

La tabla IV-9 indica que la muestra CC40T550t2 tiene el mayor promedio de área superficial la cual se obtuvo a una temperatura de 550 ° C, concentración de activante 40% y un tiempo de carbonización de 2 h.

4.2.3. Resultados del índice de azul de metileno

4.2.3.1. Curva de calibración de la solución de azul de metileno

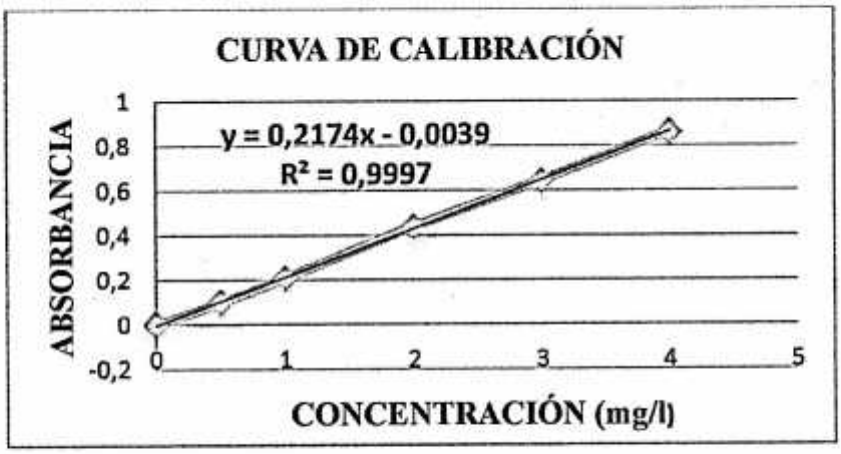
Para la calibración se realizó con las siguientes concentraciones:

Tabla IV-10. Lecturas de absorbancia para la curva patrón

Concentración mg/l	Absorbancia
0	0,000
0,5	0,099
1	0,209
2	0,441
3	0,661
4	0,864

Fuente: Elaboración propia, 2020

Figura 4-1. Curva de calibración y ecuación de concentración



Fuente: Elaboración propia. 2020

De la figura 4-1 obtenemos la ecuación para realizar los cálculos de la concentración del azul de metileno, porcentaje de remoción y masa adsorbida de la solución de azul de metileno por el carbón activado.

La ecuación de la concentración es:

$$y = 0{,}2174x - 0{,}0039$$

$$x = \frac{y - 0{,}0039}{0{,}2174} \qquad (30)$$

Donde

x = la concentración expresada en mg/l

y = absorbancia expresada en nm

4.2.3.2. Resultados del índice de azul de metileno de la materia prima pre carbonizada

Tabla IV-11. Calculó del % remoción del azul de metileno de la materia prima Pre carbonizada

Muestra	Abs 1	Abs 2	Abs 3	Abs Promedio	x (mg/l)	Masa adsorbida (mg/g)	% Remoción
CC35T450t2	0,135	0,14	0,136	0,137	0,612	0,603	79,744

Fuente: Elaboración propia, 2020

4.2.3.3. Resultados del índice de azul de metileno del producto obtenido

Para determinar la masa absorbida del azul de metileno por el carbón activado se utilizó la solución de 3 mg/l que se utilizó para la curva de calibración y se utilizó la siguiente fórmula:

$$qe = \frac{(Co - Cf)V}{m} \quad (31)$$

Donde

qe= Masa adsorbida (mg/g)

Co= Concentración inicial de la solución azul de metileno (mg/l)

Cf= Concentración final de la solución azul de metileno después del filtrado (mg/l)

V=Volumen en (l) de la solución "A" preparada

m= Masa del carbón activado en (g)

Para determinar la concentración inicial de la solución de azul de metileno que se utilizara para obtener el % de remoción de cada muestra de carbón activado se usara la ecuación (30) donde la variable "x" que obtuvimos de la curva de calibración es la concentración inicial del azul de metileno o de partida para el análisis.

Para determinar el porcentaje de remoción se utilizó la siguiente ecuación:

$$\%\ Remocion = \frac{(Co\ de\ A.M. - Cf)}{Co\ de\ A.M.} * 100\% \quad (32)$$

Donde

$C_{o\ de\ A.M.}$ = Concentración inicial de la solución azul de metileno (mg/l)

C_f= Concentración final de la solución azul de metileno después del filtrado (mg/l)

Ejemplo con la muestra CC35T450t2.

Lo primero que se debe determinar es la concentración inicial de la solución de azul de metileno para la cual utilizaremos la ecuación (30) después de haber obteniendo las lecturas de absorbancia en el espectrofotómetro por triplicado se sacó el promedio de absorbancia.

La absorbancia del azul de metileno al inicio es de 0,661

$y = 0{,}661$

$$x = \frac{y - 0{,}0039}{0{,}2174}$$

$$x = \frac{0{,}661 - 0{,}0039}{0{,}2174}$$

x =3,023 mg/l =C_o de la solución inicial de azul de metileno

Una vez obtenida la concentración inicial de la solución de azul de metileno se calcula la concentración final de la solución de azul de metileno filtrado de la muestra CC35T450t2 nuevamente con la ecuación (30).

La absorbancia promedio de la muestra CC35T450t2 es de 0,035

$y = 0{,}035$

$$x = \frac{y - 0{,}0039}{0{,}2174}$$

$$x = \frac{0,035 - 0,0039}{0,2174}$$

x =0,145 mg/l = Cf de la solución final de azul de metileno después del filtrado.

Posteriormente se calcula la masa absorbida de la muestra CC35T450t2 con la ecuación (31) expresado en mg/g.

$$qe = \frac{(Co - Cf)V}{m}$$

$$qe = \frac{(3,023\text{mg/l} - 0,145\ \text{mg/l})0,025\ \text{l}}{0,1g}$$

qe =0,719 mg/g

Para determinar el porcentaje de remoción de azul de metileno de la muestra CC35T450t2 se utiliza la ecuación (32).

$$\%\ Remoción = \frac{(Co\ de\ A.M. - Cf\ de\ A.M.\ filtrado)}{Co\ de\ A.M.} * 100\%$$

$$\%\ Remoción = \frac{(3,023\ \text{mg/l} - 0,145\ \text{mg/l})}{3,023\ \text{mg/l}} * 100\%$$

$\%\ Remoción$ =95,216%

Tabla IV-12. Lecturas de las muestras por triplicado de azul de metileno de las muestras de carbón activado para obtener la masa absorbida y % de remoción réplica 1

Muestra	Abs 1	Abs 2	Abs3	Abs Promedio	x (mg/l)	Masa adsorbida (mg/g)	% Remoción
CC35T450t2	0,035	0,035	0,036	0,035	0,145	0,719	95,216
CC35T450t3	0,031	0,028	0,029	0,029	0,117	0,726	96,129
CC40T450t2	0,028	0,030	0,027	0,028	0,112	0,728	96,282
CC40T450t3	0,029	0,033	0,030	0,031	0,123	0,725	95,927
CC35T550t2	0,022	0,023	0,024	0,023	0,088	0,734	97,093
CC35T550t3	0,026	0,027	0,024	0,026	0,100	0,731	96,687
CC40T550t2	0,022	0,021	0,020	0,021	0,079	0,736	97,398
CC40T550t3	0,025	0,024	0,024	0,024	0,094	0,732	96,890
Blanco	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-	-
A.M.	0,664	0,660	0,659	0,661	3,023	-	-

Fuente: Elaboración propia, 2020

De la tabla IV-12 se determinó que las mejores muestras de carbón activado obtenido son las muestras CC40T550t2 y C35T550t2 con un porcentaje de remoción superior al 97% con respectos a las demás muestras. Se puede observar en la tabla que al aumentar la temperatura se va aumentando el porcentaje de remoción de los carbones activados de cáscara de naranja.

Tabla IV-13. Lecturas de las muestras por triplicado de azul de metileno de las muestras de carbón activado para obtener la masa absorbida y % de remoción réplica 2

Muestra	Abs 1	Abs 2	Abs3	Abs Promedio	x (mg/l)	Masa adsorbida (mg/g)	% Remoción
CC35T450t2	0,033	0,036	0,035	0,035	0,142	0,720	95,318
CC35T450t3	0,032	0,029	0,030	0,030	0,122	0,725	95,977
CC40T450t2	0,029	0,031	0,028	0,029	0,117	0,726	96,129
CC40T450t3	0,029	0,028	0,030	0,029	0,115	0,727	96,180
CC35T550t2	0,021	0,023	0,021	0,022	0,082	0,735	97,296
CC35T550t3	0,026	0,027	0,028	0,027	0,106	0,729	96,485
CC40T550t2	0,022	0,020	0,019	0,020	0,076	0,737	97,499
CC40T550t3	0,027	0,024	0,025	0,025	0,099	0,731	96,738
BLANCO	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	-	-
A.M.	0,664	0,660	0,659	0,661	3,023	-	-

Fuente: Elaboración propia, 2020

Tabla IV-14. Promedio del % de remoción del azul de metileno y masa adsorbida

Muestra	Tiempo (h)	Concentración (%)	Temperatura (C)	Promedio Masa adsorbida (mg/g)	Promedio % de remoción del azul de metileno (%)
CC35T450t2	2	35	450	0,720	95,267
CC35T450t3	3	35	450	0,726	96,053
CC40T450t2	2	40	450	0,727	96,206
CC40T450t3	3	40	450	0,726	96,054
CC35T550t2	2	35	550	0,735	97,195
CC35T550t3	3	35	550	0,730	96,586
CC40T550t2	2	40	550	0,737	97,449
CC40T550t3	3	40	550	0,732	96,814

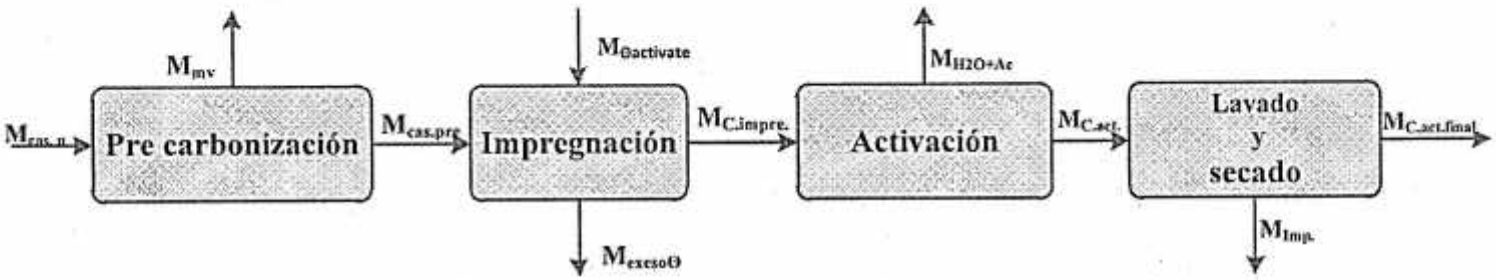
Fuente: Elaboración propia, 2020

La tabla IV-14 indica que la muestra CC40T550t2 tiene el mayor promedio de % de remoción del azul de metileno y la mayor masa adsorbida, el cual se obtuvo a una temperatura de 550 °C, concentración de activante 40% y un tiempo de carbonización de 2 h.

4.3. Balance de materia

El diagrama de flujo general de la investigación con todos los procesos realizados para la obtención experimental de carbón activado de cáscara de naranja es el siguiente:

Figura 4-2. Diagrama de flujo general obtención de carbón activado de cáscara de naranja



Fuente: Elaboración propia, 2020

Dónde:

$M_{cas.n}$ = Masa de cáscara de naranja seca

M_{mv} = Masa de material volátil de la cáscara de naranja

$M_{cas.pre}$ = Masa de cáscara de naranja pre carbonizada

$M_{\odot\ activante}$ = Masa de agente activante

$M_{exceso\odot}$ = Masa en exceso de agente activante

$M_{C.impre.}$ = Masa de cáscara de naranja impregnada

M_{H20+Ac} = Masa de material volátil del agente activante

$M_{C.act.}$ = Masa de carbón activado

M_{Imp} = Masa de impurezas y pérdidas

$M_{C.act.final.}$ = Masa de carbón activado limpio

Tabla IV-15. Corrientes del balance de materia para cada experimento réplica 1

Muestra	$M_{cas.n}$ (gr)	M_{mv} (gr)	$M_{cas.pre}$ (gr)	$M_{\Theta activante}$ (gr)	$M_{exceso\Theta}$ (gr)	$M_{C.impre.}$ (gr)	M_{H20+Ac} (gr)	$M_{C.act.}$ (gr)	$M_{Imp.}$ (gr)	$M_{C.act.final.}$ (gr)
CC35T450t2	11,509	1,439	10,070	38,769	28,627	20,212	9,388	10,824	3,357	7,467
CC35T450t3	11,489	1,436	10,053	38,769	28,405	20,417	10,266	10,151	2,748	7,403
CC40T450t2	11,507	1,438	10,069	40,025	28,956	21,138	10,786	10,352	3,202	7,150
CC40T450t3	11,462	1,433	10,029	40,025	28,621	21,433	11,080	10,353	3,285	7,068
CC35T550t2	11,474	1,434	10,040	38,769	28,199	20,610	10,167	10,443	2,390	8,053
CC35T550t3	11,507	1,438	10,069	38,769	27,845	20,993	10,185	10,808	2,694	8,114
CC40T550t2	11,449	1,431	10,018	40,025	28,693	21,350	10,757	10,593	3,290	7,303
CC40T550t3	11,487	1,436	10,051	40,025	28,815	21,261	10,336	10,925	3,789	7,136

Fuente: Elaboración propia, 2020

Tabla IV-16. Corrientes del balance de materia para cada experimento réplica 2

Muestra	$M_{cas.n}$ (gr)	M_{mv} (gr)	$M_{cas.pre}$ (gr)	$M_{\Theta activante}$ (gr)	$M_{exceso\Theta}$ (gr)	$M_{C.impre.}$ (gr)	M_{H20+Ac} (gr)	$M_{C.act.}$ (gr)	$M_{Imp.}$ (gr)	$M_{C.act.final.}$ (gr)
CC35T450t2	11,501	1,438	10,063	38,769	27,708	21,124	10,772	10,352	2,895	7,457
CC35T450t3	11,526	1,441	10,085	38,769	27,889	20,965	10,748	10,217	2,903	7,314
CC40T450t2	11,463	1,433	10,030	40,025	28,242	21,813	11,275	10,538	3,283	7,255
CC40T450t3	11,802	1,475	10,327	40,025	28,730	21,622	11,107	10,515	3,271	7,244
CC35T550t2	11,497	1,437	10,060	38,769	28,778	20,051	9,849	10,202	2,220	7,982
CC35T550t3	11,503	1,438	10,065	38,769	27,844	20,990	10,871	10,119	1,995	8,124
CC40T550t2	11,539	1,442	10,097	40,025	29,174	20,948	10,674	10,274	2,731	7,543
CC40T550t3	11,453	1,432	10,021	40,025	28,488	21,558	11,098	10,460	3,015	7,445

Fuente: Elaboración propia, 2020

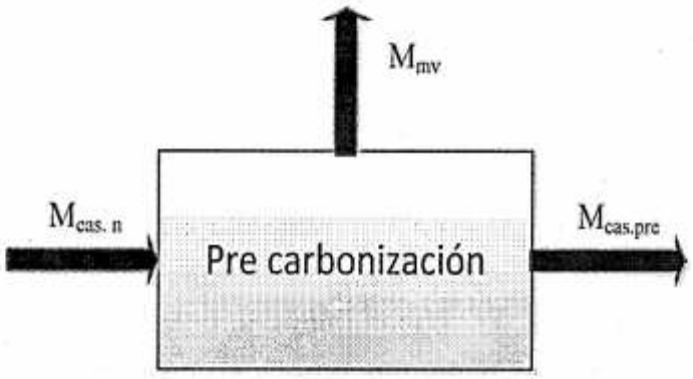
En las tablas IV-15 y IV-16, se puede observar todas las corrientes de todos los procesos para obtención experimental de carbón activado de cáscara de naranja

4.3.1. Balance de materia por proceso

4.3.1.1. Balance de materia en el proceso de pre carbonización

El proceso de pre carbonización se realiza en una mufla a una temperatura de 200 °C por el lapso de 40 min.

Figura 4-3. Diagrama de flujo del proceso de pre carbonización de la cáscara de naranja



El balance de materia del proceso de pre carbonización es:

$$M_{cas.n} - M_{mv} = M_{cas.pre} \quad (33)$$

Donde:

$M_{cas.n}$ = Masa de cáscara de naranja seca

M_{mv} = Masa de material volátil de la cáscara de naranja

$M_{cas.pre}$ = Masa de cáscara de naranja pre carbonizada

Los valores obtenidos de cada experimento y replica de las corrientes del proceso se detallan en la tabla IV-17 y IV-18

Tabla IV-17. Valores de corrientes del proceso de pre carbonización réplica 1

Muestra	$M_{cas.n}$ (gr)	M_{mv} (gr)	$M_{cas.pre}$ (gr)
CC35T450t2	11,509	1,439	10,070
CC35T450t3	11,489	1,436	10,053
CC40T450t2	11,507	1,438	10,069
CC40T450t3	11,462	1,433	10,029
CC35T550t2	11,474	1,434	10,040
CC35T550t3	11,507	1,438	10,069
CC40T550t2	11,449	1,431	10,018
CC40T550t3	11,487	1,436	10,051

Fuente: Elaboración propia, 2020

Tabla IV-18. Valores de corrientes del proceso de pre carbonización réplica 2

Muestra	$M_{cas.n}$ (gr)	M_{mv} (gr)	$M_{cas.pre}$ (gr)
CC35T450t2	11,501	1,438	10,063
CC35T450t3	11,526	1,441	10,085
CC40T450t2	11,463	1,433	10,030
CC40T450t3	11,802	1,475	10,327
CC35T550t2	11,497	1,437	10,060
CC35T550t3	11,503	1,438	10,065
CC40T550t2	11,539	1,442	10,097
CC40T550t3	11,453	1,432	10,021

Fuente: Elaboración propia, 2020

4.3.1.2. Balance de materia del proceso de impregnación con ácido fosfórico

En el proceso de impregnación de la cáscara de naranja pre carbonizada se utilizó como agente activante el ácido fosfórico en dos diferentes concentraciones al 35% y 40% para la impregnación de la cáscara de naranja pre carbonizada, la impregnación

se realizó en vasos de precipitado a temperatura ambiente con una relación de impregnación de 3:1.

La impregnación se realizó por 20 horas con agitación ocasionalmente con una varilla de vidrio, posteriormente se quita el exceso de ácido fosfórico para colocar la masa de cáscara de naranja pre carbonizada e impregnada en los crisoles, se realiza este procedimiento ya que en pruebas preliminares se observó que al final de la activación el carbón activado queda húmedo y con ácido fosfórico fundido en la parte inferior del crisol y esto representaba un bajo rendimiento de carbón activado.

Figura 4-4. Diagrama de flujo del proceso de impregnación con ácido fosfórico



El balance de materia del proceso de impregnación con ácido fosfórico es:

$$M_{cas.pre} + M_{\odot activante} - M_{exeso\odot} = M_{C.impre.} \quad (34)$$

Donde:

$M_{cas.pre}$ = Masa de la cáscara de naranja pre carbonizada

$M_{\odot\, activante}$ = Masa de agente activante

$M_{exceso\odot}$ = Masa en exceso de agente activante

$M_{C.impre.}$ = Masa de cáscara de naranja impregnada

Tabla IV-19. Valores de corrientes del proceso de impregnación con ácido fosfórico replica 1

Muestra	$M_{cas.n}$ (gr)	$M_{\Theta activante}$ (gr)	$M_{exceso\Theta}$ (gr)	$M_{C.impre.}$ (gr)
CC35T450t2	10,070	38,769	28,627	20,212
CC35T450t3	10,053	38,769	28,405	20,417
CC40T450t2	10,069	40,025	28,956	21,138
CC40T450t3	10,029	40,025	28,621	21,433
CC35T550t2	10,040	38,769	28,199	20,610
CC35T550t3	10,069	38,769	27,845	20,993
CC40T550t2	10,018	40,025	28,693	21,350
CC40T550t3	10,051	40,025	28,815	21,261

Fuente: Elaboración propia, 2020

Tabla IV-20. Valores de corrientes del proceso de impregnación con ácido fosfórico replica 2

Muestra	$M_{cas.n}$ (gr)	$M_{\Theta activante}$ (gr)	$M_{exceso\Theta}$ (gr)	$M_{C.impre.}$ (gr)
CC35T450t2	10,063	38,769	27,708	21,124
CC35T450t3	10,085	38,769	27,889	20,965
CC40T450t2	10,030	40,025	28,242	21,813
CC40T450t3	10,327	40,025	28,730	21,622
CC35T550t2	10,060	38,769	28,778	20,051
CC35T550t3	10,065	38,769	27,844	20,990
CC40T550t2	10,097	40,025	29,174	20,948
CC40T550t3	10,021	40,025	28,488	21,558

Fuente: Elaboración propia, 2020

4.3.1.3. Balance de materia del proceso de activación

El proceso de activación química es el más importante debido a que en esta etapa la materia prima se convierte en carbón activado.

La activación química se realizó en una mufla a las temperaturas seleccionadas (450 °C y 550°C) durante 2 y 3 horas.

Figura 4-5. Diagrama de flujo del proceso de activación



El balance de materia del proceso de impregnación con ácido fosfórico es:

$$M_{C.impre.} - M_{H20+Ac} = M_{C.act.} \quad (35)$$

Dónde:

$M_{C.impre.}$ = Masa de cáscara de naranja impregnada

M_{H20+Ac} = Masa de material volátil del agente activante

$M_{C.act.}$ = Masa de carbón activado

Tabla IV-21. Valores de corrientes del proceso de activación réplica 1

Muestra	$M_{C.impre.}$ (gr)	M_{H20+Ac} (gr)	$M_{C.act.}$ (gr)
CC35T450t2	20,212	9,388	10,824
CC35T450t3	20,417	10,266	10,151
CC40T450t2	21,138	10,786	10,352
CC40T450t3	21,433	11,080	10,353
CC35T550t2	20,610	10,167	10,443
CC35T550t3	20,993	10,185	10,808
CC40T550t2	21,350	10,757	10,593
CC40T550t3	21,261	10,336	10,925

Fuente: Elaboración propia, 2020

Tabla IV-22. Valores de corrientes del proceso de activación réplica 2

Muestra	$M_{C.impre.}$ (gr)	M_{H20+Ac} (gr)	$M_{C.act.}$ (gr)
CC35T450t2	21,124	10,772	10,352
CC35T450t3	20,965	10,748	10,217
CC40T450t2	21,813	11,275	10,538
CC40T450t3	21,622	11,107	10,515
CC35T550t2	20,051	9,849	10,202
CC35T550t3	20,990	10,871	10,119
CC40T550t2	20,948	10,674	10,274
CC40T550t3	21,558	11,098	10,460

Fuente: Elaboración propia, 2020

4.3.1.4. Balance de materia del proceso de lavado y secado

En el proceso de lavado se eliminan todas las impurezas, rastros de los precursores y sales inorgánicas y orgánicas que se hubiesen podido formar.

En el lavado se utilizó bastante agua destilada, se lava inicialmente 6 veces luego se observó que no se obtenía el pH esperado se empezó a agregar una solución de hidróxido de sodio y continuar lavando hasta alcanzar el pH deseado, se observó que al lavar se generó muchas pérdidas ya que las partículas más pequeñas del carbón activado se quedan en los poros del papel filtro.

Figura 4-6. Diagrama de flujo del proceso de lavado y secado



El balance de materia del proceso de impregnación con ácido fosfórico es:

$$M_{C.act.} - M_{Imp} = M_{C.act.final.} \quad (36)$$

Dónde:

$M_{C.act.}$ = Masa de carbón activado

M_{Imp} = Masa de impurezas y pérdidas

$M_{C.act.final.}$ = Masa de carbón activado limpio

Tabla IV-23. Valores de corrientes del proceso de lavado y secado réplica 1

Muestra	$M_{C.act.}$ (gr)	$M_{Imp.}$ (gr)	$M_{C.act.final.}$ (gr)
CC35T450t2	10,824	3,357	7,467
CC35T450t3	10,151	2,748	7,403
CC40T450t2	10,352	3,202	7,150
CC40T450t3	10,353	3,285	7,068
CC35T550t2	10,443	2,390	8,053
CC35T550t3	10,808	2,694	8,114
CC40T550t2	10,593	3,290	7,303
CC40T550t3	10,925	3,789	7,136

Fuente: Elaboración propia, 2020

Tabla IV-24. Valores de corrientes del proceso de lavado y secado réplica 2

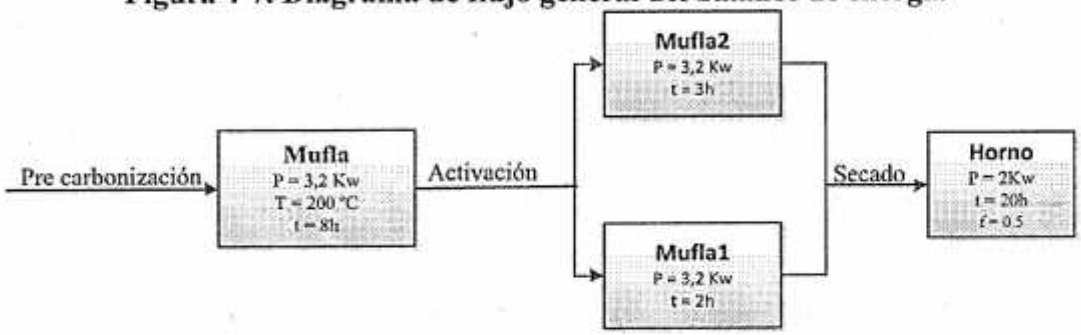
Muestra	$M_{C.act.}$ (gr)	$M_{Imp.}$ (gr)	$M_{C.act.final.}$ (gr)
CC35T450t2	10,352	2,895	7,457
CC35T450t3	10,217	2,903	7,314
CC40T450t2	10,538	3,283	7,255
CC40T450t3	10,515	3,271	7,244
CC35T550t2	10,202	2,220	7,982
CC35T550t3	10,119	1,995	8,124
CC40T550t2	10,274	2,731	7,543
CC40T550t3	10,460	3,015	7,445

Fuente: Elaboración propia, 2020

4.4. Balance de energía

El diagrama de flujo general del balan ce de energía de la investigación con todos los procesos realizados donde hubo consumo de energía, para la obtención experimental de carbón activado de cáscara de naranja es el siguiente:

Figura 4-7. Diagrama de flujo general del balance de energía



Fuente: Elaboración propia, 2020

Tabla IV- 25.Valores de consumo energético del balance de energía

Procesos	Equipo utilizado	Consumo energético por equipo (Kwh)	Número de veces utilizado	Total energía (Kwh)
Pre carbonización	Mufla	25,6	1	25,6
Activación	$Mufla_1$	6,4	4	25,6
	$Mufla_2$	9,6	4	38,4
Secado	Horno	40	2	80
Total energía consumida				**169,6**

Fuente: Elaboración propia, 2020

4.4.1. Balance de energía por proceso

Los balances de energía son realizados a cada uno de los procesos en los que hubo un consumo de energía.

4.4.1.1. Balance de energía en el proceso de pre carbonización

En el proceso de pre carbonización se realiza en una mufla (ver anexo 1) a una temperatura de 200 °C por el lapso de 40 min con un peso de materia prima de aproximadamente 100 gr de cáscara de naranja seca, este procedimiento se repitió hasta alcanzar un peso aproximado de 1,2 kg por lo cual se utilizó la mufla por un tiempo de 8 h.

Tiempo = t = 8 h

Potencia de la mufla = P_{Mufla} = 3,2 Kw

Temperatura de mufla = 200 ° C

$$E_{Mufla} = P_{Mufla} \times t \quad (37)$$

$$E_{Mufla} = 3{,}2\ kw \times 8\ h$$

$$E_{Mufla} = 25{,}6\ kWh = 25{,}6\ kWh \times 3600 \frac{kJ}{kWh} = 92160\ kJ$$

La energía consumida para el proceso de pre carbonización en la mufla es de 92160 kJ

4.4.1.2. Balance de energía en el proceso de activación química

En la activación del carbón activado se introdujo 4 muestras en la mufla por 2 h y las otras 4 muestras por 3 h. las temperaturas que alcanzo la mufla fueron de 450 C y 550 C respectivamente.

Tiempo 1 = t1 = 2 h

Tiempo 2 = t2 = 3 h

Temperatura 1 = 450 C

Temperatura 2 = 550 C

Potencia de la mufla = P_{Mufla} = 3,2 Kw

Se utiliza la siguiente ecuación para calcular la energía al t1 que es de 2 h:

$$E_{Mufla1} = P_{Mufla} \times t1 \quad (38)$$

$$E_{Mufla1} = 3{,}2Kw \times 2$$

$$E_{Mufla1} = 6{,}4kwh$$

$$E_{Mufla1} = 6{,}4\ kWh = 6{,}4\ kWh \times 3600 \frac{kJ}{kWh} = 23040\ kJ$$

Al resultado multiplicamos por los cuatros experimentos que se hizo a 2 h para tener el total de la energía para la activación a 2 h.

$$E_{Mufla1\ total} = 6{,}4\ kWh\ X\ 4 = 25{,}6 \times 3600 \frac{kJ}{kWh} = 92160\ kJ$$

Se utiliza la siguiente ecuación para calcular la energía al t2 que es de 3 h

$$E_{Mufla2} = P_{Mufla} \times t2 \quad (39)$$

$$E_{Mufla2} = 3{,}2Kw \times 3$$

$$E_{Mufla2} = 9{,}6kwh$$

$$E_{Mufla1} = 9{,}6\ kWh = 9{,}6\ kWh \times 3600 \frac{kJ}{kWh} = 34560\ kJ$$

Al resultado multiplicamos por los cuatros experimentos que hicimos a 3 h para tener el total de la energía para la activación a 3 h.

$$E_{Mufla2\ total} = 9{,}6kWh\ X\ 4 = 38{,}4\ kWh \times 3600 \frac{kJ}{kWh} = 138240\ kJ$$

Para tener el total de energía utilizado por la mufla en el proceso de activación se suma el total de las energías utilizadas a 2 h y 3 h.

$$E_{Mufla1\ total} + E_{Mufla2\ total} = 25{,}6\ kJ + 38{,}4\ kJ = 64kWh \times 3600 \frac{kJ}{kWh}$$
$$= 230400kJ$$

La energía consumida para el proceso de activación en la mufla es de 230400kJ.

4.4.1.3. Balance de energía en el proceso de secado

En el proceso de secado se utilizó el horno de bandejas J.P. Selecta (ver anexo 1) que se encuentra en laboratorio de operaciones unitarias que tiene un programador horario de 24 horas para ciclo continuo con levas accionables cada 15 minutos para conexión-desconexión con un factor de consumo del 0,5. Se secó el carbón activado previamente lavado a una temperatura de 105 C ° por el lapso de 20 horas para maximizar tiempo y ahorrar energía se introdujo 4 muestras por día por lo cual solo se utilizó el horno de bandejas por 40 h.

Tiempo = t = 40 h

Temperatura = 105 C °

Factor = f = 0,5

Potencia del horno = P_{horno} = 2 Kw

$$E_{horno} = P_{horno} \times t \times f \quad (40)$$

$$E_{horno} = 2kW \times 40\ h \times 0{,}5$$

$$E_{horno} = 40kWh$$

$$E_{horno} = 40kWh = 40kWh \times 3600 \frac{kJ}{kWh} = 144000kJ$$

La energía consumida para el proceso de secado en el horno de bandejas es de 144000Kj.

Se introdujeron 4 muestras por día para el secado por lo cual la energía total consumida por el horno es:

$$E_{horno\ total} = 40kWh \times 2 = 80kWh \times 3600 \frac{kJ}{kWh} = 288000kJ$$

4.5. Análisis estadístico para las variables respuestas

La varianza es una medida de dispersión que representa la variabilidad de una serie de datos respecto a su media, el análisis de varianza muestra las principales variables que afectan a las variables respuesta del diseño factorial del proyecto, las cuales son, el valor de índice yodo y el índice de azul de metileno.

Para la realización de análisis estadístico se utilizó el programa Minitab Versión 18.

4.5.1. Análisis estadístico de la variable respuesta área superficial

Análisis de varianza (ANOVA) también conocida como análisis factorial, constituye la herramienta básica para el estudio del efecto de uno o más factores (cada uno con dos o más niveles) sobre la media de una variable continua. Es por lo tanto el test estadístico a emplear cuando se desea comparar las medias de dos o más grupos. Esta técnica puede generalizarse también para estudiar los posibles efectos de los factores sobre la varianza de una variable.

Para la realización del análisis estadístico para la variable respuesta área superficial del carbón activado de cáscara de naranja se tomaron los valores de las tablas IV-7 y IV-8.

Tabla IV-26. Resumen del diseño factorial variable respuesta área superficial

Factores:	3	Diseño de la base:	3:8
Corridas:	16	Réplicas:	2
Bloques:	1	Puntos centrales (total):	0

Fuente: Elaboración propia, Minitab 18

Tabla IV-27. Diseño factorial variable respuesta área superficial

Corrida	Blq	Tiempo (h)	Concentración (%)	Temperatura (C)	Área superficial (m^2/g)
1	1	2	35	450	597,644
2	1	3	35	450	610,720
3	1	2	40	450	643,459
4	1	3	40	450	632,884
5	1	2	35	550	659,625
6	1	3	35	550	647,681
7	1	2	40	550	700,711
8	1	3	40	550	666,864
9	1	2	35	450	590,256
10	1	3	35	450	627,002
11	1	2	40	450	654,732
12	1	3	40	450	646,594
13	1	2	35	550	658,693
14	1	3	35	550	640,292
15	1	2	40	550	693,827
16	1	3	40	550	656,473

Fuente: Elaboración propia, Minitab 18

4.5.1.1. Análisis de varianza para el área superficial

Tabla IV-28. Análisis de varianza (ANOVA) variable respuesta área superficial

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	7	13087,0	1869,57	35,38	0,000
Lineal	3	11089,0	3696,34	69,95	0,000
Tiempo	1	310,1	310,11	5,87	0,042
Concentración	1	4343,9	4343,85	82,20	0,000
Temperatura	1	6435,1	6435,07	121,77	0,000
Interacciones de 2 términos	3	1950,1	650,04	12,30	0,002
Tiempo*concentración	1	747,9	747,93	14,15	0,006
Tiempo*temperatura	1	1099,8	1099,85	20,81	0,002
Concentración*temperatura	1	102,3	102,33	1,94	0,202
Interacciones de 3 términos	1	47,9	47,88	0,91	0,369
Tiempo*concentración*temperatura	1	47,9	47,88	0,91	0,369
Error	8	422,8	52,85		
Total	15	13509,8			

Fuente: Elaboración propia, Minitab 18

Los valores P de los factores e interacciones obtenidos de la tabla IV-28 son inferiores al valor P 0,05 (valor de significancia) mismos que indican que estos factores e interacciones son muy influyentes para obtener un gran área superficial en los carbones activados de cáscara de naranja. También en la tabla se puede observar interacciones valor P superior a 0,05 que no son significativas en el estudio. Como ser las interacciones tiempo*concentración* temperatura con un valor P 0,396 y tiempo*temperatura con un valor P 0,202.

Se puede observar que el modelo tiene una significancia de P 0,000 lo cual indica que es el modelo correcto para el diseño factorial.

Tabla IV-29. Resumen del modelo variable respuesta área superficial

S	R-cuad.	R-cuad. (ajustado)	R-cuad. (pred)
7,26947	96,87%	94,13%	87,48%

Fuente: Elaboración propia, Minitab 18

El valor cuadrático ajustado es muy prometedor para predecir la variable respuesta en posteriores experimentos.

Tabla IV-30. Coeficientes codificados variable respuesta área superficial

Término	Efecto	Coef	EE del coef.	Valor T	Valor p	FIV
Constante		645,47	1,82	355,17	0,000	
Tiempo	-8,80	-4,40	1,82	-2,42	0,042	1,00
Concentración	32,95	16,48	1,82	9,07	0,000	1,00
Temperatura	40,11	20,05	1,82	11,04	0,000	1,00
Tiempo*Concentración	-13,67	-6,84	1,82	-3,76	0,006	1,00
Tiempo*Temperatura	-16,58	-8,29	1,82	-4,56	0,002	1,00
Concentración*Temperatura	-5,06	-2,53	1,82	-1,39	0,202	1,00
Tiempo*Concentración*Temperatura	3,46	1,73	1,82	0,95	0,369	1,00

Fuente: Elaboración propia, Minitab 18

4.5.1.2. Ecuación de regresión lineal variable respuesta área superficial

El modelo matemático para variable respuesta área superficial responde a la ecuación:

Área superficial = -2384 + 881 t + 65,0 C + 4,58 T- 19,3 t*C - 1,37 t*T- 0,0894 C*T + 0,0277 t*C*T

Donde

t = Tiempo

T= Temperatura

C= Concentración

4.5.1.3. Pareto de los efectos estandarizados para el área superficial

Un diagrama de Pareto es una gráfica de barras en la cual las barras se ordenan de la frecuencia de ocurrencias más alta a la frecuencia de ocurrencias más baja, el diagrama de Pareto se utiliza para jerarquizar los defectos de mayor a menor, de forma que pueda priorizar los esfuerzos en cuanto a mejorar la calidad. (Minitab, 2018)

Figura 4-8. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para el área superficial

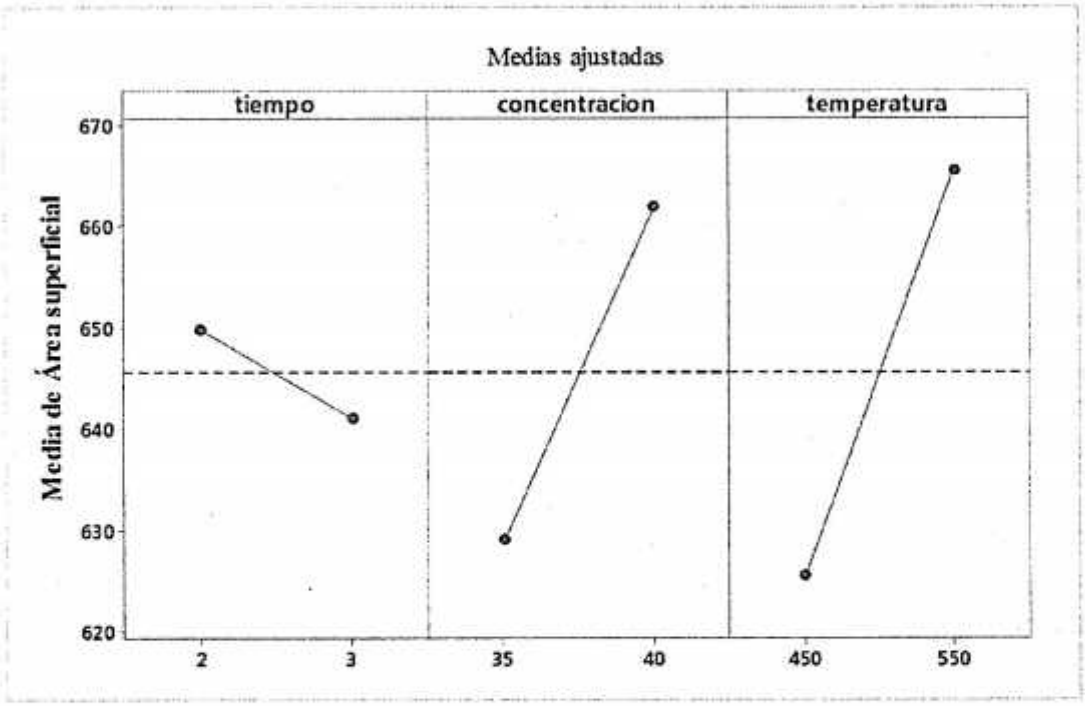


Elaboración propia, Minitab 18

En la figura 4-8. Muestra los factores influyentes en los experimento, estos factores son significativos en el diseño cuando las barras sobrepasan la línea crítica (línea en el gráfico), como se puede observar en el experimento los factores C y B son los más significativos como también el factor A que apenas supera la línea crítica, las interacciones AC y AB son muy significativas, mas no así las interacciones existente entre los factores BC y ABC.

4.5.1.4. Gráficas factoriales para el área superficial

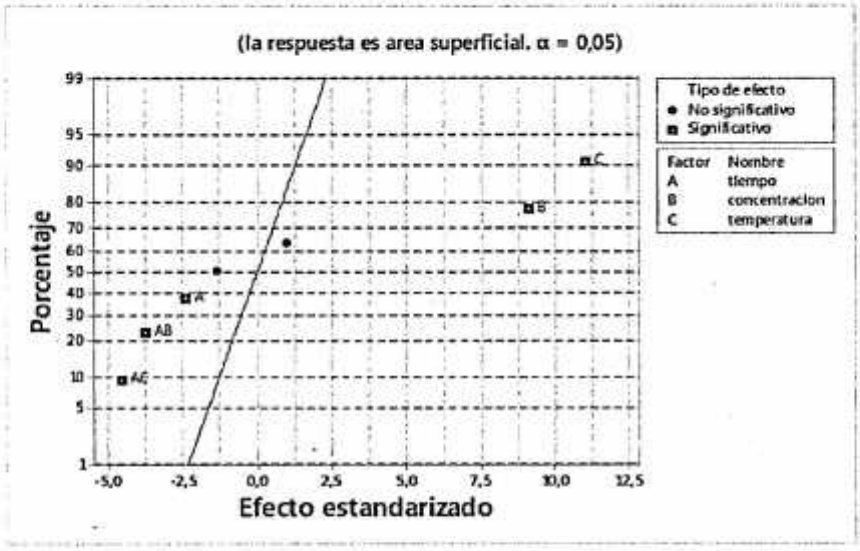
Figura 4-9. Efectos principales para Área superficial



Elaboración propia, Minitab 18

En la figura 4-9 se observa que los tres factores: tiempo, concentración y temperatura tienen efecto sobre la variable respuesta área superficial siendo mayor el efecto de la temperatura de carbonización, correspondiente al nivel alto (550 °C). A temperaturas altas el área superficial es mayor. Con respecto a la concentración de ácido fosfórico alto (40%) se obtiene mayor área superficial. Con el tiempo en el nivel bajo (2 h) tiene efecto mayor sobre el área superficial.

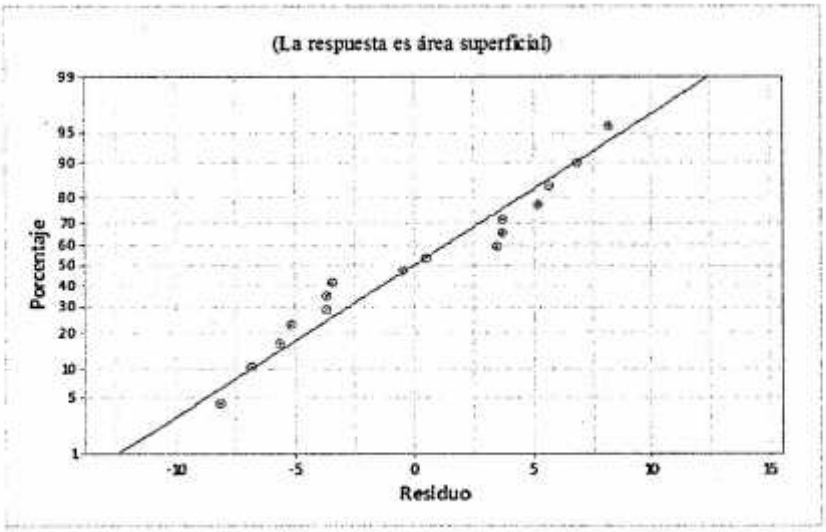
Figura 4-10. Gráfica normal de efectos estandarizados para área superficial



Elaboración propia, Minitab 18

La figura 4-10 indica en que porcentaje son significativos los factores e interacciones. Se puede observar que el factor más significativo es el factor C con 90% seguido de B con 78%; también se observa el factor A que es el tiempo y tiene una influencia del 38% en el modelo y es la que menos afecta en la obtención de un mayor área superficial como se observa en la figura 4-9.

Figura 4-11. Probabilidad normal variable respuesta área superficial



Elaboración propia, Minitab 18.1

En la figura 4-11 se puede observar el modelo escogido y la posición de los puntos respecto al modelo, algunos puntos alejados de la línea implican una distribución con valores atípicos, sin embargo, según el análisis anova tabla IV-28 no muestra gran significancia el desajuste, motivo por el cual el modelo escogido es correcto.

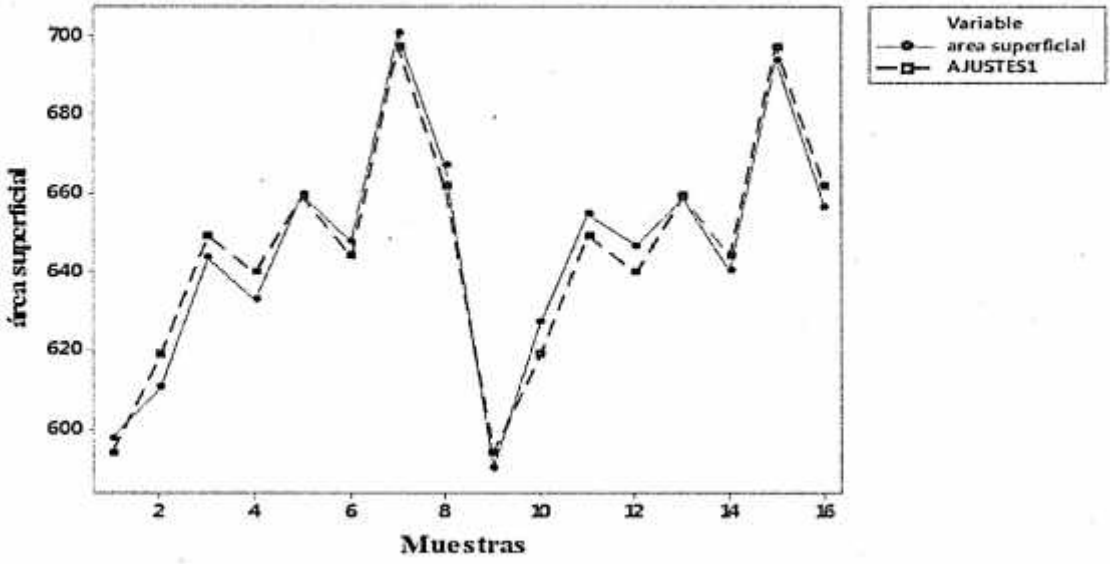
Según el modelo lineal; se obtiene un ajuste, el que a continuación se gráfica junto al área superficial que fue obtenido de cada experimento, para poder verificar el ajuste de la ecuación al modelo matemático.

Tabla IV-31. Resultados de la variable respuesta área superficial

Muestra	Área superficial (m^2/g)	Ajustes	Residuos
1	597,644	593,950	3,694
2	610,720	618,861	-8,141
3	643,459	649,096	-5,636
4	632,884	639,739	-6,855
5	659,625	659,159	0,466
6	647,681	643,986	3,695
7	700,711	697,269	3,442
8	666,864	661,668	5,195
9	590,256	593,950	-3,694
10	627,002	618,861	8,141
11	654,732	649,096	5,636
12	646,594	639,739	6,855
13	658,693	659,159	-0,466
14	640,292	643,986	-3,695
15	693,827	697,269	-3,442
16	656,473	661,668	-5,195

Fuente: Elaboración propia, Minitab 18

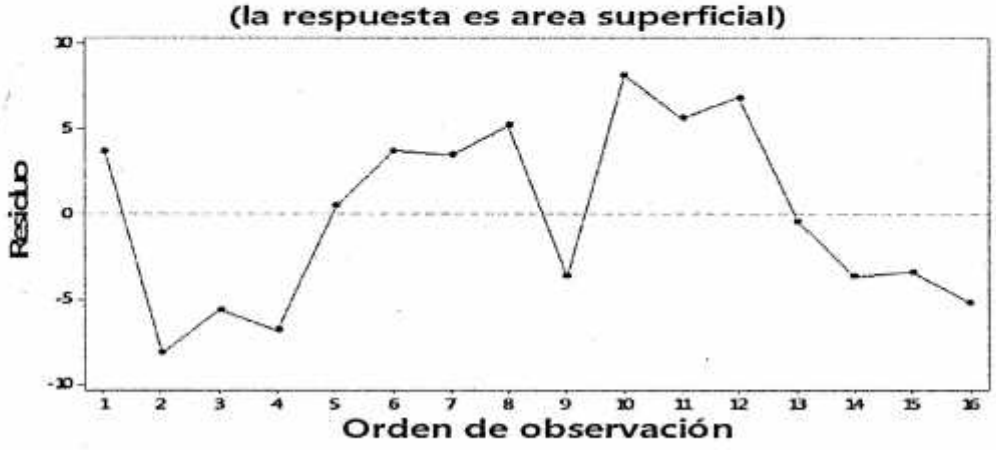
Figura 4-12. Área superficial vs ajustes



Fuente: Elaboración propia, Minitab 18

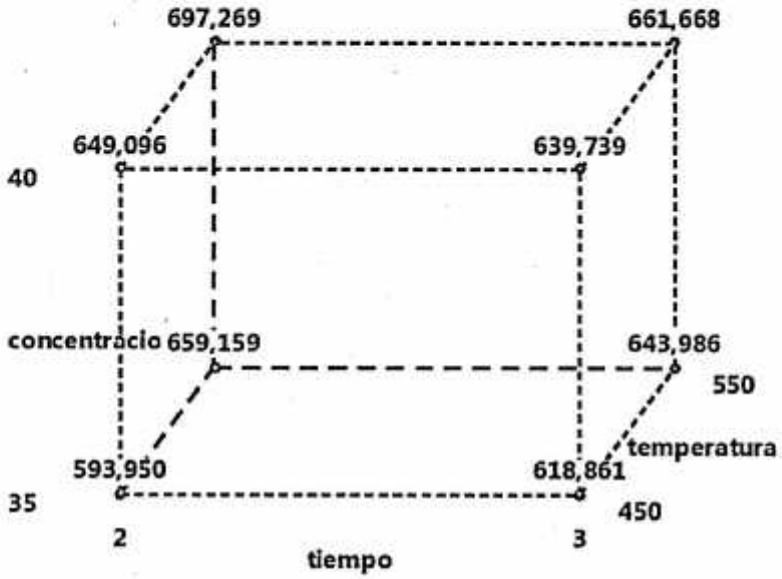
La figura 4-12 del área superficial vs ajustes del modelo ideal se ajusta a la ecuación para el área superficial del modelo ideal, el nivel de significancia es del 95%; como se puede observar en la figura no existe una gran distancia entre los puntos, demostrando de esta manera que la significancia es menor al 0,05 en todas las variables y en la mayoría de las interacciones.

Figura 4-13. Residuo vs orden para el área superficial



Elaboración propia, Minitab 18.1

Figura 4-14. Gráfica de cubos (medias ajustadas) del área superficial



Fuente: Elaboración propia, Minitab 18

La figura 4-14 permite determinar los factores y en qué nivel da el mejor área superficial (m^2/g), también se puede observar y determinar cuál es el peor tratamiento que se le puede dar a la cáscara de naranja pre carbonizada para tener un área superficial (m^2/g) ineficiente.

Lo que se puede destacar para la obtención de un área superficial (m^2/g) optimo (vértice de mayor valor) 697,269 (m^2/g) se debe impregnar la materia prima con un 40% de ácido fosfórico, otro factor que se debe tomar en cuenta es la temperatura de activación la cual para tener el valor óptimo es de 550 °C por un tiempo de nivel bajo de 2 horas.

4.5.2. Análisis estadístico de la variable respuesta % de remoción del azul de metileno

Tabla IV-32. Resumen del diseño factorial variable respuesta % de remoción del azul de metileno

Factores:	3	Diseño de la base:	3:8
Corridas:	16	Réplicas:	2
Bloques:	1	Puntos centrales (total):	0

Fuente: Elaboración propia, Minitab 18.1

Tabla IV-33. Diseño factorial variable respuesta % de remoción del azul de metileno

Corrida	Blq	Tiempo (h)	Concentración (%)	Temperatura (C)	% de remoción del azul de metileno (%)
1	1	2	35	450	95,216
2	1	3	35	450	96,129
3	1	2	40	450	96,282
4	1	3	40	450	95,927
5	1	2	35	550	97,093
6	1	3	35	550	96,687
7	1	2	40	550	97,398
8	1	3	40	550	96,890
9	1	2	35	450	95,318
10	1	3	35	450	95,977
11	1	2	40	450	96,129
12	1	3	40	450	96,180
13	1	2	35	550	97,296
14	1	3	35	550	96,485
15	1	2	40	550	97,499
16	1	3	40	550	96,738

Fuente: Elaboración propia, Minitab 18.1

Tabla IV-34. Diseño factorial variable respuesta % de remoción del azul de metileno

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	7	6,95248	0,99321	67,12	0,000
Lineal	3	5,57897	1,85966	125,68	0,000
Tiempo	1	0,09264	0,09264	6,26	0,037
Concentración	1	0,50437	0,50437	34,09	0,000
Temperatura	1	4,98196	4,98196	336,70	0,000
Interacciones de 2 términos	3	1,16507	0,38836	26,25	0,000
Tiempo*Concentración	1	0,23224	0,23224	15,70	0,004
Tiempo*Temperatura	1	0,88072	0,88072	59,52	0,000
Concentración*Temperatura	1	0,05211	0,05211	3,52	0,097
Interacciones de 3 términos	1	0,20844	0,20844	14,09	0,006
Tiempo*Concentración*Temperatura	1	0,20844	0,20844	14,09	0,006
Error	8	0,11837	0,01480		
Total	15	7,07085			

Fuente: Elaboración propia, Minitab 18.1

Los valores P obtenidos de la tabla IV-34 son inferiores al valor P 0,05 (valor de significancia) mismos que indican que estos factores e interacciones son muy influyentes para obtener un alto % de remoción del azul de metileno por los carbones activados de cáscara de naranja. También en la tabla se puede observar que la interacción concentración *temperatura no es tan significativa con un valor P 0.097 pero no podemos eliminar esta interacción de nuestro modelo ya que sus factores individualmente sin muy significativos y al eliminarlos violaríamos el orden de jerarquía de nuestro modelo.

Tabla IV-35. Resumen del modelo variable respuesta % de remoción del azul de metileno

S	R-cuad.	R-cuad. (ajustado)	R-cuad. (pred)
0,121641	98,33%	96,86%	93,30%

Fuente: Elaboración propia, Minitab 18.1

Tabla IV-36. Coeficientes codificados variable respuesta % de remoción del azul de metileno

Término	Efecto	Coef	EE del coef.	Valor T	Valor p	FIV
Constante		96,4528	0,0304	3171,71	0,000	
Tiempo	-0,1522	-0,0761	0,0304	-2,50	0,037	1,00
Concentración	0,3551	0,1775	0,0304	5,84	0,000	1,00
Temperatura	1,1160	0,5580	0,0304	18,35	0,000	1,00
Tiempo*Concentración	-0,2410	-0,1205	0,0304	-3,96	0,004	1,00
Tiempo*Temperatura	-0,4692	-0,2346	0,0304	-7,72	0,000	1,00
Concentración*Temperatura	-0,1141	-0,0571	0,0304	-1,88	0,097	1,00
Tiempo*Concentración*Temperatura	0,2283	0,1141	0,0304	3,75	0,006	1,00

Fuente: Elaboración propia, Minitab 18.1

4.5.2.1. Ecuación de regresión lineal variable respuesta % de remoción del azul de metileno

El modelo matemático para variable respuesta % de remoción de azul de metileno responde a la ecuación:

% de remoción del azul de metileno =-26,3 + 42,40 t + 2,823 C + 0,2229 T-1,009t*C - 0,0779t*T - 0,00502 C*T + 0,001826 t*C*T

Donde

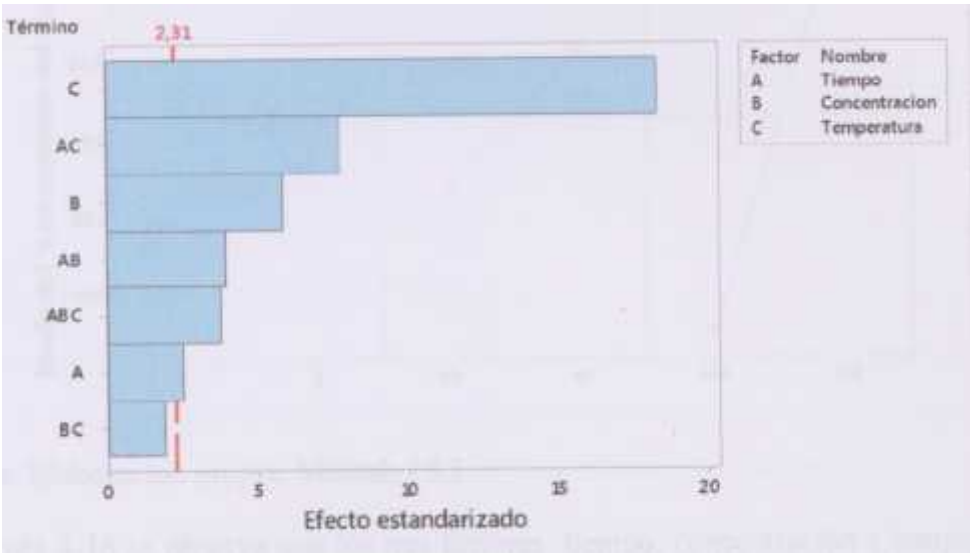
t = Tiempo

T= Temperatura

C= Concentración

4.5.2.2. Pareto de los efectos estandarizados para el % de remoción del azul de metileno

Figura 4-15. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para el % de remoción del azul de metileno

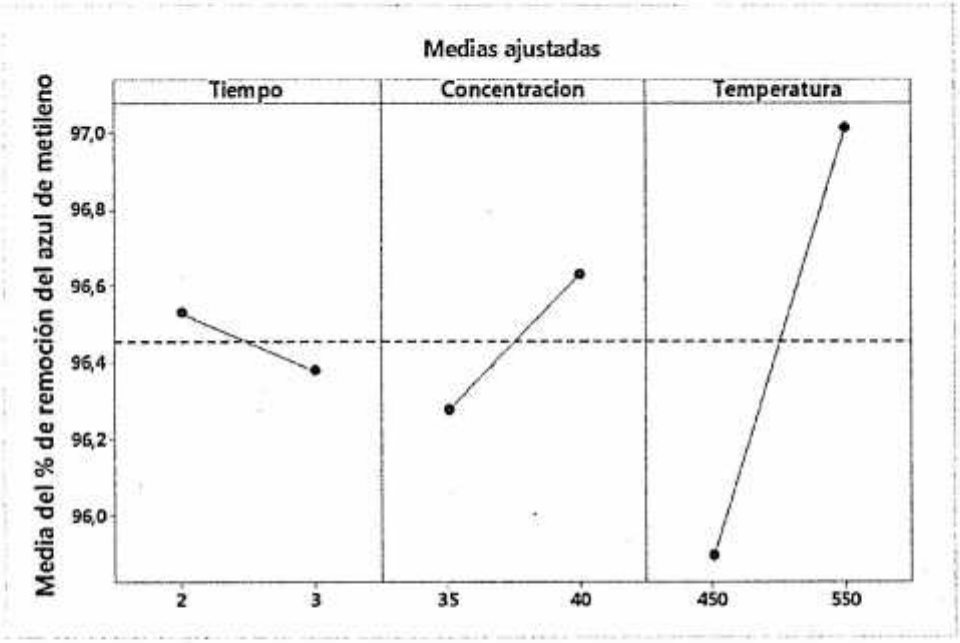


Fuente: Elaboración propia, Minitab 18.1

La figura 4-15 Muestra los factores influyentes en los experimento del diseño factorial, estos factores son significativos en el diseño cuando las barras sobrepasan la línea crítica (línea en el gráfico), como se puede observar en el experimento los factores C y B son los más significativos como también el factor A que apenas supera la línea crítica, las interacciones AC, AB y ABC son muy significativas, mas no así las interacción existente entre los factores BC. Que indica que no es influyente en el modelo.

4.5.2.3. Graficas factoriales para la el % de remoción del azul de metileno

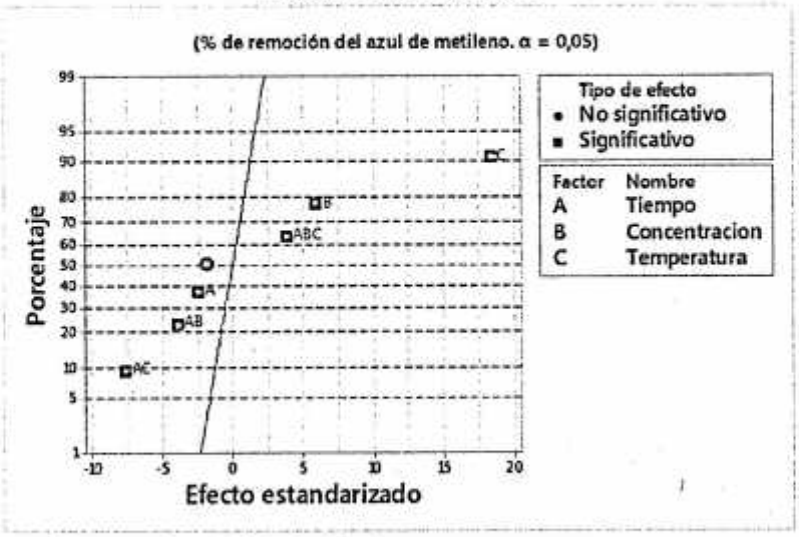
Figura 4-16. Efectos principales del % de remoción del azul de metileno



Fuente: Elaboración propia, Minitab 18.1

La figura 4-16 se observa que los tres factores: tiempo, concentración y temperatura tienen efecto sobre la variable respuesta % de remoción del azul de metileno, siendo mayor el efecto de la temperatura de carbonización, correspondiente al nivel alto (550 °C). A temperaturas altas el % de remoción del azul de metileno es mayor. Con respecto a la concentración de ácido fosfórico alto (40%) se obtiene un leve aumento del % de remoción del azul de metileno del carbón activado con respecto al nivel alto de la temperatura. Con al tiempo el nivel bajo (2 h) tiene efecto mayor sobre el área superficial pero en menor medida que los otros dos factores.

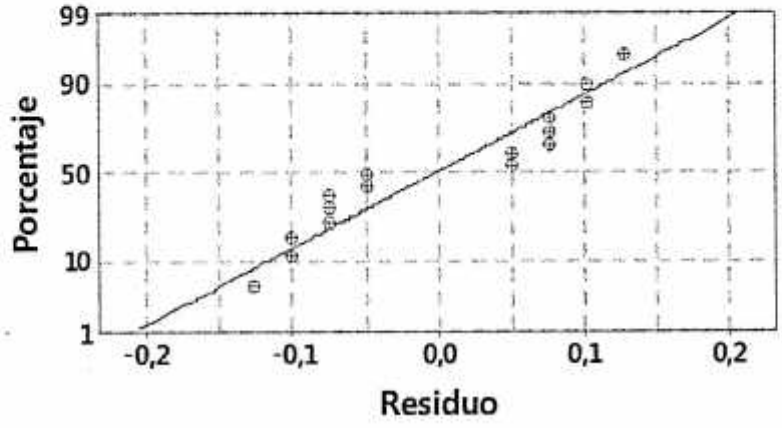
Figura 4-17. Gráfica normal de efectos estandarizados para el % de remoción del azul de metileno



Fuente: Elaboración propia, Minitab 18.1

La figura 4-17 indica en que porcentaje son significativos los factores e interacciones. Podemos observar que el factor más significativo es el factor C con 90% seguido de B con 80% y la interacción ABC con 60% también se observa que el factor A que es representa al tiempo de activación tiene una influencia del 40% en el modelo y es el factor que menos influye en la obtención de un mejor % de remoción del azul de metileno del carbón activado como se puedo observar en la figura 4-16.

Figura 4-18. Probabilidad normal variable respuesta para el% de remoción del azul de metileno



Fuente: Elaboración propia, Minitab 18.1

En la figura 4-18 se puede observar el modelo escogido y la posición de los puntos respecto al modelo, Algunos puntos alejados de la línea implican una distribución con valores atípicos, sin embargo, según el análisis anova tabla IV-34 no muestra gran significancia el desajuste, motivo por el cual el modelo escogido es correcto.

Según el modelo lineal; se obtiene un ajuste, el que a continuación se gráfica junto al % de remoción del azul de metileno que fue obtenido de cada experimento, para poder verificar el ajuste de la ecuación al modelo matemático.

Tabla IV-137. Resultados de la variable respuesta para el % de remoción del azul de metileno

Muestra	% de remoción del azul de metileno	Ajustes	Residuos
1	95,216	95,267	-0,051
2	96,129	96,053	0,076
3	96,282	96,206	0,076
4	95,927	96,053	-0,127
5	97,093	97,195	-0,101
6	96,687	96,586	0,101
7	97,398	97,448	-0,051
8	96,890	96,814	0,076
9	95,318	95,267	0,051
10	95,977	96,053	-0,076
11	96,129	96,206	-0,076
12	96,180	96,053	0,127
13	97,296	97,195	0,101
14	96,485	96,586	-0,101
15	97,499	97,448	0,051
16	96,738	96,814	-0,076

Fuente: Elaboración propia, Minitab 18.1

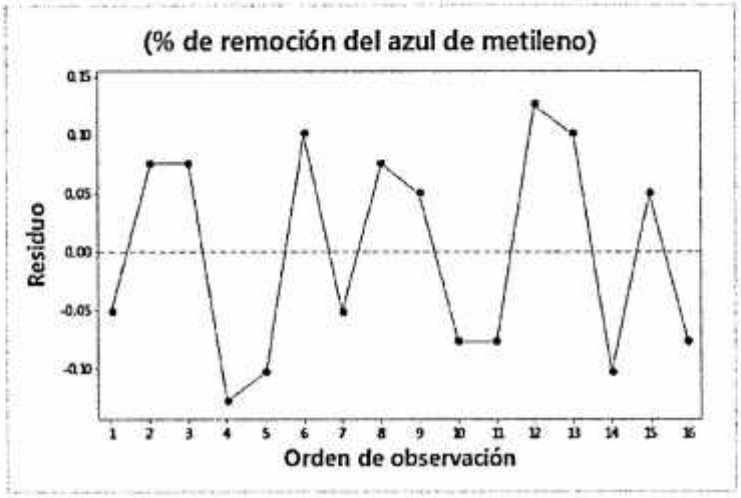
Figura 4-19. % de remoción del azul de metileno vs ajustes



Fuente: Elaboración propia, Minitab 18.1

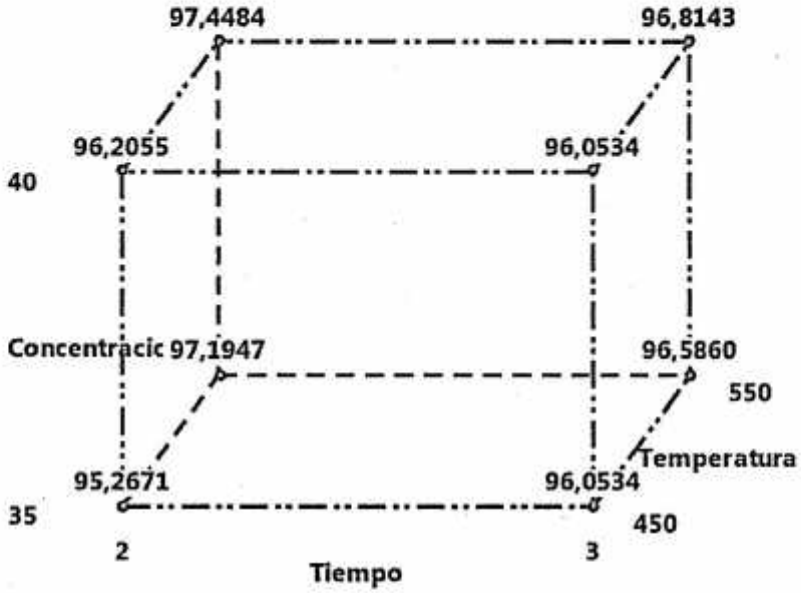
La figura 4-19 el % de remoción del azul de metileno vs ajustes del modelo ideal se ajusta a la ecuación para él % de remoción del azul de metileno, el nivel de significancia es del 95%; como se puede observar en la figura no existe una gran distancia entre los puntos, demostrando de esta manera que la significancia es menor al 0,05 en todas las variables y en la mayoría de las interacciones.

Figura 4-20. Residuo vs orden para del % de remoción del azul de metileno



Fuente: Elaboración propia, Minitab 18.1

Figura 4-21. Gráfica de cubos (medias ajustadas) del % de remoción del azul de metileno



Fuente: Elaboración propia, Minitab 18.

La figura4-21 permite determinar los factores y en qué nivel da el mejor % de remoción del azul de metileno del carbón activado, también se puede observar y determinar cuál es el peor tratamiento que se le puede dar a la cáscara de naranja pre carbonizada para tener un % de remoción del azul de metileno ineficiente.

Lo que se puede destacar para la obtención de un % de remoción del azul de metileno del carbón activado optimo (vértice de mayor valor) 97,4484 %, se debe impregnar la materia prima con un 40% de ácido fosfórico, otro factor que se debe tomar en cuenta es la temperatura de activación la cual para tener el valor óptimo es de 550 °C por un tiempo de nivel bajo de 2 horas.

4.6. Determinación de los rendimientos y eficiencias de adsorción de los carbones activados obtenidos

Las eficiencias y rendimientos obtenidos de cada uno de los métodos de activación química deben ser analizados para poder determinar cuál de los diferentes métodos es el mejor. (Arduz, 2016)

El rendimiento en masa no es el único parámetro comparativo y éste en sí no es importante y determinante a la hora de seleccionar el método más eficiente, para ello se determina la eficiencia de adsorción del azul de metileno y el índice de yodo, los cuales indican cuanto mejoraron la calidad en estos parámetros los diferentes métodos de activación química estudiados, tomando como parámetro inicial los valores de adsorción de azul de metileno y índice de yodo de la materia prima. (Arduz, 2016)

El rendimiento en masa de los diferentes carbones activados obtenidos se define como la relación entre la masa del producto obtenido y la masa de la materia prima pre carbonizada utilizada, por lo tanto, el porcentaje del rendimiento en masa es igual a:

$$\eta_{masa} = \frac{m_{Carbón\ Activado}}{m_{Materia\ Prima}} \times 100\% \qquad (41)$$

La eficiencia del índice de yodo se define como la relación entre el índice de yodo del carbón activado obtenido y el índice de yodo de la materia prima, el porcentaje de la eficiencia del índice de yodo es igual a:

$$\eta_{Indice\ de\ yodo} = \frac{I_{y_{Carbón\ Activado}}}{I_{y_{Materia\ Prima}}} \times 100\% \qquad (42)$$

La eficiencia del área superficial se define como la relación entre el área superficial del carbón activado obtenido y el área superficial de la materia prima, el porcentaje de la eficiencia del área superficial es igual a:

$$\eta_{área\ sup.} = \frac{A_{S_{Carbón\ Activado}}}{A_{S_{Materia\ Prima}}} \times 100\% \qquad (43)$$

La eficiencia del % de remoción del es definida como la relación del % de remoción de azul de metileno del carbón activado entre el % de remoción del de la materia

prima. El porcentaje de la eficiencia del % de remoción del azul de metileno es igual a:

$$\eta_{\%remocion} = \frac{\%R_{A.M_{Carbón\ Activado}}}{\%R_{A.M_{Materia\ Prima}}} \times 100\% \quad (44)$$

La eficiencia de la masa adsorbida del azul de metileno es definida como la relación del masa adsorbida del azul de metileno entre la masa adsorbida del de la materia prima. El porcentaje de la eficiencia de la masa adsorbida del azul de metileno es igual a:

$$\eta_{Masa.ad} = \frac{M_{ad_{Carbón\ Activado}}}{M_{ad_{Materia\ Prima}}} \times 100\% \quad (45)$$

En la tabla se pueden apreciar los valores promedios de las eficiencias del índice de yodo, área superficial, % de remoción del azul de metileno, masa adsorbida del azul de metileno además del valor del rendimiento en peso de todos los tratamientos de activación química que se realizaron.

Tabla IV-38. Promedio rendimiento y eficiencias del carbón activado

Muestra	η_{masa} %	$\eta_{Indice\ de\ yodo}$ %	$\eta_{area\ sup}$ %	$\eta_{\%remocion}$ %	$\eta_{Masa.ad}$ %
CC35T450t2	74,127	212,473	178,644	119,466	119,320
CC35T450t3	73,082	223,188	186,137	120,452	120,315
CC40T450t2	72,491	236,194	195,231	120,643	120,564
CC40T450t3	72,106	232,169	192,416	120,453	120,398
CC35T550t2	79,777	240,523	198,257	121,883	121,808
CC35T550t3	76,181	233,996	193,694	121,120	121,061
CC40T550t2	73,802	256,916	209,720	122,202	122,139
CC40T550t3	72,646	241,602	199,012	121,406	121,310

Fuente: Elaboración propia, 2020

4.7. Selección del mejor método estudiado de obtención de carbón activado.

Un buen carbón activado es aquel que tiene un gran volumen y una gran superficie interna en su estructura porosa. Como datos referenciales y características principales de los carbones activados se tiene el índice de yodo y el índice de azul de metileno los cuales indican la calidad y actividad de la adsorción química de los carbones. El

número o índice de yodo es un indicador relativo de la porosidad del carbón activo y de su superficie interna. (Arduz, 2016)

Los criterios que se deben tomar en cuenta para seleccionar el mejor método de obtención de carbón activado son los resultados a los análisis del índice de yodo, % de remoción de azul de metileno y área superficial en función al índice de yodo, además como un cuarto parámetro se toma en cuenta el rendimiento en masa del proceso.

De acuerdo a los criterios citados y los resultados obtenidos en la tabla IV-39 se pudo verificar que el mejor carbón activado obtenido es la muestra CC40T550t2 siendo este obtenido con las siguientes variables óptimas:

Tabla IV-39. Variables óptimas para la obtención de carbón activado de cáscara de naranja

Tiempo de Carbonización (h)	Concentración H_3OP_4 (%)	Temperatura de Activación (° C)
-	+	+
2	40	550

Fuente: Elaboración propia, 2020

4.8. Comparación del mejor carbón activado obtenido con uno comercial

Actualmente los carbones activados se hacen de carbón de baja densidad como el de cáscara de coco y son activados mediante activación física, que es más económica a nivel industrial y se obtienen mejores resultados debido a que no usan reactivos químicos. La activación física requiere presiones y temperaturas elevadas, además de una atmósfera oxidante pobre en oxígeno para evitar la combustión del carbón, este método de activación no es indicado para una escala artesanal debido a las condiciones de operación.

En la siguiente tabla se puede comparar las propiedades y características del carbón activado comercial de marca CLARIMEX y el mejor carbón activado obtenido el cual es la muestra CC40T550t2.

Tabla IV-40. Comparación entre Carbones Activados

Análisis	Carbón activado CLARIMEX	Muestra (CC40T550t2)
Índice de yodo	708,887 (mg/g)	597,269 (mg/g)
Masa adsorbida	0.748 (mg/g)	0,737 (mg/g)
% de remoción de Azul de Metileno	99,000 %	97,499 %
Área superficial	808.887 (m^2/g)	697,269 (m^2/g)

Fuente: Elaboración propia, 2020

Los valores de la muestra CC40T550t2 de la tabla IV-40 son los promedio de la réplica 1 y réplica 2 de los experimentos realizados.

El carbón activado obtenido de cáscara de naranja pre carbonizada obtuvo buenos resultados, de acuerdo a los resultados obtenidos, este carbón es viable para usarlo en diferentes aplicaciones.

CAPITULO V. COSTOS DEL PROYECTO

5.1. Evaluación de costos

Para determinar el presupuesto de investigación se realiza la evaluación de costos directos, que se realizan durante la elaboración de todo el proyecto. Las siguientes tablas muestran los detalles de los costos directos e indirectos.

Tabla V-1. Detalle costo de reactivos a utilizados en la parte experimental y análisis

N°	Reactivo	Precio Unitario (Bs)	Unidad	Cantidad	Costo
1	Ácido fosfórico al 85%	50	Litro	1	50
2	Hidróxido de sodio	170	Litro	0,1	17
3	Agua destilada	4	Litro	20	80
4	Ácido clorhídrico al 5%	168	Litro	0,3	50,4
5	Azul de metileno al 1%	448	Litro	1	448
6	Tisulfato de sodio 0,1N	240	Litro	0,5	120
7	Yodo 0,1N	178	Litro	2	356
8	Almidón	100	Litro	0,1	10
Total					1131,4

Fuente: elaboración propia, 2020

Tabla V-2. Detalle de costos de materiales adquiridos para realizar la parte experimental

N°	Descripción	Precio Unitario (Bs)	Unidad	Cantidad	Costo
1	Papel filtro Whatman 42	2,60	Pza.	50	130
2	Botellas de 500 ml	3	Pza.	5	15
3	Frascos de 50 ml	1,5	Pza.	16	24
4	Crisol de 100 ml	40	Pza.	2	80
5	Mortero	42	Pza.	1	42
6	Papel tornasol	50	Pza.	1	50
Total					341

Fuente: elaboración propia, 2020

Se puede observar que en la tabla V-2 no se puso el costo de la materia prima ya que esta fue adquirida gratis en la provincia Aniceto Arce porque es una materia prima de desecho o descarte.

Tabla V-3. Detalle de costos de Servicios y Materiales Directos e Indirectos

N°	Actividad	Precio Unitario (Bs)	Unidad	Cantidad	Costo
1	Investigación en internet	154	Mes	5	770
2	Impresión	0,50	Hoja	1500	750
3	Fotocopias	0,30	Hoja	100	30
4	Anillados	4	Anillado	12	48
5	Empastados	50	Empastado	4	200
6	Transporte Diario	1	Pasaje	60	60
7	Transporte materia prima	50	Pasaje	2	100
	Mano de obra	120	Día	24	2880
Total					4838

Fuente: elaboración propia, 2020

Tabla V-4. Detalle de costos energéticos

En la tabla V-4 los valores de energía consumida se obtuvieron del balance de energía que se encuentra en la sección 4.5

N°	Etapa	Energía consumida (kwh)	Costo de kwh (Bs)	Costo (Bs)
1	Pre carbonización	25,6	0,90	23,04
2	Carbonización y activación	64	0,90	57,60
3	Secado	80	0,90	72
Total				152.64

Fuente: elaboración propia, 2020

Tabla V-5. Detalle de costos totales

N°	Descripción	Costo (Bs)
1	Costo Reactivos a utilizar en la parte experimental y análisis	1131,4
2	Costos de Materiales adquiridos para realizar la parte experimental	341
3	Servicios y Materiales Directos e Indirectos	4838
	Costos energéticos	152,64
Total		6463,04

Fuente: elaboración propia, 2020

5.2. Costos de elaboración del carbón activado de cáscara de naranja

A partir de los balances de materia y energía se puede estimar el costo de producción de 1 kg de carbón activado de cáscara de naranja.

Para determinar el costo de 1 kg de carbón activado se tomara como referencia el mejor carbón activado obtenido, es la muestra CC40T550t2 la cual se impregno con ácido fosfórico al 40% a una temperatura de activación de 550° C por 2 horas con una relación p/v 1:3.

Tabla V-6. Costo de elaboración base de 1 kg de carbón activado

N°	Descripción	Cantidad	Costo unitario (Bs)	Costo (Bs)
1	Cáscara de naranja pre carbonizada	1,37 kg	0	0
2	Ácido fosfórico	1,41 l	50	70,5
3	Energía eléctrica	91,2 kwh	0,90	82.8
4	Mano de obra	4 h	15	60
Total				212,58

Fuente: elaboración propia, 2020

El costo base de un kg de carbón activado usando energía eléctrica como fuente de energía y calor para el secador de bandejas y la mufla, e incluyendo la mano de obra requerida es de 212,58 Bs.

CAPITULO VI. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1. Conclusiones

De todo lo expuesto en el presente trabajo, se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- La caracterización de la cáscara de naranja (Citrus sinensis L. Osb) variedad criolla se realizó en base húmeda y base seca.

  En base húmeda se determinó el porcentaje de humedad obteniendo los siguientes resultados:

Tabla VI-1. Características de la cáscara de naranja en base húmeda

Muestra	% Humedad			Promedio
Cáscara de naranja	57,68	63,05	62,21	60,98

Fuente: Elaboración propia, 2020

En base seca se determinó el porcentaje de humedad obteniendo los siguientes resultados:

Tabla VI-2. Características de la cáscara de naranja en base seca

Muestra	% Cenizas	% Material volátil	% Carbón fijo
Cáscara de naranja	4,236	12,155	83,609

Fuente: Elaboración propia, 2020

- Las propiedades de Adsorción de la cáscara de naranja (Citrus sinensis L. Osb) variedad criolla pre carbonizada son:

Tabla VI-3. Características de la cáscara de naranja pre carbonizada

cáscara de naranja pre carbonizada	Índice de yodo (mg/g)	Aérea superficial (m^2/g)	% de remoción del azul de metileno (%)
	232,477	332,477	79,744

Fuente: Elaboración propia, 2020

- Para la selección del proceso tecnológico de obtención de carbón activado se evaluó el proceso de activación física y química de los cuales se seleccionó el proceso de activación química ya que este obtuvo el puntaje más alto en la selección del proceso

de activación, se seleccionó la activación química con ácido fosfórico porque es más económica y sencilla de hacer a escala laboratorio y/o artesanal, no requiere de grandes equipos y condiciones de operación difíciles de escala industrial.

- Se caracterizó los productos obtenidos de carbón activado donde se estudiaron los parámetros de adsorción.
- El mejor carbón activado obtenido fue la muestra CC40T550t2 que se elaboró con una impregnación de H_3PO_4 al 40% y con una temperatura de activación de 550 ° C por 2 horas, sus características de adsorción son :

Tabla VI-4. Características de adsorción del mejor carbón activado obtenido

Muestra	Índice de yodo Promedio (mg/g)	Aérea superficial Promedio (m^2/g)	Masa adsorbida Promedio (mg/g)	% de remoción del azul de metileno promedio (%)
CC40T550t2	597,269	697,269	0,737	97,499

Fuente: Elaboración propia, 2020

El incremento en la concentración de la solución de ácido fosfórico, agente activante de 35 a 40% y a una temperatura de 550 ° C, desarrolla en las muestras una mayor área superficial y una tendencia similar en cuanto al volumen de microporo; además de ello tiene una influencia sobre la química superficial del carbón activado de cáscara de naranja.

- Se determinó los valores del rendimiento en masa y los rendimientos de eficiencias de los parámetros de adsorción estudiados de los carbones activados obtenidos mediante activación química, de los cuales el mejor y óptimo es la muestra CC40T550t2 que se elaboró con una impregnación de H_3PO_4 al 40% y con una temperatura de activación de 550 ° C por 2 horas, los valores son:

Tabla VI-5. Rendimiento y eficiencias del carbón activado óptimo obtenido

Muestra	η_{masa} Promedio (%)	$\eta_{Indice\ de\ yodo}$ Promedio (%)	$\eta_{area\ sup}$ Promedio (%)	$\eta_{\%remocion}$ Promedio (%)	$\eta_{Masa.ad}$ Promedio (%)
CC40T550t2	73,802	256,916	209,720	122,202	122,139

Fuente: Elaboración propia, 2020

- Concluida la parte experimental y según las variables respuestas y corroborado por el análisis estadístico se determinó las condiciones más óptimas para la Obtención de experimental de carbón activado de cáscara naranja variedad criolla son: una temperatura de activación de 550° C por 2 horas con una impregnación de ácido fosfórico al 40% con relación p/v de 1:3.

  Los modelos matemáticos obtenidos en el análisis estadístico para la predicción de las variables respuestas son:

  Área superficial = -2384 + 881 t + 65,0 C + 4,58 T- 19,3 t*C - 1,37 t*T- 0,0894 C*T + 0,0277 t*C*T

  % de remoción del azul de metileno =-26,3 + 42,40 t + 2,823 C + 0,2229 T-1,009t*C - 0,0779t*T - 0,00502 C*T + 0,001826 t*C*T

6.2. Recomendaciones

- Se recomienda que el proceso de activación se realice en ausencia de oxígeno, también utilizar gas inerte (N_2) o un gas oxidante (CO_2).
- Se recomienda optimizar el proceso de lavado ya que no se puede alcanzar el pH neutro deseado con facilidad por lo que es necesario lavar muchas veces y por consiguiente se genera pérdidas de carbón activado.
- Se recomienda estudiar la adsorción en aguas residuales, compuestos aromáticos y fenólicos, para encontrar la mejor aplicación del carbón activado de cáscara de naranja variedad criolla.
- Ampliar el estudio de la caracterización físico-química de los carbones mediante análisis termogravimétrico y textural con barrido electrónico, para poder comprender mejor las interacciones adsorbato-adsorbente.
- Se recomienda realizar un análisis de pre factibilidad para la implementación de una planta de producción industrial del carbón activado de cáscara de naranja en el departamento de Tarija.