

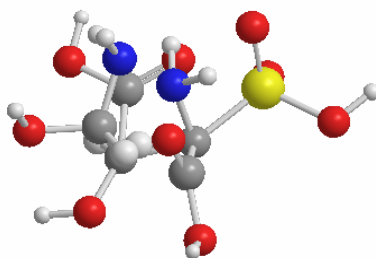
Facultad

Química - Farmacia

Departamento de Licenciatura Química

Trabajo de Diploma

Título: Preparación de carbones activados a partir de maderas tropicales para la eliminación de metales pesados.



Autor: Yosdeivy Débora Rodríguez

Tutor: Dr. Lic. Pedro Julio Villegas Aguilar

Consultantes: Dr. Lic. Rafael Quintana Puchol

MSc. Lic. Bárbaro Fidel Medina Álvarez

"Año de la Revolución Energética en Cuba"

Santa Clara

Curso 2005-2006



RESUMEN

En este trabajo, se estudió la factibilidad de la eliminación de los iones metálicos pesados Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} y Zn^{2+} , mediante adsorción con carbones activados obtenidos por activación “física” de dos maderas tropicales (anoncillo y brasilete) con vapor de agua. Se estudió fundamentalmente la influencia de las condiciones de operación empleadas: temperatura (600-800°C) y tiempo (de 60 a 120 min.) sobre las propiedades de los diferentes carbones, haciendo énfasis en las indicadores del poder adsorbente: índices de azul de metileno y de yodo. A todas las variables respuesta de interés se les realizó el correspondiente análisis estadístico que permitió definir la influencia de las variables independientes temperatura y tiempo sobre éstas. Se obtuvo que tanto el precursor como el agente activante estudiado resultaron adecuados para la preparación de carbones activados con un elevadísima capacidad de adsorción; las mejores condiciones para preparar los adsorbentes deseados se correspondían con las de los experimentos 6 para el anoncillo y 8 para el brasilete, productos que eliminan prácticamente el 100% de los iones presentes en solución acuosa. Se determinaron los parámetros cinéticos característicos de los procesos de pirólisis y activación, empleando un modelo simple, el cual brindó resultados satisfactorios. Por último se realizó la caracterización física de las diferentes muestras, la que posibilitó establecer correlaciones útiles entre la cristalinidad de los productos sintetizados y las pérdidas en masa que tenía lugar durante los procesos de termoconversión estudiados.

ABSTRACT

In this work, the feasibility of the elimination of heavy metallic ions Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} and Zn^{2+} is studied by adsorption with activated carbon obtained by “physical” activation of two tropical woods (anoncillo and brasilete) with steam water. The influence of the operation conditions used: temperature (from 600 to 800°C) and time (from 60 to 120 min.) on the properties of the different carbons was studied, making emphasis in those that are indicative of the adsorbent power: methylene blue and iodine indexes. For all the answer variable of interest the corresponding statistical analysis to define the influence of the independent variables temperature and time on these were carried out. It was obtained that the precursor such as the activating agent studied were appropriate for the preparation of activated carbons with a very high adsorption capacity; the best conditions to prepare the adsorbents belonged with those of the experiments 6 for anoncillo and 8 for brasilete, products that remove practically 100% of those ions present in watery solution. The kinetic parameters that characterize the pyrolysis and activation process were determined, using a single model, which gave satisfactory results. Finally, the phasical characterizations of the different samples were did, that allowed obtain useful correlations between the cristalinity of the synthesized products and the mass decrease that took place during the thermal conversion process.

INDICE

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPITULO I. Revisión Bibliográfica.....	5
I.1. Caracterización y propiedades de los recursos de biomasa.....	5
I.1.1. Caracterización química.....	5
I.1.1.1. Análisis inmediato.....	5
I.1.1.2. Análisis Elemental.....	6
I.2. Antecedentes sobre la caracterización de biomasas y carbones activados.....	6
I.3. Antecedentes sobre la preparación de carbones activados.....	9
I.3.1. Activación con Vapor de Agua	11
I.3.2. Caracterización químico-física.....	12
I.3.3. Clasificación de las sustancias adsorbentes	12
I.3.4. Isotermas de absorción.....	12
I.4. Aplicaciones de los carbones activados.....	13
I.4.1. Aplicación de carbones activados en procesos industriales.....	14
I.4.1.1. Recuperación de solventes.....	14
I.4.1.2. Desodoración de aire.....	14
I.4.2. Aplicación de carbones activados en absorción de gases y vapores.....	15
I.4.2.1. Respiradores de aire y Purificadores de aires para propósitos técnicos.....	15
I.4.3. En separación de gases hidrocarburos.....	15
I.4.3.1. Recuperación de bencina desde una torre de gas.....	15
I.4.3.2. Recuperación de gasolina, propano y butano.....	16
I.4.4. Aplicación Industrial de adsorción de soluciones.....	17
I.4.4.1. Tratamiento de licores y vinos.....	17
I.4.4.2. Tratamiento de cervezas.....	17
I.4.4.3. Refinamiento de aceites y grasas comestibles.....	17
I.4.4.4. Aplicación del carbón activado en la industria azucarera.....	18
I.5. Aspectos fundamentales acerca del diseño experimental.....	18
I.5.1. Algunos conceptos generales relacionados con el diseño factorial experimental.....	19

CONTENIDO	Pág.
CAPITULO II. Parte Experimental.....	20
II.1. Materiales.....	20
II.2. Caracterización química.....	20
II.2.1. Análisis inmediato.....	20
II.2.2. Análisis elemental.....	21
II.3. Preparación de los carbones activados.....	22
II.4. Caracterización químico – física de los carbones activados.....	23
II.4.1. Índice de azul de metileno.....	23
II.4.2. Índice de yodo.....	23
II.4.3. Curva de absorción de azul de metileno.....	24
II.5. Determinación de la densidad aparente.....	24
II.6. Determinación del Ph	25
II.4.6. Evaluación de la capacidad de eliminación de metales pesados.....	25
 CAPITULO III. Resultados y Discusión.....	 27
III.1. Caracterización química de las muestras.....	27
III.2. Caracterización química – física de las muestras.....	33
 CONCLUSIONES.....	 38
RECOMENDACIONES.....	38
BIBLIOGRAFÍA.....	40
ANEXOS.....	

INTRODUCCION

Fundamentación del tema elegido

La producción de carbones activados se ha visto notablemente incrementada en las dos últimas décadas dadas sus amplias posibilidades de aplicación. Los carbones activados pueden obtenerse a partir de diversos precursores carbonosos, usualmente se utilizan maderas, carbón mineral o cáscaras de coco. La creciente demanda de estos adsorbentes ha incentivado la búsqueda de nuevas fuentes de materias primas, de disponibilidad segura y bajo costo, centrándose la atención especialmente en los materiales renovables, entre los que se destacan las cáscaras y semillas de frutas, aserrín, cortezas de algunas especies de crecimiento rápido y algunos residuos agroindustriales como el bagazo de caña de azúcar (Arriagada y col., 1999; Bahrton y col., 1998; Villegas Aguilar y col., 2002a, Villegas Aguilar y col 2003b).

Sin embargo, a excepción de las cáscaras de coco, ha sido poco estudiada la factibilidad de preparación de carbones activados a partir de algunos recursos biomásicos de las zonas tropicales, con amplia disponibilidad y poca competencia en otros usos (Rodríguez-Reinoso y Molina Sabio, 1994). En el caso de Cuba uno de estos recursos de biomasa de amplia disponibilidad son algunas maderas exóticas, que cada vez ganan más terreno en los campos. En los últimos años se realizaron importantes esfuerzos en la búsqueda de alternativas para reducir el impacto ambiental de esa enorme cantidad de biomasa y añadirle valor agregado para un desarrollo agrícola sustentable.

La factibilidad de conversión de diferentes recursos biomásicos en carbones activados representa una opción de relevancia económica para el aprovechamiento de los mismos. En diversos procesos industriales, se emplea este adsorbente para eliminar impurezas coloreadas, pigmentos y trazas de sustancias indeseables de soluciones. Por lo que, la obtención de carbón activado a partir de estos recursos, es de gran interés dado que permite disponer de los mismos y a la vez obtener un producto con valor agregado, que actualmente se importa en Cuba (Villegas Aguilar y col., 1999). Sin embargo, la preparación de carbones activados a partir de maderas exóticas tropicales ha sido poco investigada y consecuentemente explotada.

Por otro lado, debe considerarse que la disponibilidad de agua potable de buena calidad es un factor importante para preservar la salud de la población y son conocidas las epidemias causadas por la contaminación de aguas, que en el pasado diezmaron la población. Actualmente, las

instalaciones de depuración existentes en la mayoría de los centros urbanos controlan estos problemas, pero el creciente desarrollo de la sociedad hace aumentar continuamente la cantidad y tipo de fuentes de contaminación ambiental. Numerosos efluentes industriales, plaguicidas y otros productos químicos usados en la agricultura y arrastrados por las lluvias, contribuyen al igual que fuentes de origen natural, a deteriorar la calidad de las aguas (Arriagada y col., 2002).

La depuración de aguas contaminadas comprende usualmente un tratamiento primario que elimina sólidos y líquidos en suspensión, seguido de un tratamiento secundario de tipo biológico y un tratamiento terciario donde se eliminan contaminantes recalcitrantes que no han sido completamente separados en las etapas anteriores. Entre estos últimos se encuentran algunos metales pesados que aún en muy baja concentración son altamente tóxicos.

Los metales pesados: plomo, arsénico, mercurio, cadmio, níquel, cobre y cromo, por el daño que puede producir su ingesta y su alta toxicidad han sido clasificados por la institución norteamericana Environmental Protection Agency (EPA) entre las 20 sustancias químicas más peligrosas para la salud humana (Villegas Aguilar y col., 2002a).

Identificación del problema

Existen diferentes tipos de carbones activados de amplio uso en la industria. Las fuentes más comunes para producir éstos son: maderas, carbones minerales y cáscaras de coco, entre otras (Bahrton y col., 1998; Gergova y col., 1994; Padilla y col., 1998). La creciente demanda de estos adsorbentes ha suscitado la búsqueda de nuevas fuentes de materias primas, de disponibilidad segura y bajo costo, centrándose la atención especialmente en los materiales biomásicos (lignocelulósicos) por su carácter renovable. En este sentido, varios residuos agroindustriales y recursos forestales, han sido investigados como posibles precursores mediante diferentes métodos de activación (Blanco Castro y col., 1999; Girgis y col., 1994; Jiaan y col., 1998, Simón y col., 2005). Una alternativa interesante consiste en emplear como precursor las maderas exóticas tropicales, ya que la factibilidad de conversión de éstas en carbón activado representa una opción de relevancia económica para el aprovechamiento de estos recursos

Problema científico a resolver

- ❖ Necesidad de estudiar las variables operacionales y químico-físicas que inciden sobre la obtención de adsorbentes carbonosos a partir de algunos recursos maderables tropicales, capaces de remover eficientemente metales pesados presentes en el agua

Luego de identificado el problema se formuló la hipótesis que se pretende demostrar con este trabajo.

Hipótesis de trabajo

- ❖ A través de procesos de conversión termoquímica de algunas especies maderables tropicales es posible obtener sustancias capaces de eliminar impurezas metálicas en solución, siempre que se alcance un conocimiento y control sistemático de los parámetros químicos, químico - físicos y de operación.

Para corroborar dicha hipótesis se trazó el siguiente objetivo general.

Objetivo general

- ❖ Evaluar las variables que afectan el proceso de obtención de adsorbentes carbonosos a partir de algunas maderas tropicales, adecuadas para remover metales pesados de soluciones acuosas.

Para materializar este objetivo se trazaron las tareas que a continuación se detallan.

Tareas científico – metodológicas

1. Confeccionar una reseña bibliográfica crítica que permita conocer la situación actual que presenta la preparación de carbones activados en Cuba y en el mundo, analizando dichos resultados, haciendo énfasis en:
 - La caracterización y propiedades de los recursos biomásicos, fundamentalmente, la caracterización química y químico - física de los residuos vírgenes y pirolizados.
 - Las condiciones de operación empleadas.
 - Los métodos, agentes activantes, materias primas y dispositivos empleados en la preparación de carbones activados, así como, la caracterización químico - física de los mismos.
 - Aplicaciones más difundidas de este tipo de adsorbentes.
2. Preparar carbones activados mediante activación “física” en un reactor de lecho fijo a escala de banco, bajo diferentes condiciones de operación: temperaturas y tiempos de activación, determinando la influencia de cada una de dichas variables en el proceso de obtención.
3. Evaluar el poder adsorbente de los productos preparados mediante la determinación de los índices de yodo y azul de metileno.
4. Examinar la capacidad de estos productos en la eliminación de algunos metales pesados.
5. Determinar los parámetros químico-físicos que caracterizan los procesos de pirólisis y activación mediante análisis termogravimétrico no isotérmico.
6. Realizar la caracterización física de las muestras estudiadas.

Métodos empleados en la investigación

Los métodos empleados para la preparación de los diferentes productos y la caracterización de los mismos, así como la adquisición de los datos experimentales se basaron en técnicas de avanzada y las experiencias cubanas y de otros países sobre el tema. La preparación de carbones activados se realizó según las normas y procedimientos descritos en la literatura para otros materiales biomásicos. Los métodos propuestos, los diseños experimentales y las técnicas aplicadas en el trabajo dan solución a diversos problemas actuales en el aprovechamiento de estos recursos y respaldan su validez científica. Con estas tareas propuestas y los métodos descritos, se pretende dar respuesta a los objetivos planteados.

CAPITULO I. REVISION BIBLIOGRAFICA

Los recursos de biomasa pueden transformarse para obtener productos químicos. Estos comprenden diferentes tipos de residuos, forestales, agrícolas, pecuarios, agroindustriales y urbanos (Della Rocca, 1998).

I.1. CARACTERIZACION Y PROPIEDADES DE LOS RECURSOS DE BIOMASA

El conocimiento de la composición y propiedades de los recursos biomásicos es de fundamental importancia para evaluar su potencialidad como materia prima en la preparación de carbones activados (Villegas Aguilar, 2000).

I.1.1. Caracterización química

Debido a la compleja composición de la biomasa y su variabilidad, inclusive la geográfica para una misma especie, los distintos tipos de residuos se presentan, generalmente, en términos de los resultados obtenidos mediante los análisis inmediato y elemental. Además, es común encontrar correlaciones para estimar propiedades de interés de un determinado recurso en función de su composición en términos de alguno de estos análisis e incluso de uno a partir del otro.

I.1.1.1. Análisis inmediato

Este análisis caracteriza a los recursos biomásicos en términos de su contenido de humedad, volátiles, carbono fijo y cenizas.

El contenido de humedad se determina en condiciones de aire seco. La humedad determinada por medio de este análisis indica sólo el agua unida físicamente; el agua liberada por las reacciones químicas que se producen durante un proceso de conversión térmica como la pirólisis se considera parte del material volátil.

Los volátiles se componen de diferentes sustancias originadas por las reacciones químicas durante la descomposición térmica en atmósfera inerte a elevada temperatura; éstas son fundamentalmente gases combustibles, hidrógeno, CO, metano y otros hidrocarburos, vapores de alquitrán y algunos gases como dióxido de carbono y agua. (Elliot, 1963).

Las cenizas son los residuos obtenidos luego de la combustión del sólido e involucran a todo el material mineral presente originalmente en el mismo. El contenido de cenizas de la biomasa y la composición de las mismas dependen del tipo de recurso. Por ejemplo, en las maderas, éste es del orden del 1%; las cenizas se componen de CaO, K₂O, Na₂O, MgO, SiO₂, Fe₂O₃, P₂O₅, etc.

Los análisis de trazas de metales indican la presencia de Al, Pb, Zn, Cu, Ti, Ni y Ta (Della Rocca, 1998).

El residuo remanente, luego de descontar los contenidos de humedad, volátiles y cenizas, se denomina carbono fijo; se considera que el mismo está constituido por hidrocarburos aromáticos polinucleados que resultan de la condensación producida durante la degradación térmica.

I.1.1.2. Análisis elemental

El análisis elemental informa los porcentajes de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno presentes en una muestra. El oxígeno se determina por diferencia. Estos porcentajes se pueden expresar en base seca o en base seca y libre de cenizas. Para la determinación de los mismos, las muestras deben secarse previamente con el objetivo de eliminar la humedad que provocaría un aumento adicional en los porcentajes de hidrógeno y oxígeno.

I.1.3. Caracterización químico - física

Uno de los métodos que se utilizan para determinar las propiedades químico - físicas se basa en las isothermas de adsorción, a partir de las mismas se obtienen información sobre la superficie específica del carbón, capacidad de adsorción y la estructura y tamaño de los poros (Villegas Aguilar, 1999). La adsorción se entiende como el fenómeno de superficie por el cual átomos o moléculas de impurezas en solución, se adhieren a la superficie de un adsorbente, siendo el carbón activado uno de los más eficientes que se conocen (CYTED, 2005).

I.1.3.1. Clasificación de los poros de las sustancias adsorbentes

Los adsorbentes están constituidos por poros cuya forma y tamaño varían considerablemente. Por lo general, éstos se agrupan en tres tipos principales, según su forma: cilíndricos, con forma de ranura y de botella. Una característica de especial interés es el ancho promedio de poro, que está dado por el diámetro en un poro cilíndrico o el ancho en un poro con forma de ranura. Una clasificación de poros de acuerdo al ancho promedio de los mismos fue originalmente propuesta por Dubinin y posteriormente adoptada en forma oficial por la IUPAC (IPT, 1990) La misma clasifica los poros según su tamaño en:

- Microporos: diámetros menores de 20 Å°;
- Mesoporos: diámetros comprendidos entre 20 Å° y 500 Å°;
- Macroporos: diámetros mayores a 500 Å°.

I.1.3.2. Isotermas de adsorción

Brunauer y col. (1938) propusieron clasificar las isotermas de adsorción física en cinco grupos diferentes numerados de I a V. Esta clasificación asocia la forma de las isotermas con el tamaño medio de poro del adsorbente y la intensidad de las interacciones adsorbato - adsorbente. Los cinco tipos de isotermas se representan en la Figura I.1.

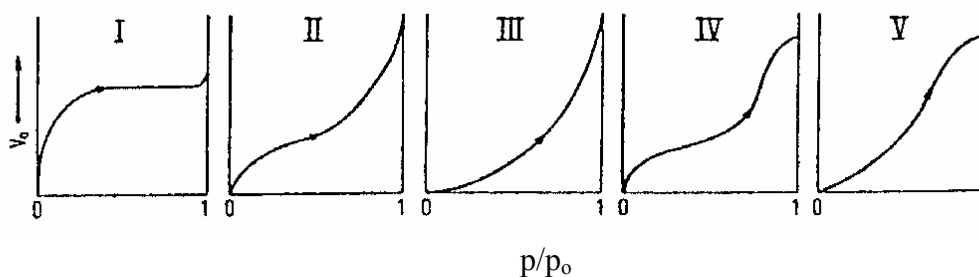


Figura I.1. Tipos de isotermas de adsorción.

Las isotermas de tipo I son características de adsorbentes microporosos. Las isotermas de tipo II y III caracterizan, generalmente, a los adsorbentes macroporosos. Las primeras, de tipo II, son las más frecuentes; en cambio, las isotermas de tipo III y IV son bastante inusuales y se obtienen para superficies lisas. Las isotermas de tipo IV y V se obtienen con adsorbentes mesoporosos. El lazo de histéresis es típico de la condensación capilar en sólidos mesoporosos, aunque a veces puede observarse en la isoterma tipo II y III. Tanto las isotermas de tipo III como las de tipo V indican interacciones adsorbato - adsorbente muy débiles. (Dubinin, 1973)

I.2. Antecedentes sobre caracterización de biomásas y carbones activados

En esta sección, se lleva a cabo una revisión de varios trabajos presentados en la bibliografía sobre la caracterización de recursos de biomasa y carbones activados. Estos trabajos se refieren a la caracterización de carbones activados obtenidos de diferentes recursos forestales y agrícolas, y a la respectiva caracterización de estas materias primas.

Fairbridge y Ross (1978) determinaron el área específica de muestras de corteza y de aserrín de Pino Jack vírgenes y pirolizadas en atmósfera inerte a diferentes temperaturas, a partir de mediciones de adsorción empleando N_2 a 77 K. Los resultados obtenidos indicaron que el tratamiento térmico hasta una temperatura de 300°C produce un aumento de la superficie específica de la corteza de 3 a $19 \times 10^2 \text{ m}^2/\text{kg}$. Los productos sólidos de la pirólisis de aserrín de

esta especie presentaron una tendencia similar.

La cinética de la conversión termoquímica ha sido exhaustivamente caracterizada por varios autores (Durão y col., 1990). Del mismo modo, la cinética química de la degradación de algunos residuos agrícolas y agroindustriales en aire ha sido investigada por otros autores (Zhang y col., 1997).

Magnaterra y col. (1994) llevaron a cabo la caracterización textural de muestras de aserrín provenientes de distintas especies de maderas argentinas nativas (Quebracho Blanco, Algarrobo Blanco, Caldén y Lengua), vírgenes y devolatilizadas a 600°C y 1 h, mediante adsorción física empleando N₂ a 77 K y CO₂ a 298 K. La superficie específica obtenida mediante adsorción con N₂ fue de aproximadamente 10³ m²/kg para los residuos vírgenes. Los valores correspondientes a los productos sólidos de la pirólisis, determinados mediante adsorción de N₂ a 77 K y CO₂ a 298 K, están comprendidos en el rango de 5.2 a 34 x10³ m²/kg y 4.38 a 5.74 x10⁵ m²/kg, respectivamente. Estos indican que los productos sólidos de la pirólisis presentan características microporosas. Además, se determinó la porosidad de estas maderas y sus productos sólidos de la pirólisis mediante porosimetría de mercurio. Los valores determinados para las maderas eran de 0.4 - 0.6 mientras que para los productos sólidos de la pirólisis, éstos aumentaban a 0.7 - 0.8. En este estudio, también se llevó a cabo la visualización de las muestras vírgenes y pirolizadas mediante SEM.

En este propio trabajo se llevó a cabo la determinación de los parámetros cinéticos que caracterizan la gasificación con oxígeno de aserrín de las diferentes especies de maderas duras nativas argentinas analizadas y de celulosa y lignina, previamente pirolizadas en atmósfera de nitrógeno, así como la caracterización química y textural de las muestras vírgenes y pirolizadas. Las mediciones cinéticas se realizaron en una balanza termogravimétrica mediante el método isotérmico, variando la concentración de oxígeno (2 a 18% v/v) y la temperatura de reacción (623 a 823 K). Los resultados obtenidos en condiciones de control químico para cada char se analizaron en base a diferentes modelos sólido reactivo - gas, considerando modelos sencillos, como el homogéneo y el de frente móvil, y también aquellos que tienen en cuenta la variación de la estructura porosa del sólido con el transcurso de la reacción. Los parámetros cinéticos obtenidos mediante estos modelos se compararon con los hallados evaluando la velocidad de reacción a un nivel de conversión fijo, para los resultados que presentaron un máximo en la

velocidad de reacción. Se analizó la influencia de las características químicas y estructurales de las muestras sobre la reactividad de las mismas. Finalmente, se propuso un modelo sencillo para el quemado de una partícula de madera considerando la pirólisis de cada uno de los principales constituyentes de la misma, y aplicando el modelo de frente móvil para la gasificación del char.

La determinación de las superficies específicas de carbones activados a partir de carozos de aceitunas, previamente pirolizados en corriente de N_2 en un rango de temperaturas de 700 - 900°C, fue realizada por López González y col. (1980). A partir de mediciones de adsorción de N_2 a 77 K y CO_2 a 195 K y 273 K, se encontró que las superficies específicas de los productos sólidos de la pirólisis evaluadas a partir de los datos experimentales empleando CO_2 eran considerablemente mayores (5 a $6 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{kg}$) que las obtenidas al utilizar N_2 como adsorbato (3 a $7 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{kg}$). Luego de la activación en CO_2 en el rango de temperaturas de 675 a 875°C, se obtuvieron carbones activados cuyas superficies específicas, utilizando CO_2 como adsorbato, alcanzaban valores entre 6 y $17 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{kg}$ y las obtenidas al utilizar N_2 como adsorbato entre 5 y $13 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{kg}$. Estas diferencias se atribuyeron a la naturaleza esencialmente microporosa de las muestras, que restringe la difusión de N_2 a 77 K en la matriz porosa de las mismas.

Girgis y col. (1994) determinaron la superficie específica desarrollada en carbones activados preparados a partir de bagazo de caña de azúcar por carbonización en presencia de ácidos inorgánicos en el rango de temperaturas de 300 a 500°C, mediante mediciones de adsorción de nitrógeno a 77 K aplicando el modelo de BET. Los carbones activados preparados a bajas temperaturas eran esencialmente microporosos con un bajo grado de mesoporosidad. A altas temperaturas, éstos presentaban altas áreas específicas y un pronunciado desarrollo de microporos. Las áreas de los carbones activados obtenidos superaban los $10^6 \text{ m}^2/\text{kg}$ y el radio medio de poros los 2.0 nm, resultando adecuados para varios propósitos.

Tancredi y col. (1996) analizaron las características texturales de carbones activados preparados a partir del producto sólido de la pirólisis de una especie de Eucalipto con dióxido de carbono a 1073 K durante 2 horas. El valor de superficie específica del producto sólido de la pirólisis, empleando nitrógeno como adsorbato y el método de BET, fue de $4.9 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{kg}$, mientras que las áreas de los carbones activados obtenidos oscilaron entre 6.5 y $12.5 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{kg}$. Así mismo, compararon los carbones activados a partir de productos sólidos de la pirólisis de Eucalipto empleando distintos agentes activantes. El proceso de carbonización conducía a un incremento

notable de la estructura microporosa y a un marcado desarrollo de macroporos durante la activación con CO_2 , obteniéndose áreas entre 7.8 y $11.9 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{kg}$. Las áreas aumentaron significativamente, alcanzando valores que oscilaban entre 8.7 y $11.9 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{kg}$, al llevar a cabo la activación con vapor. Este activante producía un ensanchamiento de los microporos y un desarrollo mayor de la mesoporosidad que el empleo de CO_2 . Al utilizar una mezcla de O_2 y CO_2 , como activante, la micro y macroporosidad de los carbones activados aumentaba, obteniéndose valores de área específica superiores a $10^6 \text{ m}^2/\text{kg}$.

Satya Sai y Ahmed (1997) examinaron la preparación de carbones activados empleando cáscaras de coco y sus productos sólidos de la pirólisis con varios gases reactivos. La capacidad de adsorción de los carbones activados producidos se caracterizó mediante la determinación del área superficial a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K por el método de BET. Se obtuvieron valores de áreas entre 2.0×10^5 y $4.3 \times 10^6 \text{ m}^2/\text{kg}$. Los mejores resultados se obtuvieron empleando vapor de agua o mezclas de éste con CO_2 como activantes.

Padilla y col. (1998) prepararon carbones activados de productos sólidos de la pirólisis de una conífera caribeña (Pino Caribaea) y una madera natural de la India de crecimiento rápido en zonas tropicales (Tectona Grandis) empleando CO_2 como activante. La activación de estos productos sólidos de la pirólisis se llevó a cabo calefaccionando las muestras a $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, desde temperatura ambiente hasta temperaturas finales de 700 y 800°C , manteniendo las muestras a estas temperaturas durante dos y cuatro horas. Las áreas obtenidas, mediante la aplicación del modelo de BET a las isothermas de adsorción de nitrógeno, variaban entre 4.5 y $7.0 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{kg}$. Los carbones activados resultaron esencialmente microporosos con un diámetro promedio de poros de alrededor de 1.6 nm , determinado mediante porosimetría de mercurio.

Bahrton (1998), Bahrton y col. (1998), Bahrton y col. (1999) determinaron las características texturales - morfológicas de aserrín y corteza de una especie de madera de crecimiento rápido (Alamo), de los productos sólidos de la pirólisis de estos residuos, preparados en atmósfera de nitrógeno a 900°C y 1 hora de tratamiento térmico, como así también de los carbones activados resultantes de ambos. Las metodologías aplicadas involucraron mediciones de adsorción de N_2 a 77 K y CO_2 a 298 K , porosimetría de mercurio y SEM. Se evaluaron las áreas específicas de N_2 aplicando la ecuación de BET para las muestras vírgenes, pirolizadas y activadas. Se obtuvieron valores de aproximadamente $10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$ para ambas muestras vírgenes, mientras que para los

productos sólidos de la pirólisis estos fueron de $2.1 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{kg}$; estos valores aumentaban con la activación hasta $4.0 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{kg}$ usando corteza como precursor y hasta $7.0 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{kg}$ partiendo de productos sólidos de la pirólisis de aserrín. A partir de los ensayos mediante porosimetría de mercurio, se determinaron porosidades de 0.3 para las muestras vírgenes y 0.5 - 0.6 para las pirolizadas. Las microfotografías SEM permitieron visualizar las principales características de las muestras y las modificaciones que ocurren en éstas debido a la pirólisis y la subsiguiente activación de los productos sólidos de la pirólisis.

Rodríguez-Reinoso y Molina Sabio (1998) compararon las propiedades de los carbones activados preparados mediante activación “física” con vapor de agua ó CO_2 y “química” con ZnCl_2 ó H_3PO_4 , partiendo de carozos de aceitunas. La caracterización se realizó mediante adsorción de nitrógeno a 77 K y CO_2 a 273 K, índices de yodo y azul de metileno, densidad aparente y análisis de cenizas; en algunos casos se utilizó también la porosimetría de mercurio para analizar la porosidad mayor de 7.5 nm. Concluyeron que con un control adecuado de las condiciones experimentales, se obtenían carbones activados con superficies que iban desde 850 hasta $1300 \text{ m}^2/\text{g}$. Así mismo, encontraron que a igualdad de índices de yodo, los carbones activados obtenidos mediante activación “química” tenían menor densidad y mayor desarrollo de macroporosidad. Los contenidos de cenizas determinados se correspondían con el grado de activación, así, la capacidad adsorbente de los productos preparados por vía “química” era inferior como consecuencia del mayor grado de quemado.

Rodríguez y col. (1998) compararon las propiedades de los carbones activados preparados mediante activación “física” con CO_2 y “química” con ZnCl_2 partiendo de lignina kraft de eucalipto. La caracterización se realizó mediante adsorción de nitrógeno a 77 K y CO_2 a 273 K, porosimetría de mercurio y para el caso de la activación química realizaron un estudio cinético de la adsorción de azul de metileno. Concluyeron que los volúmenes de microporos obtenidos por adsorción de N_2 a 77 K resultaron mayores que los obtenidos con CO_2 a 273 K. Así mismo, el volumen de mesoporos aumentó con el grado de activación. El estudio cinético mostró que la capacidad de adsorción del azul de metileno aumenta con el grado de activación consecuencia del mayor desarrollo de la mesoporosidad.

Dong (1998) estudió la gasificación de Álamo con un gas rico en hidrógeno a 30 atm y 1073 K mediante termogravimetría, centrando su estudio en la reactividad del sólido y la obtención de la

cinética global de la gasificación. Este se realizó mediante pirólisis rápida del sólido y posterior reacción del char con el gas del proceso. Los modelos cinéticos desarrollados permitieron expresar las velocidades de devolatilización y gasificación en función del tiempo de reacción y estimar las energías de activación.

Di Blasi y col. (1998) llevaron a cabo la gasificación de capas finas (control cinético) de chars de varios residuos agroindustriales con aire. Se determinaron, por TG no isotérmica, las curvas de pérdida de masa para velocidades de calentamiento lentas y temperaturas finales menores a 873 K. Se compararon las reactividades entre los diferentes chars estudiados y se analizó la influencia de la velocidad de calentamiento y la temperatura final. Las curvas de pérdida de masa se interpretan satisfactoriamente a través de un modelo que considera una reacción global de una sola etapa con un número reducido de parámetros de ajuste. La velocidad global de reacción sigue una ley de potencia con respecto a la conversión del sólido y a la presión parcial de O_2 . Los valores de energías de activación estimados estaban comprendidos entre 75 y 94 kJ/mol.

Della Roca y col. (1999) analizaron la evolución de las características texturales de aserrín de dos especies de maderas argentinas nativas (Quebracho Blanco y Guatambú Amarillo) sometidas a pirólisis a bajas temperaturas y tiempos prolongados y a altas temperaturas y tiempos cortos. Las áreas superficiales de las muestras vírgenes y pirolizadas se evaluaron a partir de mediciones de adsorción de nitrógeno a 77 K, aplicando el modelo de BET, y dióxido de carbono a 298 K, empleando la ecuación de Dubinin-Radushkevich. Se encontró que los cambios texturales producidos durante la pirólisis dependían marcadamente de las condiciones aplicadas y principalmente de la temperatura. Las áreas de N_2 de las muestras vírgenes eran aproximadamente de $10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$; en cambio, las correspondientes a los productos sólidos de la pirólisis alcanzaban valores hasta $10^5 \text{ m}^2/\text{kg}$; por otro lado, las áreas de CO_2 eran cercanas a $10^5 \text{ m}^2/\text{kg}$ para los residuos vírgenes, aumentando hasta $5 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{kg}$ para los productos sólidos de la pirólisis. Estos cambios eran más pronunciados para las condiciones de pirólisis más severas. Particularmente, el desarrollo de la estructura porosa difería considerablemente de una especie a otra, indicando que aún para especies de madera de una misma familia, pequeñas diferencias en su composición original pueden conducir a productos sólidos de la pirólisis con diferencias apreciables en sus características, especialmente a altas temperaturas de pirólisis. La visualización de todas las muestras mediante microscopía electrónica de barrido fue concordante con los resultados obtenidos a partir de mediciones de adsorción.

Varios estudios de pirólisis de bagazo de caña de azúcar se realizaron por termogravimetría no-isotérmica en la región de bajas temperaturas (de 473 a 673 K) a velocidades de calentamiento lentas (2 a 10 K/min) (Roque Díaz y col., 1985; Vargegyi y col., 1989). En estos trabajos, se analizó fundamentalmente el intervalo de temperaturas de degradación térmica, donde ocurre la pirólisis de la fracción de celulosa del bagazo. Los valores de energía de activación obtenidos en estos estudios oscilaban entre 14 y 188 kJ/mol y el orden de reacción respecto al sólido entre 0.1 y 1.0, debido a que los rangos de temperaturas estudiados eran distintos.

Zanzi (1995); Zanzi y col. (1996b) realizaron un estudio comparativo sobre pirólisis rápida de diferentes residuos en reactores de caída libre a 1000°C/min. y lenta en una termobalanza a 20°C/min., ambas hasta 850°C. Se utilizaron bagazo de caña de azúcar y residuos agrícolas cañeros (RAC), entre otros. Se analizaron paralelamente tanto el char producido como su reactividad, datos importantes para la definición de la capacidad de un gasificador. La composición de los residuos influía sobre los productos de la pirólisis; se encontró que la pequeña cantidad de char y gran formación de productos gaseosos durante la pirólisis rápida del bagazo a temperaturas elevadas son similares a los producidos en la pirólisis rápida de aserrín de una especie de madera. La pirólisis del bagazo originaba mayor cantidad de volátiles y menor de char que los RAC. La reactividad de los chars se determinó por gasificación con vapor de agua en una termobalanza, obteniéndose que la reactividad de la madera era mayor que la de los restantes residuos estudiados.

I.3. Antecedentes sobre la preparación de carbones activados

Los carbones activados se preparan a partir de precursores carbonosos mediante dos tipos de procesos:

- **Activación química:** consistente esencialmente en una devolatilización o pirólisis, donde los materiales de partida se carbonizan luego de su impregnación con ácidos o sales ácidas, comúnmente ZnCl_2 , H_3PO_4 ó HNO_3 (Girgis y col., 1994; Gómez-Serrano y col., 1997; Kaghazchi y col., 1999);
- **Activación física:** consiste en la gasificación parcial de los productos sólidos resultante de la pirólisis o devolatilización del precursor en atmósfera inerte. Los agentes gasificantes más comunes suelen ser agentes oxidantes débiles como: vapor de agua, CO_2 , aire o gases de

combustión. Si bien el vapor de agua es más ampliamente usado en la industria, el CO_2 es muy conveniente cuando se requiere un control cuidadoso del desarrollo de la porosidad; con menor frecuencia y solo con fines investigativos se usa como agentes activantes el cloro, vapores de sulfuro, dióxido de azufre, amoníaco entre otras sustancias (Bansal y col., 1988; Gergova y col., 1994, Heschel y Klose, 1995; Villegas Aguilar y col., 1998).

En esta sección, se revisan algunos de los trabajos presentados en los últimos años sobre esta temática, centrando la revisión en los precursores utilizados, métodos y condiciones de preparación.

Girgis y col. (1994) prepararon carbón activado a partir de bagazo de caña de azúcar por carbonización en presencia de ácidos inorgánicos. Se llevó a cabo el tratamiento del bagazo con soluciones de distintas concentraciones de H_3PO_4 (30 - 50% en peso) seguido de la carbonización a 300-500°C durante 1 a 10 horas. El incremento del tiempo de carbonización producía una pequeña disminución tanto del área específica desarrollada como del volumen de poros; así mismo, el aumento de la temperatura de carbonización y de la concentración de ácido redundó en un incremento del área específica. El valor más alto de área se obtuvo con 50% en peso de ácido, una temperatura de 500°C y 1 hora.

Heschel y Klose (1995) investigaron la producción de carbón activado a partir de numerosos residuos (cáscaras de coco, carozos de duraznos, carozos de ciruelas, cáscaras de avellanas, cáscaras de nuez y carozos de cereza) mediante gasificación controlada con 35% de vapor de agua en nitrógeno a las temperaturas de 750 a 950°C, partículas de tamaño comprendido entre 1 y 2.5 mm y tiempos de activación entre 30 y 250 min. Los cambios en las condiciones de pirólisis afectaban las propiedades (porosidad, densidad, dureza) de los productos sólidos de la pirólisis, obteniéndose a altas velocidades de calentamiento un residuo macroporoso. En general, las características de los adsorbentes obtenidos no dependían de la composición elemental de los materiales empleados como precursores; en cambio, características específicas como la estructura celular de estos últimos resultaban decisivas. Se determinó que los precursores con porosidades superiores al 35% no eran adecuados para preparar este tipo de adsorbente. Cuando se emplearon cáscaras de coco como precursor se obtuvieron los mayores valores de área.

Tancredi y col. (1996) estudiaron la cinética de gasificación de productos sólidos de la pirólisis de Eucalipto con CO_2 para preparar carbón activado, por termogravimetría isotérmica y no

isotérmica. Determinaron que, a valores bajos e intermedios de conversión, la reactividad puede explicarse razonablemente en términos del desarrollo del área superficial. A valores de conversión altos, observaron un incremento en la reactividad; esto se atribuyó al incremento del efecto catalítico de los constituyentes metálicos (principalmente Na y K) de la materia inorgánica presente en los productos sólidos de la pirólisis. Se obtuvieron energías de activación en el rango de 230 - 261 kJ/mol. Al mismo tiempo, presentan los resultados de un estudio comparativo sobre preparación de carbones activados mediante gasificación de productos sólidos de la pirólisis de Eucalipto con CO_2 , mezclas $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ y vapor de agua. Se estudió la activación de los productos sólidos de la pirólisis obtenidos a diferentes temperaturas (400, 600 y 800°C), los cuales posteriormente se activaron en presencia de los distintos agentes, usando partículas de tamaño comprendido entre 0.5 y 1.6 mm. El empleo de CO_2 y un pequeño porcentaje de O_2 , incrementaba la porosidad de los carbones activados obtenidos. Los mejores resultados se obtuvieron al emplear 5% de O_2 en CO_2 a la temperatura de 800°C.

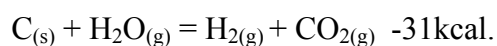
Barthon y col. (1998a y b) examinaron experimentalmente la factibilidad de preparar carbones activados empleando como precursores virutas y trozos de corteza de una especie de madera de crecimiento rápido (Álamo) mediante pirólisis y subsiguiente activación con CO_2 , trabajando en condiciones moderadas de temperatura ($T = 600 - 730^\circ\text{C}$). En este trabajo se analizó el desarrollo de área específica con el transcurso de la reacción y las características del producto sólido obtenido a distintos niveles de conversión. Se encontró que la temperatura tenía una marcada influencia sobre la capacidad de adsorción de los carbones activados preparados, inferida a partir del área específica desarrollada. Se concluyó que ambos precursores son adecuados para la preparación de carbón activado con la técnica empleada, obteniéndose las mayores capacidades de adsorción a partir de las virutas.

Rodríguez y col (1998) obtuvieron carbones activados a partir gasificación parcial con CO_2 de la lignina kraft de eucalipto a diferentes temperaturas de activación (750, 800 y 850°C) a partir de carbonizados a temperaturas de (350, 550 y 800°C) y tiempos de activación de hasta 50 horas, obteniéndose así diferentes series de carbones activados. Se realizó también la activación “química” utilizando cloruro de zinc como agente activante en proporciones del 30 al 70 % y temperaturas de activación entre 300 y 600°C durante dos horas. Realizaron un estudio de la influencia de la temperatura de activación, obteniéndose que la misma no presenta un efecto significativo sobre el desarrollo del área de BET, excepto para altos niveles de activación.

Simón y col. (2005) estudiaron la factibilidad de emplear la carbonilla, residuo de la producción de carbón de leña proveniente de una mezcla de quebracho y algarrobo, para preparar carbones activados mediante activación física empleando CO_2 y vapor de agua como agentes activantes, en condiciones moderadas de temperatura. Se analizan las características del producto obtenido con los distintos activantes, fundamentalmente el desarrollo de área específica con el transcurso de la reacción. Tanto con CO_2 como con vapor de agua se alcanzan áreas específicas de alrededor $1 \times 10^6 \text{ m}^2/\text{kg}$. Asimismo, encontraron que cuando la activación con vapor de agua se realiza con caudales de gas elevados y conversiones de reactivo sólido superiores al 70%, se obtienen carbones más mesoporosos y con mejor rendimiento.

I.3.1. Activación con Vapor de Agua

La reacción del carbono con el vapor de agua es endotérmica y se describe por la ecuación:



Esta reacción va acompañada de reacciones secundarias del agua con el gas formado, las cuales son catalizadas por la superficie del carbono. El H_2 retarda la velocidad de la reacción. La activación con vapor de agua se realiza, como se señala en la bibliografía que a continuación se analiza, a temperaturas desde 750 a 950 a las cuales el carbono es atacado agresivamente y decrece el rendimiento con el respectivo aumento de quemado. Generalmente se usa este agente activante para la manufactura de Carbón activado a escala industrial por su relativo bajo costo. (Villegas Aguilar y col., 2002b)

I.4. Aplicaciones de los carbones activados

El hecho de que los carbones activados posean una elevada superficie interna le permiten poder adsorber sobre su superficie una gran cantidad de compuestos muy diversos, tanto en fase gaseosa como en disolución (Rodríguez Reinoso y Molina Sabio, 1999). En este sentido son múltiples las aplicaciones de estos materiales en diferentes procesos, tanto industriales como con fines de investigación. Las características fundamentales en las que se basan las aplicaciones del carbón activado son:

- ♦ Elevada capacidad;
- ♦ Baja selectividad de retención.

La elevada capacidad de eliminación de sustancias se debe a la alta superficie interna que posee originada por su alta porosidad. En general, los microporos le confieren la elevada superficie y capacidad de retención, mientras que los mesoporos y macroporos son necesarios para retener moléculas de gran tamaño, como pueden ser colorantes o coloides, y para favorecer el acceso y la rápida difusión de las moléculas a la superficie interna del sólido. Por otra parte, el carbón activado tiene escasa especificidad ante un proceso de retención, por su naturaleza apolar y por el tipo de fuerzas implicadas en el proceso de adsorción, retendrá preferentemente moléculas apolares y de alto volumen molecular (hidrocarburos, fenoles, colorantes.), mientras que sustancias como el nitrógeno, oxígeno y agua prácticamente no se retienen por el carbón a temperatura ambiente. Todo esto convierten al carbón activado en un adsorbente “universal” (Rodríguez Reinoso y Molina Sabio, 2002).

Adicionalmente las aplicaciones del carbón activado se amplían al aprovechar sus propiedades catalíticas ó al depositar reactivos sobre su superficie. De esta forma, el carbón actúa como adsorbente y además, como soporte poroso para que se produzcan reacciones deseadas de diferentes gases con los agentes químicos escogidos con el fin de minimizar a estos últimos u obtener productos diferentes durante la desorción (CYTED, 2005).

1.4.1. Aplicación de carbones activados en procesos industriales

En esta sección se hace referencia a algunas de las aplicaciones mas difundidas de los carbones activados en la práctica internacional.

1.4.1.1. Recuperación de solventes

La recuperación de solventes en la industria química es una operación de gran importancia económica, por los grandes volúmenes que generalmente son utilizados y por el alto costo de los mismos (Serpionova, 1956). Uno de los métodos más usado para la recuperación de solventes es mediante el empleo de carbón activado. El aire que contienen los vapores del solvente es pasado por un lecho de carbón activado en el cual éstos son adsorbidos. En el punto de saturación del lecho se detiene el proceso de adsorción y se realiza la desorción del solvente removiéndolo con vapor de agua, recobrándolo posteriormente en un proceso de condensación de vapores. El carbón es lavado y preparado para su reutilización en el ciclo de recuperación. Este proceso se puede realizar de forma continua con una eficiencia superior al 90% de recobrado.

Algunos ejemplos de industria donde se aplica con gran eficiencia la recuperación de solventes utilizando carbón activado son los siguientes:

- ◆ Producción de pólvoras y explosivos: alcohol, éter, acetona, tolueno.
- ◆ Producción de celulosos y fibras plásticas: alcohol, acetato de rayón.
- ◆ Procesos de extracción: petróleo, benceno, tricloroetileno.
- ◆ Tintas impresoras: alcohol, acetona, éter.

El carbón activado que se usa con este fin generalmente es granulado. De esta forma se asegura la disminución de la resistencia hidrodinámica de las capas que forman el lecho al flujo de vapores de solventes. Otra característica importante que deben poseer los carbones activados utilizados en este proceso es su gran resistencia mecánica necesaria para enfrentar cambios bruscos de temperaturas y el propio peso del lecho (Hormats, 1951).

1.4.1.2. Desodorización de aire

El carbón activado es muy usado en la fabricación de filtros para los procesos de eliminación de olores indeseables en recintos cerrados (Groso, 2000).

Para su purificación el aire se deja pasar por filtros con carbón activado granulado distribuido por una larga área de filtración que asegure el tiempo de contacto requerido para la adsorción de las moléculas que producen estos olores indeseables y de poco espesor para la reducción de la resistencia hidrodinámica al flujo de aire. Estos sistemas son empleados para la recirculación de aires en establecimientos públicos, teatros, escuelas y viviendas, que permanecen cerrados durante el invierno en países de clima frío (Keltcev, 1959).

También se emplean con éxito en frigoríficos y almacenes de alimentos para prevenir la contaminación de un producto con el olor de otros. En el caso de almacenes de frutas el uso de estos filtros ayuda a reducir la concentración de etileno en la atmósfera lo cual contribuye a incrementar el tiempo de conservación de las frutas.

En algunas ciudades como Los Ángeles se han utilizado filtros de carbón activado para disminuir los efectos de la polución del aire en los sistemas de ventilación, ó sea el aire se tratado previamente para rebajar las cantidades de humo y otros irritantes. Con el mismo objetivo de purificación de aire se utilizan filtros de carbón activado en recintos donde se procesan alimentos o se elaboran productos farmacéuticos (Richardson, 1958).

Los filtros de carbón activado se usan ampliamente en la eliminación de olores indeseables en neveras caseras y en los calzados cerrados para la eliminación de olores desagradables.

I.4.2. Aplicación de carbones activados en adsorción de gases y vapores

1.4.2.1. Respiradores de aire y Purificadores de aires para propósitos técnicos

Una de las aplicaciones más conocidas popularmente del carbón activado es como filtro en las mascarar antigases tóxicos que se usaron ampliamente durante la primera guerra mundial. Estas máscaras o respiradores se convirtieron en un elemento indispensable en el equipamiento de los soldados modernos y grandes producciones de carbón activado de características especiales son producidos con este fin (Milan y Salvoj, 1967).

Los gases tóxicos empleados (cloro, fosgeno y otros de baja reactividad química), solo se pueden filtrar por un proceso de adsorción física como el que ocurre en los carbones activados. Sin embargo, los carbones activos solo ofrecen una protección suficiente solo para sustancias fácilmente adsorbtivas a temperatura ambiente. El uso de nuevos gases tóxicos obligo a diversificar las sustancias químicas posibles a adsorber por el carbón activado. Esto se logró impregnando a los carbones con determinados reactivos., los cuales reaccionan con la sustancia a eliminar (Stepanov, 1971).

I.4.3. En separación de gases hidrocarburos

1.4.3.1. Recuperación de bencina desde una torre de gas

La recuperación de bencina en los procesos de extracción de gas natural es una operación de gran importancia económica al obtener por esta vía un agente combustible de alto valor energético, que adicionalmente posee buenas propiedades como solvente de diferentes reactivos químicos. Por otro lado el quemado de la bencina durante la obtención del gas provoca un gran impacto en la atmósfera (Khalif y Keltsev, 1960).

El principio de recuperación de bencina es similar al descrito para la recuperación de solventes. Para la recuperación de bencina, se pasa vapor de agua por el carbón a bajas presiones (1.2 - 1.3atm.) y temperaturas entre 100-120°C por los lechos de carbón activado. La bencina desadsorbida pasa por un enfriador, es condensado y luego separada del agua por decantación. El agua residual es tratada posteriormente para eliminar cantidades significativas de amonio y cianuro de hidrógeno. En el proceso se utilizan carbones activos de características especiales, de

gran resistencia mecánica y baja actividad frente a la deposición de estas sustancias resinosas. Las plantas para la recuperación de bencina son generalmente pequeñas y alcanzan altos grados de eficiencia que justifican los costos del proceso.

I.4.3.2. Recuperación de gasolina, propano y butano

El desarrollo automovilístico exige de un gran consumo de gasolina, obtenidas principalmente por la absorción o compresión de los gases liberados en el petróleo crudo durante su refinación. Sin embargo una vía alternativa de obtención de gasolina es la recuperación de la misma a partir del gas natural utilizando procesos de adsorción sobre carbón activado. Adicionalmente en este proceso de adsorción se recuperan otros componentes hidrocarburos del gas de bajo punto de ebullición como el propano y el butano de gran interés en la industria química, especialmente en la producción de plásticos y materiales sintéticos (Khalif y Keltsev, 1960).

La recuperación de estas sustancias del gas natural es un proceso complejo, caracterizado por la adsorción de varios componentes simultáneamente sobre el carbón activado. Esto ocurre por ser el gas natural una mezcla de hidrocarburos con uno o más átomos de carbono conjuntamente con otros gases como el CO₂ ó gases inertes, los cuales son débilmente adsorbidos por el carbón.

Cuando esta mezcla de gases pasa a través del lecho de carbón activado todos los hidrocarburos son adsorbidos. Los de menor número de átomos saturan rápidamente las primeras capas del lecho y luego son adsorbidos por el resto y mayor parte del lecho los de mayor número de átomos de carbono (perteneciente a la gasolina) hasta que se establece el equilibrio. La gasolina recuperada de esta forma del gas natural posee una alta presión de vapor por contener una cantidad considerable de propano y butano, por lo que necesita de una rectificación o limpieza adicional para disminuir las cantidades de estos componentes. Esta gasolina es usada principalmente como ingrediente del petróleo (Gritsev, 1950).

I.4.4. Aplicación industrial de adsorción de soluciones

El carbón activado es usado ampliamente en la decoloración, refinamiento y neutralización de olores y sabores de licores y grasas comestibles. Algunos ejemplos de estas aplicaciones se detallan a continuación.

1.4.4. 1. Tratamiento de licores y vinos

En el procesamiento de vinos y licores alcohólicos una de las etapas principales es la de refinamiento de los espíritus neutrales. Al pasar estos espíritus por un lecho de carbón activado se eliminan las trazas de aceites fútiles, los cuales contienen alcohol amílico desagradable al paladar. De esta forma se obtiene un licor con un espíritu refinado especial que se utiliza como madre para imprimirle un sello especial a cada marca de vino. En la producción de brandies y rones mediante este proceso se reduce la cantidad de aldehídos, aceites y otros componentes de la materia prima utilizada (Tolber y Amerine, 1943).

Los requerimientos de los carbones utilizados con este fin son estrictos y especiales para cada fabricante. En general los carbones se usan en forma de polvo para la modificación de colores, olores provenientes de ácidos y aceites en el licor (Willians y Fallin, 1943; Singleton, 1962).

1.4.4.2. Tratamiento de cervezas

El carbón activado es usado tradicionalmente por las firmas productoras de cervezas de calidad en varias etapas del proceso de manufactura (tratamiento de aguas para la fabricación de la cerveza, purificación del aire y el dióxido de carbono que se consume en la producción), así como de forma directa en el proceso para imprimirle un sello de calidad particular al licor, corregir algunos colores y eliminar sabores desagradables. La tecnología y forma de aplicación del carbón en la producción de cervezas se realiza por filtrados de las soluciones en lechos de carbón activado para la fase líquida o filtros de adsorción de gases para el tratamiento del aire y el CO₂ (Kaiser, 1957).

1.4.4.3. Refinamiento de aceites y grasas comestibles

Las grasas y aceites vegetales comestibles son blanqueados a escala industrial utilizando cloruro de calcio. Sin embargo este proceso se encarece por exigir de grandes cantidades de este producto para obtener los efectos deseados. El carbón activado se utiliza combinándolo con la cal lo cual hace disminuir considerablemente las cantidades de esta última. Las composiciones de la mezcla carbón-cal están determinadas por condiciones económicas. Generalmente se determina para cada lote de grasa o aceite las dosis necesarias para la decoloración deseada. El proceso se realiza mezclando vigorosamente un recipiente al vacío los elementos adsorbentes con las grasas durante 10-15 minutos a temperatura entre 100-120°C. Los adsorbentes son

separados del aceite en un filtro de presión y luego la grasa es extraída del filtro con soluciones alcalinas (Anderson, 1953).

1.4.4.4. Aplicación del carbón activado en la industria azucarera

El uso de carbones activados en la industria azucarera es conocido desde los años iniciales del siglo 20 en los procesos de refinamiento de la azúcar crudo. La decoloración de los licores finales en la manufactura de la azúcar de caña con carbón activado se realiza en dos etapas: Primeramente el licor es tratado en un mezclador con el adsorbente para una clarificación inicial, donde se logra la disminución importante de las melazas en suspensión. Posteriormente se realiza un nuevo mezclado con carbón activado fresco hasta la decoloración final (Honig, 1963).

Luego esta mezcla es filtrada por presión para la separación del adsorbente. La solución decolorada es filtrada nuevamente por un lecho de arcillas diatómicas para eliminar los restos de carbones que se escapan en el primer filtrado (Silin, 1958).

En la refinación de azúcar de remolacha el proceso se realiza de forma similar, solo que el licor final se divide en dos tipos de mieles las cuales se tratan de forma independiente. El carbón activado utilizado en los procesos de decoloración de azúcar es en forma de polvo y por ser este un proceso continuo se le exige de una gran cinética de adsorción y resistencia mecánica (Bretschneider, 1967; Meade, 1998).

I.5. Aspectos fundamentales acerca de los rayos X

En esta sección se ofrecen algunos aspectos teóricos sobre la técnica de difracción de rayos X, la cual se emplea en este trabajo para complementar la caracterización de las materias primas, así como los productos preparados a partir de ellas.

I.5.1. Principios que rigen la ley de Bragg

Una consecuencia de la periodicidad tridimensional de una estructura cristalina es que perpendicularmente a ciertas direcciones es posible construir conjunto de muchos planos que son paralelos entre sí, igualmente espaciados y con idénticas disposiciones atómicas. Si un rayo incidente forma un ángulo θ con los planos, como en el caso de la reflexión óptica, se deduce, por tanto, que el ángulo entre los rayos incidentes y reflejados es 2θ , debido a que hay muchos planos paralelos implicados en la difracción de rayos X (Quintana Puchol y col., 1986). La ley de Bragg se puede deducir partiendo de la representación gráfica de un haz difractado.

I.5.2. Determinación de fases por difracción de rayos X

La posibilidad de idear un procedimiento analítico, partiendo del patrón de rayos X de una muestra de polvo, o de una muestra compacta policristalina como una aleación metálica, fue sugerida por primera vez en 1919 por Hull. En 1938, Hanawalt, Rinn y Frevel recopilaron difractogramas de 1000 sustancias y las clasificaron en tablas donde las líneas de difracción están ordenadas en forma decreciente a su distancia interplanar, designándole a cada una de estas distancias su intensidad, referida a la más intensa como la unidad. Este compendio dio el fundamento para la identificación de muestras, este método de Hanawalt ha sido mejorado así como estandarizado y ampliado, por instituciones de carácter internacional como American Society for Testing Materials (ASTM) (Quintana Puchol y col., 1986).

I.5.3. Principios básicos del método de Hanawalt

Se toma como principio fundamental que el patrón de difracción en posiciones angulares e intensidades de las líneas de difracción caracteriza una sustancia cristalina y que es independiente de la presencia de otros componentes en la mezcla de polvo o metálica. Las posiciones angulares de las líneas dependen de la longitud de onda empleada (λ), por lo que este parámetro (θ) es sustituido por el espaciado de los planos reticulares (d) que corresponden a cada línea de difracción y son independientes de (λ) (Quintana Puchol y col 1986).

I.5.4. Metodología para la clasificación según Hanawalt

El método empleado en la clasificación consiste en relacionar las tres líneas más intensas del difractograma y ordenarlas según el valor decreciente de la intensidad, obteniéndose así un juego de tres líneas para cada sustancia (d_1 , d_2 , d_3). Estos juegos de línea se unen en grupos que están clasificados por el valor de la distancia interplanar correspondiente a la línea más intensa (d_1). Cada grupo se ordena por el valor descendiente de d_1 , pero si existe una serie de tarjetas con el mismo espaciado d_1 formando un subgrupo, éste se ordena según el valor descendiente de d_2 , y si en este grupo hubiera tarjetas que representarían el mismo valor de d_1 y d_2 , se ordenaría según d_3 . Esta clasificación facilita una identificación muy rápida del difractograma problema (Quintana Puchol y col 1986).

I.5.5. Limitaciones y ventajas del método de Hanawalt

I.5.5.1. Limitaciones

Las limitaciones o desventajas de éste método son las siguientes:

- Primeramente, solo es posible identificar sustancias registradas en el tarjetero de ASTM u otro similar.
- Cuando el o los componentes a identificar en una mezcla no se encuentran en porciones suficientes a fin de que resulte un difactograma aceptable. La relación de concentración en el mejor de los casos puede llegar al 1%, pero es frecuente que sustancias que se encuentren en relación 10:1 o 1:1 no brinda un difractograma adecuado para el análisis cualitativo, es decir, para su identificación.
- También se confronta grandes problemas cuando en una mezcla existen varias sustancias con la misma estructura cristalina.
- Los elementos que provoquen fluorescencia de rayos x para la radiación empleada pueden velar, en algunos casos, el espectro de difracción.

I.5.5.2. Ventajas

Las ventajas de este método son las siguientes:

- La más peculiar es la de establecer la presencia de una sustancia tal como ella existe realmente en la muestra y no en términos de elementos químicos constituyentes.
- Otra ventaja, casi insuperable, es que mediante el método de Debye-Scherrer (capilar y cámaras cilíndricas) se pueden obtener difractogramas con cantidades muy pequeñas de la muestra que oscilan entre 1mg y 1 μ g.
- Es un método que por lo general no destruye la muestra y se efectúa en un tiempo relativamente corto aproximadamente entre 1h y 3h (Quintana Puchol y col 1986).

I.6. Aspectos fundamentales acerca del diseño experimental

El diseño de un experimento es el procedimiento de selección del número de vías y condiciones suficientes y esenciales para dar solución a un problema planteado con la precisión requerida, brindando un error en la determinación de los efectos de interés mucho menor que otro método.

Es frecuente que los químicos necesiten enfrentarse a numerosos problemas relacionados con la realización de experimentos más o menos costosos y complejos con el objetivo de obtener

información sobre el sistema en estudio. Muchos son los ejemplos que pueden citarse al respecto: la síntesis de una reacción, condiciones de realización de un experimento, la influencia de factores sobre las propiedades químico-físicas de un producto, y otras. En la mayoría de estos problemas químicos, se investiga cómo influyen diferentes condiciones de realización sobre una propiedad o característica del sistema investigado.

La importancia de un diseño de experimento radica en que disminuye, de forma considerable, la inversión de tiempo, recursos materiales y humanos, estudia la variación simultánea de las variables determinantes del proceso, utiliza un aparato matemático que formaliza muchas acciones del experimento (planificación, preparación y realización) y brinda estrategias claras luego de tomar decisiones sustentadas a partir de cada serie de experimentos.

Para realizar un diseño de experimento es necesario conocer el objeto de investigación, para lo cual se establece un método cibernético que consta de los parámetros de optimización y de los factores.

Un parámetro de optimización debe ser:

- Efectivo desde el punto de vista investigativo;
- De naturaleza universal;
- Cuantitativo y expresado mediante un valor único;
- Efectivo estadísticamente;
- Con un significado simple y fácil de calcular;
- Existente para todos los estados distinguibles.

I.6.1. Algunos conceptos generales relacionados con el diseño factorial experimental

Factor: Las variables independientes que influyen o pueden influir sobre el proceso investigativo determinado son conocidas con el nombre de factores.

En un proceso químico los factores pueden ser: la temperatura, la presión, el pH, la concentración de un reactivo, el tiempo de reacción, etc. Las variables son designados con la letra **X**, o sea: $x_1, x_2, \dots, x_n$, correspondientes a los factores 1, 2, ..., n respectivamente.

Función respuesta: Cuando se realiza un experimento, los resultados se expresan a través de una o más variables dependientes, por ejemplo en Química: el rendimiento de una síntesis, la pureza de un reactivo que se obtiene o se purifica, el costo de un proceso de síntesis, entre otros.

Estas propiedades que generalmente constituyen el blanco u objeto de estudio, son conocidas como función respuesta y se representan con la letra **Y**.

La función respuesta es función de los factores y puede expresarse como:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

Nivel del factor: Es el valor que puede tomar un factor; y el conjunto de factores que condicionan una vía.

Superficie de nivel: La forma geométrica de la función respuesta como función de los factores, es conocida como superficie de nivel.

Espacio factorial: Se denomina así al espacio comprendido por los ejes del sistema de coordenadas en que se representan los valores de los factores.

Reproducibilidad de los experimentos: Es necesario que los experimentos sean reproducibles. De no ser así, o de tener el experimento baja reproducibilidad no se llegará a conclusiones muy útiles en cuanto a la optimización del proceso experimental.

Con el objetivo de verificar la reproducibilidad de los experimentos se realizan varias series de determinaciones paralelas en la región del espacio factorial que se investiga y sus dispersiones pueden ser comparadas.

Modelo matemático: Un modelo matemático es una ecuación o sistema de ecuaciones que relaciona la función respuesta con los factores que influyen sobre éste. En ocasiones, el modelo matemático es denominado descripción matemática.

Con la ayuda de los métodos matemáticos de diseño óptimo de experimentos, es posible obtener un modelo matemático de cualquier proceso químico, sin tener ningún dato sobre el mecanismo de N l proceso (Meneses Plasencia, 2003).

CAPITULO II. PARTE EXPERIMENTAL

En esta sección se presentan los materiales empleados y los procedimientos aplicados para obtener carbones activados. Asimismo, se describen las metodologías para la caracterización y la evaluación cualitativa del poder decolorante de los adsorbentes obtenidos y sus principales fundamentos. Finalmente, se brindan los procedimientos seguidos en la evaluación de los parámetros químico-físicos que caracterizan los procesos de pirólisis y activación estudiados.

II.1. Materiales

Para la realización del estudio se seleccionaron dos recursos maderables de zonas tropicales, los cuales se relacionan a continuación:

- I. Anoncillo (*Lonchocarpus domingensis*);
- II. Brasilete (*Caesalpinia bahamensis*).

II.2. Caracterización química

II.2.1. Análisis inmediato

El análisis inmediato caracteriza a las muestras en términos de sus contenidos de humedad, volátiles, carbono fijo y cenizas. Los resultados obtenidos varían según las condiciones empleadas en este análisis, temperaturas alcanzadas, velocidades de calentamiento. En este trabajo, se llevó a cabo el análisis inmediato y elemental del residuo virgen del anoncillo y el brasilete, siguiendo las normas ASTM que se detallan a continuación.

Procedimiento según Normas ASTM

Humedad (ASTM D-3175-73)

Se calienta la muestra en estufa a 120°C hasta llegar a peso constante. Los resultados obtenidos se informan sobre la muestra original.

Volátiles (ASTM D-3175-77)

La muestra contenida en un crisol tapado, para simular atmósfera inerte, se calienta durante siete minutos a $850 \pm 10^\circ\text{C}$. Los resultados obtenidos se informan en base seca.

Cenizas (ASTM D-3174-73)

Se coloca la muestra en una mufla a temperatura ambiente y se calienta hasta llegar a una temperatura de 900°C en 4 horas, procurando una atmósfera oxidante durante toda la experiencia. El calentamiento se realiza gradualmente con el objetivo de evitar pérdidas de

muestra debido a una rápida expulsión de volátiles. Los resultados obtenidos se informan en base seca.

Carbono fijo

El mismo se obtiene por diferencia según:

$$\text{Carbono Fijo (\%)} = 100 - \text{Humedad (\%)} - \text{Volátiles (\%)} - \text{Cenizas (\%)} \quad (\text{II.1.})$$

Estos resultados se informan en base seca.

II.2.2. Análisis elemental

Se estimó el análisis elemental de las muestras, vírgenes y activadas de los precursores, a fin de determinar el contenido porcentual de los elementos carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno de las mismas. Los resultados del análisis elemental se informan libres de humedad y cenizas. La estimación se realizó mediante las correlaciones reportadas por Villegas Aguilar (2000), obtenidas para diferentes residuos biomásicos y carbones derivados de éstos, las cuales se detallan a continuación:

$$\%C = \frac{168.71 - \%V}{1.8174} \quad (\text{II.2})$$

$$\%O = -0.9298 \%C + 88.893 \quad (\text{II.3})$$

$$\%H = -0.1035 \%C + 10.596 \quad (\text{II.4})$$

$$\%N = \frac{\%V + 0.093 (\%C) - 6.993 (\%H) - 0.479 (\%O)}{23.378} \quad (\text{II.5})$$

II.3. Caracterización física

Se evaluó una propiedad física muy útil para los adsorbentes carbonosos, en este caso se determinó la resistencia mecánica por un método similar al empleado por Heschel y Klose (1995). Esta propiedad física se valoró a partir del fraccionamiento de una masa inicial de estos materiales por la acción del golpeo y fricción de 6 bolas de vidrio en un recipiente semiesférico de acero inoxidable. La masa fraccionada que no pasa por un tamiz con dimensiones de malla de 0.5 mm se compara con la masa inicial y se toma como medida en porciento de la resistencia mecánica de los carbones activados (Lovera, 2003).

II.4. Preparación de los carbones activados

Para la obtención de los carbones activados los materiales se secaron en estufa durante 24 horas a la temperatura de 120°C, luego se molieron y tamizaron, hasta obtener una granulometría adecuada. El proceso empleado fue la activación física, para lo cual se tomó una masa conocida de los precursores y se pirolizó durante una hora a la temperatura de 500°C con un flujo de nitrógeno de 80 ml/min, para garantizar atmósfera inerte. El producto sólido de la pirólisis (char) se activa a diferentes temperaturas y tiempos de activación en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable de 30 cm de longitud y 2.5 cm de diámetro, al cual se suministra vapor de agua a 1.5 ml/min a través de un tubo de 0.8 cm de diámetro del mismo material conectado a la parte inferior del reactor, los gases producto de la reacción se evacuan por la parte superior del reactor a través de un conducto de diámetro similar.

Para evaluar la influencia simultánea de las condiciones operacionales (temperatura y tiempo) y optimizar con ello el proceso estudiado se empleó un diseño de experimentos 3^2 , según la matriz que se presenta a continuación.

Tabla II.1. Diseño de experimentos empleado en la preparación de carbones activados mediante activación “física” de las maderas exóticas tropicales.

Experimento	X ₁	X ₂
1	-1	-1
2	-1	0
3	-1	+1
4	0	-1
5	0	0
6	0	+1
7	+1	-1
8	+1	0
9	+1	+1

Los valores correspondientes a los coeficientes -1, 0 y +1, se asignaron en función de las experiencias preliminares realizadas y las condiciones reportadas en la literatura, para estudios similares, empleando otros precursores biomásicos (Heschel y Klose, 1995, Villegas Aguilar y col., 2002b), y se detallan a continuación:

Condiciones	-1	0	+1
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$), X_1	600	700	800
Tiempo (min.), X_2	60	90	120

II.5. Caracterización químico – física de los carbones activados

En esta sección se describen los tres métodos empleados para la valoración del poder adsorbente en solución de los carbones preparados bajo diferentes condiciones de operación, entre otras importantes propiedades de los carbones activados preparados.

II.5.1. Índice de azul de metileno

Esta técnica se basa en la determinación de la máxima cantidad, expresada en mililitros, de una solución standard de azul de metileno al 0.15% adsorbida por una muestra de 0.1 g de carbón activado durante 10 horas.

II.5.2. Índice de yodo

La determinación del número de yodo es una prueba simple y rápida, que da una indicación del área superficial interna del carbón activado. El número de yodo está definido como el número en miligramos de yodo absorbidos de una solución acuosa por 1 gramo de carbón activado cuando la concentración de yodo del filtrado residual es 0.02N.

El carbón activado granular se pulveriza ($< 0.1 \text{ mm}$) y se seca entonces a 150°C hasta peso constante. Dependiendo de la actividad del carbón, se pesa entre 0.700-2.000 g del carbón seco y transfiere la muestra pesada a un frasco (erlenmeyer) de precipitados de cristal de 250 ml seco y con tapa. Se pipetea 10 ml de HCl al 5% dentro del frasco y revuelva hasta que el carbón activado se humedezca. Se colocan el frasco en una plancha de calentamiento, se lleva a ebullición su contenido y se hierve durante 30 segundos exactamente. Luego se enfría el frasco y su contenido a temperatura ambiente, se adiciona entonces con una pipeta 100 ml de una solución de yodo 0.10 N y tape el frasco inmediatamente y se agita vigorosamente durante 30 segundos. Se filtra por gravedad a través de un filtro de papel inmediatamente después del período de agitación de 30 segundos. Se desechan los 20-30 ml de filtrado iniciales y se recoge el resto en un beaker limpio. Se agita el filtrado en el beaker con una varilla de cristal y se pipetea 50 ml dentro de un frasco erlenmeyer de 250 ml. Se valore la muestra de 50 ml con una solución de tiosulfato de sodio 0.10 N hasta que el color amarillo haya casi desaparecido. Se adicionan

alrededor de 1ml de solución de almidón y se continúa valorando hasta que el color azul del indicador desaparezca justamente. El cálculo del número de yodo (I_n) del carbón de determina utilizando la ecuación:

$$I_n = \frac{X}{M * A} \quad (II.6)$$

donde:

X: mg de yodo adsorbidos por el carbón activado

$$X = (12693.0 N_1) - (279.246 N_2 V)$$

N_1 : normalidad de la solución de yodo

N_2 : normalidad de la solución de tiosulfato de sodio

V: Volumen de solución de tiosulfato de sodio en mL

M: masa del carbón activado en g

A: factor de corrección, depende de la normalidad residual (N_r) del filtrado

Este factor A puede ser aplicado si N_r se encuentra entre 0.008 y 0.0334N, siendo $N_r = N_2 * V / 50$, la determinación deberá ser repetida con una mayor cantidad de carbón activado si $N_r > 0.0334$ o con una menor cantidad si $N_r < 0.008$

II.5.3. Curva de adsorción de azul de metileno

Para la realización de este ensayo, muestras de masas conocidas de carbón activado desecadas durante 4 horas a 120°C se hirvieron con 20ml de una disolución de azul de metileno al 0.10% durante 1 minuto posteriormente se leyó la absorbancia de la solución.

A la disolución de azul de metileno preparada se le midió la absorbancia antes (A_0) y después de ponerla en contacto con los carbones activados (A_f). A partir de esta evaluación se determina cuantitativamente la masa mínima requerida y el poder decolorante de los adsorbentes. Esta metodología establece como criterio la definición de: $\frac{A_0 - A_f}{A_0} \times 100$ como poder decolorante o

porcentaje de decoloración que toma valores entre 0 y 100%, lo que constituye una escala adecuada para representar esta magnitud.

II.6. Determinación de la densidad aparente

La densidad aparente se determina a una muestra granular midiendo el volumen empacado por caída libre al interior de una probeta graduada de 100 ml y pesando un volumen conocido en la

balanza analítica SCALTEC de procedencia alemana. Este método de ensayo provee un método para determinar la densidad empacada en una cama de carbón activado granular. La determinación de la densidad empacada es esencial cuando se diseñan recipientes para contener el material y para propósitos de solicitar cuando se requieren materiales para llenar recipientes existentes (Castillo y Fernández ,2001).

Para ello debe secarse previamente la muestra adecuada del carbón a ser analizado, hasta peso constante. Se coloca cuidadosamente una muestra representativa del carbón activado en el embudo depósito de forma que el material no fluya prematuramente a la probeta graduada. Luego se adiciona la muestra a la probeta a través del embudo alimentador. Por último, el contenido de la probeta se pesa en la balanza. El cálculo de la densidad aparente se realiza según:

$$\text{Densidad aparente (g/ml)} = \text{peso del carbón activado} / \text{volumen ocupado} \quad (\text{II.7})$$

II.7. Determinación del pH

La determinación del pH constituye una propiedad muy importante de los carbones activados, ya que esta incide sobre las aplicaciones de los mismos. Para ello 0.1g del producto lavado y seco se le calienta a ebullición en 100 ml de agua, filtrándose en caliente y determinándose el pH de la solución luego de enfriada, que es equivalente al del carbón activado. Para ello se empleó un pH-metro digital Hanna 211 de procedencia inglesa.

II.8. Evaluación de la capacidad de eliminación de metales pesados

En este trabajo se analizó la capacidad de eliminación de los metales pesados Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} y Zn^{2+} , para ello se tomó una masa de muestra de los mejores carbones preparados y se pusieron en contacto un determinado tiempo con soluciones patrones de estos iones en concentraciones iniciales de alrededor de 50 mg/l. Las soluciones luego se filtraron y su composición se analizó en todos los casos con el auxilio de un Espectrómetro de Absorción Atómica PYE UNICAM SP9 de procedencia alemana, mientras que para el estudio de la adsorción de Cd^{2+} se empleó un fotómetro HIDROCHECK de procedencia inglesa, empleando el métodos que se basa en el cambio de intensidad del color del complejo rojo-naranja resultante de la reacción entre el Cadmio y el 1-(4-nitrofenil)-3-(4-fenilazofenil) triazina en una solución buffer a 520nm.

Se determinó la energía de activación del proceso de adsorción, la cual se dedujo partiendo de la ecuación de Arrhenius (Alberty y Silbey, 1997):

$$\frac{dB}{dt} = e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{II.8})$$

donde:

B: es la constante de velocidad del proceso de difusión interna (h^{-1});

t: es el tiempo (h);

Ea: es la energía de activación (Kj/mol);

T: es la temperatura ($^{\circ}\text{C}$);

R: es la constante universal de los gases ($\text{KJ/mol}^{\circ}\text{C}$).

Para calcular los parámetros característicos de los procesos de adsorción estudiados, se empleó el modelo de Langmuir, el cual se adapta satisfactoriamente a este tipo de procesos, según reportes de Villegas Aguilar y col. (2003c), los cuales también demostraron que en estos procesos están gobernados por la difusión interna; en este sentido se parte de la expresión que a continuación se presenta:

$$B = \frac{\pi^2 * D_i}{r^2} \quad (\text{II.9})$$

donde:

B: es la constante de velocidad de difusión interna;

r: es el radio promedio de partículas de adsorbente empleadas en el análisis (cm);

D_i : es el coeficiente de difusión interno (cm^2/h), que viene dado por la expresión:

$$D_i = \frac{0.03 * r^2}{t_{0.5}} \quad (\text{II.10})$$

donde:

$t_{0.5}$: es la mitad del tiempo en que logra alcanzarse la máxima adsorción.

Transformando la expresión (II.8) se llega a la ecuación empleada para determinar la energía de activación del proceso de adsorción, que viene dada por:

$$E_a = -R * \frac{T_1 * T_2}{T_2 - T_1} \ln \left(\frac{B_2}{B_1} \right) \quad (\text{II.11})$$

Para obtener el valor de este parámetro cinético-termodinámico se realizó el estudio de la adsorción a dos temperaturas diferentes que fueron 30 y 60°C, y se determinó previamente el valor de la constante de velocidad del proceso de difusión interna (B) a ambas temperaturas (Prieto García y col., 2002a y b).

II.9. Estudio químico-físico de los procesos de pirólisis y activación

El estudio químico-físico de los procesos de pirólisis y activación consistió en la determinación de los parámetros cinéticos que caracterizaban éstos procesos: energía de activación, constante de velocidad y orden de reacción. Estos valores son muy útiles en las ecuaciones de balance de energía durante el diseño y el cálculo de parámetros de los hornos y reactores. La evaluación de los mencionados parámetros se hizo a través de la aplicación del modelo transiente a los termogramas no - isotérmicos a bajas velocidades de calentamiento y bajo similares condiciones a las empleadas en los ensayos de pirólisis y activación. En el modelo empleado se consideran las reacciones de conversión termoquímica de las biomásas como procesos que ocurren en una sola etapa global, lo que permite la modelación matemática de los datos experimentales con un reducido número de parámetros y a través de una expresión sencilla, este modelo se emplea con frecuencia para estudios similares, según se presenta seguidamente: (Villegas Aguilar, 2000).

En el intervalo de temperaturas comprendido entre 190 y 450 °C ocurren para las dos biomásas estudiadas casi la totalidad del desprendimiento de volátiles, al igual que para las muestras de referencias, según la (Tabla II.2.). Por tal motivo se decidió valorar la cinética del proceso de descomposición térmica en este rango de temperaturas. Para ello, se utilizó un modelo simple, en el que se considera la pirólisis como una reacción de una sola etapa, de orden 1 respecto al sólido que responde a la expresión cinética siguiente

$$\frac{dX}{dt} = k (1 - X)^n \quad (\text{II.12})$$

donde: X es la conversión del sólido: $X = \frac{m_0 - m}{m_0} = 1 - w$; t, el tiempo; k, la constante cinética de la reacción global de pirólisis o activación y n el orden de reacción respecto al sólido. Reemplazando $(1 - X)$ por w, la expresión (II.12) se reduce a:

$$\frac{dX}{dt} = k w^n \quad (\text{II.13})$$

El ajuste de los datos experimentales w vs t se realizó mediante análisis de regresión no lineal. Los parámetros característicos del modelo se estimaron minimizando la función objetivo FO:

$$FO = \sum_{i=1}^N \left(\left. \frac{dX}{dt} \right|_{\text{exp}_i} - \left. \frac{dX}{dt} \right|_{\text{cal}_i} \right)^2 \quad (\text{II.14})$$

donde N es el número de datos experimentales considerados para el ajuste; $\left. \frac{dX}{dt} \right|_{\text{exp}}$ se refieren a

la velocidad de reacción experimental, obtenida directamente del termograma y $\left. \frac{dX}{dt} \right|_{\text{cal}}$ a la velocidad de reacción calculada según el modelo. La optimización se realizó con el auxilio de la herramienta Solver del Microsoft Excel, restringiéndose para valores de: $k > 0$ y $n > 0$.

Para el modelo aplicado, se calculó la desviación standard, D.S.:

$$D.S. = 100 \left[\sqrt{\frac{FO}{N - P}} \right] \quad (\text{II.15})$$

donde P es el número de parámetros estimados.

Además, se calculó el coeficiente de variación, C.V., según:

$$C.V. = 100 \left[\frac{FO}{\bar{w}_{\text{exp}}} \right] \quad (\text{II.16})$$

donde: $\bar{w}_{\text{exp}}$ es el valor promedio de los datos experimentales.

La energía de activación (EA) de los procesos estudiados se determinó de acuerdo a la ecuación de Arrhenius:

$$k = k_0 \exp \left\{ -\frac{EA}{RT} \right\} \quad (\text{II.17})$$

donde k_0 es el factor preexponencial; EA, la energía de activación de la reacción global y R , la constante universal de los gases.

II.9.1. Condiciones de operación

Las condiciones establecidas para la realización del análisis termogravimétricos se basaron en estudios preliminares realizados a otras biomásas que permiten llevar a cabo la pirólisis lenta de las mismas en ausencia de efectos difusivos apreciables. Dichas condiciones se detallan a continuación:

- Masa de la muestra: 10mg;
- Diámetro de partículas: $0.03 < dp < 0.1 \mu\text{m}$;
- Flujo de Nitrógeno: 80 ml/min;
- Velocidades de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

II.9.2. Descripción del equipo y modo de operación

Las experiencias se realizaron en una termobalanza marca PHILIPS, que permite una exacta regulación de los flujos de gases y que permite la adquisición de los datos mediante una computadora personal con el software correspondiente. En el Anexo 1, se presenta un esquema del equipo utilizado.

La termobalanza consta de un horno con programación de temperatura que puede trabajar hasta 1200°C , un soporte para el portamuestras, en cuyo interior se ubica un termopar de Pt – Pt (10%) Rh que permite determinar la temperatura de la muestra, una vaina de protección, un sistema electromecánico de pesada, deflectores para evitar que la radiación dañe el sistema de pesada, y otro termopar conectado al horno.

El sistema de alimentación de gases consta de un cilindro de N_2 (99.99% de pureza) con su correspondiente regulador de presión. A la salida del cilindro se conecta un filtro de sílica gel para asegurar que el gas utilizado esté perfectamente seco. El N_2 se introduce a la termobalanza a través de dos corrientes: la primera, a fin de lograr la atmósfera inerte deseada y la segunda para proteger el sistema de pesada. En el análisis de la pirólisis, la muestra pesada se coloca en el portamuestra dentro del horno, se hace circular la corriente de N_2 a 80 ml/min durante 30 min., a fin de desplazar el aire del recinto donde se halla el portamuestras, y luego se calefacciona la muestra, manteniendo la atmósfera de N_2 a una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta la temperatura final de 1000°C , registrándose en forma continua la pérdida de peso de la muestra en función del tiempo. Todas estas condiciones se tomaron de experiencias precedentes. (Bridgwater y col., 1991; Drummond, y Drummond, 1996; Villegas Aguilar y col., 1998). En los

ensayos de activación se procesaron de manera similar, con la diferencia de que la corriente de nitrógeno se saturaba con vapor de agua para garantizar la ocurrencia del proceso de activación.

II.10. Caracterización física de las muestras

La caracterización física se realizó con el auxilio de la técnica de difracción de rayos X. Esta determinación permitió valorar algunos cambios que tienen lugar durante los procesos de conversión térmica analizados. Para ello se les realizaron rayos X a las materias primas de interés en diferentes etapas del proceso: vírgenes, pirolizadas y activadas. Asimismo, se realizaron ensayos similares a materias primas de origen vegetal para valorar posibles diferencias durante dichos procesos.

Las muestras se trituraron en mortero de ágata y se tamizaron, tomando la fracción de diámetro de partículas inferior a $63\mu\text{m}$, para garantizar la homogeneidad morfológica de las mismas. El equipo de rayos marca PHILIPS, se accionó con un voltaje de 35kV y 20mA, empleándose un tubo de cobre, la radiación fue filtrada obteniéndose un valor de $\lambda = 1.5406\text{\AA}$, el ángulo de barrido del goniómetro fue de 5 a 70° . Sobre el porta muestra se colocó una pequeña película de glicerina con el objetivo de garantizar la total adherencia del polvo a la misma, evitando así el deslizamiento del polvo durante el registro del patrón de difracción.

Debido a la constancia de la energía involucrada en la difracción se puede afirmar que la sumatoria de la radiación dispersa con la difractada es constante, lo que posibilita la determinación del grado de amorfismo mediante la expresión (II.18).

$$\% \eta = \frac{I_{\text{rad dispersa}}}{I_{\text{total de la radiación}}} * 100 \quad (\text{II.18})$$

donde:

Irad dispersa: es la intensidad de la radiación dispersa;

I total de la radiación: es la intensidad total de la radiación.

Para determinar el grado de cristalinidad mediante la fórmula anteriormente descrita, primeramente, se determinó el área bajo la curva de la banda ancha en el rango angular de 10 a 45° , para cada muestra. Seguidamente, se separó del resto del difractograma y se dividió en dos mitades, quedando dos figuras diferentes. Luego, estas figuras se pesaron separadamente en una balanza analítica digital, y juntas para determinar la masa total. La masa total se relaciona con la

intensidad total de la radiación y la masa de una mitad del área se relaciona con la intensidad de la radiación dispersa, de esta forma se calculó el grado de cristalinidad.

El grado de cristalinidad se determinó con el objetivo de relacionarlo con la pérdida en masa obtenida mediante termogravimetría para de este modo valorar las posibles relaciones entre ambas determinaciones.

CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSION

En este Capítulo se analizan los resultados de la producción y caracterización química y químico – física de los carbones activados obtenidos a partir de anoncillo y brasilete. Se optimizan las condiciones operacionales a fin de obtener un producto con el máximo poder adsorbente y se comparan con las correspondientes a los productos obtenidos a partir de otros recursos maderables bajo idénticas condiciones, reportándose el análisis estadístico cuando corresponde. También se presentan los parámetros cinéticos y difractogramas característicos de los procesos de conversión termoquímica estudiados.

III.1. Caracterización química de las muestras

En la Tablas III.1 y III.2 se presentan los resultados de los rendimientos, conversiones pH y densidades aparentes durante al activación de las diferentes materias primas con vapor de agua. Puede apreciarse que como tendencia la densidad aparente y el rendimiento disminuyen al aumentar el tiempo y la temperatura de carbonización.

Tabla III.1. Rendimientos (R_a), conversión (C_v), pH y densidades aparentes (dap) del anoncillo y los carbones activados obtenidos mediante activación “física” de éste con vapor de agua.

Muestra	$T_{act.}$ (°C)	$t_{act.}$ (min.)	R_a (%)	C_{v_a} (%)	pH_a	dap_a (g/ml)
Residuo virgen	-	-	-	-	-	0,324
Char (500°C, 60 min.)	-	-	27	-	-	0,295
Experimento 1	600	60	90	10	7.13	0,285
Experimento 2	600	90	75	25	7.51	0,284
Experimento 3	600	120	65	35	7.53	0,259
Experimento 4	700	60	80	20	7.62	0,237
Experimento 5	700	90	70	30	8.34	0,220
Experimento 6	700	120	50	50	8.55	0,169
Experimento 7	800	60	75	25	8.50	0,279
Experimento 8	800	90	50	50	9.60	0,240
Experimento 9	800	120	10	90	9.82	0,168

Tabla III.2. Rendimientos (R_b), conversión (C_v), pH y densidades aparentes (dap) del brasilete y los carbones activados obtenidos mediante activación “física” con vapor de agua.

Muestra	$T_{act.}$ (°C)	$t_{act.}$ (min.)	R_b (%)	C_{v_b} (%)	pH_b	dap_b (g/ml)
Residuo virgen	-	-	-	-	-	0.395
Char (500°C, 60 min.)	-	-	30	-	-	0.305
Experimento 1	600	60	73	27	7,14	0,267
Experimento 2	600	90	60	40	7,53	0,240
Experimento 3	600	120	46	54	7,55	0,234
Experimento 4	700	60	70	30	7,60	0,228
Experimento 5	700	90	55	45	8,60	0,218
Experimento 6	700	120	45	55	9,50	0,202
Experimento 7	800	60	60	40	8,72	0,216
Experimento 8	800	90	46	54	9,83	0,208
Experimento 9	800	120	33	67	9,86	0,199

A partir de los resultados reportados en las Tablas III.1 y III.2 se obtuvo la dependencia entre la conversión y el tiempo a las diferentes temperaturas de activación, la cual se muestra en las Figuras III.1 y III.2.

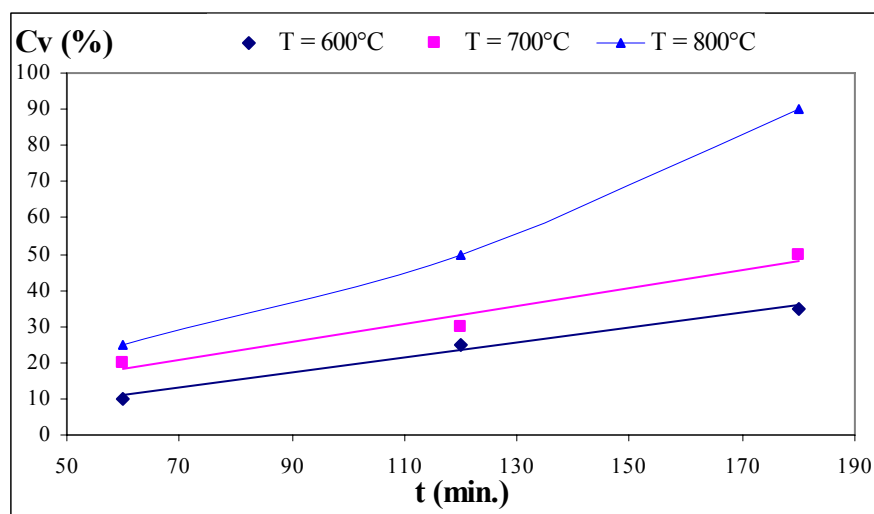


Figura III.1. Dependencia entre la conversión y el tiempo a las diferentes temperaturas durante la activación del anoncillo con vapor de agua.

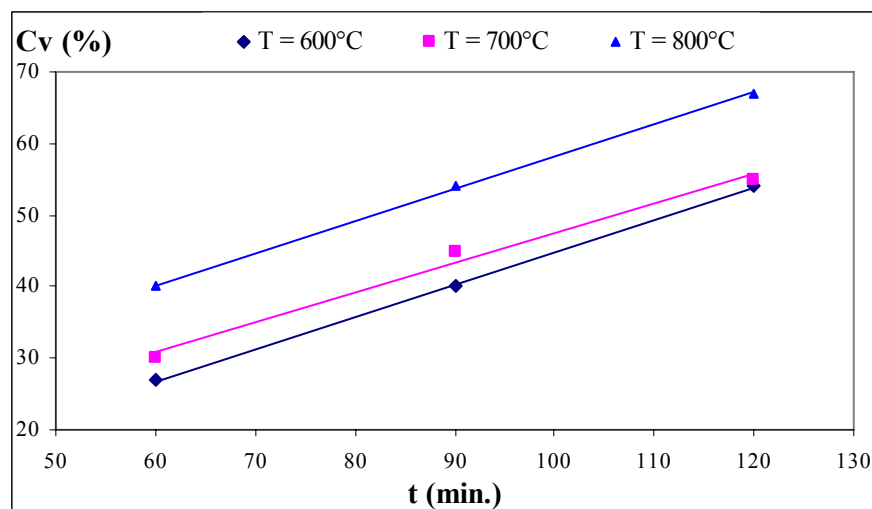


Figura III.2. Dependencia entre la conversión y el tiempo a las diferentes temperaturas durante la activación del brasilete con vapor de agua.

En las Figuras III.1 y III.2 puede apreciarse que la conversión incrementa con el tiempo de activación y es mayor al aumentar la temperatura. Este comportamiento se corresponde con lo reportado en la literatura para productos de naturaleza semejante y el mismo tiene una importancia decisiva en el desarrollo poroso de los adsorbentes (Heschel y Klose, 1995).

El estudio estadístico de la influencia de las variables independientes: T y t sobre los rendimientos del proceso de activación R_a y R_b (Tabla III.1 y III.2) se corresponde con las expresiones (III.1) y (III.2) con coeficientes de correlación $R^2 = 0.8665$ y 0.9756 , respectivamente.

$$\%R_a = 233,61 - 0,1583*(T) - 0,6667*(t) \quad (III.1)$$

$$\%R_b = 140,39 - 0,06667*(T) - 0,4389*(t) \quad (III.2)$$

Los dos coeficientes del modelo resultaron significativos sobre la variable dependiente con un nivel de confianza del 99% para ambas materias primas, lo cual puede apreciarse en el Anexo 2.

El estudio estadístico de la incidencia de las variables independientes: T y t sobre la conversión (Cv_a y Cv_b) reflejada en las Tablas III.1 y III.2, se corresponde con las expresiones (III.3) y (III.4) con coeficientes de correlación $R^2 = 0.8665$ y 0.9756 , respectivamente.

$$\%Cv_a = -133,61 + 0,1583*(T) + 0,6667*(t) \quad (III.3)$$

$$\%Cv_b = -40,39 + 0,06667*(T) + 0,4389*(t) \quad (III.4)$$

En este caso, también se obtuvo que para los dos precursores, ambos coeficientes resultaron significativos sobre la variable dependiente estudiada con un intervalo de confianza del 99%, reflejado en el Anexo 3.

El estudio estadístico de la incidencia de las variables independientes: T y t sobre las densidades aparentes (dap_a y dap_b), que se reflejan en las Tablas (III.1) y (III.2) se corresponde con las expresiones (III.5 y III.6) con coeficientes de correlación $R^2 = 0.6277$ y 0.8912 , respectivamente.

$$dap_a = 0,5049 - 0,0002*(T) - 0,00114*(t) \quad (III.5)$$

$$dap_b = 0,3992 - 0,0002*(T) - 0,0004*(t) \quad (III.6)$$

Resultaron significativos sobre la variable dependiente estudiada la influencia tanto de la temperatura como del tiempo con intervalos de confianza del 99% para el caso del brasilete, en cambio para el anoncillo solo resultó significativo el tiempo con un 90% de confiabilidad, según puede notarse en el Anexo 4.

El estudio de la influencia del pH (Tablas III.1 y III.2) respecto a las variables independientes: T y t, se ajusta a las expresiones (III.7) y (III.8) con coeficientes de correlación $R^2 = 0.9342$ y 0.9121 , respectivamente.

$$pH_a = 0,2556 + 0,0096*(T) + 0,0147*(t) \quad (III.7)$$

$$pH_b = -0,4656 + 0,0103*(T) + 0,0192*(t) \quad (III.8)$$

En ambos casos se obtuvo que los coeficientes resultaron significativos con un 99% de significación (véase Anexo 5).

Los resultados de los valores promedio del análisis inmediato y elemental de los precursores y de los carbones activados obtenidos a partir de Anoncillo y Brasilete, se presentan en las Tablas III.3 y Tabla III.4. Puede apreciarse que todos los precursores poseen un elevado contenido de volátiles, que disminuye considerablemente como consecuencia de la activación y en especial al incrementar el tiempo y la temperatura. El contenido de cenizas de los precursores vírgenes es bajo, lo que justifica su empleo para la producción de carbones activados, el cual se incrementa sensiblemente como consecuencia de la activación. Los resultados del análisis elemental se corresponden con los reportados por otros autores para productos preparados bajo condiciones similares.

Tabla III.3. Análisis inmediato y elemental, de las muestras de Anoncillo y los carbones activados obtenidos mediante activación de este último con vapor de agua.

Muestra	T _{act.} (°C)	t _{act.} (min.)	%Vv (lh)	%Cf (lh)	%A (lh)	%C (lhc)	%H (lhc)	%O* (lhc)	%N (lhc)
Anoncillo	-	-	76.10	22.20	1.70	51.57	42.01	5.39	1.03
Char (T = 500°C)	-	-	18.20	78.90	2.90	85.39	12.26	2.09	0.27
Experimento 1	600	60	17.65	77.42	4.93	85.71	11.97	2.06	0.26
Experimento 2	600	90	14.52	80.43	5.05	87.58	10.33	1.87	0.22
Experimento 3	600	120	12.15	81.69	6.16	88.99	9.09	1.74	0.19
Experimento 4	700	60	9.84	85.91	4.25	90.37	7.87	1.60	0.15
Experimento 5	700	90	8.04	86.17	4.99	91.45	6.92	1.50	0.13
Experimento 6	700	120	6.44	86.89	6.67	92.41	6.08	1.40	0.11
Experimento 7	800	60	6.88	85.87	7.25	92.15	6.31	1.43	0.11
Experimento 8	800	90	5.62	86.94	7.44	92.90	5.65	1.35	0.10
Experimento 9	800	120	4.08	87.91	8.01	93.83	4.83	1.26	0.08

Vv: volátiles

Cf: carbono fijo

A: cenizas

lh: libre de humedad

lhc: libre de humedad y cenizas

*determinado por diferencia

Tabla III.4. Análisis inmediato y elemental, de las muestras de brasilete y los carbones activados obtenidos mediante activación de este último con vapor de agua.

Muestra	T _{act.} (°C)	t _{act.} (min.)	%Vv (lh)	%Cf (lh)	%A (lh)	%C (lhc)	%H (lhc)	%O* (lhc)	%N (lhc)
Brasilete	-	-	72.7	19.30	1.0	53.52	40.30	5.20	0.98
Char (T = 500°C)	-	-	14.6	84.10	1.3	87.53	10.37	1.88	0.22
Experimento 1	600	60	6.89	91.61	1.50	92.14	6.32	1.43	0.11
Experimento 2	600	90	6.57	91.74	1.69	92.33	6.15	1.41	0.11
Experimento 3	600	120	5.48	92.63	1.89	92.99	5.57	1.35	0.10
Experimento 4	700	60	4.89	93.41	1.70	93.34	5.26	1.31	0.09
Experimento 5	700	90	3.95	94.07	1.98	93.90	4.76	1.26	0.08
Experimento 6	700	120	2.80	94.61	2.59	94.59	4.16	1.19	0.06
Experimento 7	800	60	3.75	93.89	2.36	94.02	4.66	1.24	0.07
Experimento 8	800	90	2.72	94.43	2.85	94.64	4.11	1.18	0.06
Experimento 9	800	120	2.09	94.97	2.94	95.02	3.78	1.15	0.05

Vv: volátiles

Cf: carbono fijo

A: cenizas

lh: libre de humedad

lhc: libre de humedad y cenizas

*determinado por diferencia

El análisis estadístico de las Tablas III.3 y III.4 señalan que la variación de los contenidos de sustancias volátiles (Vv) de los carbones activados obtenidos a partir del Anoncillo y Brasilete respecto a las variables independientes temperatura (T) y tiempo (t), se ajustaba a las expresiones (III.9) y (III.10) , con coeficientes de correlación $R^2= 0.9352$ y 0.9475 , respectivamente

$$\%V_{va} = 47.6822 - 0.065*(t) - 0.04623*(T) \quad (III.9)$$

$$\%V_{vb} = 19.0389 - 0.0286667*(t) - 0.0173*(T) \quad (III.10)$$

Del análisis, detallado en el Anexo 6, se obtuvo que para la determinación del contenido de volátiles en el anoncillo, el coeficiente correspondiente a la temperatura resultó significativo con un 99% de confianza, en cambio el tiempo no resultó significativo sobre la variable dependiente estudiada. Sin embargo para los volátiles del brasilete se obtuvo que ambos coeficientes resultaron significativos con una confianza del 99%.

La valoración estadística de la variación de los contenidos de carbono fijo (Cf) de los carbones activados, reportados en las Tabla III.3 y III.4, con las variables independientes: T y t, se ajustaba a las expresiones (III.11) y (III.12) con coeficientes de correlación $R^2 = 0.8013$ y 0.8811 respectivamente

$$\%C_{fa} = 56.0039 + 0.0405*(t) + 0.0353*(T) \quad (III.11)$$

$$\%C_{fb} = 83.3061 + 0.0183333*(t) + 0.0122*(T) \quad (III.12)$$

De este análisis, detallado en el Anexo 7, se obtuvo que para la determinación del contenido de carbono fijo de ambas materias primas, solo la temperatura resultó significativa sobre la variable dependiente estudiada con un nivel de confianza del 99%, mientras que el tiempo no fue estadísticamente significativo.

La interpretación estadística de la variación de los contenidos de cenizas (A), presentados en las Tablas III.3 y III.4, respecto a las variables independientes: T y t, se ajustaba a la expresión (III.13) y (III.14) con coeficientes de correlación $R^2=0.7324$ y 0.9408 respectivamente

$$\%A_a = -3.775 + 0.0245*(t) + 0.0109*(T) \quad (III.13)$$

$$\%A_b = -2.345 + 0.0103333*(t) + 0.0051*(T) \quad (III.14)$$

Del análisis, detallado en el Anexo 8, se obtuvo que para la determinación del contenido de cenizas en el anoncillo, el coeficiente correspondiente a la temperatura resultó significativo con

un 95% de confianza, en cambio el tiempo no resultó significativo sobre la variable dependiente estudiada. Sin embargo para las cenizas del brasilete se obtuvo que ambos coeficientes resultaron significativos con un nivel de confianza del 99%.

III.2. Caracterización física de las muestras

Como se explicó previamente en la sección II.3, en este trabajo se determinó comparativamente la resistencia mecánica de los carbones activados preparados según las mejores condiciones, lo cual constituye una propiedad de gran utilidad a la hora de definir las posibles aplicaciones de estos adsorbentes, sobre todo para su disposición en columnas de adsorción, estos resultados se presentan en la Tabla III.5., que se presenta a continuación.

Tabla III.5. Resistencia mecánica (Rm) de los mejores carbones activados obtenidos a partir de materias primas renovables.

Carbón activado de:	Rm (%)
Brasilete (T= 800°C y 90 min.)	94.42
Anoncillo (T= 700°C y 120 min.)	90.15
Cáscaras de coco (T= 800°C y 90 min.)	98.97
Marabú (T= 800°C y 60 min.)	96.63
Semillas de mamey (T= 800°C y 60 min.)	92.72
Caoba africana (T= 700°C y 60 min.)	90.00

Del análisis de la Tabla anterior se deduce que todos los productos presentan una elevada resistencia mecánica, correspondiendo el mayor valor al producto obtenido a partir de las cáscaras de coco. Los valores de la propiedad analizada para los carbones activados (CA) preparado a partir del brasilete y el anoncillo están ligeramente por debajo del correspondiente al producto obtenido de las cáscaras de coco, siendo mayor el del CA de brasilete. Esta propiedad es de gran utilidad a la hora de evaluar las diferencias entre las reactividades de estos productos, ya que las materias primas de mayor dureza o consistencia dificultan la difusión de los agentes oxidantes débiles en su estructura y por tanto las energías necesarias para favorecer las reacciones de gasificación controlada o activación son superiores.

III.3. Caracterización químico-física de las muestras

Para evaluar la capacidad de adsorción de los carbones activados obtenidos es común el empleo de sustancias cuyas moléculas poseen dimensiones inferiores a la de azul de metileno ($13\text{\AA}$). En este caso se analizó la adsorción de yodo a partir de soluciones patrones de 0.10N , según la técnica operatoria descrita anteriormente.

En esta sección se discuten los resultados de los tres métodos empleados para la valoración del poder adsorbente en solución de los carbones preparados bajo diferentes condiciones de operación.

Para definir la longitud de onda a la cual debe realizarse la medición, debe realizarse el espectro de absorbancia de la solución a analizar, en este caso, azul de metileno, el que se muestra en la Figura III.3 de la cual se deduce que una $\lambda = 660\text{ nm}$, se corresponde con la máxima absorbancia, de ahí que sea este el valor adecuado para realizar las mediciones.

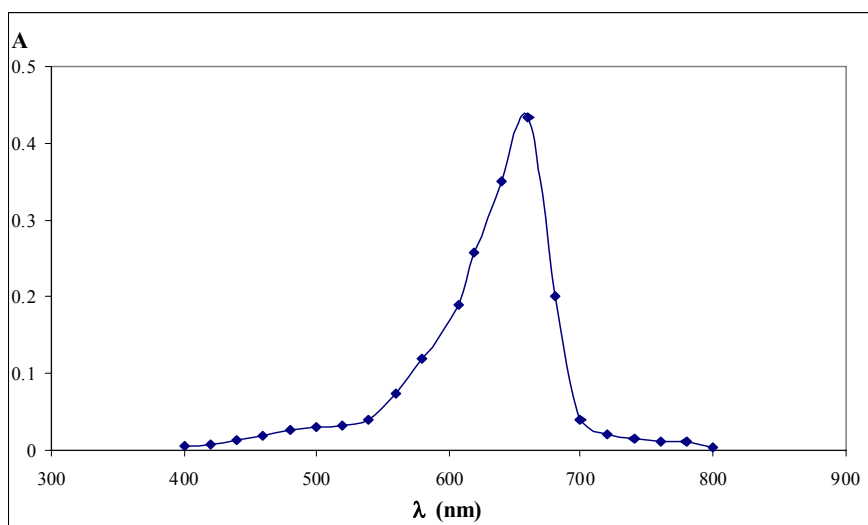


Figura III.3. Espectro de absorción del azul de metileno a 25°C .

En las Tablas III.6 y III.7 se ofrecen los resultados de índices de yodo (I_y) y de azul de metileno (I_a) correspondiente a los carbones activados obtenidos mediante activación “física” del anoncillo y el brasilete con vapor de agua a las diferentes condiciones de operación.

Tabla III.6. Índices de yodo y de azul de metileno correspondiente a los carbones activados obtenidos mediante activación “física” del anoncillo con vapor de agua.

Muestra	T_{act.} (°C)	t_{act.} (min)	I_a	I_y
Experimento 1	600	60	-	494
Experimento 2	600	90	-	509
Experimento 3	600	120	-	584
Experimento 4	700	60	6	747
Experimento 5	700	90	9	751
Experimento 6	700	120	16	905
Experimento 7	800	60	3	788
Experimento 8	800	90	9	790
Experimento 9	800	120	12	810

Tabla III.7. Índices de yodo y de azul de metileno correspondiente a los carbones activados obtenidos mediante activación “física” del brasilete con vapor de agua.

Muestra	T_{act.} (°C)	t_{act.} (min)	I_a	I_y
Experimento 1	600	60	-	716
Experimento 2	600	90	3	766
Experimento 3	600	120	6	780
Experimento 4	700	60	6	787
Experimento 5	700	90	9	788
Experimento 6	700	120	12	790
Experimento 7	800	60	9	752
Experimento 8	800	90	16	889
Experimento 9	800	120	12	790

En los ensayos de eficiencia de la adsorción se observó que los productos preparados según el experimento 6 del anoncillo y 8 del brasilete son capaces de decolorar completamente la cantidad más alta de solución standard de azul de metileno al 0.15%, en cambio los restantes experimentos logran decolorar por debajo de ésta cantidad. Estos valores son similares a los reportados por otros autores para productos adsorbentes de naturaleza semejante, lo que avala la calidad de los productos obtenidos en este trabajo (Villegas Aguilar y col., 2002c y 2003a).

El comportamiento de los índices de yodo evidencia un crecimiento con la temperatura y el tiempo, obteniéndose que el carbón activado obtenido del anoncillo según el experimento 6 posee el mayor valor, lo cual implica que éstos han desarrollado mayor microporosidad, mientras que el brasilete brinda el valor más elevado para el carbón activado obtenido según el experimento 8. Este valor es superior al reportado para otros carbones activados que se usan frecuentemente lo que reafirma lo anteriormente expresado acerca de la calidad de los productos obtenidos según las condiciones de los experimentos mencionados.

El análisis estadístico de las Tablas III.6 y III.7 señala que la variación de los índices de azul de metileno (I_{a_a} y I_{a_b}) de los carbones activados preparados a partir del anoncillo y el brasilete, respecto a las variables independientes temperatura (T) y tiempo (t), se ajustaba a las expresiones siguientes con coeficientes de correlación $R^2 = 0.6481$ y 0.9144 , respectivamente.

$$I_{a_a} = -29,83 + 0,04*(T) + 0,0833*(t) \quad (III.15)$$

$$I_{a_b} = -27,83 + 0,04*(T) + 0,0833*(t) \quad (III.16)$$

Del análisis, reportado en el Anexo 9, se obtuvo que para el anoncillo, el coeficiente correspondiente a la temperatura resultó significativo con un 95% de confianza, en cambio el tiempo no resultó significativo sobre la variable dependiente estudiada. Sin embargo para el brasilete se obtuvo que ambos coeficientes resultaron significativos con una confianza del 99%.

La valoración estadística de la variación de los índices de yodo, reportados en las Tablas III.6 y III.7, con las variables independientes T y t, se ajustaba a las expresiones (III.17) y (III.18) con coeficientes de correlación $R^2 = 0.7153$ y 0.3856 , respectivamente:

$$I_{y_a} = -360,83 + 1,335*(T) + 1,5*(t) \quad (III.17)$$

$$I_{y_b} = 534,56 + 0,2817*(T) + 0,5833*(t) \quad (III.18)$$

Del análisis, detallado en el Anexo 10, se obtuvo que el coeficiente correspondiente al tiempo resultó no significativo en ambos casos, mientras que la temperatura tuvo una influencia significativa sobre la variable dependiente estudiada con 95 y 90% de significación para el anoncillo y brasilete, respectivamente.

En la Figura III.4 se presentan comparativamente las curvas de adsorción en solución de los mejores productos obtenidos en este trabajo y el obtenido a partir de cáscara de coco, uno de los mejores adsorbentes carbonosos de que se dispone actualmente.

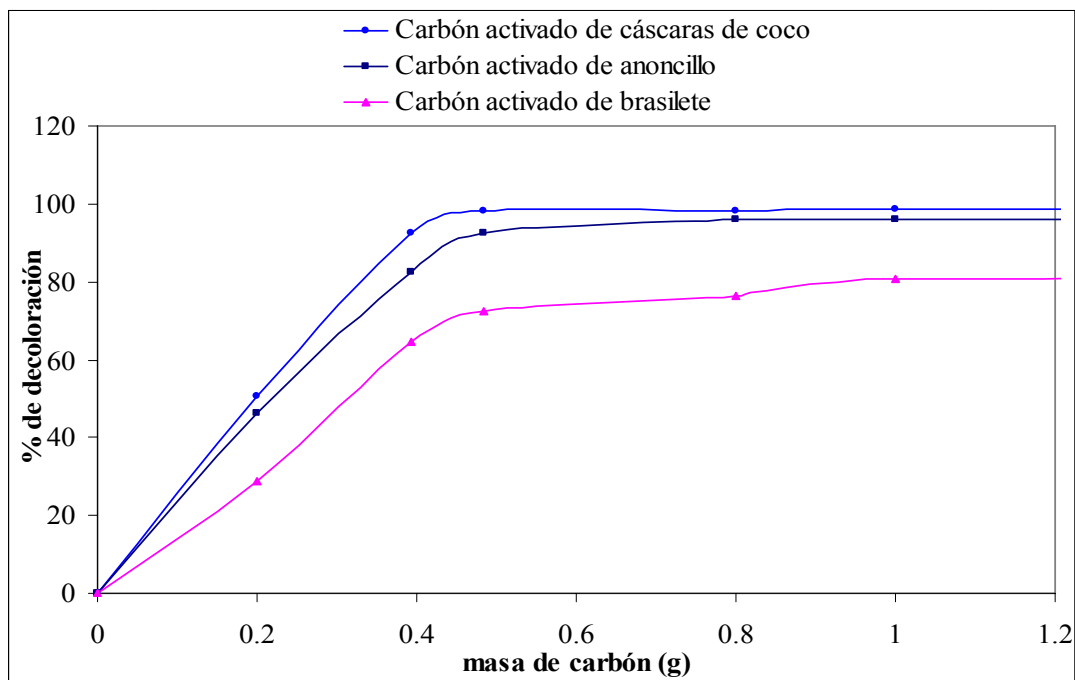


Figura III.4. Curvas de adsorción de azul de metileno al 0.10 %(p/p) sobre los mejores carbones activados obtenidos a partir de anoncillo y brasilete.

Debe notarse en la figura anterior que los tres productos presentan un comportamiento análogo, lo que indica que estos productos presentan matrices porosas semejantes. El comportamiento de los carbones activados preparados a partir de anoncillo es similar al producto comercial, lo que corrobora la calidad de este producto. En el caso del brasilete, las diferencias respecto al producto de referencia son notables, lo que se atribuye a su menor capacidad de adsorción, según se reportó previamente en la Tabla III.7.

III.4. Evaluación de la capacidad de eliminación de metales pesados

El estudio de la capacidad de eliminación de los metales pesados Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} y Zn^{2+} se realizó pesando una masa de 0.3g de los mejores carbones preparados (experimento 6 del anoncillo y 8 del brasilete), los cuales se pusieron en contacto durante 12 horas con 100ml de soluciones patrones de estos iones en concentraciones iniciales de aproximadamente 50mg/l. El filtrado resultante analizado según se describió en la sección II.9, lo que permitió obtener los porcentos de remoción que se reportan en la Tabla III.8.

Tabla III.8. Resultados experimentales de la remoción de metales pesados con los mejores carbones activados (C. A.) de anoncillo y brasilete a 30°C.

Muestra:	C. A. de anoncillo (Exp. 6)	C. A. de brasilete (Exp. 8)
% de remoción de Cd^{2+}	99.32	99.06
% de remoción de Co^{2+}	99.82	99.82
% de remoción de Cu^{2+}	99.80	99.73
% de remoción de Fe^{3+}	99.68	100.0
% de remoción de Mn^{2+}	100.0	100.0
% de remoción de Zn^{2+}	99.91	99.91

Como se aprecia en la Tabla anterior los carbones activados preparados según las mejores condiciones son excelentes adsorbentes de los metales pesados estudiados, al eliminar prácticamente el 100% de estos en solución, lo cual abre expectativas muy favorables para la aplicación de los productos obtenidos en este trabajo.

En la Tabla III.9 se presentan los valores de las energías de activación promedio que caracterizan los procesos de adsorción estudiados, según la expresión (II.11) definida previamente.

Tabla III.9. Energías de activación de los procesos de adsorción estudiados.

	C. A. de anoncillo (Exp. 6)	C. A. de brasilete (Exp. 8)
EA (kJ/mol)	19.38	22.17

Los valores de la Tabla anterior son relativamente bajos, lo que indica que los procesos difusivos inter-partículas se ven favorecidos, y con ello la pronta eliminación de los metales pesados estudiados con una mínima barrera energética.

III.5. Estudio químico-físico de los procesos de pirólisis y activación

En la Figura III.5 que se presenta seguidamente se ofrecen los termogramas no isotérmicos, determinados según las condiciones descritas en la sección II.9 y que caracterizan la pirólisis de las materias primas estudiadas, en el propio gráfico se incluye el registro termogravimétrico de las cáscaras de coco con fines comparativos. Debe notarse que los procesos ocurren de manera similar, es decir una drástica pérdida de peso en un pequeño intervalo de tiempo (20-35 min.).

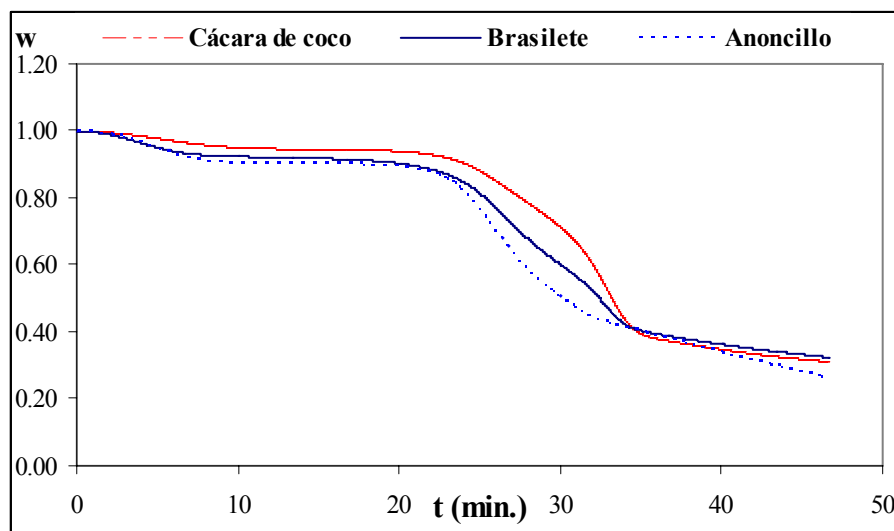


Figura III.5. Registros termogravimétricos de la pirólisis de diferentes precursores renovables.

En el Anexo 11 se presentan todos los termogramas individuales. En las curvas de pérdida de masa se observan cambios significativos en las biomásas distinguiéndose efectos térmicos diferentes en cuatro rangos de temperatura:

En el rango de temperatura comprendido entre 30 y aproximadamente 220°C las pérdidas de masa, están relacionadas con la eliminación de la humedad contenida en las muestras, en este rango de temperatura además de la humedad también son removidos compuestos volátiles, los cuales son arrastrados por el flujo de vapor de agua que sale de la biomasa durante el proceso de evaporación.

A temperaturas superiores a 220°C las pendientes de las curvas termo-gravimétricas de las biomásas cambian de forma significativa, indicando el comienzo del proceso de carbonización provocado por desprendimiento de los compuestos volátiles. En el rango de temperaturas comprendido entre 220 y 330°C se establece una pérdida creciente de los constituyentes de la biomasa que son arrancados de la estructura amorfa de la misma con mayor facilidad por los efectos de la temperatura.

En el rango de temperaturas comprendido entre 330 y 400°C se producen los valores máximos de la pérdida de masa, obteniéndose un residuo sólido prácticamente devolatilizado, pero aún con un grado incompleto de carbonización en el interior de las muestras.

En un posterior intervalo de temperatura superiores a los 400°C ocurre otro drástico cambio en las pendientes de los termogramas; la pérdida de peso con respecto a la masa inicial continúa,

pero esta vez de forma muy suave hasta altas temperaturas. El contenido de carbono fijo en el producto residual carbonizado se incrementa con el aumento de la temperatura, obteniéndose un sólido poroso.

La observación de los termogramas correspondientes (Figura III.5 y Anexo 11) permite afirmar que en los intervalos dos y tres ocurre alrededor del 85% de la pérdida de masa. A temperaturas de pirólisis superiores a 450°C se originarán carbonizados de condiciones adecuadas para la posterior síntesis de adsorbentes, es recomendable el empleo de bajas velocidades de calentamiento para evitar daños morfológicos drásticos durante el proceso de pirólisis y posterior activación. (Zanzi, 1995)

Los valores de los parámetros cinéticos determinados a partir de los termogramas anteriores se presentan en la Tabla III.10, en la cual además se presentan los valores de parámetros similares obtenidos bajo las mismas condiciones experimentales.

Tabla III.10. Parámetros cinéticos que caracterizan la pirólisis de diferentes materias primas (EA: energía de activación; K: constante cinética; n: orden de reacción respecto al sólido; D.S.: desviación estándar; C.V.: coeficiente de variación).

Muestra	EA (kJ/mol)	K (min ⁻¹)	n	D.S. (%)	C.V. (%)
Brasilete	85.93	5.00*10 ⁶	1.07	0.16	0.20
Anoncillo	84.42	5.43*10 ⁶	1.00	0.12	0.13
Cáscaras de coco	115.40	1.21*10 ⁶	0.97	0.20	0.23
Marabú	76.60	8.00*10 ⁵	0.97	0.03	0.03
Semillas de mamey	72.72	6.11*10 ⁵	0.69	0.09	0.11
Caoba africana	50.00	1.98*10 ⁵	0.74	0.21	1.04
Caoba hondureña	39.50	3.89*10 ⁵	0.98	0.05	0.15

De la Tabla anterior se deduce que el método empleado para estimar los parámetros cinéticos es muy preciso, ya que los coeficientes estadísticos son muy bajos (todos excepto uno están por debajo del 1%), lo que indica una fiabilidad elevada. En general la pirólisis de los materiales estudiados se caracteriza por poseer valores de energía de activación relativamente bajos con respecto a los valores reportados para otras biomásas (Villegas Aguilar, 2000), y cercanos entre sí. Los órdenes de reacción obtenidos son cercanos a la unidad en la mayor parte de los casos, y las constantes cinéticas son también muy próximas.

Nótese que el valor más alto de energía de activación se obtiene para las cáscaras de coco, lo cual se atribuye a su elevada dureza, según se expresó previamente en la sección III.2, lo que le confiere una menor reactividad. En el caso del anoncillo presenta un valor de EA ligeramente inferior que el correspondiente al brasilete, lo cual debe ser la causa de que el poder adsorbente de sus carbones sea ligeramente superior. Estos valores son similares a los reportados en la literatura para precursores similares, los cuales suelen encontrarse en el amplio intervalo desde 23.6 hasta 166 kJ/kmol (Villegas Aguilar, 2000).

De manera similar a como se hizo con la pirólisis, se procedió en la valoración químico-física de la activación. En la Figura III.6 se presentan comparativamente los termogramas durante la activación con vapor de agua de los productos sólidos de la pirólisis de los materiales de interés, incluyendo nuevamente el cascarón de coco como referencia. Estos termogramas experimentan una caída más suave, debido a que este proceso es mucho más lento que el que le precede. Nótese que el material mas reactivo es el brasilete, en cambio las cáscaras de coco evidencian una reactividad mucho más baja, ó sea, una disminución de la fracción másica en el tiempo menos perceptible. En el Anexo 12 se presentan todos los termogramas individuales.

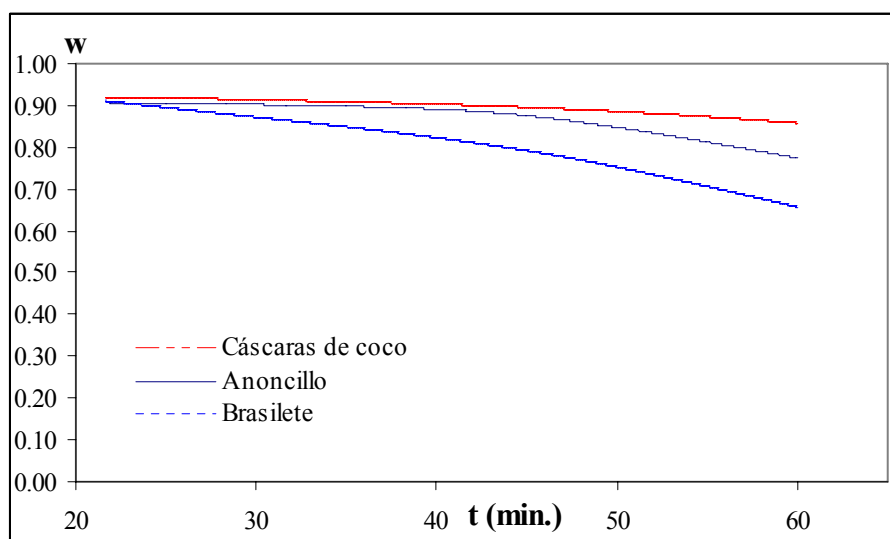


Figura III.6. Registros termogravimétricos de la activación del producto sólido de la pirólisis de diferentes precursores renovables con vapor de agua durante 90 min. y 800°C de temperatura.

La aplicación del modelo matemático definido en II.9., permitió la determinación satisfactoria de los parámetros cinéticos involucrados en este proceso, los cuales se ofrecen en la Tabla III.11. En general la activación de los materiales estudiados se caracteriza por poseer valores de energía de

activación relativamente superiores a los obtenidos en los estudios de pirólisis, y concuerdan satisfactoriamente con los reportados para este tipo de procesos (Villegas Aguilar, 2000). El valor más alto se obtuvo para la activación del producto sólido de la pirólisis del cascarón de coco, lo cual era de esperar según la baja reactividad de este producto. Esta afirmación se corrobora al observar los valores de los rendimientos de estos procesos los cuales concuerdan estrictamente con lo encontrado hasta el momento. Los órdenes de reacción obtenidos son cercanos a la unidad en todos los casos, y las constantes cinéticas también presentan valores muy próximos.

Tabla III.11. Parámetros cinéticos que caracterizan la activación del producto sólido de la pirólisis de diferentes materias primas (EA: energía de activación; K: constante cinética; n: orden de reacción respecto al sólido; D.S.: desviación estándar; C.V.: coeficiente de variación).

Muestra	EA (kJ/mol)	K (min^{-1})	n	D.S. (%)	C.V. (%)	Ra (%)
Brasilete	100.52	$1.04 \cdot 10^5$	1.00	0.37	0.44	46
Anoncillo	109.52	$9.94 \cdot 10^6$	1.00	0.22	0.26	50
Cáscaras de coco	141.88	$9.38 \cdot 10^6$	1.15	0.19	0.25	51.7
Marabú	116.18	$4.82 \cdot 10^6$	1.00	0.20	0.23	61.7

Ra: rendimiento del proceso de activación correspondiente

III.6. Caracterización física de las muestras

Luego de determinar los parámetros cinéticos de la pirólisis, se procedió a obtener difractogramas de rayos X para evaluar el grado de cristalinidad (ver Anexo 13). En la Tabla III.12 se presentan los valores de la cristalinidad obtenidos para las muestras evaluadas.

Tabla III.12. Cristalinidad (η) de las diferentes muestras.

Muestra	η (%)
Anoncillo	39.08
Brasilete	47.29
Cáscara de coco	55.36
Caoba africana	42.67
Semillas de mamey	42.53
Marabú	55.10

Como puede apreciarse en la Tabla III.12, los valores de la cristalinidad (η) son similares para prácticamente todas las muestras, siendo ligeramente superiores para el caso de las cáscaras de coco y el marabú, lo que según se expresó previamente en III.2, se corresponde con la elevada dureza de estos materiales, obteniéndose el menor valor para el anoncillo, la variación de todos estos valores se deben a que, los materiales de origen vegetal inevitablemente se diferencian en su composición estructural y resistencia mecánica, esta es la causa que origina las diferencias entre las propiedades de los adsorbentes preparados a partir de ellas.

La Figura III.7, se ilustra la dependencia entre la pérdida en masa (w) y la cristalinidad (η), de las materias primas estudiadas y otras que frecuentemente se usan en este tipo de estudios.

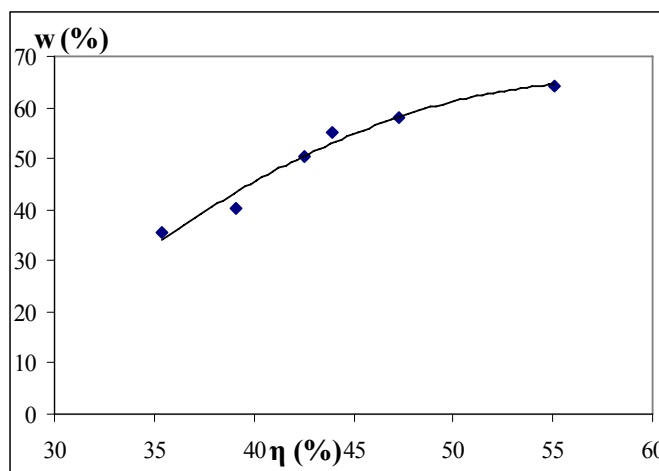


Figura III.6. Relación entre la pérdida de masa (w) y la cristalinidad (η) de diferentes precursores renovables empleados en la preparación de adsorbentes carbonosos.

Como puede observarse en la Figura III.6, existe una correspondencia satisfactoria entre la pérdida de masa durante la pirólisis y la cristalinidad de los carbones obtenidos (ver rayos X presentes en el Anexo 13). La ecuación que asocia la pérdida de masa de las diferentes biomásas con la cristalinidad se presenta seguidamente, siendo su coeficiente de correlación $R^2 = 0.9713$:

$$w = -0.0605 \cdot \eta^2 + 7.0228 \cdot \eta - 138.78 \quad (\text{III.19})$$

Del análisis de los difractogramas disponibles en el Anexo 13 se deriva que las muestras vírgenes presentan una ancha banda en el rango angular de 10 a 45°, lo que indica la presencia de sustancias amorfas en las mismas: El estudio comparativo con otras muestras de origen vegetal, evidencia una gran similitud con los rayos X de las muestras evaluadas en este trabajo.

El mecanismo de pirólisis difiere de una a otra muestra, ya que durante este complejo proceso se logran diferentes grados de ordenamiento de las cadenas carbonadas con el incremento de temperatura, el cual estará condicionado por las variables operacionales empleadas y las propiedades mecánicas del material tratado (Quintana Puchol y col., 1986).

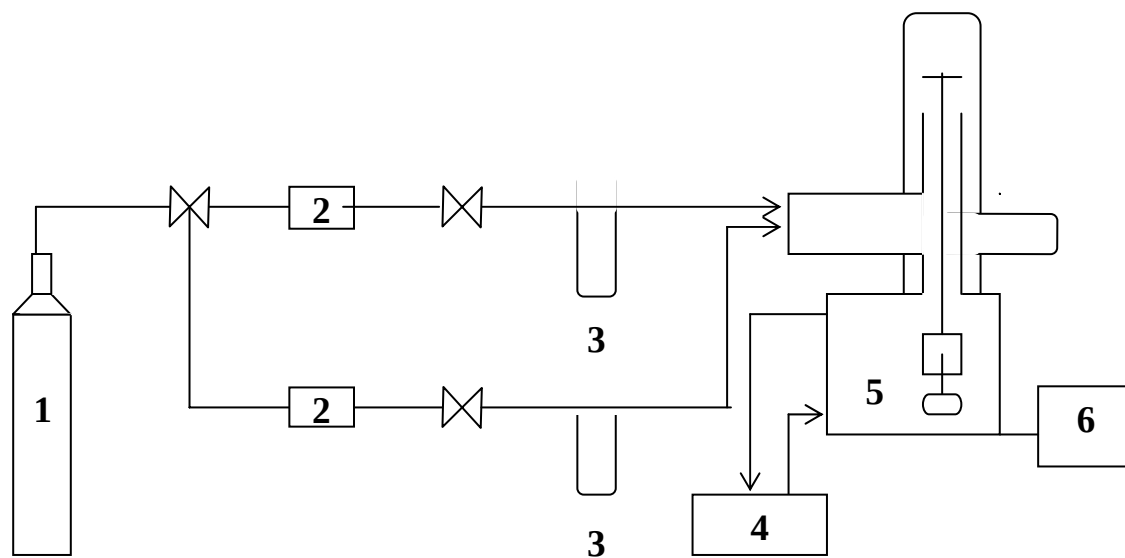
IV. CONCLUSIONES

- ❖ El estudio sobre la factibilidad de preparar carbones activados señala que los productos sólidos de la pirólisis del anoncillo y el brasilete pueden ser utilizado, aplicando el método de activación “física” con vapor de agua, con este propósito.
- ❖ Las condiciones de operación empleadas en la activación ejercen una marcada influencia sobre la capacidad de adsorción de los productos obtenidos.
- ❖ El mejor al emplear anoncillo como materia prima, se obtuvo para el experimento 6 el que se realizó a una temperatura de 700°C y tiempo de activación de 120min., en cambio para el brasilete resultó ser el experimento 8 realizado a 800°C y 90min. con buenos rendimientos. Estos productos demostraron tener propiedades adsorbentes excelentes.
- ❖ El análisis estadístico realizado permitió determinar las ecuaciones que describían la influencia entre las condiciones de operación estudiadas (variables independientes) y las diferentes variables respuesta bajo análisis (densidad aparente, rendimiento, conversión, pH y propiedades adsorbentes), estableciéndose la significación de los coeficientes correspondientes en cada caso.
- ❖ Los productos preparados bajo las condiciones de los experimentos 6 (anoncillo) y 8 (brasilete) son adsorbentes adecuados para la remoción de prácticamente el 100% de los iones metálicos Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} y Zn^{2+} presentes en solución acuosa.
- ❖ Se realizó la determinación de los parámetros cinéticos característicos de los procesos de pirólisis y activación, empleando un modelo simple, el cual brindó resultados satisfactorios. Las energías de activación que caracterizan la pirólisis de estos materiales fueron de 85.93kJ/mol para el brasilete y de 84.42 para el anoncillo. Los órdenes de reacción determinados fueron de 1.07 y 1.00, mientras que las constantes cinéticas tenían los valores de $5.00 \cdot 10^6$ y $5.43 \cdot 10^6$, respectivamente. Del mismo modo se evaluaron los parámetros cinéticos característicos de los procesos de activación, en los cuales la energía de activación sufrió un ligero y lógico incremento. Estos valores concuerdan con los reportados en la literatura para materiales similares analizados a través del mismo método.
- ❖ La caracterización física realizada posibilitó establecer correlaciones útiles entre la cristalinidad de los productos sintetizados y las pérdidas en masa que tenía lugar durante los procesos de termoconversión estudiados.

V. RECOMENDACIONES

- ❖ Realizar un escalado para producir una mayor cantidad de los adsorbentes correspondientes a las mejores condiciones operacionales y probarlo en las aplicaciones puntuales aquí realizadas, así como otras que se considere.
- ❖ Realizar una caracterización química y químico – física más detallada que permita determinar exactamente las superficies específicas de los carbones activados obtenidos.
- ❖ Investigar la obtención de carbones activados a partir de otras materias primas similares y valorar el empleo de otros agentes activantes o formas de activación.
- ❖ Incluir en el diseño experimental otras condiciones operacionales que puedan influir sobre la calidad de los productos preparados.
- ❖ Realizar un diseño experimental para estudiar la influencia simultánea de diferentes variables sobre el proceso de adsorción, tales como: tamaño de partículas, tiempo de contacto, masa de carbón, temperatura del proceso y pH.
- ❖ Emplear los parámetros cinéticos calculados en el diseño de los posibles hornos industriales para sintetizar estos adsorbentes.

Anexo 1. Esquema de la termobalanza marca NETZSCH, modelo STA 409, utilizada en la determinación de los termogramas



. (1: Cilindro de N₂, 2: Filtros de sílica gel, 3: Caudalímetros capilares, 4: Termostato - criostato, 5: Termobalanza, 6: PC - Sistema de adquisición de datos.)

Anexo 2. Análisis de regresión múltiple de la influencia de las variables independientes temperatura y tiempo sobre el rendimiento durante la preparación de carbones activados a partir del anoncillo.

Dependent variable: Rend

Parameter	Standard Estimate	T Error	Statistic	P-Value
CONSTANT	233,611	31,3056	7,46228	0,0003
Temp	-0,158333	0,0408721	-3,87388	0,0082
tiempo	-0,666667	0,13624	-4,89332	0,0027

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	3904,17	2	1952,08	19,48	0,0024
Residual	601,389	6	100,231		
Total (Corr.)	4505,56	8			

R-squared = 86,6523 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 82,203 percent

Standard Error of Est. = 10,0116

Mean absolute error = 7,09877

Durbin-Watson statistic = 1,22171

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between Rend and 2 independent variables. The equation of the fitted model is

$$\text{Rend} = 233,611 - 0,158333 \cdot \text{Temp} - 0,666667 \cdot \text{tiempo}$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.01, there is a statistically significant relationship between the variables at the 99% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 86,6523% of the variability in Rend. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 82,203%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 10,0116. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Reports option from the text menu.

The mean absolute error (MAE) of 7,09877 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the DW value is less than 1.4, there may be some indication of serial correlation. Plot the residuals versus row order to see if there is any pattern which can be seen.

In determining whether the model can be simplified, notice that the highest P-value on the independent variables is 0,0082, belonging to Temp. Since the P-value is less than 0.01, the highest order term is statistically significant at the 99% confidence level. Consequently, you probably don't want to remove any variables from the model.

Anexo 2. Análisis de regresión múltiple de la influencia de las variables independientes temperatura y tiempo sobre el rendimiento durante la preparación de carbones activados a partir del brasilete.

Dependent variable: Rend

Parameter	Standard Estimate	T Error	Statistic	P-Value
CONSTANT	140,389	7,3024	19,225	0,0000
Temp	-0,0666667	0,00953389	-6,9926	0,0004
tiempo	-0,438889	0,0317796	-13,8104	0,0000

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	1306,83	2	653,417	119,81	0,0000
Residual	32,7222	6	5,4537		
Total (Corr.)	1339,56	8			

R-squared = 97,5572 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 96,743 percent

Standard Error of Est. = 2,33532

Mean absolute error = 1,62963

Durbin-Watson statistic = 1,6927

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between Rend and 2 independent variables. The equation of the fitted model is

$$\text{Rend} = 140,389 - 0,0666667 * \text{Temp} - 0,438889 * \text{tiempo}$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.01, there is a statistically significant relationship between the variables at the 99% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 97,5572% of the variability in Rend. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 96,743%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 2,33532. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Reports option from the text menu.

The mean absolute error (MAE) of 1,62963 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the DW value is greater than 1.4, there is probably not any serious autocorrelation in the residuals.

In determining whether the model can be simplified, notice that the highest P-value on the independent variables is 0,0004, belonging to Temp. Since the P-value is less than 0.01, the highest order term is statistically significant at the 99% confidence level. Consequently, you probably don't want to remove any variables from the model.

Anexo 3. Análisis de regresión múltiple de la influencia de las variables independientes temperatura y tiempo sobre la conversión durante la preparación de carbones activados a partir del anoncillo.

Dependent variable: Conv

Parameter	Standard Estimate	T Error	Statistic	P-Value
CONSTANT	-133,611	31,3056	-4,26796	0,0053
Temp	0,158333	0,0408721	3,87388	0,0082
tiempo	0,666667	0,13624	4,89332	0,0027

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	3904,17	2	1952,08	19,48	0,0024
Residual	601,389	6	100,231		
Total (Corr.)	4505,56	8			

R-squared = 86,6523 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 82,203 percent

Standard Error of Est. = 10,0116

Mean absolute error = 7,09877

Durbin-Watson statistic = 1,22171

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between Conv and 2 independent variables. The equation of the fitted model is

$$\text{Conv} = -133,611 + 0,158333 \cdot \text{Temp} + 0,666667 \cdot \text{tiempo}$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.01, there is a statistically significant relationship between the variables at the 99% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 86,6523% of the variability in Conv. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 82,203%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 10,0116. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Reports option from the text menu.

The mean absolute error (MAE) of 7,09877 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the DW value is less than 1.4, there may be some indication of serial correlation. Plot the residuals versus row order to see if there is any pattern which can be seen.

In determining whether the model can be simplified, notice that the highest P-value on the independent variables is 0,0082, belonging to Temp. Since the P-value is less than 0.01, the highest order term is statistically significant at the 99% confidence level. Consequently, you probably don't want to remove any variables from the model.

Anexo 3. Análisis de regresión múltiple de la influencia de las variables independientes temperatura y tiempo sobre la conversión durante la preparación de carbones activados a partir del brasilete.

Dependent variable: Conv

Parameter	Standard Estimate	T Error	Statistic	P-Value
CONSTANT	-40,3889	7,3024	-5,5309	0,0015
Temp	0,0666667	0,00953389	6,9926	0,0004
tiempo	0,438889	0,0317796	13,8104	0,0000

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	1306,83	2	653,417	119,81	0,0000
Residual	32,7222	6	5,4537		
Total (Corr.)	1339,56	8			

R-squared = 97,5572 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 96,743 percent

Standard Error of Est. = 2,33532

Mean absolute error = 1,62963

Durbin-Watson statistic = 1,6927

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between Conv and 2 independent variables. The equation of the fitted model is

$$\text{Conv} = -40,3889 + 0,0666667 \cdot \text{Temp} + 0,438889 \cdot \text{tiempo}$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.01, there is a statistically significant relationship between the variables at the 99% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 97,5572% of the variability in Conv. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 96,743%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 2,33532. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Reports option from the text menu.

The mean absolute error (MAE) of 1,62963 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the DW value is greater than 1.4, there is probably not any serious autocorrelation in the residuals.

In determining whether the model can be simplified, notice that the highest P-value on the independent variables is 0,0004, belonging to Temp. Since the P-value is less than 0.01, the highest order term is statistically significant at the 99% confidence level. Consequently, you probably don't want to remove any variables from the model.

Anexo 4. Análisis de regresión múltiple de la influencia de las variables independientes temperatura y tiempo sobre la densidad aparente durante la preparación de carbones activados a partir del anoncillo.

Dependent variable: dap

Parameter	Standard Estimate	T Error	Statistic	P-Value
CONSTANT	0,504889	0,0998602	5,05596	0,0023
Temp	-0,000235	0,000130376	-1,80248	0,1215
tiempo	-0,00113889	0,000434586	-2,62063	0,0396

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	0,0103177	2	0,00515883	5,06	0,0516
Residual	0,00611922	6	0,00101987		
Total (Corr.)	0,0164369	8			

R-squared = 62,7714 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 50,3619 percent

Standard Error of Est. = 0,0319354

Mean absolute error = 0,0245432

Durbin-Watson statistic = 1,94963

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between dap and 2 independent variables. The equation of the fitted model is

$$\text{dap} = 0,504889 - 0,000235 \cdot \text{Temp} - 0,00113889 \cdot \text{tiempo}$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.10, there is a statistically significant relationship between the variables at the 90% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 62,7714% of the variability in dap. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 50,3619%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 0,0319354. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Reports option from the text menu.

The mean absolute error (MAE) of 0,0245432 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the DW value is greater than 1.4, there is probably not any serious autocorrelation in the residuals.

In determining whether the model can be simplified, notice that the highest P-value on the independent variables is 0,1215, belonging to Temp. Since the P-value is greater or equal to 0.10, that term is not statistically significant at the 90% or higher confidence level. Consequently, you should consider removing Temp from the model.

Anexo 4. Análisis de regresión múltiple de la influencia de las variables independientes temperatura y tiempo sobre la densidad aparente durante la preparación de carbones activados a partir del brasilete.

Dependent variable: dap

Parameter	Standard Estimate	T Error	Statistic	P-Value
CONSTANT	0,399222	0,0255597	15,6192	0,0000
Temp	-0,000196667	0,0000333703	-5,89346	0,0011
tiempo	-0,000422222	0,000111234	-3,79578	0,0090

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	0,00328333	2	0,00164167	24,57	0,0013
Residual	0,000400889	6	0,0000668148		
Total (Corr.)	0,00368422	8			

R-squared = 89,1188 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 85,4917 percent

Standard Error of Est. = 0,00817403

Mean absolute error = 0,00587654

Durbin-Watson statistic = 1,2694

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between dap and 2 independent variables. The equation of the fitted model is

$$\text{dap} = 0,399222 - 0,000196667 \cdot \text{Temp} - 0,000422222 \cdot \text{tiempo}$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.01, there is a statistically significant relationship between the variables at the 99% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 89,1188% of the variability in dap. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 85,4917%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 0,00817403. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Reports option from the text menu.

The mean absolute error (MAE) of 0,00587654 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the DW value is less than 1.4, there may be some indication of serial correlation. Plot the residuals versus row order to see if there is any pattern which can be seen.

In determining whether the model can be simplified, notice that the highest P-value on the independent variables is 0,0090, belonging to tiempo. Since the P-value is less than 0.01, the highest order term is statistically significant at the 99% confidence level. Consequently, you probably don't want to remove any variables from the model.

Anexo 5. Análisis de regresión múltiple de la influencia de las variables independientes temperatura y tiempo sobre el pH durante la preparación de carbones activados a partir del anoncillo.

Dependent variable: pH

Parameter	Standard Estimate	T Error	Statistic	P-Value
CONSTANT	0,255556	0,875968	0,291741	0,7803
Temp	0,00958333	0,00114365	8,37961	0,0002
tiempo	0,0147222	0,00381216	3,86191	0,0083

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	6,68083	2	3,34042	42,57	0,0003
Residual	0,470856	6	0,0784759		
Total (Corr.)	7,15169	8			

R-squared = 93,4162 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 91,2216 percent

Standard Error of Est. = 0,280136

Mean absolute error = 0,212346

Durbin-Watson statistic = 1,72268

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between pH and 2 independent variables. The equation of the fitted model is

$$\text{pH} = 0,255556 + 0,00958333 \cdot \text{Temp} + 0,0147222 \cdot \text{tiempo}$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.01, there is a statistically significant relationship between the variables at the 99% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 93,4162% of the variability in pH. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 91,2216%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 0,280136. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Reports option from the text menu.

The mean absolute error (MAE) of 0,212346 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the DW value is greater than 1.4, there is probably not any serious autocorrelation in the residuals.

In determining whether the model can be simplified, notice that the highest P-value on the independent variables is 0,0083, belonging to tiempo. Since the P-value is less than 0.01, the highest order term is statistically significant at the 99% confidence level. Consequently, you probably don't want to remove any variables from the model.

Anexo 5. Análisis de regresión múltiple de la influencia de las variables independientes temperatura y tiempo sobre el pH durante la preparación de carbones activados a partir del brasilete.

Dependent variable: pH

Parameter	Standard Estimate	T Error	Statistic	P-Value
CONSTANT	-0,465556	1,14673	-0,405986	0,6988
Temp	0,0103167	0,00149715	6,89088	0,0005
tiempo	0,0191667	0,00499049	3,84064	0,0086

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	8,36977	2	4,18488	31,12	0,0007
Residual	0,806922	6	0,134487		
Total (Corr.)	9,17669	8			

R-squared = 91,2068 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 88,2758 percent

Standard Error of Est. = 0,366725

Mean absolute error = 0,272469

Durbin-Watson statistic = 2,07937

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between pH and 2 independent variables. The equation of the fitted model is

$$\text{pH} = -0,465556 + 0,0103167 \cdot \text{Temp} + 0,0191667 \cdot \text{tiempo}$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.01, there is a statistically significant relationship between the variables at the 99% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 91,2068% of the variability in pH. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 88,2758%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 0,366725. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Reports option from the text menu.

The mean absolute error (MAE) of 0,272469 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the DW value is greater than 1.4, there is probably not any serious autocorrelation in the residuals.

In determining whether the model can be simplified, notice that the highest P-value on the independent variables is 0,0086, belonging to tiempo. Since the P-value is less than 0.01, the highest order term is statistically significant at the 99% confidence level. Consequently, you probably don't want to remove any variables from the model.

Anexo 6. Análisis de regresión múltiple de la influencia de las variables independientes temperatura y tiempo sobre el % de volátiles durante la preparación de carbones activados a partir del anoncillo.

Multiple Regression Analysis

Dependent variable: Vv

Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value
CONSTANT	47.6822	4.13191	11.54	0.0000
t	-0.065	0.0179818	-3.61476	0.0112
Temp	-0.0462333	0.00539455	-8.57038	0.0001

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	151.066	2	75.5331	43.26	0.0003
Residual	10.4764	6	1.74607		
Total (Corr.)	161.543	8			

R-squared = 93.5148 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 91.353 percent

Standard Error of Est. = 1.32139

Mean absolute error = 0.908148

Durbin-Watson statistic = 1.96497

The Stat Advisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between Vv and 2 independent variables. The equation of the fitted model is

$$Vv = 47.6822 - 0.065 \cdot t - 0.0462333 \cdot \text{Temp}$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.01, there is a statistically significant relationship between the variables at the 99% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 93.5148% of the variability in Vv. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 91.353%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 1.32139. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Reports option from the text menu.

The mean absolute error (MAE) of 0.908148 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the DW value is greater than 1.4, there is probably not any serious autocorrelation in the residuals.

In determining whether the model can be simplified, notice that the highest P-value on the independent variables is 0.0112, belonging to t. Since the P-value is less than 0.05, that term is statistically significant at the 95% confidence level. Consequently, you probably don't want to remove any variables from the model.

Anexo 6. Análisis de regresión múltiple de la influencia de las variables independientes temperatura y tiempo sobre el % de volátiles durante la preparación de carbones activados a partir del brasilete.

Multiple Regression Analysis

Dependent variable: Vv

Parameter	Standard Estimate	T Error	Statistic	P-Value
CONSTANT	19.0389	1.42181	13.3906	0.0000
t	-0.0286667	0.00618762	-4.6329	0.0036
Temp	-0.0173	0.00185629	-9.31968	0.0001

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	22.395	2	11.1975	54.16	0.0001
Residual	1.24049	6	0.206748		

Total (Corr.) 23.6355 8
R-squared = 94.7516 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 93.0021 percent
Standard Error of Est. = 0.454696
Mean absolute error = 0.323457
Durbin-Watson statistic = 1.225
The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between Vv and 2 independent variables. The equation of the fitted model is

$$Vv = 19.0389 - 0.0286667 \cdot t - 0.0173 \cdot \text{Temp}$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.01, there is a statistically significant relationship between the variables at the 99% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 94.7516% of the variability in Vv. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 93.0021%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 0.454696. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Reports option from the text menu.

The mean absolute error (MAE) of 0.323457 is the average value of the residuals. The Durbin Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the DW value is less than 1.4, there may be some indication of serial correlation. Plot the residuals versus row order to see if there is any pattern which can be seen.

In determining whether the model can be simplified, notice that the highest P-value on the independent variables is 0.0036, belonging to t. Since the P-value is less than 0.01, the highest order term is statistically significant at the 99% confidence level. Consequently, you probably don't want to remove any variables from the model.

Anexo 7. Análisis de regresión múltiple de la influencia de las variables independientes temperatura y tiempo sobre el % de carbono fijo durante la preparación de carbones activados a partir del anoncillo.

Multiple Regression Analysis

Dependent variable: Cf

Parameter	Standard Estimate	T Error	Statistic	P-Value
CONSTANT	56.0039	5.81269	9.63477	0.0001
t	0.0405	0.0252965	1.60101	0.1605
Temp	0.0353	0.00758894	4.6515	0.0035

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	83.6227	2	41.8114	12.10	0.0078
Residual	20.7331	6	3.45552		

Total (Corr.) 104.356 8
R-squared = 80.1323 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 73.5097 percent
Standard Error of Est. = 1.8589
Mean absolute error = 1.30963
Durbin-Watson statistic = 1.84084
The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linearn regression model to describe the relationship between Cf and 2 independent variables. The equation of the fitted model is

$$Cf = 56.0039 + 0.0405*t + 0.0353*Temp$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.01, there is a statistically significant relationship between the variables at the99% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 80.1323% of the variability in Cf. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 73.5097%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 1.8589. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Reports option from the text menu.

The mean absolute error (MAE) of 1.30963 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the DW value is greater than 1.4, there is probably not any serious autocorrelation in the residuals.

In determining whether the model can be simplified, notice that the highest P-value on the independent variables is 0.1605, belonging tot. Since the P-value is greater or equal to 0.10, that term is not statistically significant at the 90% or higher confidence level. Consequently, you should consider removing t from the model.

Anexo 7. Análisis de regresión múltiple de la influencia de las variables independientes temperatura y tiempo sobre el % de carbono fijo durante la preparación de carbones activados a partir del brasilete

Multiple Regression Analysis

Dependent variable: Cf

Parameter	Standard Estimate	T Error	Statistic	P-Value
CONSTANT	83.3061	1.53529	54.2609	0.0000
t	0.0183333	0.00668148	2.7439	0.0336
Temp	0.0121833	0.00200444	6.07816	0.0009

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	10.721	2	5.36051	22.24	0.0017
Residual	1.44641	6	0.241068		
Total (Corr.)	12.1674	8			

R-squared = 88.1125 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 84.15 percent

Standard Error of Est. = 0.490986

Mean absolute error = 0.363704

Durbin-Watson statistic = 1.23823

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between Cf and 2 independent variables. The equation of the fitted model is

$$Cf = 83.3061 + 0.0183333 \cdot t + 0.0121833 \cdot Temp$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.01, there is a statistically significant relationship between the variables at the 99% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 88.1125% of the variability in Cf. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 84.15%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 0.490986. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Reports option from the text menu.

The mean absolute error (MAE) of 0.363704 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the DW value is less than 1.4, there may be some indication of serial correlation. Plot the residuals versus row order to see if there is any pattern which can be seen.

In determining whether the model can be simplified, notice that the highest P-value on the independent variables is 0.0336, belonging to t. Since the P-value is less than 0.05, that term is statistically significant at the 95% confidence level. Consequently, you probably don't want to remove any variables from the model.

Anexo 8. Análisis de regresión múltiple de la influencia de las variables independientes temperatura y tiempo sobre el % de ceniza durante la preparación de carbones activados a partir del anoncillo.

Multiple Regression Analysis

Dependent variable: A

Parameter	Standard Estimate	T Error	Statistic	P-Value
CONSTANT	-3.775	2.48999	-1.51607	0.1803
t	0.0245	0.0108363	2.26092	0.0645
Temp	0.0109333	0.00325089	3.36318	0.0152

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	10.4136	2	5.20681	8.21	0.0192
Residual	3.80458	6	0.634097		
Total (Corr.)	14.2182	8			

R-squared = 73.2415 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 64.3219 percent

Standard Error of Est. = 0.796302

Mean absolute error = 0.52

Durbin-Watson statistic = 1.81794

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between A and 2 independent variables. The equation of the fitted model is

$$A = -3.775 + 0.0245*t + 0.0109333*Temp$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.05, there is a statistically significant relationship between the variables at the 95% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 73.2415% of the variability in A. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 64.3219%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 0.796302. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Reports option from the text menu.

The mean absolute error (MAE) of 0.52 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the DW value is greater than 1.4, there is probably not any serious autocorrelation in the residuals.

In determining whether the model can be simplified, notice that the highest P-value on the independent variables is 0.0645, belonging to t. Since the P-value is less than 0.10, that term is statistically significant at the 90% confidence level. Depending on the confidence level at which you wish to work, you may or may not decide to remove t from the model.

Anexo 8. Análisis de regresión múltiple de la influencia de las variables independientes temperatura y tiempo sobre el % de ceniza durante la preparación de carbones activados a partir del brasilete.

Multiple Regression Analysis

Dependent variable: A

Parameter	Standard Estimate	T Error	Statistic	P-Value
CONSTANT	-2.345	0.469013	-4.99987	0.0025
t	0.0103333	0.00204112	5.06259	0.0023
Temp	0.00511667	0.000612335	8.356	0.0002

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	2.14742	2	1.07371	47.73	0.0002
Residual	0.134983	6	0.0224972		
Total (Corr.)	2.2824	8			

R-squared = 94.0859 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 92.1145 percent

Standard Error of Est. = 0.149991

Mean absolute error = 0.105556

Durbin-Watson statistic = 2.73456

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between A and 2 independent variables. The equation of the fitted model is

$$A = -2.345 + 0.0103333*t + 0.00511667*Temp$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.01, there is a statistically significant relationship between the variables at the 99% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 94.0859% of the variability in A. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 92.1145%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 0.149991. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Reports option from the text menu.

The mean absolute error (MAE) of 0.105556 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the DW value is greater than 1.4, there is probably not any serious autocorrelation in the residuals.

In determining whether the model can be simplified, notice that the highest P-value on the independent variables is 0.0023, belonging to t. Since the P-value is less than 0.01, the highest order term is statistically significant at the 99% confidence level. Consequently, you probably don't want to remove any variables from the model

Anexo 9. Análisis de regresión múltiple de la influencia de las variables independientes temperatura y tiempo sobre el índice de azul de metileno durante la preparación de carbones activados a partir del anoncillo.

Dependent variable: Ia

Parameter	Estimate	Standard Error	T Statistic	P-Value
CONSTANT	-29,8333	10,8696	-2,74466	0,0335
Temp	0,04	0,0141912	2,81866	0,0304
tiempo	0,0833333	0,0473039	1,76166	0,1286

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	133,5	2	66,75	5,52	0,0436
Residual	72,5	6	12,0833		
Total (Corr.)	206,0	8			

R-squared = 64,8058 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 53,0744 percent

Standard Error of Est. = 3,47611

Mean absolute error = 2,40741

Durbin-Watson statistic = 1,91034

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between Ia and 2 independent variables. The equation of the fitted model is

$$Ia = -29,8333 + 0,04*Temp + 0,0833333*tiempo$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.05, there is a statistically significant relationship between the variables at the 95% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 64,8058% of the variability in Ia. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 53,0744%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 3,47611. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Reports option from the text menu.

The mean absolute error (MAE) of 2,40741 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the DW value is greater than 1.4, there is probably not any serious autocorrelation in the residuals.

In determining whether the model can be simplified, notice that the highest P-value on the independent variables is 0,1286, belonging to tiempo. Since the P-value is greater or equal to 0.10, that term is not statistically significant at the 90% or higher confidence level. Consequently, you should consider removing tiempo from the model.

Anexo 9. Análisis de regresión múltiple de la influencia de las variables independientes temperatura y tiempo sobre el índice de azul de metileno durante la preparación de carbones activados a partir del brasilete.

Dependent variable: Ia

Parameter	Standard Estimate	T Error	Statistic	P-Value
CONSTANT	-27,8333	4,51335	-6,16688	0,0008
Temp	0,04	0,00589256	6,78823	0,0005
tiempo	0,0833333	0,0196419	4,24264	0,0054

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	133,5	2	66,75	32,04	0,0006
Residual	12,5	6	2,08333		
Total (Corr.)	146,0	8			

R-squared = 91,4384 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 88,5845 percent

Standard Error of Est. = 1,44338

Mean absolute error = 0,962963

Durbin-Watson statistic = 1,0

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between Ia and 2 independent variables. The equation of the fitted model is

$$Ia = -27,8333 + 0,04*Temp + 0,0833333*tiempo$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.01, there is a statistically significant relationship between the variables at the 99% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 91,4384% of the variability in Ia. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 88,5845%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 1,44338. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Reports option from the text menu.

The mean absolute error (MAE) of 0,962963 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the DW value is less than 1.4, there may be some indication of serial correlation. Plot the residuals versus row order to see if there is any pattern which can be seen.

In determining whether the model can be simplified, notice that the highest P-value on the independent variables is 0,0054, belonging to tiempo. Since the P-value is less than 0.01, the highest order term is statistically significant at the 99% confidence level. Consequently, you probably don't want to remove any variables from the model.

Anexo 10. Análisis de regresión múltiple de la influencia de las variables independientes temperatura y tiempo sobre el índice de yodo durante la preparación de carbones activados a partir del anoncillo.

Dependent variable: Iy

Parameter	Standard Estimate	T Error	Statistic	P-Value
CONSTANT	-360,833	277,907	-1,2984	0,2418
Temp	1,335	0,36283	3,67941	0,0103
tiempo	1,5	1,20943	1,24025	0,2612

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	119084,0	2	59541,8	7,54	0,0231
Residual	47392,5	6	7898,75		
Total (Corr.)	166476,0	8			

R-squared = 71,5319 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 62,0426 percent

Standard Error of Est. = 88,8749

Mean absolute error = 61,5556

Durbin-Watson statistic = 1,22122

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between Iy and 2 independent variables. The equation of the fitted model is

$$Iy = -360,833 + 1,335*Temp + 1,5*tiempo$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0.05, there is a statistically significant relationship between the variables at the 95% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 71,5319% of the variability in Iy. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 62,0426%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 88,8749. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Reports option from the text menu.

The mean absolute error (MAE) of 61,5556 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the DW value is less than 1.4, there may be some indication of serial correlation. Plot the residuals versus row order to see if there is any pattern which can be seen.

In determining whether the model can be simplified, notice that the highest P-value on the independent variables is 0,2612, belonging to tiempo. Since the P-value is greater or equal to 0.10, that term is not statistically significant at the 90% or higher confidence level. Consequently, you should consider removing tiempo from the model.

Anexo 10. Análisis de regresión múltiple de la influencia de las variables independientes temperatura y tiempo sobre el índice de yodo durante la preparación de carbones activados a partir del brasilete.

Dependent variable: Iy

Parameter	Standard Estimate	T Error	Statistic	P-Value
CONSTANT	534,556	130,883	4,08421	0,0065
Temp	0,281667	0,170879	1,64834	0,1504
tiempo	0,583333	0,569597	1,02412	0,3453

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	6597,67	2	3298,83	1,88	0,2319
Residual	10511,9	6	1751,98		
Total (Corr.)	17109,6	8			

R-squared = 38,5613 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 18,0817 percent

Standard Error of Est. = 41,8567

Mean absolute error = 26,0123

Durbin-Watson statistic = 2,91063

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between Iy and 2 independent variables. The equation of the fitted model is

$$Iy = 534,556 + 0,281667*Temp + 0,583333*tiempo$$

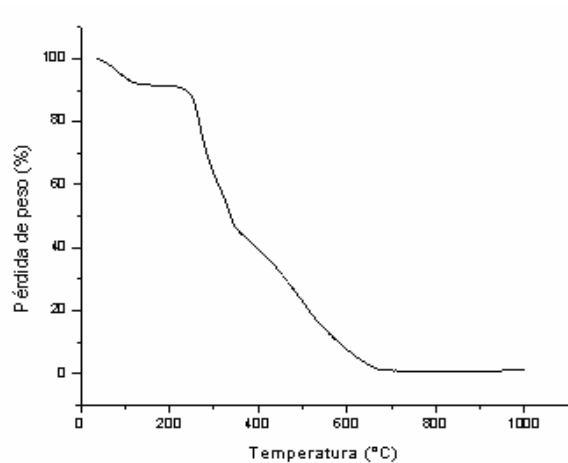
Since the P-value in the ANOVA table is greater or equal to 0.10, there is not a statistically significant relationship between the variables at the 90% or higher confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 38,5613% of the variability in Iy. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 18,0817%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 41,8567. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Reports option from the text menu.

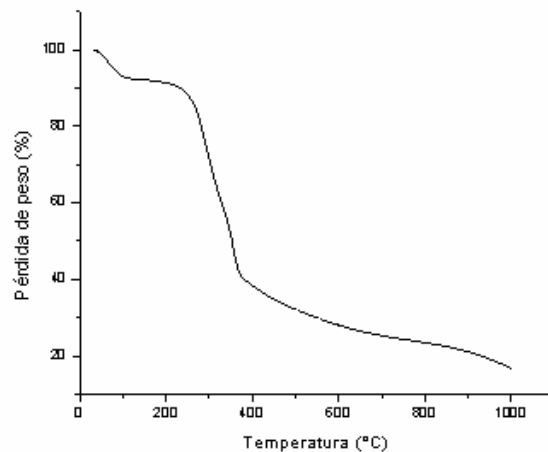
The mean absolute error (MAE) of 26,0123 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the DW value is greater than 1.4, there is probably not any serious autocorrelation in the residuals.

In determining whether the model can be simplified, notice that the highest P-value on the independent variables is 0,3453, belonging to tiempo. Since the P-value is greater or equal to 0.10, that term is not statistically significant at the 90% or higher confidence level. Consequently, you should consider removing tiempo from the model.

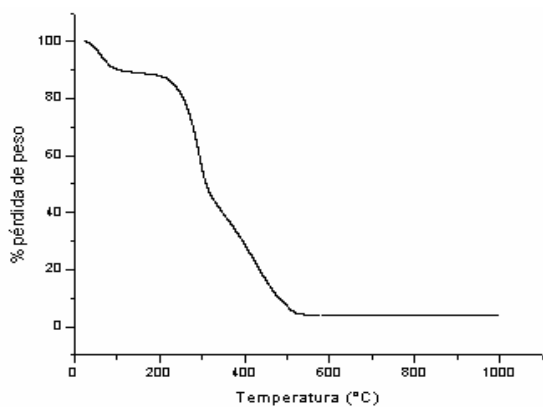
Anexo 11. Ejemplos de los termogramas obtenidos durante la pirólisis de diferentes materias prima.



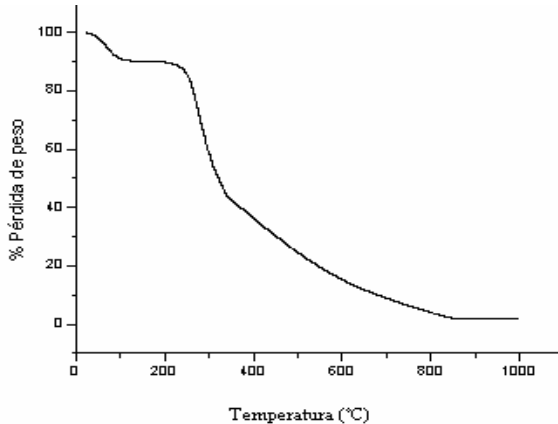
Semilla de mamey



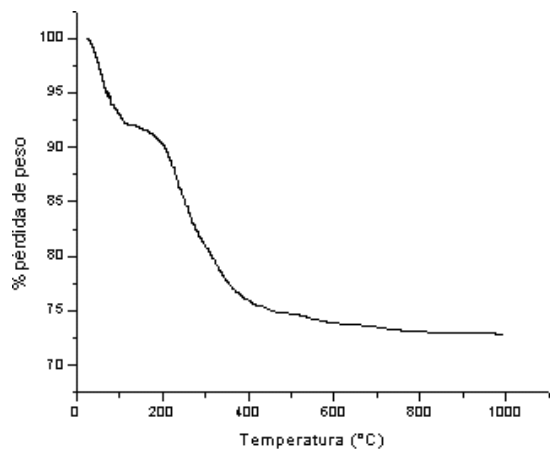
Marabú



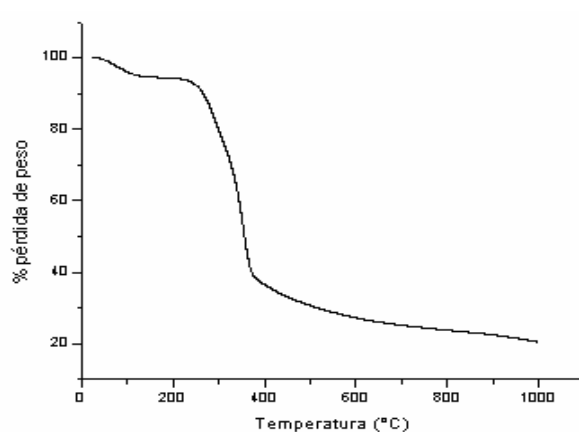
Caoba hondureña



Cáscara de coco

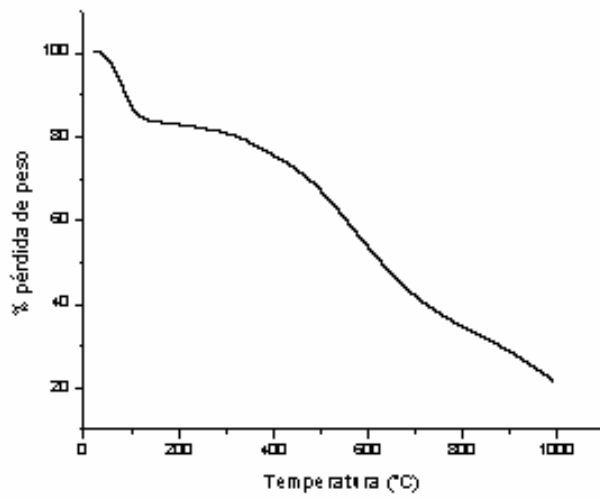


Anoncillo

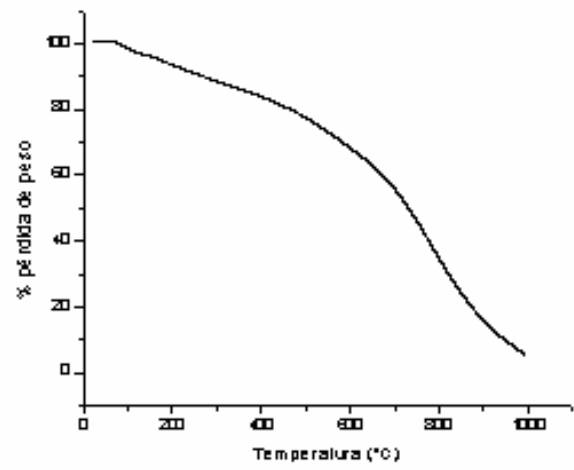


Brasilete

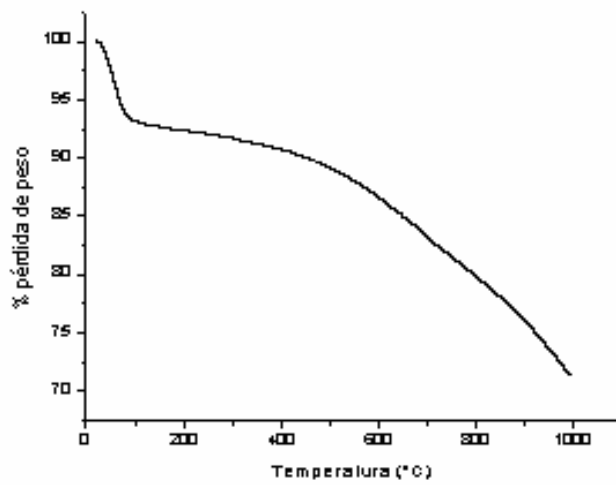
Anexo 12. Termogramas de la activación del producto sólido de la pirólisis de diferentes materias primas.



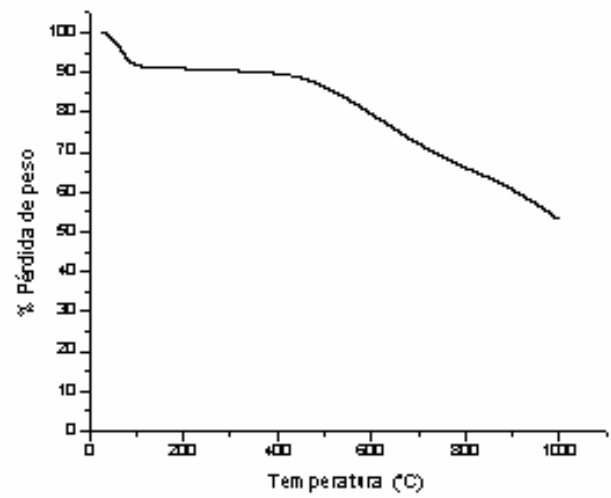
Brasilete



Anoncillo

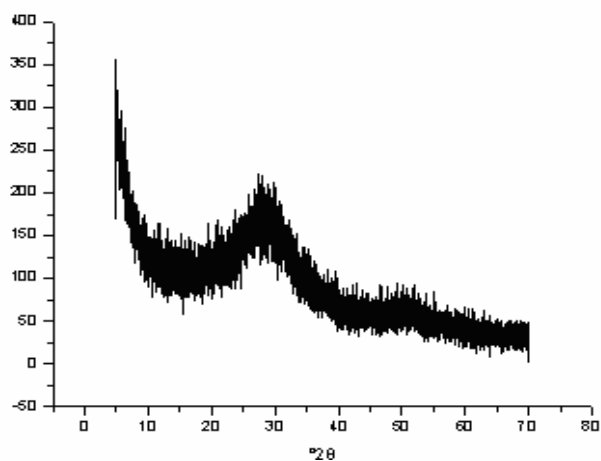


Cáscara de coco

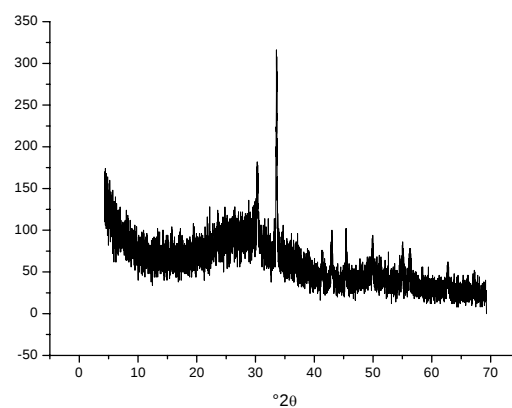


Marabú

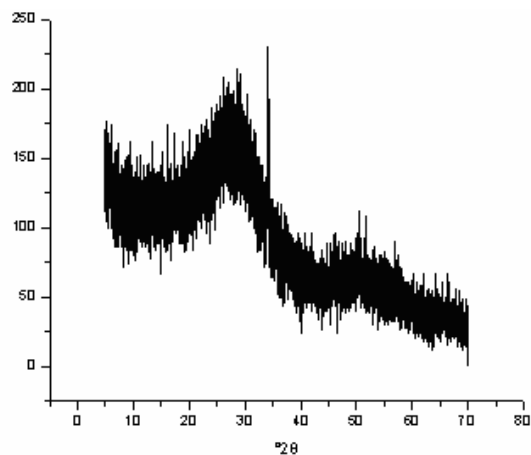
Anexo 13. Rayos X de diferentes recursos maderables.



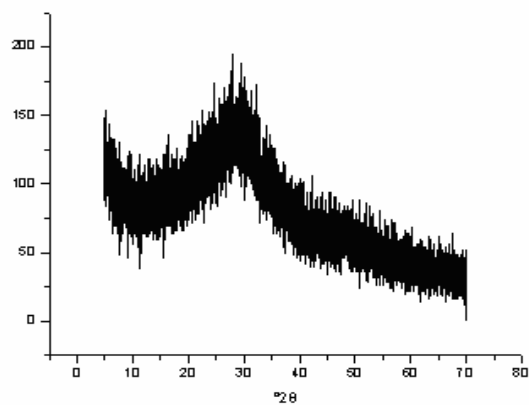
Brasilete



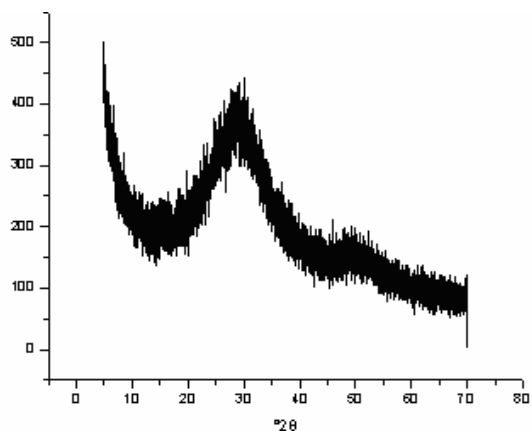
Anoncillo



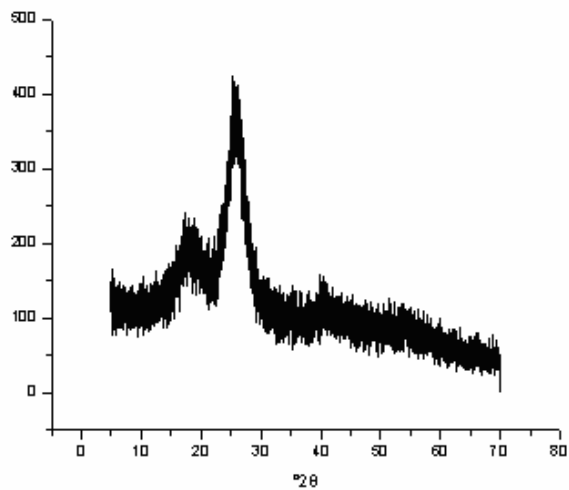
Cáscara de coco



Caoba africana



Semilla de mamey



Marabú