



UNIVERSIDAD DE CARABOBO FACULTAD

DE INGENIERÍA

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO I



**OBTENCIÓN DE MATERIAL DE CARBONO A PARTIR DE BIOMASA
VEGETAL A ESCALA DE LABORATORIO MEDIANTE EL PROCESO DE
CARBONIZACIÓN HIDROTÉRMICA PARA SER USADO COMO
ADSORBENTE DE NARANJA DE METILO EN MEDIO ACUOSO**

Tutor Académico:

Dr. Carlos Romero

Autores

Maldonado, María C.I.: 19.320.093

Victoria, Jessica C.I.: 18.252.182

Valencia, Junio de 2012



Agradecimientos

Gracias a Dios principalmente por darme la capacidad, fortaleza y perseverancia para lograr esta meta

A mi madre Yudith Tellez por darme las mejores enseñanzas, porque siempre creyó en mi capacidad de lograr mi meta, por todo su esfuerzo para que hoy sea la persona quien soy. A mi hermanito Meng que siempre estuvo como un angelito pendiente de mí

A mis padres Meng Sam, Ernersto Victoria por su apoyo, cariño, consejos, comprensión. A mis abuelas Loreta de Tellez y Julia Casalla por su preocupación y cariño. A mi lindo novio Emanuel Arana por su paciencia, comprensión, ayuda incondicional y todo el amor brindado. A mis tías y tíos en especial Javier Téllez por las palabras de ánimo que siempre me dio en cada semestre. A mis primos y a toda mi familia. A mi compañera de tesis María Maldonado por su gran apoyo y paciencia en todo el tiempo de trabajo

También quiero dar un agradecimiento muy especial a mi tutor Doctor Carlos Romero Loaiza, por brindarnos la confianza al darnos este tema de trabajo, por guiarnos en el desarrollo de este trabajo, por sus consejos, paciencia y la confianza depositada en nosotros en todo momento.

Agradezco también al personal que labora en los Laboratorios de Ingeniería de Alimentos, Química Analítica y Desarrollo extensión. En especial a Elisa Torres.

A los amigos y compañeros que nos han apoyado a lo largo de nuestras vidas, que están en las buenas y la malas. Muy en especial a Heirangys Guzman, Giselh Garrido; Dariana,

Y a todas aquellas personas que han quedado en lo más profundo de nuestra memoria pero que mediante su apoyo y colaboración hicieron posible la realización de éste trabajo.

JESSICA VICTORIA



Agradecimientos

Doy gracias a DIOS primeramente, por haberme dado la vida a través de mis padres, guiarme por el buen camino, y darme la fortaleza para seguir adelante, a mis PADRES Wilfredo Maldonado y María Blanco quienes sin escatimar esfuerzo alguno sacrificaron gran parte de sus vidas por educarme, apoyarme y aconsejarme para lograr realizar una de mis grandes metas, a mi ESPOSO Derwy Castellanos por tenerme infinita paciencia, cariño y comprensión.

A mi TUTOR Dr. Carlos Romero por su paciencia, sabiduría y conocimientos, e ideas el cual nos ayudó enormemente para el desarrollo de esta tesis, a las técnicas de los laboratorios de investigación y extensión y laboratorio de alimentos, en especial a la Ing. Elisa Torres que nos ayudó en todo lo que necesitábamos en el laboratorio, y a mi compañera de tesis Jessica Victoria por haberse esforzado junto conmigo para la culminación de esta tesis. Y al resto de amigos Karina, Giselh, Heirangys, Dariana y todos los que nos apoyaron durante todo este recorrido.

María de los Ángeles

Maldonado Blanco



DEDICATORIA

Dedico este trabajo principalmente a mis padres Wilfredo M. y María B. ya que con su ayuda, crianza y dedicación han hecho de mi, quien soy ahora, y por ayudarme a cumplir esta gran meta, a mi esposo Derwy C. por ser un apoyo firme e incondicional durante los últimos momentos en mi carrera y por alentarme en los momentos más difíciles, a mis hermanos Willye M. y Jorge M. por estar siempre ahí cuando necesite de su ayuda y al resto de mi familia. Les agradezco a todos por haber formado parte de mi vida universitaria y espero que se sientan orgullosos de mi.

María de los Ángeles

Maldonado Blanco



DEDICATORIA

Dedico este trabajo a Dios que es quien me dio la vida, fuerza, sabiduría, inteligencia, perseverancia para lograr esta meta. A mis padres que me dieron todo el apoyo, para cumplir esta meta.

A mis amigos y especial a mi novio que con su paciencia me ha ayudado a lograr esta meta

A mis amigos y profesores que me han apoyado a lo largo de mi carrera.

JESSICA VICTORIA



RESUMEN

El objetivo principal de esta investigación fue evaluar la adsorción dinámica del naranja de metilo en solución acuosa, utilizando como adsorbente material de carbono (MC) sintetizado a partir de biomasa vegetal, usando como técnica la carbonización hidrotérmica. Para la síntesis del MC se establecieron como condiciones de reacción $144 \pm 0,5$ °C, dos tiempos de carbonización 24 y 48 horas. Se siguió la metodología empleada por Goncalves y Meijide (2011), para la síntesis del material de carbono, siendo este trabajo especial de grado una continuación de la misma línea de investigación.

También se evaluó la influencia del tiempo de síntesis del MC sobre la adsorción dinámica de una solución de naranja de metilo, y se consideraron las variables más importantes para estimar los costos de producción del material de carbono.

Los materiales de carbono sintetizados a diferentes tiempos de carbonización, pero a igual temperatura, presentaron rendimientos distintos el MC de 24 horas presentó un rendimiento promedio de 31 ± 2 % mientras que para el de 48 horas, el rendimiento fue de 40 ± 2 %, sin embargo, la capacidad de adsorción de estos dos material de carbono resultaron ser parecidas, con valores de $0,18 \pm 0,01$ y $0,22 \pm 0,01$ mg de Naranja de metilo/g MC, respectivamente. Aplicando métodos estadísticos se demostró que no existe diferencia significativa en la capacidad de adsorción dinámica del naranja de metilo, entre los dos MC sintetizados.

De la adsorción dinámica se pudo obtener un perfil de concentraciones en función al volumen adicionado de solución de naranja de metilo, es decir se pudieron obtener las curvas de ruptura para una adsorción dinámica utilizando los MC sintetizados como adsorbentes. Se observó evidencia de adsorción física del naranja de metilo sobre la superficie del material. Por otra



parte, se estimaron los costos relacionados con la obtención del material de carbono. Estos fueron 101,36 Bs/g MC y 127,61 Bs/g MC, para el material de carbono sintetizado a 24 y 48 horas respectivamente.



ÍNDICE GENERAL

	Pág.
Introducción.....	1
CAPÍTULO I	
1.1 Descripción del problema.....	3
1.2 Formulación del problema.....	4
1.2.1 Situación actual.....	5
1.2.2 Situación deseada.....	6
1.3 Objetivo.....	6
1.3.1 Objetivo general.....	6
1.3.2 Objetivos específicos.....	6
1.4 Justificación.....	7
1.5 Limitaciones.....	7
CAPÍTULO II	
Marco teórico	
2.1 Antecedentes.....	8
2.2 Bases teóricas.....	14
2.2.1 Biomasa.....	14
• Definición.....	14
• Recurso biomásico.....	14
• Tipos de biomasa.....	15
2.2.2 Naranja.....	17
• Definición.....	17
• Naranja California.....	17
Composición de la concha de naranja.....	18
2.2.3 Carbonización Hidrotérmica HTC.....	20
• Definición.....	20
• Proceso de carbonización hidrotérmica HTC.....	21



• Variables involucradas y su influencia.....	23
2.2.4 Materiales de carbono.....	24
• Definición.....	24
• Fullerenos.....	25
• Formación y producción.....	26
• Nanotubos de carbono.....	27
• Formación.....	28
2.2.5 Clasificación de los nanotubos de carbono.....	29
• De acuerdo al número de capas.....	29
• De acuerdo a una clasificación genérica.....	29
• De acuerdo a los índice de hamada.....	30
2.2.6 Esferas de carbono.....	30
2.2.7 Disposición de las capas de carbono en la esferas.....	32
2.2.8 Adsorción.....	33
• Definición.....	33
• Tipos de adsorción.....	34
2.2.9 Isotermas de Adsorción	
• Definición.....	34
• Tipos de isoterma.....	35
2.2.10 Adsorción Dinámica.....	36
2.2.11 Curvas de Ruptura.....	38
• Longitud de lecho no utilizado.....	41
2.2.12 Espectrofotometría.....	42
• Espectro visible y ultravioleta.....	42
• Ley de Bouguer-Beer.....	43
2.2.13 Naranja de Metilo.....	44
2.2.14 Método estadístico Anova.....	48



• Definición.....	48
• Prueba t para dos muestras diferentes.....	48
2.2.15 Costos.....	49
• Costo variables.....	49
• Costos Fijos.....	49
CAPÍTULO III	
Marco Metodológico.....	50
3.1 Tipo de investigación.....	50
3.2 Desarrollo experimental.....	50
3.2.1 Selección de la biomasa.....	50
3.2.2 Corte y limpieza del material de la biomasa.....	50
3.2.3 Secado.....	51
3.2.4 Molienda y tamizado.....	52
3.2.5 Síntesis del material de carbono.....	53
3.2.6 Primer lavado.....	54
3.2.7 Filtración y segundo lavado.....	55
3.2.8 Secado.....	56
3.2.9 Rendimiento de la síntesis del material de carbono.....	57
3.3 Desarrollar un sistema para la adsorción dinámica de naranja de metilo.....	57
3.3.1 Establecimiento del sentido de flujo de la solución de naranja de metilo.....	57
3.3.2 Determinación de las dimensiones de la columna de adsorción dinámica.....	58
3.3.2.1 Diámetro, longitud del lecho y de la columna.....	58
3.4 Elaboración de las curvas de rompimiento de la adsorción de naranja de metilo.....	60
3.4.1 Preparación de 500 mL de la solución madre a 200 ppm de NM..	60



3.4.2 Preparación de diez soluciones de 100 mL de NM a diferentes concentraciones a partir de la solución madre.....	60
3.4.3 Curva de calibración de absorbancia contra concentración de la solución de NM.....	61
3.4.4 Proceso de adsorción dinámica.....	63
3.4.5 Curvas de rompimiento.....	63
3.5 Evaluar el efecto del tiempo de síntesis del material de carbono, sobre la adsorción dinámica de naranja de metilo aplicando métodos estadísticos.....	63
3.6 Estimar los costos para obtener el material de carbono.....	64
3.6.1 Variables involucradas en el proceso de síntesis del material de carbono.....	64
3.6.2 Estimación del costo unitario de esas variables.....	64
3.6.2.1 Costo del material de carbono.....	64
3.6.2.2 Consumo energético de la Estufa “gravity convection oven” de precisión.....	65
3.6.2.3 Consumo energético de la Estufa “memmert edelstah rostfre”.....	65
3.6.3 Estimación de la cantidad necesaria de insumo para generar la cantidad de carbono deseado.....	65
3.6.4 Estimación del costo de fabricación del material de carbono.....	66
CAPÍTULO IV	
Análisis y discusiones de resultados.....	67
4.1 Síntesis del material de carbono mediante el proceso HTC usando como biomasa vegetal la concha de la naranja.....	67
4.2 Desarrollo de un sistema para la adsorción dinámica del naranja de metilo.....	72
4.3 Elaboración de las curvas de rompimiento de la adsorción de naranja de metilo.....	74
4.4 Efecto del tiempo de síntesis del material de carbono, sobre la	91



adsorción dinámica de NM aplicando métodos estadísticos.....	
4.5 Estimación de costos para obtener el material de carbono.....	93
Conclusiones y recomendaciones	
Conclusiones.....	97
Recomendaciones.....	99
Referencias bibliográficas.....	100
Apéndices	
Apéndice A	
Cálculos típicos.....	104
Cálculo de la concentración de la biomasa en la carbonización.....	104
Cálculo de la masa de material de carbono seco sintetizado.....	105
Cálculo del rendimiento de la carbonización hidrotérmica.....	106
Cálculo del porcentaje de rendimiento promedio.....	107
Cálculo de la densidad aparente del material de carbono.....	107
Cálculo del volumen ocupado por el MC suponiendo 2 gramos del mismo.....	108
Cálculo de la altura de la columna, con un diámetro de 0,5 cm.....	109
Cálculo del volumen de MC fijando la altura 6,5 cm de altura de relleno.....	110
Cálculo del volumen de MC fijando la altura 6,5 cm de altura de relleno.....	110
Cálculo de la masa de material de carbono para la altura de 6.5 cm de altura de relleno.....	111
Cálculo de los gramos de naranja de metilo para la precaución de la solución madre.....	111
Cálculo de la concentración de naranja de metilo según la cantidad de gramos pesados.....	112
Cálculo del volumen a emplear de la solución madre para la preparación de las diversas soluciones de NM que se utilizarán.....	113



Cálculo de la absorbancia promedio de naranja de metilo.....	114
Gráfica de la Ley de Beer.....	115
Cálculo de las concentraciones de las muestras diluidas de las soluciones de NM después del proceso de adsorción dinámica.....	116
Cálculo de la concentración real de la solución de NM después de proceso de adsorción.....	116
Cálculo de las concentraciones de las muestras diluidas de las soluciones de NM después del proceso de adsorción dinámica.....	116
Curvas de ruptura de la adsorción dinámica de una solución de naranja de metilo.....	117
Cálculo de la cantidad en miligramos de naranja de metilo adsorbido.....	117
Cálculo de la cantidad adsorbida de naranja de metilo.....	118
Cálculo de lo costos del material de carbono.....	119



ÍNDICE TABLAS

Tabla	Pág
2.1 Estados típicos de la biomasa.....	16
2.2 Composición general de la concha de la naranja.....	19
2.3 Descripción del naranja de metilo.....	45
2.4 Propiedades físicas y químicas del naranja de metilo.....	45
2.5 Riesgos de reactividad.....	46
2.6 Riesgos para la salud.....	46
4.1.1 Condiciones de reacción para la síntesis del material de carbono.....	68
4.1.2 Concentración del material precursor en la síntesis.....	68
4.1.3 Rendimiento obtenido en la carbonización hidrotérmica.....	70
4.1.4 Porcentaje promedio de rendimiento.....	71
4.2.1 Aproximación para la selección del diámetro y altura de la columna fijando la masa.....	72
4.2.2 Aproximación para la selección del diámetro y masa, fijando la altura.....	72
4.2.3 Dimensiones de la columna de adsorción dinámica.....	73
4.3.1 Valores de absorbancia vs concentración.....	76
4.3.2 Absorbancia y concentración de NM. Para curva de ruptura N ^o 1-24 h.....	77
4.3.3 Absorbancia y concentración de NM. Para curva de ruptura N ^o 2-24 h.....	78
4.3.4 Absorbancia y concentración de NM. Para curva de ruptura N ^o 3-24 h.....	79
4.3.5 Absorbancia y concentración de NM. Para curva de ruptura N ^o 1-48 h.....	80
4.3.6 Absorbancia y concentración de NM. Para curva de ruptura N ^o 2-48 h.....	81



4.3.7 Absorbancia y concentración de NM. Para curva de ruptura N° 3-48 h.....	82
4.3.8 Concentración de NM para la curva de ruptura de MC sintetizado a 24 horas.....	83
4.3.9 Concentración de NM para la curva de ruptura de MC sintetizado a 48 horas.....	86
4.3.10 Cantidad adsorbida para el material de carbono de 24 horas....	89
4.3.11 Cantidad adsorbida para el material de carbono de 48 horas....	89
4.4.1 Valores estadísticos del análisis de varianza de un factor.....	91
4.4.2 Prueba t para dos muestras.....	92
4.5.1 Costos fijos.....	93
4.5.2 Costos variables MC sintetizado a 24 horas.....	94
4.5.3 Costos variables MC sintetizado a 48 horas.....	95



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Pág
2.1 Toneladas de carbono por hectárea en el bosque primario.....	15
2.2 Naranja california.....	18
2.3 Secciones de la naranja.....	18
2.4 Biomasa convertida en el material de carbono.....	21
2.5 Nanoestructura de carbono.....	25
2.6 Nanotubos de carbonos.....	28
2.7 Nanotubos de única capa y capa múltiple.....	29
2.8 Orientación al azar, concéntrica y radial de las capas en las esferas de carbono.....	32
2.9 Representación de: (a) carbono con estructura de cebolla, (b) agregados de las estructuras de carbono tipo cebolla.....	32
2.10 Modelo de corte de una partícula de material de carbono con capas concéntricas.....	33
2.11 Tipos de isothermas de adsorción.....	35
2.12 Perfiles de concentración para la adsorción en un lecho fijo.....	38
2.13 Curva de ruptura para adsorción en un lecho fijo.....	39
2.14 Curva de ruptura para una estrecha zona de transferencia de materia.....	40
2.15 Curva de ruptura para una amplia zona de transferencia de materia.....	41
2.16 Apariencia de la grafica de la ley de Beer.....	44
2.17 Naranja de metilo.....	45
3.1 Concha de naranja cortadas y limpias.....	51
3.2 Estufa “Memmert Edelstah Rostfrel”.....	52



3.3 Biomasa después del proceso de molienda y tamizado.....	52
3.4 (a) Balanza “Denver instrument M-220”, (b) Estufa “Gravity Convection Oven” de precisión.....	53
3.5 Reactor hidrotérmico construido de acero inoxidable y teflón.....	54
3.6 Síntesis del material de carbono terminado una vez transcurrido el tiempo establecido	54
3.7 Material de carbono sintetizado después de 24 h.....	55
3.8 Filter paper cualitativo 100 mm*100 circles.....	55
3.9 Filtrado sencillo.....	56
3.10 Material de carbono sintetizado.....	57
3.11 Montaje del diseño de adsorción dinámica.....	59
3.12 Soluciones de diferente concentraciones de la solución madre de naranja de metilo.....	61
3.13 Equipo UV-visible Genesys 8.....	62
3.14 Equipo Visible Spectronic 20.....	62
4.1.1 Biomasa molida y tamizada.....	67
4.1.2 Material de carbono seco.....	70
4.2.1 Montaje del sistema de adsorción.....	74
4.3.1 Espectro de absorción del naranja de metilo.....	75
4.3.2 Curva de absorbancia contra concentración.....	76
4.3.3 Curva de ruptura N ⁰ 1, MC 24 horas.....	84
4.3.4 Curva de ruptura N ⁰ 2, MC 24 horas.....	84
4.3.5 Curva de ruptura N ⁰ 3, MC 24 horas.....	85
4.3.6 Curva de ruptura N ⁰ 1, MC 48 horas.....	87
4.3.7 Curva de ruptura N ⁰ 2, MC 48 horas.....	87
4.3.8 Curva de ruptura N ⁰ 3, MC 48 horas.....	88
4.5.1 Costo del MC sintetizado a 24 horas.....	95
4.5.2 Costo del MC sintetizado a 48 horas.....	96



INTRODUCCIÓN

El presente trabajo de grado propone la síntesis de un material de carbono a partir de un desecho vegetal tal como la concha de naranja, para ser aplicado como un adsorbente en soluciones con pigmento. Dicho material de carbono se realiza a través del proceso de carbonización hidrotérmica. Este proceso se había implementado en años anteriores pero con el desarrollo de la industrialización, no tuvo mucho auge. Hoy en día con la gran contaminación ambiental este proceso se ve muy prometedor ya que no emite CO_2 al ambiente y su costo de producción es muy bajo. Una de las ventajas del proceso de carbonización hidrotérmica es que procesa residuos problemáticos cuya eliminación es muy costosa y la biomasa utilizada no necesita estar seca.

Este trabajo de grado presenta los siguientes objetivos: (1) Sintetizar el material de carbono mediante el proceso HTC usando como biomasa vegetal la concha de naranja, (2) Desarrollar un sistema para la adsorción dinámica del naranja de metilo, (3) Elaborar las curvas de rompimiento de adsorción de naranja de metilo, (4) Evaluar el efecto del tiempo de síntesis del material de carbono, sobre la adsorción dinámica de naranja de metilo aplicando como método estadístico de los valores medios y varianza, (5) Estimar los costos para obtener el material de carbono.

En esta investigación se emplea de un reactor hidrotérmico y una estufa como equipos principales, para el proceso de adsorción dinámica se utilizó una columna como sistema por donde pasaba un flujo constante bajo condiciones de temperatura y presión ambiente, se aplicó la ley de Beer y los modelos de isotermas de adsorción y se calculó los costos asociados al proceso de producción del material de carbono

A continuación se presentarán varias secciones en el trabajo especial de grado capítulo I: planteamiento del problema, objetivos, justificación y limitaciones; seguidamente se encuentra el capítulo II: antecedentes y bases teóricas; posteriormente, el capítulo III: metodología; luego en el capítulo IV:



análisis e interpretación de los resultados, y finalmente, las conclusiones y recomendaciones más relevantes de la investigación.

Este estudio de adsorción de solución con pigmento por medio del proceso de carbonización hidrotérmica sigue una línea de investigación en la Universidad de Carabobo, con el fin de ver el comportamiento de dicho material ante soluciones de iones y pigmento bajo un sistema dinámico y estático, abriendo así el interés para continuar realizando próximos estudios y en un futuro poder patentar este material adsorbente obtenido y así bajar los costos a las industrias y disminuir la gran contaminación ambiental que sufre nuestro país.



CAPITULO I

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1 DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

Actualmente con el crecimiento mundial de la población, la gran contaminación ambiental que ha sufrido nuestro planeta, se ha incrementado el interés por la obtención de nuevos materiales de carbono.

Los materiales de carbono presentan una amplia variedad de propiedades que los hace insustituibles en campos de aplicaciones muy diferentes. (Tascón, 2007). El auge que han tenido estos materiales se debe a un proceso innovador el cual es llamado carbonización hidrotérmica (HTC): proceso de transformación de la biomasa; el cual puede convertirse en una técnica prometedora para el diseño de una rica familia de materiales de carbono con importantes aplicaciones.

Los materiales de carbono se han utilizado de manera extensiva en muchas industrias, para eliminar o recuperar compuestos orgánicos como tintes o disolventes de las aguas o purificar el aire, así como en las plantas potabilizadoras, purificación de agua y en corrientes de aguas residuales para eliminar compuestos orgánicos, cloro y algunos metales pesados. Donde se usan los lechos de carbono para la depuración del agua de suministro urbano (Sevilla, 2007). Junto con la gran facilidad y rapidez de eliminación del medio tratado y la posibilidad de una vez agotado, ser regenerado para su reutilización, permite un tratamiento eficaz y económico en múltiples aplicaciones, en muchas de las cuales es un producto insustituible (Sevilla, 2007).

Las biomásas empleadas para este proceso son materiales vegetales los cuales provienen directamente de residuos agrícolas, maderas y cultivos herbáceos de energía; y también contienen carbohidratos, que normalmente



incluyen azúcares, almidón, hemicelulosa, y otros productos de deshidratación de la glucosa, furfural y el hidroximetilfurfural (Bo, 2008).

La biomasa, debido a su bajo valor, rápida regeneración, su facilidad de acceso y su amistad con el medio ambiente, se ha utilizado como un material de partida para la síntesis de los materiales de carbono (Bo, 2008).

Debido a la utilidad del material carbono, se desea estudiar la obtención del mismo a través de la carbonización hidrotérmica (HTC) usando biomasa vegetal para determinar su posible aplicación como material adsorbente de contaminantes disueltos, pigmentos, entre otros (Avendaño, 2009).

Con este estudio se pretende realizar una alternativa viable para mejorar los procesos de tratamiento de efluentes a través de la transformación de la biomasa vegetal, ofreciendo así una alternativa más económica y amigable con el ambiente.

1.2 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

El problema de los efluentes industriales y domésticos está íntimamente relacionado con la contaminación ambiental, ya que constituye una de sus causas. Con el aumento de la población y las necesidades creadas, se fueron multiplicando los problemas que ocasionan los residuos generales, que lógicamente van en aumento con aquélla. No solo es el incremento lógico de las aguas cloacales sino también de los residuos industriales, que puede decirse son el costo de una nación industrializada. Este último es el que con más detenimiento debe estudiarse, ya que las soluciones que pueden aplicarse para resolver el problema de la contaminación ambiental derivados de los efluentes industriales, son los más perjudiciales.

Más del 95% de las aguas residuales a nivel nacional que se consumen en viviendas, oficinas, servicios públicos, comercios e industrias, son vertidas a quebradas, ríos, lagunas y al mar, sin el tratamiento adecuado y necesario, al extremo que en muchos casos esta situación afecta a embalses para



consumo de comunidades como "La Mariposa" y "La Pereza" (Caracas), "Turimiquire" (Oriente), "Cumaripa" (Yaracuy), "Dos Carritos" (Lara), "Calabozo" (Guarico), "El Isidro" (Coro), "Burro Negro" (Zulia), Pao Cachinche y Canoabo en Carabobo. Muy pocas industrias y complejos hoteleros han instalado las requeridas plantas de tratamiento que establece el ordenamiento jurídico sobre la materia, y esas han usado en su mayoría tecnologías de desecho que pasan más tiempo dañadas que en funcionamiento. En investigación hecha por "FORJA" en la isla de Margarita, las aguas negras de hoteles, son transportadas en cisternas sin el tratamiento final requerido, para cultivos de frutales, cargando a los suelos de nitritos, nitratos, sulfitos y otros combinados químicos tóxicos que se perciben en los productos y lógicamente se manifiestan en los consumidores a través de extrañas enfermedades (Guevara, 2009).

Por lo tanto es importante evitar la contaminación de efluentes aplicando métodos de tratamiento que se clasifican según su función y aplicabilidad; entre los cuales se pueden citar: elementos insolubles separables físicamente con o sin floculación, Elementos orgánicos separables por adsorción, Elementos separables por precipitación, Elementos que pueden precipitar en forma de sales insolubles de hierro o de complejos, Elementos separables por desgasificación o *stripping*, entre otros.

Lo que nos ha motivado a encontrar y desarrollar un material de carbono que sea amigable con el ambiente, a partir de una biomasa vegetal y buscando así alternativas más económicas, para verificar la adsorción de pigmentos en solución.

1.2.1. Situación actual

Hoy en día los procesos industriales han adoptado los materiales adsorbentes como la vía para la purificación de los productos y tratamientos de efluentes; siendo esto un problema significativo en lo que respecta a la



contaminación ambiental ya que al no tratarse de manera adecuada estos efluentes se generan problemas aun mayores como provocar el envenamiento de la vida acuática y agravándose así con el vertiginoso crecimiento demográfico de cuencas y lagos; trayendo como consecuencias graves a la población fundamentalmente perdidas de terrenos agrícolas, infraestructura para la producción y cultivos permanentes. Así como también áreas urbanas, construcción e infraestructura de servicios. Por lo que se hace necesario el interés de realizar investigaciones que profundicen y den una mejora a estos problemas y así poder preservar el ambiente.

1.2.2. Situación deseada

Obtener un material de carbono con las características de purificar y eliminar contaminantes así como de eliminar colores y olores en soluciones acuosas; a partir de biomasa vegetal, aportando así información a las investigaciones que actualmente están en auge en el campo científico, aportando mejoras al medio ambiente y aportando alternativas a las industrias para la reducción de costos.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1. Objetivo general

Obtención de material de carbono a partir de biomasa vegetal a escala de laboratorio mediante el proceso de carbonización hidrotérmica para ser usado como adsorbente de naranja de metilo en medio acuoso .

1.3.2. Objetivos específicos

1. Sintetizar el material de carbono mediante el proceso HTC usando como biomasa vegetal la concha de naranja.
2. Desarrollar un sistema para la adsorción dinámica del naranja de metilo.



3. Elaborar las curvas de rompimiento de adsorción de naranja de metilo.
4. Evaluar el efecto del tiempo de síntesis del material de carbono, sobre la adsorción dinámica de naranja de metilo aplicando un método estadístico.
5. Estimar los costos para obtener el material de carbono.

1.4. JUSTIFICACION

Hoy en día existe una necesidad de desarrollo de nuevas tecnologías para darle un aporte al ámbito industrial en el campo de soportes catalíticos y adsorbentes. Dicha necesidad está muy enlazada al beneficio del medio ambiente debido a la gran contaminación que tiene nuestro ecosistema actualmente. También es de provecho para los tratamientos de efluentes y todo lo relacionado con la purificación del agua. En la actualidad en nuestro país el tratamiento del agua potable se ha visto muy afectado debido a que los tratamientos no están siendo realizados. Además a nivel científico se daría respuesta a varias interrogantes sobre el proceso, costos entre otros.

Por tales motivos se hace conveniente realizar dicha investigación donde se aportaría una vía alternativa para disminuir la gran contaminación que durante muchos años se le ha dado al ambiente, bajando costos energético y aprovechando un desecho vegetal. Este trabajo presentara una metodología para la obtención de dicho material, y la realización de siguientes estudios que puedan seguir innovando dicha obtención.

1.5. LIMITACIONES

Los estudios acerca de la carbonización hidrotérmica han sido muy escasos por lo que no hay suficientes investigaciones que traten este tema. Para su realización se necesita la disponibilidad de los laboratorios y equipos necesarios para su síntesis, así como disposición de la energía eléctrica y el funcionamiento de los equipos.



CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

2.1 ANTECEDENTES

Goncalves y Meijide (2011) realizaron una investigación para evaluar el material de Carbono sintetizado por carbonización hidrotérmica a partir de biomasa vegetal como adsorbente de iones Cu(II) en solución acuosa. Luego se realizó la evaluación de las características funcionales del material de Carbono sintetizado. Por último se establecieron las condiciones en las que se efectuó la adsorción estática de iones Cu(II) en solución acuosa. Durante el desarrollo de la investigación se estudió la influencia de la temperatura y tiempo de reacción en las características funcionales del material de Carbono sintetizado, en el rendimiento del mismo y en la adsorción de iones Cu(II) en solución acuosa. Para la realización de dicha investigación se empleó una estufa y un reactor hidrotérmico para la síntesis del material de Carbono, así como también equipos como espectrofotómetro para obtener los espectros infrarrojos y UV-Visible para las pruebas de adsorción.

Se obtuvieron cuatro materiales de Carbono sintetizados bajo diferentes condiciones de temperatura y tiempo, y en todos estos se evidenció adsorción.

La semejanza entre este trabajo de grado y la investigación es la síntesis del material de carbono por carbonización hidrotérmica así como también las condiciones de reacción, y la diferencia más significativa es que se efectuara la adsorción dinámica de naranja de metilo en solución acuosa.

Así mismo, BO *et al.* (2008) realizaron un estudio sobre las ventajas de uso de biomasa para la producción de carbono funcional debido a su bajo precio, gran cantidad disponible, rápida regeneración, fácil acceso y que no perjudica al ambiente, a pesar de los debates entre muchos científicos e



ingenieros acerca de los biocombustibles, la bioenergía y los biomateriales. La carbonización hidrotérmica (HTC), es un método tradicional, pero revivió recientemente, tiene un gran potencial para funcionar como la ruta más prometedora debido a sus propiedades intrínsecas, tales como carbono de alta eficiencia bajo condiciones suaves ($\leq 200^{\circ}\text{C}$), y abundantes grupos funcionales que permanecen en la superficie del producto. La semejanza entre el trabajo de grado y esta investigación es la utilización de la técnica de carbonización hidrotérmica (HTC) para la obtención de material de carbono a partir de biomasa vegetal.

Resulta oportuno mencionar la investigación de, Avendaño *et al.* (2009) los cuales realizaron un trabajo que se basó en la realizaron de estudios sobre las rutas de síntesis de materiales carbonáceos donde se concluye que dichas reacciones requieren de condiciones severas de reacción. Sin embargo, los métodos hidrotérmicos representan una poderosa herramienta para la síntesis de materiales de carbono mediante carbonización a bajas temperaturas ($< 200^{\circ}\text{C}$) y presión autógena. Dichos métodos poseen la ventaja de generar estructuras híbridas metal/carbono en un solo envase de reacción (*onepot*). En la investigación se llevó a cabo la síntesis de microesferas de carbono decoradas con nanoagregados de heteropolimolibdatos (NHPM)/carbono a partir de la carbonización hidrotérmica de carbohidratos y AFM. La semejanza de esta investigación con el trabajo de grado es que ambos utilizan la técnica de carbonización hidrotérmica para la obtención de material de carbono.

Por otro lado, Foo *et al.* (2011) hicieron un trabajo donde exploraron la viabilidad de la cáscara de naranja, como un material de biomasa presentándolo como una alternativa para la preparación de carbón activado (OPAC) a través de la activación inducida por microondas de K_2CO_3 . Las



características vírgenes de OPAC fueron examinados por los poros haciendo un análisis estructural, microscopía electrónica de barrido, espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, isoterma de adsorción, análisis elemental, la acidez superficial/basicidad y medición de potencial zeta. La semejanza de esta investigación con nuestro trabajo de grado es la implementación de la concha de naranja como biomasa para obtener el material de carbono y la diferencia es que nuestro trabajo de grado lo hará a través de la técnica de carbonización hidrotérmica y dicha investigación lo hace a través de la activación inducida por microondas de K_2CO_3

En ese mismo sentido, Rosas *et al.* (2009) realizaron una investigación mediante el proceso de carbonización para la obtención de carbono. Para dicha obtención se empleó la cáscara de naranja y la gasificación parcial con CO_2 . La piel de naranja contiene una cantidad significativa de materia inorgánica, principalmente potasio, calcio y fósforo. La gasificación de CO_2 es catalizada por potasio y calcio, dando lugar a carbonos con una estructura microporosa. El carbono con alto contenido de potasio muestra relativamente alta capacidad de adsorción, una superficie específica de alrededor de $1200m^2/g$. La semejanza de esta investigación con nuestro trabajo de grado es que en ambos se empleó como materia prima la concha de naranja para la obtención del material de carbono y el proceso de carbonización. La diferencia es que en el proceso de carbonización emplearon una corriente de gasificación de CO_2 para la aplicación de otros estudios.

También, Arulkumar *et al.* (2010) realizaron un estudio sobre la optimización de la adsorción de un colorante de naranja mediante el carbono de *thespesiapopulnea* que es un árbol grande que se encuentra en las regiones tropicales y los bosques costeros de la India, sus vainas fueron utilizadas como materia prima para la obtención del carbono utilizando la metodología



de superficie de respuesta. El carbono se utilizó para la eliminación del colorante de naranja mediante la adsorción. Los efectos de diversos parámetros como el tiempo de agitación, concentración del colorante inicial y la dosis adsorbentes que se estudiaron utilizando la metodología de superficie de respuesta (RSM). Como resultados se obtuvieron que 0,54 g de carbono se requiera para la máxima adsorción de naranja dentro de un periodo de tiempo de 4,03 h. Los datos de la adsorción fueron modelados usando las isothermas de Freundlich y Langmuir. La semejanza de esta investigación con el trabajo especial de grado es el estudio de la adsorción de una solución coloreada empleando carbono como material adsorbente y la diferencia es que dicho material carbono lo obtiene de *thespsiapopulnea* y esta investigación de la concha de la naranja.

Por otra parte, Mehmet *et al.* (2010) hicieron un estudio sobre la biomasa muerta como un precursor abundante, renovable y de bajo costo para la producción de carbón activado (AC). Al respecto el AC fue preparado por activación química de las hojas muertas de *P. oceánica* (L). El proceso de preparación consistió de una impregnación de cloruro de zinc de una relación de hasta el 45%, seguido de carbonización en atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 873K. La adsorción potencial de POAC para remover azul de metileno (MB) de soluciones acuosas fue así mismo investigada variando las condiciones de la concentración inicial, dosis de carbón, pH, temperatura y las condiciones experimentales óptimas fueron determinadas. El modelo Langmuir suministró la mejor adaptación a la data experimental y la capacidad de adsorción aumentada con el incremento de temperatura. Los resultados mostraron que el precursor propuesto lleva al AC a la cabecera con un incremento en la capacidad de adsorción de MB alcanzando el valor de 285.7mg/g a 318K. Las hojas muertas de *P. oceánica* (L) pueden ser usadas como material para la preparación de carbón altamente activado. La semejanza del trabajo de grado con esta investigación es la adsorción de un



compuesto utilizando como adsorbente un material de carbono a partir de biomasa, con la diferencia que esta investigación produce carbón activado por la activación química de las hojas muertas y el trabajo de grado producirá un material de carbono a partir de la carbonización hidrotérmica

También, Soraya *et al.* (2011) realizaron un estudio sobre el monolito cordierita que fue satisfactoriamente modificado a material carbonoso nombrado como monolito de cubierta de carbono (CCM). Los estudios de superficie mostraron que cerca 65% del total del volumen del poro cae en el rango de mesoporos con funcionalidad ácida dominando encima de la superficie. Los datos experimentales de adsorción fueron llevados a estudios de aplicabilidad de CCM para remover el naranja de metilo (MO) de una solución acuosa. Diferentes parámetros como el efecto de la concentración de MO, tiempo de contacto, pH inicial, regeneración y potencial de desorción de CCM fueron estudiados. La adsorción óptima de MO en CCM fue observada a pH6. El incremento de la concentración inicial de MO de 50 a 500mg/L lleva a un incremento en la capacidad de adsorción de (15,99 a 88,5) mg /g. El rango de tiempo de equilibrio observado fue de (5000 y 5800) min. Los estudios lineales y no lineales de la isoterma mostraron mejor aplicabilidad en el modelo Freundlich. Los estudios cinéticos mostraron ajustarse mejor para el modelo de orden pseudo-secundario. El modelo Weber y Morris mostró una multi-linealidad indicando que dos o más pasos estuvieron involucrados para describir el proceso de adsorción. Los estudios de desorción mostraron una recuperación máxima de MO cuando solución alcalina NaOH fue utilizada como diluyente. Los estudios de regeneración mostraron una disminución en la capacidad de adsorción de (47.93 a 23.76) mg / g después de 3 ciclos. La semejanza de esta investigación son el trabajo de grado es la remoción del naranja de metilo a través de la adsorción, controlando diferentes parámetros; la diferencia es que en el



trabajo de grado no se estudiará la desorción ni la regeneración del adsorbente.

Por otro lado, Álvarez *et al.* (2005) hicieron una investigación sobre el efecto de la oxidación de la superficie, pH de la solución, y la fuerza iónica sobre la adsorción estática de una solución acuosa de $Zn(II)$, mediante carbones activados en forma de granos y de tela. Además los efectos de la oxidación de la superficie y la presencia de oxígeno en materia orgánica natural, bajo condiciones dinámicas, utilizando una columna de tejido de carbón activado. En condiciones estáticas la oxidación en la superficie aumento en gran medida la adsorción de $Zn(II)$. También un aumento de pH de la solución en un rango de 3-6 aumentó la adsorción de $Zn(II)$. No obstante en los experimentos llevados en la columna de carbono fue más eficaz para la adsorción de los iones de $Zn(II)$.

Es importante destacar la semejanza de esta investigación con el trabajo especial de grado, la cual es el estudio de la adsorción dinámica de una solución acuosa, a pesar de que no se trate del mismo adsorbente puesto que en esta se trabajó con carbón activado y en esta se trabajará con material de carbono.

Después de las consideraciones anteriores, Schneider *et al.* (2007) realizaron un estudio sobre la capacidad de adsorción de iones de cromo en un lecho de carbón activado bajo condiciones de temperatura de 20, 30 y 40 °C. Los experimentos fueron llevados a cabo en el intervalo de pH de 4.0-4.5, un caudal de 2 mL/min. Y se obtuvieron curvas de rupturas con concentraciones de alimentación entre 0,17 hasta 3,42 meq/L. también el modelo de Freundlich se ajustó a los datos dinámicos de isothermas experimentales, que fue bien descrito por un modelo matemático que considera un balance de masa en la fase fluida y en el adsorbente



suponiendo como intrapartícula como el paso de control de velocidad. También se estimaron parámetros termodinámicos como la energía libre de Gibbs (ΔG^0), entalpía (ΔH^0), y entropía (ΔS^0), para la adsorción del cromo. Los resultados sugieren que el proceso de adsorción es un proceso no espontánea y endotérmico, con una entropía positiva. La semejanza existente entre las investigaciones, es el estudio de la capacidad de adsorción de un adsorbente a través de la adsorción dinámica y la construcción de curvas de ruptura como apoyo para la misma, a pesar de no tratarse del mismo adsorbente puesto que se trabajará con material de carbono el cual se sintetiza de una forma distinta al carbón activado.

2.2 BASES TEÓRICAS

2.2.1 BIOMASA

- **Definición**

El término biomasa se refiere a toda la materia orgánica que proviene de árboles, plantas y desechos de animales que pueden ser convertidos en energía; o las provenientes de la agricultura (residuos de maíz, café, arroz, macadamia), del aserradero (podas, ramas, aserrín, cortezas) y de los residuos urbanos (aguas negras, basura orgánica y otros). Esta es la fuente de energía renovable más antigua conocida por el ser humano, pues ha sido usada desde que nuestros ancestros descubrieron el secreto del fuego. (Manual sobre la energía renovable, 2002)

- **El recurso biomásico**

Se considera que la biomasa es una fuente renovable de energía porque su valor proviene del Sol. A través del proceso de fotosíntesis, la clorofila de las plantas captura su energía, y convierte el dióxido de carbono (CO_2) del aire y el agua del suelo en carbohidratos, para formar la materia orgánica. Cuando estos carbohidratos se queman, regresan a su forma de dióxido de carbono y agua, liberando la energía que contienen. En la figura 2.1 se muestran los

contenidos de carbono en la biomasa existente en un bosque primario.
(Manual sobre la energía renovable, 2002)

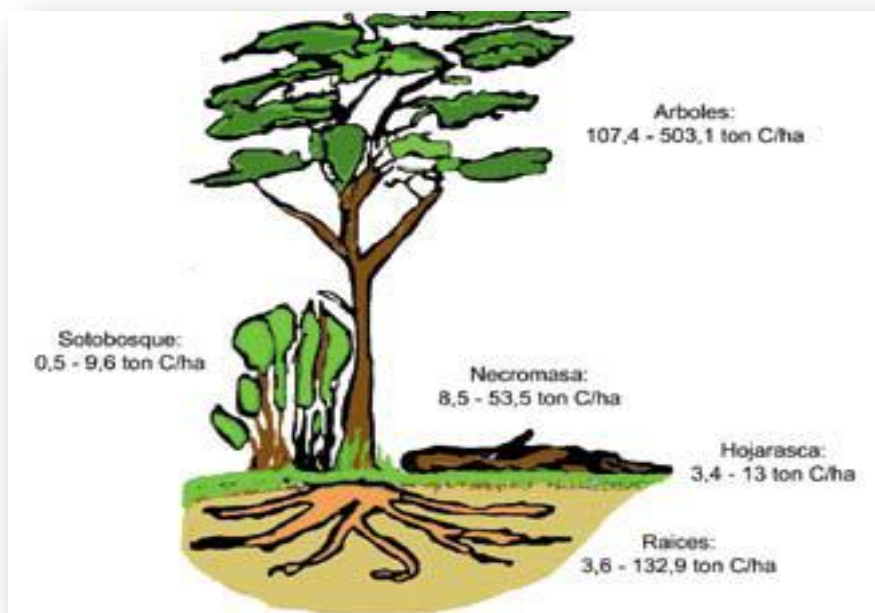


Figura 2.1 Toneladas de Carbono por hectárea en el bosque primario
(Manual sobre la energía renovable, 2002)

- **Tipos de Biomasa**

Los recursos biomásicos se presentan en diferentes estados físicos que determinan la factibilidad técnica y económica de los procesos de conversión energética que pueden aplicarse a cada tipo en particular. Por ejemplo, los desechos forestales indican el uso de los procesos de combustión directa o procesos termoquímicos; los residuos animales indican el uso de procesos anaeróbicos (bioquímicos), etc.

El estado físico de la biomasa puede clasificarse según el tipo de recurso, como se indica en la tabla siguiente:



TABLA 2.1
Estados típicos de la Biomasa

Recursos de biomasa	Tipo de Residuo	Característica Física
Residuos Forestales	Corteza, aserrín, raíces, astillas, ramas	Polvo, Sólido
Residuos Agropecuarios	Cáscaras y pulpas de frutas y vegetales Cáscaras y polvo de grano secos (arroz y café) Residuos de cosechas: tallos y hojas	Sólido, alto contenido de humedad Polvo
Residuos Industriales	Pulpa y cáscaras de fruta Residuos de procesamiento de carne Grasa y aceites vegetales	Sólido, humedad moderada
Residuos Urbanos	Agua Negras Desechos domésticos orgánicos (Cascaras de vegetales) Basura orgánica (Madera)	Líquido, Solido con alto contenido de humedad

Fuente: Manual sobre la energía renovable, 2002



2.2.2 LA NARANJA

- **Definición**

La naranja es una fruta cítrica comestible obtenida del naranjo dulce. La naranja se originó hace unos 20 millones de años en el sudeste asiático. Desde entonces hasta ahora han sufrido numerosas modificaciones debidas a la selección natural y a hibridaciones naturales producidas por el hombre, como las originadas por patrones y por injertos para que las especies se pongan más resistentes a plagas y enfermedades, a diferentes tipos de clima, suelos no aptos para el cultivo, entre otras cosas.(Avilan, 1987)

- **Naranja California**

Son innumerables las variedades de naranjas, ya que constantemente la lista aumenta por la aparición de nuevos materiales, generalmente, procedentes de mutaciones somáticas espontáneas. Sin embargo, las naranjas pueden clasificarse en tres grupos: naranjas dulces, de ombligo y sin ácido (Avilan Luis, 1987).En este trabajo de investigación se enfocara en el estudio de la naranja de ombligo Washington Navel o Bahía que es la única variedad de ombligo cultivada en Venezuela. Las naranjas son grandes y de corteza gruesa. Se diferencian fácilmente de las otras por tener ombligo o fruto secundario rudimentario en la parte basal. En los huertos venezolanos, como consecuencia de la mala selección de las plantas sembradas, se encuentran algunas con ombligos muy prominentes, contienen una cantidad moderada de jugo y, por lo general ninguna semilla. Es de madurez temprana y se desprende con facilidad al madurar. Se consume como fruta fresca y no es apropiada para la industria de jugo. La California exige climas suaves, por lo que debe cultivarse a más de seiscientos (600) metros sobre el nivel del mar. Es la variedad de naranjas que obtiene generalmente el precio de venta en el mercado. (Avilan, 1987)

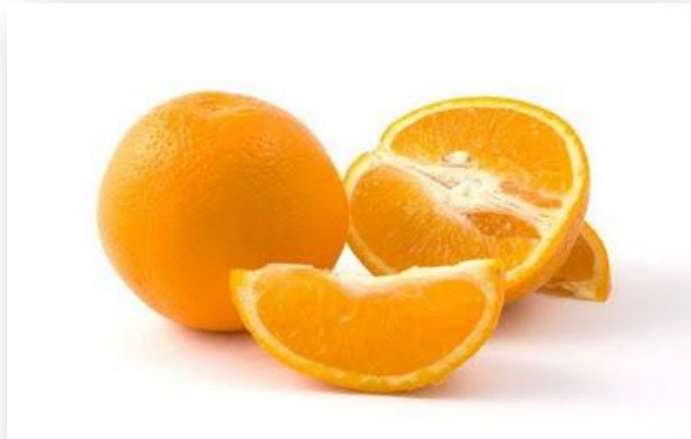


Figura 2.2 Naranja California

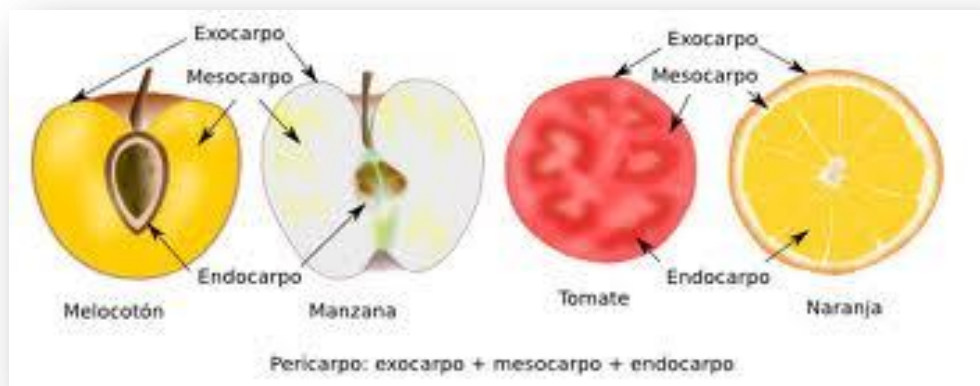


Figura 2.3 Secciones de la naranja

- **Composición de la concha de naranja**

En la tabla 2.2 se muestra la composición general de la concha de naranja



TABLA 2.2

Composición general de la concha de naranja

Componentes	Concha de Naranja
Humedad	(3,31 ± 0,19) g/100g
Ceniza	(4,86 ± 0,02) g/100g
Grasa	(1,64 ± 0,13) g/100g
Proteína	(5,07 ± 0,25) g/100g
Calcio	(27,34 ± 0,31) mg/100g muestra seca
Magnesio	(8,64 ± 0,40) mg/100g muestra seca
Zinc	(0,38 ± 0,11)mg/100g muestra seca
Ácido Ascórbico	(16,25 ± 1,43)mg/100g muestra seca
Carotenoides totales	(2,25 ± 0,17)mg/100g muestra seca
Fibra dietética insoluble	(48,03 ± 2,04) g/100g muestra seca
Fibra dietética soluble	(1,77 ± 0,02) g/100g muestra seca
Fibra dietética total	(49,78 ± 2,04) g/100g muestra seca
Polifenoles totales(gGAE/ Kg)	(43,3 ± 0,39) g/100g muestra seca
EC50 (g muestra, b.s./g DPPH*)	(5,44 ± 0,2) g/100g muestra seca

Fuente: Rincón Alicia, Vásquez, Archivos latinoamericanos de nutrición (2005)



2.2.3. CARBONIZACIÓN HIDROTÉRMICA

- **Definición**

El proceso de carbonización hidrotérmica (HTC) fue descrito inicialmente por Friedrich Bergius en 1913, pero su aplicación industrial no fue desarrollada por el inicio de la época del petróleo. La aplicación del proceso HTC para tratamientos de residuos de biomasa fue investigado y desarrollado por el Profesor M. Antonietti del Max Planck Institute of Colloids and Interfaces (MPI) recientemente, publicando sus resultados en 2006

La carbonización hidrotermal es un proceso de conversión de biomasa. La materia orgánica (vegetal) se transforma en un producto similar al lignito por medio de un tratamiento térmico del material sometido a presión en suspensión acuosa a altas temperaturas (Bo, 2008).

La gran ventaja que plantea el proceso HTC es que el proceso ocurre en medio acuoso, por lo que la humedad de biomasa de origen no resulta ningún problema. El proceso permite, por un lado concentrar el poder energético de la biomasa de origen en un biocombustible sólido, y por otro, generar como un agua fertilizada que puede ser reaprovechada en las infraestructuras de riego (planta de HTC). La biomasa utilizada para este proceso incluye materiales de las plantas y carbohidratos. Los materiales crudos de las plantas se obtienen directamente de los residuos de la agricultura, madera y hierbas de los cultivos, mientras que los carbohidratos normalmente incluyen azúcares, almidón, celulosa y otros productos de la deshidratación de la glucosa (Bo, 2008).



Figura 2.4 Biomasa convertida en material de carbono

- **Proceso de Carbonización Hidrotérmica HTC**

Las estructuras de carbono representan una importante familia de materiales, debido a su potencial aplicación en diversas áreas tecnológicas. Diversos métodos han sido utilizados para la obtención de nuevos materiales basados en estructuras de carbono. Recientemente, los métodos hidrotérmicos han sido extendidos desde la síntesis de zeolitas a la formación de una gran variedad de sólidos inorgánicos nanoestructurados, convirtiéndose en una poderosa herramienta para la generación y/o procesamiento de materiales de carbono a partir de la carbonización directa de biomasa (Avendaño, 2008)

Muchas de las rutas de síntesis de materiales carbonáceos requieren condiciones severas de reacción. Sin embargo, los métodos hidrotérmicos representan una poderosa herramienta para la síntesis de materiales de carbono mediante carbonización a bajas temperaturas ($< 200^{\circ}\text{C}$) y presión autógena. Dichos métodos poseen la ventaja de generar estructuras híbridas metal/carbono en un solo envase de reacción (*one pot*) (Avendaño, 2009)

El proceso de carbonización hidrotérmica (HTC) ha revivido recientemente estudios han demostrado que para dicho proceso es necesario de condiciones severas de reacción, la reacción sucede en un recipiente sellado bajo temperaturas controladas entre $(100 \text{ y } 200)^{\circ}\text{C}$ y presión autógena bajo condiciones suaves el carbono presenta una alta eficiencia. Bergius fue el primero que descubrió la transformación hidrotérmica de celulosas en materiales similares al Carbono. (Bo, 2008) .También (Castro, 2007) habla



acerca de la conversión hidrotérmica de la biomasa en condiciones subcríticas (bajas temperaturas). La remoción del oxígeno de la biomasa sucede principalmente por su eliminación como molécula de dióxido de carbono y agua (Demirbas, 2000). Por debajo del punto crítico del agua, las reacciones hidrotérmica de la biomasa presentan un mecanismo de reacción principalmente de iones y radicales libres (Savage, 1999). Por encima del punto crítico, la biomasa despolimeriza por un mecanismo de radicales, que predomina sobre mecanismos iónicos a medida que incrementa la temperatura la biomasa (Siskin, 2000)

Xiaoming Sun y Yadong Li (2004), en su investigación obtuvieron esferas de Carbono a partir de glucosa en condiciones hidrotérmicas de 160 y 180 °C. De acuerdo a los resultados obtenidos no se obtuvieron esferas de Carbono al transcurrir 1h de reacción, sin embargo el color naranja o rojo y el aumento de la viscosidad de las soluciones resultantes indican la formación de compuestos aromáticos y oligosacáridos, que según Niki Bacile y otros (2008) son el producto de la deshidratación de la glucosa, lo que han denominado como etapa de polimerización. Cuando la solución alcanzó una sobresaturación crítica, después de 3h de reacción, resultó una ráfaga de nucleación. A este paso lo denominaron carbonización y explican que puede surgir de la reticulación inducida por deshidratación intermolecular de oligosacáridos u otras macromoléculas formadas con anterioridad con lo que podrían formarse compuestos como anillos de furano, lo que según Niki Bacile (2008) es la unidad principal que constituye al andamio Carbonoso final. Estos núcleos resultantes aumentan su tamaño de manera uniforme e isotrópicamente por la difusión de solutos hacia la superficie de las partículas hasta alcanzar el tamaño final y con superficie hidrofílica. (Goncalves, 2011)



- **Variables Involucradas y su Influencia**

Tiempo de reacción.

Los diámetros de las esferas de Carbono pueden estar influenciados por el tiempo de reacción, observándose así que al mantener una concentración y una temperatura de reacción fija y manipulando la variable tiempo, existe cambios en el diámetro de las esferas de Carbono sintetizadas, dónde a una concentración de glucosa y temperatura fija de 0,5 M, 160°C y un aumento de tiempo de 2 a 4, 6, 8 y 10h condujo a diámetros de 200 , 500, 800, 1100 y 1500nm, respectivamente, determinando así que a 3h de reacción la solución alcanzó una sobresaturación crítica, resultando en la formación primaria del núcleo con un diámetro de 150nm. Los núcleos formados aumentan su tamaño de manera uniforme e isotrópicamente por la difusión de solutos hacia la superficie de las partículas hasta alcanzar el tamaño final. Xiaoming Sun y Yadong Li (2004), Además Goncalves (2011) hizo un estudio sobre el estudio del tiempo en la carbonización hidrotérmica y les arrojó que a mayor tiempo bajo una misma temperatura obtuvieron un mayor rendimiento de reacción

Temperatura y presión de reacción.

La temperatura juega un papel súper importante en el proceso de síntesis del material de carbono, Alejandro y otros (2007) realizaron una investigación donde demostraron que el proceso de transformación de la biomasa puede ser dividido en dos temperaturas: una conversión hidrotérmica de baja temperatura (subcritica) menores a 200°C y otras a temperatura mayores de 350 °C

Cuando se aplica la conversión hidrotérmica a temperaturas bajas, conduce a la obtención de esferas de Carbono como producto mayoritario. Mientras que la conversión hidrotérmica a altas temperaturas se obtienen diversos materiales de Carbono: nanotubos de pared múltiple, fullerenos y esferas.



Concentración del precursor.

Michio Inagaki y otros (2010) demostraron que la concentración del precursor también influye en el diámetro de las nanoesferas al igual que el tiempo de reacción, donde bajo condiciones hidrotérmicas de 190°C durante 5h, se obtienen esferas de 0,25 μ m a partir de concentraciones de soluciones de sacáridos de 0,15M, y de alrededor de 5 μ m a partir de 1,5 a 3M.

Composición del material precursor.

Según Avendaño y otros (2009), y Demir-Cakan y otros (2008), el material precursor influye directamente en la textura del material de Carbono sintetizado, debido a que demostraron que cuando el material precursor es sólo glucosa, el material de Carbono es de baja porosidad (morfología homogénea), en cambio cuando se le agrega ácido fosfomolibdico (AFM) o ácido acrílico, el material de Carbono aumenta su porosidad; es decir, se encuentran decorado superficialmente. Además Bo y otros (2008) exponen que con la HTC a partir de biomasa se obtienen una rica gama de materiales de Carbono.

2.2.4 MATERIALES DE CARBONO

Los materiales de carbono presentan una amplia variedad de propiedades que los hace insustituibles en campos de aplicación muy diferentes. El amplio espectro de materiales implicados y la terminología muy variada (que frecuentemente incluye nombres derivados de la actividad industrial) hacen aconsejable establecer criterios de clasificación de estos materiales. (Tascon, 2007)

- **Definición**

El carbono dependiendo de las condiciones de formación, puede encontrarse en la naturaleza en distintas formas alotrópicas, carbono amorfo y cristalino en forma de grafito o diamante. Se conocen cinco formas alotrópicas

del carbono, además del amorfo: grafito, diamante, fullerenos, nanotubos y carbinos. (Michio, 2000)

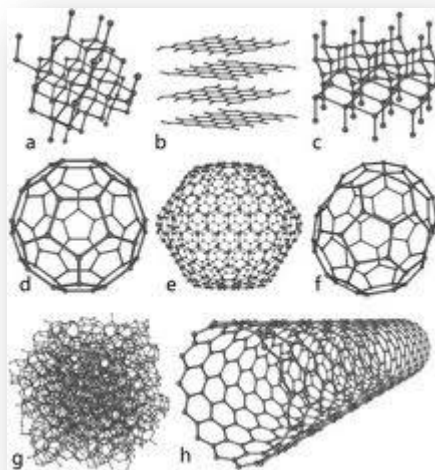


Figura 2.5 Nanoestructura de Carbono (Michio, 200)

- **Fullerenos**

Los fullerenos son estructuras huecas formadas exclusivamente por Carbono aunque también existen derivados sustituidos con una forma aproximadamente esférica estrictamente, un poliedro con un elevado número de caras. Cada átomo de Carbono está enlazado a otros tres, es decir, posee un estado de hibridación sp_2 , y toda la molécula es aromática similarmente, en principio, a lo que ocurre en el grafito y el grafeno. A pesar de ello, la estructura obviamente no es plana, sino que los 3 enlaces de cada carbono se desvían hacia un mismo lado. Como consecuencia, existe una tensión, pero la elevada simetría la distribuye por igual sobre toda la estructura. Dicha tensión se reduce, obviamente, cuanto más grande es el fullereno.

Desde el punto de vista geométrico tal estructura cerrada sólo es compatible con 12 anillos pentagonales y un número variable de anillos hexagonales (equivalentes al benceno). (Herráez, 2009)



- **Formación y Producción**

Los fullerenos se pueden formar en la naturaleza, como consecuencia de fuegos o rayos. Sin embargo, es mucho más significativa su producción artificial en el laboratorio y en la industria. Inicialmente se consiguió vaporizando grafito con un láser pulsado. En seguida se descubrió que bastaba una instrumentación más asequible, la descarga de un arco eléctrico entre dos electrodos de grafito en una atmósfera inerte de helio, este método lo inventaron en 1990 Wolfgang Krätschmer y Donald Huffman y al año siguiente fue objeto de patente europea. Del “hollín” formado sobre el cátodo se extraen los fullerenos disolviéndolos en benceno u otros disolventes orgánicos. (Herráez, 2009)

Empleando corrientes de alrededor de 50 amperios parte del grafito se vaporiza y posteriormente condensa sobre las paredes de la cámara de reacción y sobre el cátodo. La clave no parece ser tanto el método de vaporización como las condiciones en las que tiene ocasión de condensar. Principalmente, ajustando la presión del helio se controla la velocidad con la que los átomos de carbono en el vapor se alejan del electrodo caliente, y así se modula a su vez la temperatura y la densidad de los radicales de carbono que conducen a la formación de agregados de tipo fullereno C₆₀ –o, alternativamente, a otras estructuras como los nanotubos–. El rendimiento de fullereno C₆₀ puede alcanzar el 40% de todo el carbono vaporizado. (Herráez, 2009)

Otros métodos alternativos –especialmente para los fullerenos mayores– incluyen la pirolisis de diversos compuestos aromáticos, el uso de una llama de benceno, o la evaporación con un haz de electrones o por pulverización catódica (vaporización de átomos de un sólido por bombardeo con iones). A partir de estas posibilidades se ha desarrollado una nueva rama de la química, con aplicaciones en áreas diversas, como la astroquímica, la superconductividad, o la física y química de materiales. (Herráez, 2009)



- **Nanotubos de Carbono**

Los nanotubos de carbono pueden considerarse cilindros resultantes del arrollamiento sobre sí misma de una lámina de grafeno, uniendo sus bordes los nanotubos son estructuras cilíndricas, cuyos extremos pueden estar abiertos o bien cerrados con una semiesfera, la mitad de un fullereno. El diámetro de un nanotubo es de unos pocos nanómetros (de ahí su nombre; esto es entre diez y cincuenta mil veces más delgado que un cabello), mientras que su longitud puede alcanzar escala macroscópica. Los tubos tienden a empaquetarse paralelamente formando haces más gruesos. (Herráez, 2009)

Los primeros nanotubos conseguidos constaban de hasta 20 capas de cilindros concéntricos, con diámetros entre 3 y 30 nm y cerrados en sus extremos por hemifullerenos. La proximidad entre las capas es similar a la presente entre las capas planas del grafito. Por otro lado, los nanotubos de pared sencilla tienen típicamente un diámetro de 1 a 2 nm. Por lo común, las preparaciones de nanotubos son heterogéneas, con una mezcla de tubos de diferente diámetro y longitud; además, son frecuentes los defectos estructurales tanto en las paredes como en los extremos.

Pueden distinguirse 3 tipos de estructura de nanotubo, dependiendo de la forma como se produzca el cierre de la lámina de grafeno para formar el cilindro:

- En sillón – se cierra por los vértices de los hexágonos – la línea axial del cilindro pasa por un vértice de cada hexágono sucesivo.
- En zig-zag – se cierra por los lados de los hexágonos – la línea axial del cilindro pasa por un lado de cada hexágono alterno.
- Quiral – es la forma más común; hay inclinación, menor simetría y, como consecuencia, dos formas enantioméricas – la

línea axial forma un ángulo con cualquier línea que una sucesivos átomos equivalentes en los hexágonos.

- **Formación**

Desde al menos la década de 1950 se conoce la posibilidad de formar nanotubos de carbono haciendo pasar un gas que contiene carbono –por ejemplo, un hidrocarburo– sobre un catalizador. Éste consiste en partículas de metal de tamaño nanométrico, habitualmente hierro, cobalto o níquel. Las moléculas del gas se fragmentan y los átomos de carbono van depositándose en forma de tubo a partir de un átomo metálico, que queda así cerrando el extremo del tubo. En general, los nanotubos producidos catalíticamente son menos perfectos que los conseguidos con vaporización por arco eléctrico, aunque las técnicas han mejorado mucho. La principal ventaja de los métodos catalíticos es que son más fáciles de ampliar para la producción a gran escala, y la investigación reciente se ha concentrado en la obtención de nanotubos con mayor calidad. También puede usarse el método de vaporización por láser, con particular éxito para los tubos de pared sencilla. (Herráez, 2007)

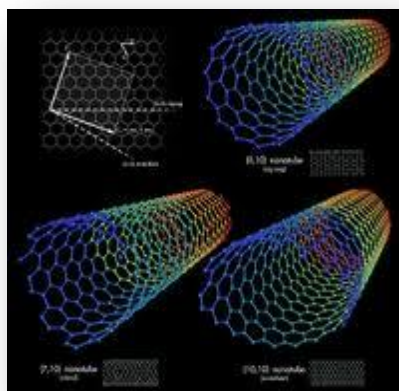


Figura 2.6 Nanotubos de Carbonos

2.2.5 CLASIFICACIÓN DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO

- De acuerdo al número de capas se clasifican en:

- Nanotubos de capas múltiples

Son aquellas formadas por capas concéntricas de forma cilíndrica, las cuales están separadas aproximadamente una distancia similar a la distancia interplanal del grafito

- Nanotubo de capa única

Son los que pueden describir como una capa bidimensional de grafito enrollada formando un cilindro de decimas de micrones de longitud y radio del orden de los nanómetros, los cuales además poseen en sus extremos semiestructura de fullerenos ver figura 2.7

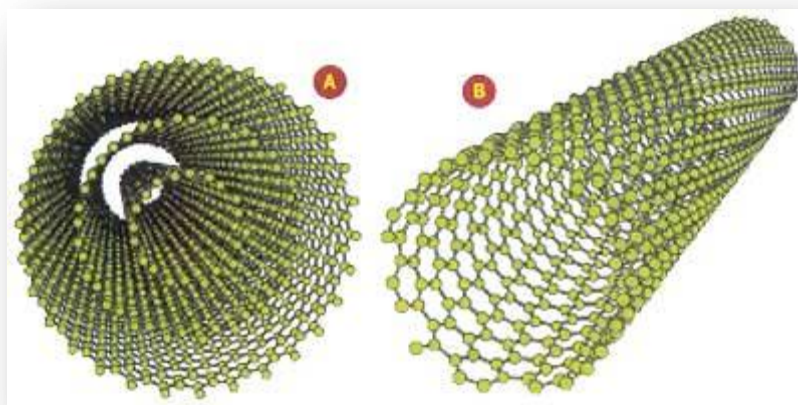


Figura 2.7 Nanotubos de única capa y capa múltiple

- De acuerdo a una clasificación genérica en:

- Nanotubos quirales

No tienen simetría de reflexión y son no isomorficos



➤ Nanotubos no-quirales

(Zigzag y armchair), poseen simetría de reflexión y son isomorficos

▪ **De acuerdo a los índices de Hamada (n,m)**

➤ Nanotubos armchair

Los nanotubos tendrán esta denominación si $(n=m)$ y si además posee una helicidad de $\theta=0^\circ$

➤ Nanotubos de Zigzag

Se llama así cuando $(m=0)$ y poseen además una helicidad de $\theta=30^\circ$

➤ Nanotubos quirales

Los nanotubos son de tipo chiral si $(n>m>0)$ y si además poseen una helicidad de $0^\circ<\theta<30^\circ$

2.2.6 ESFERAS DE CARBONO

Los materiales de carbono en forma esférica han vuelto a convertirse en un foco importante de la atención de muchos científicos. Los materiales de carbono en forma de esfera se le han dado muchos nombres como: bolas de carbono, nanoesferas de carbono, microesferas de carbono, las cebollas, microesferas mesoporosas, etc. (Deshmukh, 2010).

Las propiedades, tamaño y morfología de las esferas pueden variar, actualmente no existe ninguna nomenclatura para nombrar a estos materiales en consecuencia en esta revisión se definirá las esferas de carbono como C_{ss}

Muchas C_{ss} han demostrado estar hecho de capas de carbono que forman típicamente capas rotas concéntricas que emanan del núcleo C_{ss} y se atraen



entre sí por fuerzas de van der Waals y este conduce a las colecciones de aglomerados de Css

El estudio de la Css se puede clasificar en cuatro formas diferentes. En primer lugar, las esferas se pueden describir como:

- Una estructura sólida
- Una estructura de núcleo-corteza
- Una estructura hueca

En segundo lugar, se pueden clasificar de acuerdo a su "textura nanométrica", es decir, en términos de si las esferas están hechas decapas concéntricas, radiales o al azar

En tercer lugar, también se ha propuesto que las esferas pueden ser clasificadas en función de su tamaño, en particular, su diámetro. En este método se reconoce tres categorías:

- Esferas grafitada (2-20) nm
- Esferas menos grafitadas (50-1000)nm
- Granos de carbono (>1000)nm

En cuarto lugar, es posible clasificar las esferas en términos de estrategia de síntesis. Ya que los procedimientos utilizados para fabricar materiales esféricos de Carbono, tales como deposición de vapor químico (CVD), descarga de arco, la ablación por láser, los procesos de autoclave, etc., pueden producir materiales muy diferentes

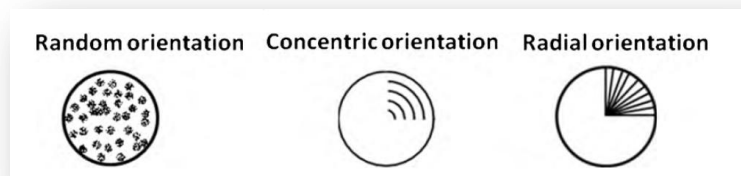


Figura 2.8 Orientación al azar, concéntrica y radial de las capas en las esferas de Carbono (Deshmukh, 2010).

2.2.7 DISPOSICIÓN DE LAS CAPAS DE CARBONOS EN LAS ESFERAS

Como se ha mencionado las esferas se pueden formar con su cadena de carbonos, capas y escamas perpendiculares o paralelo a la base del carbono. En la disposición de las capas tiene gran influencia las propiedades químicas y físicas de las esferas de carbono

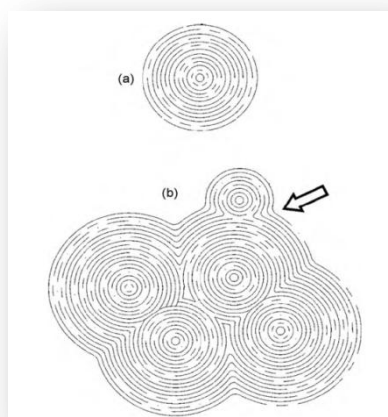


Figura 2.9 Representación de: (a) Carbono con estructura de cebolla, (b) agregados de las estructuras de Carbono tipo cebolla (Deshmukh, 2010).

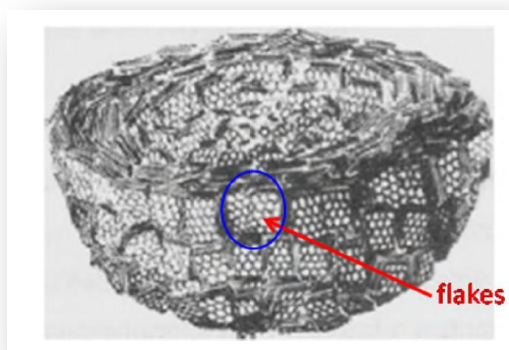


Figura 2.10 Modelo de corte de una partícula de material de Carbono con capas concéntricas. (Deshmukh, 2010).

2.2.8 ADSORCIÓN

- **Definición**

La adsorción es el fenómeno de concentración de una sustancia sobre la superficie de un sólido o líquido, la sustancia atraída hacia la superficie se llama fase adsorbida, mientras que aquella a que se adhiere es el adsorbente. La magnitud del efecto de la adsorción depende de la temperatura, la naturaleza de la sustancia adsorbida (el adsorbato), la naturaleza y el estado de subdivisión del adsorbente (el sólido dividido finamente) y la concentración (Castellan, 1987).

La adsorción se debe distinguir de la absorción, en este último proceso una sustancia no sólo es retenida en la superficie, sino que pasa a través de ella para distribuirse por toda la masa de un sólido o líquido. Así, el agua es absorbida por una esponja. Cuando exista duda acerca de si un proceso es realmente de adsorción o de absorción, se emplea el término *sorción*. (Castellan, 1987)



- **Tipos de adsorción**

Existen dos tipos de adsorción la física y la química, aunque la diferencia teórica entre la adsorción física y química es clara en la práctica, la distinción no es tan simple. Los siguientes parámetros pueden utilizarse para evaluar un sistema adsorbente adsorbato para establecer el tipo de adsorción. (Castellan, 1987)

- ✓ El calor de la adsorción física es del mismo orden de magnitud que el calor de licuefacción, mientras el calor de quimisorción es del mismo orden que el correspondiente a las reacciones químicas. Debe precisarse que el calor de adsorción varía con la cobertura de la superficie, debido a los efectos de las interacciones laterales.
- ✓ La adsorción física ocurre bajo condiciones convenientes de temperatura y presión en cualquier sistema gas-sólido, mientras la quimisorción tiene lugar solamente si el gas es capaz de formar un enlace químico con la superficie.
- ✓ Una molécula físicamente adsorbida puede ser removida sin cambio al disminuir la presión, a la misma temperatura a la que ocurrió la adsorción. La remoción de una capa quimisorbida es más difícil.
- ✓ La adsorción física puede involucrar la formación de capas multimoleculares, mientras la quimisorción es siempre completada por la formación de una monocapa (En algunos casos la adsorción física puede ocurrir encima de una monocapa quimisorbida).
- ✓ La adsorción física es instantánea (la difusión en los poros del adsorbente es la que consume tiempo), mientras la quimisorción puede ser instantánea, pero generalmente requiere energía de activación.

2.2.9 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

- **Definición**

La capacidad de adsorción está definida en base a las isothermas de adsorción en disolución. La isoterma de adsorción es la relación de equilibrio entre la concentración en la fase fluida y la concentración en las partículas de adsorbente a una temperatura determinada. Para el caso de gases la concentración viene generalmente dada como fracción molar o como presión parcial. Para los líquidos la concentración se expresa habitualmente en unidades de masa, tales como partes por millón (ppm). La concentración de adsorbato sobre el sólido viene dada como masa adsorbida por unidad de masa de adsorbente original. (Castellan, 1987)

- **Tipos de isothermas**

Las isothermas de adsorción son 5 y se presentan a continuación:

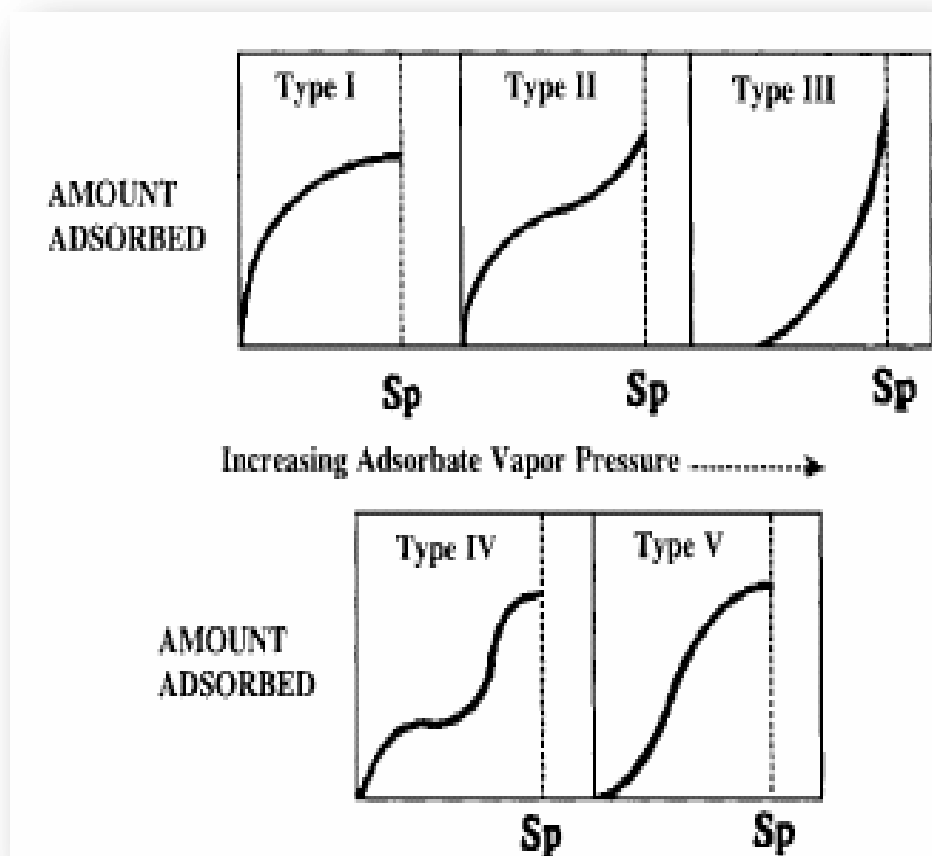


Figura 2.11 Tipos de isothermas de adsorción.



Las isothermas como son medidas bajo condiciones existentes pueden rendir información cualitativa acerca del proceso de adsorción, y también dar indicación de la fracción de la superficie cubierta.

- **La isoterma tipo I** representa sistemas donde la adsorción no procede más allá de la formación de una capa monomolecular.
- **La isoterma tipo II** indica una formación indefinida de multicapas después de completarse la monocapa.
- **La isoterma tipo III** se obtiene cuando la cantidad de gas adsorbido se incrementa sin límite hasta que su saturación relativa es uno. La forma convexa es causada por el calor de adsorción de la monocapa.
- **La isoterma tipo IV** es una variación de la tipo II, pero con una formación de multicapas finita correspondiente al llenado completo de los capilares.
- **La isoterma tipo V** es una ligera variación de la tipo III. (Castellan, 1987)

2.2.10 ADSORCIÓN DINÁMICA

En muchas separaciones por adsorción el proceso tiene lugar en un sistema dinámico. El adsorbente es generalmente utilizado en un lecho fijo y el fluido contaminado pasa a través del lecho de adsorbente.

Dependiendo de la concentración y del valor del mercado el contaminante es recuperado o descartado cuando la carga de adsorbente requiere regeneración. Aunque las isothermas son un indicativo de la eficiencia de un adsorbente para la remoción de un adsorbato particular, ellas no suministran datos que permitan calcular el tiempo de contacto o la cantidad de



adsorbente requerida para reducir la concentración de contaminante por debajo de los límites requeridos. (Mc Cabe, 1991)

En la adsorción en lecho fijo las concentraciones en la fase fluida y en la fase sólida varían con el tiempo y la posición en el lecho. Al principio la mayor parte de la transferencia de materia tiene lugar cerca de la entrada del lecho, donde el fluido se pone en contacto con adsorbente fresco. Si al comienzo el sólido no contiene adsorbato, la concentración en el fluido disminuye exponencialmente con la distancia hasta prácticamente cero antes de alcanzar el extremo final del lecho. Este perfil de concentración se representa por la curva t_1 , de la figura 2.12 donde:

- C/C_0 es la relación de concentraciones correspondiente al fluido y a la alimentación.

Después de pocos minutos el sólido próximo a la entrada se encuentra prácticamente saturado, y la mayor parte de la transferencia de materia tiene lugar lejos de la entrada. El gradiente de concentración adquiere la forma de S, tal como se muestra en la curva t_2 . La región donde ocurre la mayor parte del cambio de concentración es la llamada zona de transferencia de materia, y sus límites frecuentemente se toman como $C/C_0 = 0,95$ a $0,05$.

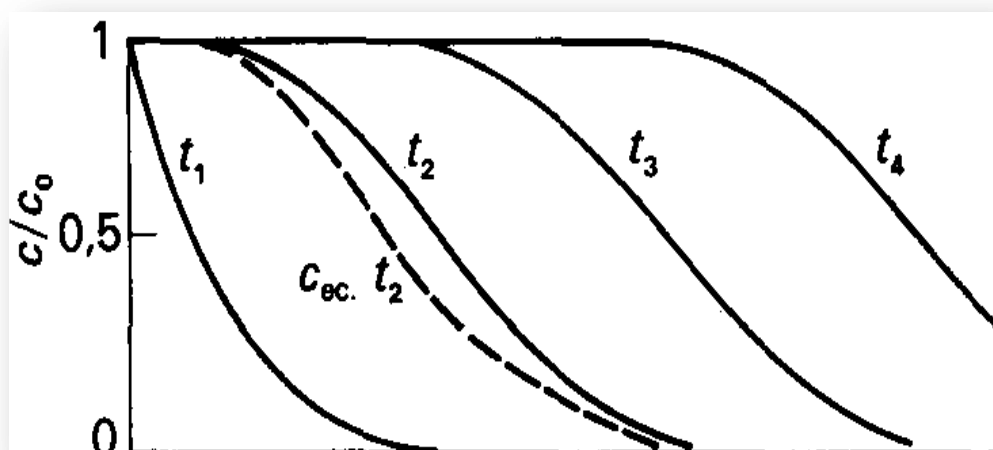


Figura 2.12Perfiles de concentración para adsorción en un lecho fijo

Con el tiempo la zona de transferencia de materia se mueve hacia la parte inferior del lecho, tal como muestran los perfiles t_3 , y t_4 . Perfiles similares podrían trazarse para la concentración media de adsorbato sobre el sólido, encontrándose sólido prácticamente saturado a la entrada, una gran variación en la región de transferencia de materia, y concentración cero al final del lecho. En lugar de representar la concentración real sobre el sólido, la línea de trazo discontinuo para el tiempo t_2 , representa la concentración en la fase fluida en equilibrio con el sólido. Esta concentración tiene que ser siempre menor que la concentración real en el fluido, y la diferencia de concentraciones, o fuerza impulsora, es considerable cuando el perfil de concentración es brusco y la transferencia de materia es rápida. (Mc Cabe, 1991)

2.2.11 CURVAS DE RUPTURA

Pocos lechos fijos tienen sensores internos que permiten la determinación de perfiles como los representados en la figura 2.12. Sin embargo, estos perfiles se pueden predecir y utilizar para calcular la curva de concentración frente al

tiempo para el fluido que abandona el lecho. La curva que se muestra en la figura 2.13 recibe el nombre de curva de ruptura. Para los tiempos t_1 , y t_2 , la concentración a la salida es prácticamente cero, tal como se aprecia también en la figura 2.12

Cuando la concentración alcanza el valor límite permisible, o punto de ruptura, se interrumpe el flujo o bien se conduce a otro lecho de adsorbente fresco. Con frecuencia el punto de ruptura se toma como una concentración relativa de 0,05 o 0,10 y, puesto que solamente la última porción de fluido tratado posee la concentración más elevada, la fracción media de soluto separado desde el comienzo hasta el punto de ruptura es con frecuencia 0,99 o superior.

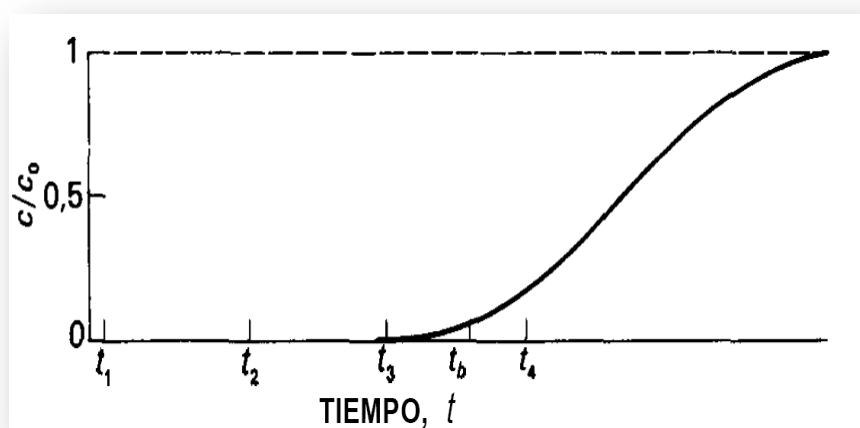


Figura 2.13 Curva de ruptura para adsorción en un lecho fijo

Si la adsorción se continuase más allá del punto de ruptura, la concentración aumentaría rápidamente hasta aproximadamente 0,5 y después se acercaría más lentamente hasta 1,0, tal como se observa en la figura 2.13. Esta curva en forma de S es similar a la de los perfiles de concentración interna. Mediante un balance de materia se puede demostrar que el área limitada por

la curva y la ordenada para $C/C_0 = 1,0$ es proporcional a la cantidad total de soluto adsorbido si todo el lecho alcanza el equilibrio con la alimentación. El área hasta el tiempo t_b , del punto de ruptura representa la cantidad real adsorbida.

Si la zona de transferencia de materia es estrecha con relación a la longitud del lecho, la curva de ruptura será más brusca, como en la figura 2.14 y se utilizará la mayor parte de la capacidad del sólido hasta el punto de ruptura. Cuando la zona de transferencia de materia coincide con la altura del lecho, la curva de ruptura está muy extendida, como en la figura 2.15 y se utiliza menos de la mitad de la capacidad del lecho. Es deseable una estrecha zona de transferencia de materia para una utilización eficaz del adsorbente y para reducir los costes de energía en la regeneración. En el caso ideal de existir resistencia a la transferencia de materia y dispersión axial, la zona de transferencia de materia sería infinitamente estrecha y la curva de ruptura sería una línea vertical desde 0 hasta 1,0 cuando todo el sólido está saturado. (Mc Cabe, 1991)

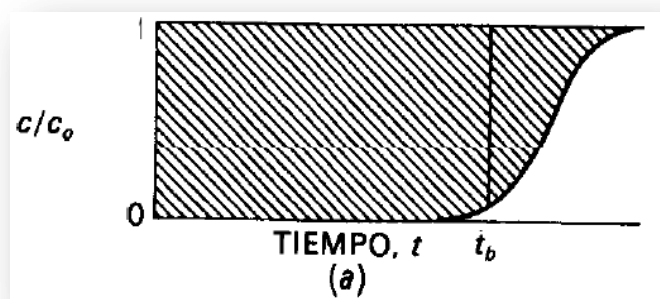


Figura 2.14 Curva de ruptura para una estrecha zona de transferencia de materia

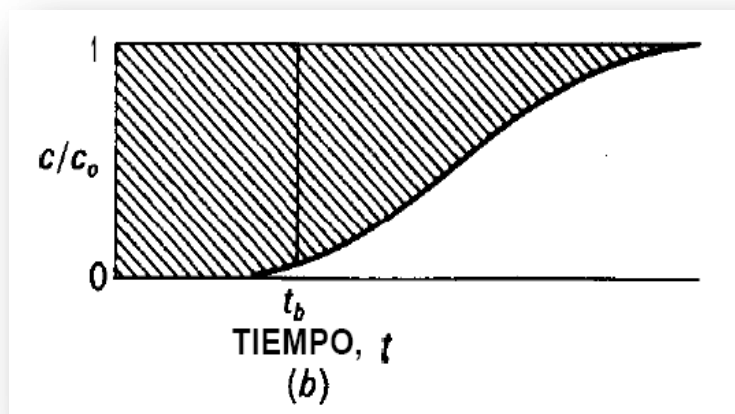


Figura2.15 Curva de ruptura para una amplia zona de transferencia de materia

- **Longitud de lecho no utilizado**

Para sistemas con una isoterma favorable, el perfil de concentración en la zona de transferencia de materia adquiere pronto una forma característica y una anchura que no varía al desplazarse a través del lecho. Por tanto, los ensayos con diferentes longitudes de lecho dan curvas de ruptura de la misma forma, pero en lechos de gran longitud la zona de transferencia de materia representa una fracción menor de forma que se utiliza una mayor fracción del lecho. En el punto de ruptura el sólido comprendido entre la entrada del lecho y el comienzo de la zona de transferencia de materia está completamente saturado (en equilibrio con la alimentación). En la zona de transferencia de materia el sólido pasa de estar prácticamente saturado a casi no contener adsorbato, y de una forma aproximada puede suponerse que está a media saturación. Esto es equivalente a tener la mitad del sólido en la zona de transferencia de materia totalmente saturado y la otra mitad sin utilizar. El fundamento del cambio de escala reside en que la cantidad de



sólido no utilizado, o longitud de lecho no utilizado, no varía con la longitud total del lecho. (Mc Cabe, 1991)

El cálculo de la longitud de lecho no utilizado a partir de la curva de ruptura se realiza por integración. La capacidad del sólido se obtiene por integración de una curva de ruptura completa o bien a partir de ensayos de equilibrio.

La relación entre estas dos cantidades representa la fracción de la capacidad de lecho utilizado. Dicha fracción se convierte en una longitud equivalente de lecho (o en una masa equivalente de lecho), que se supone constante. (Mc Cabe, 1991)

2.2.12 ESPECTROFOTOMETRÍA

Durante mucho tiempo los químicos han utilizado el color como ayuda para la identificación de las sustancias químicas. La espectrofotometría se puede considerar como la extensión de la inspección visual en donde un estudio más detallado de la absorción de energía radiante por las especies químicas permite una mayor precisión en su caracterización y en su cuantificación. El termino espectrofotometría sugiere la medición de la cantidad de energía radiante q absorbe un sistema químico en función de la longitud de onda de radiación, así como las mediciones por separado a una longitud de onda determinada. (Underwood, 1989)

- **Espectro visible y ultravioleta**

Los espectros de absorción se pueden obtener utilizando muestras que están en diversas formas: gases, películas delgadas de algún líquido, soluciones en varios solventes e incluso sólidos. La mayor parte de los trabajos analíticos se realizan con soluciones y aquí queremos desarrollar una descripción cuantitativa de la relación que existe entre la concentración de una solución y su capacidad para absorber radiación. Al mismo tiempo,



debemos darnos cuenta de que la magnitud de la absorción también dependerá de la distancia que recorre la radiación a través de la solución. La absorción también depende de la longitud de onda de la radiación y de la naturaleza de las especies moleculares en solución. (Underwood, 1991)

- **Ley combinada de Bouguer-Beer**

Las leyes de Bouguer y de Beer se pueden combinar fácilmente para obtener una expresión conveniente el desarrollo de la nomenclatura con respecto a la ley de Bouguer-Beer no ha sido sistemático y en la literatura aparecen términos ordenados en forma confusa.

Dónde:

- P_0 y P : es la energías radiantes incidente y transmitida, respectivamente.
- $\text{Log}(P_0/P)$: se conoce como la *absorbancia* y se le adjudica el símbolo de A .
- El símbolo b : representa la longitud de la trayectoria del haz de radiación a través del medio absorbente; casi siempre se expresa en centímetros.
- C : se emplean con frecuencia dos unidades diferentes, gramos por litro y moles por litro. Es claro que el valor de la constante (que antes designamos como K) en la ley de Bouguer-Beer dependerá del sistema de concentración que se utilice. Cuando c esta en gramos por litro, la constante es la *absortividad* cuyo símbolo es a , cuando c esta en moles por litro, la constante se denomina *absortividad molar* cuyo símbolo es ϵ , de tal manera, dependiendo del sistema de concentración, la ley de Bouguer-Beer puede tomar dos formas:

$$A = abc_{g/litro}$$

$$A = \epsilon bc_{mol/litro}$$

(XII)

Dónde:

A : absorbancia

b : longitud de trayectoria del haz de radiación.

a , ϵ : absorptividad, absorptividad molar.

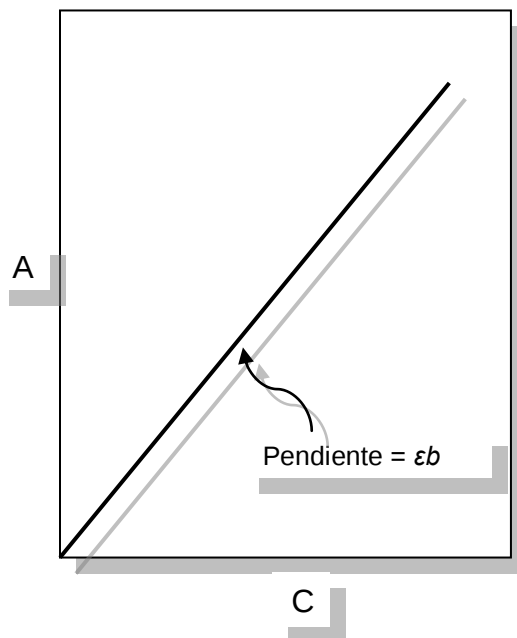


Figura 2.16. Apariencia de la gráfica de la ley de Beer.

2.2.13 NARANJA DE METILO (NM)

Se emplea como indicador ácido-base. En efecto, en disoluciones diluidas de pH superior a 4,4 es amarillo ($\lambda_{\max}=460\text{nm}$). Cuando se adiciona un ácido a esta solución, el naranja de metilo se protona y el ion protonado predomina

cuando el pH es igual o inferior a 3,2. Esta forma protonada tiene una $\lambda_{\text{max}}=520\text{nm}$ y es de color rojo. (Seyhan, 2000)

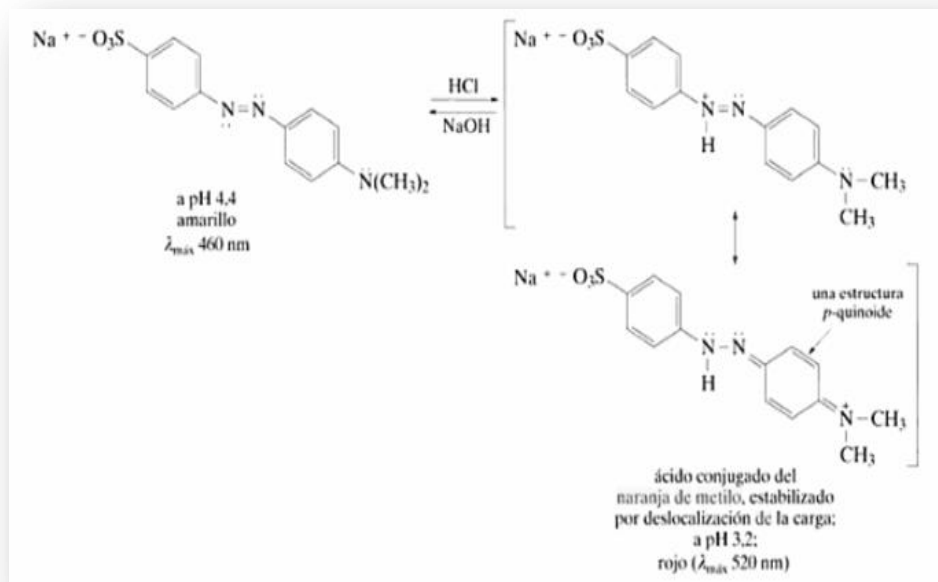


Figura.2.17Naranja de metilo

El naranja de metilo y su ácido conjugado tiene diferentes cromóforos y en consecuencia, absorben a diferente longitud de onda en la zona visible del espectro. Los diferentes colores que presenta el compuesto permiten emplearlo para detectar un cambio en la acidez

TABLA 2.3
Descripción del Naranja de metilo

Sinónimos	Naranja de Metilo Indicador- Naranja de Metilo, Sal de Sodio
Formula Empírica	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$
Concentración	99,0%



TABLA 2.3

Descripción del Naranja de metilo (continuación)

Peso molecular	327,34
Grupo Químico	Compuesto Orgánico-Indicador.
Numero CAS	547-58-0
Numero UN	No regulado.

Fuente: Winkler hoja de seguridad química.

TABLA 2.4

Propiedades físicas y químicas del Naranja de metilo

Estado Físico	Sólido
Apariencia	Polvos o cristales de color amarillo a naranja.
olor	Sin olor.
pH	Intervalo de transición visual: pH: 3,2 (rosado a rojo) – pH: 4,4 (amarillo).
Temperatura de Ebullición	No reportado.
Temperatura de Fusión	>300 °C
Densidad (Agua)	1,0 kg/L a 20 °C
Presión de Vapor	No reportado.
Densidad de Vapor (Aire)	11,3
Solubilidad	Soluble en agua.

Fuente: Winkler hoja de seguridad química.



TABLA 2.5
Riesgos de reactividad.

Estabilidad Química	Estable.
Incompatibilidades	Agentes oxidantes fuertes.
Peligro de Polimerización	No ocurre
Productos Peligrosos en Descomposición	Monóxido de carbono, Dióxido de carbono, Óxidos de nitrógeno, Óxidos de azufre y Oxido de sodio,
Condiciones a Evitar	Altas temperaturas.

Fuente: Winkler hoja de seguridad química.

TABLA 2.6
Riesgos para la salud.

Efectos por sobreexposición		Otros efectos	
Inhalación	Nocivo, irritaciones.	Cancerígeno	No hay evidencias.
Contacto con la piel	Irritaciones- posible enrojecimiento y dolor.	Múgatenos	En estudio.
Contactos con los ojos	Irritaciones- posible enrojecimiento y dolor.	Teratógeno	No hay evidencias.
Ingestión	Nocivo. Nauseas, vómitos y diarrea Irritación en el tracto gastrointestinal.	Otros efectos	No hay evidencias.

Fuente: Winkler hoja de seguridad química.



2.2.14 MÉTODO ESTADÍSTICO ANOVA

- **Definición**

Es un conjunto de situaciones experimentales y procedimientos estadísticos para el análisis de respuestas cuantitativas de unidades experimentales

- **Anova de un solo factor**

El anova de un factor sirve para comparar varios grupos en una variable cuantitativa.

Las características que definen los tratamientos o poblaciones entre sí, que definen los grupos que se desean comparar se llama el factor bajo estudio. A estas variables se les conoce también como variable independiente

Los tratamientos y poblaciones diferentes se conocen como nivel de factor

El anova de un solo factor se concentra en una comparación de más de dos medias poblacionales o de tratamiento

- I : número de poblaciones o tratamientos a comparar
- μ_1 : media de la población

Las hipótesis de interés son

$$H_0 = \mu_1 = \mu_2$$

Si $F_{\text{calculado}} > T_{\text{teórico}}$ se concluye que los niveles difieren. (Mendenhall, 2007)

- **Prueba t para dos muestras diferentes**

La prueba t es un método estadístico para determinar si la diferencia observada entre dos medias promedios muestrales se puede atribuir al azar o si en realidad la diferencia es estadísticamente significativamente

El método estadístico plantea la siguiente hipótesis



$$\mu_1 = \mu_2$$

Si $T_{\text{calculado}} < T_{\text{teórico}}$ la hipótesis no se rechaza. (Mendenhall, 2007)

2.2.15 COSTOS

Los costos están divididos según su naturaleza en:

- Costo fijo
- Costos variables

Costos fijos

Son aquellos cuyo monto total no se modifica de acuerdo con la actividad de producción. En otras palabras, se puede decir que los Costos Fijos varían con el tiempo más que con la actividad. (Charles, 2007)

Costos variables

Son aquellos cuya magnitud fluctúa en razón directa o casi directamente proporcional a los cambios registrados en los volúmenes de producción o venta. (Charles, 2007)



CAPÍTULO III

MARCO METODOLÓGICO

3.1. TIPO DE INVESTIGACIÓN

En el desarrollo del presente capítulo se muestran las actividades, las acciones y la metodología necesaria para el cumplimiento de los objetivos establecidos, los cuales constituyen la razón de ser de la investigación.

El trabajo especial de grado que constituye una investigación experimental aplicada. Este tipo de investigaciones miden variables o conceptos con el fin de especificar las propiedades importantes de comunidades, personas, grupos o fenómeno bajo análisis. El énfasis está en el estudio independiente de cada característica, es posible que de alguna manera se integren las mediciones de dos o más características con el fin de determinar cómo es o cómo se manifiesta el fenómeno.

3.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.2.1 Selección de la biomasa

Se escogió como biomasa la concha de naranja, tomando como referencias estudios anteriores, en los cuales se demostró que está posee buenas cualidades en cuanto a la producción nacional, costo y composición química. (Goncalves y Meijide, 2011)

3.2.2 Corte y limpieza del material de la biomasa.

Siguiendo la metodología establecida en el trabajo realizado por Goncalves y Meijide (2011), se procede a cortar la fruta y extraer el jugo, seguidamente retirar de la cáscara, todo resto de pulpa conservando el exocarpo y mesocarpo. Lavar el exocarpo y mesocarpo con agua destilada para quitar todo elemento que pueda contaminar el material precursor. Se procede a cortar el exocarpo y mesocarpo en trozos de aproximadamente 1cm x 1cm

para mayor eficiencia en las siguientes fases tal como se muestra en la siguiente figura 3.1.



Figura 3.1Concha de Naranjas cortadas y limpias.

3.2.3Secado.

La cáscara ya previamente corta y lavada continua a la siguiente fase de tratamiento la cual es el secado, para ello se distribuyen en forma equitativa sobre bandejas de acero inoxidable los trozos de exocarpo y mesocarpo, posteriormente se introducen dichas bandejas en una estufa Memmert Edelstahl Rostfrei (figura 3.2) a temperatura constante de $44,0 \pm 0,5$ °C durante 96h, con la finalidad de retirar toda el agua presente en el material de estudio.



Figura 3.2 Estufa Memmert Edelstahl Rostfrei.

3.2.4. Molienda y tamizado.

Se procede a moler la biomasa seca en un molino (licuadora de uso doméstico) con la finalidad de obtener gránulos finos, luego se tamiza la biomasa molida con un tamiz, para asegurar uniformidad en las dimensiones de los gránulos de biomasa, a fin de obtener gránulos de aproximadamente 2mm o de menor tamaño.

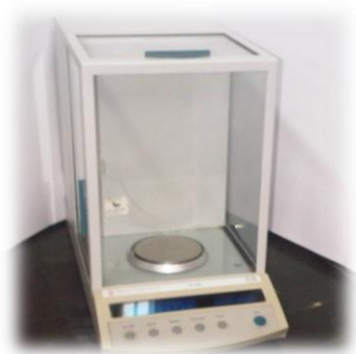
En caso de que los granos obtenidos no cumplan con las especificaciones antes mencionas, se repite el proceso de molienda y tamizado hasta alcanzar la granulometría deseada. Una vez lista la granulometría deseada se procede a colocarlo en contenedores sellado de material inertes (bolsas de celofán)



Figura 3.3 Biomasa después del proceso de molienda y tamizado.

3.2.5 Síntesis del material de carbono.

Con la biomasa molida y seca, se agrega una relación 1:10 en peso biomasa-agua sobre un envase hidrotérmico. Se pesa en una balanza digital (figura 3.4 a) y se registrar cada uno de los pesos tanto de biomasa como de agua. Se tapa y se introduce el reactor hidrotérmico (figura 3.5) en una estufa Gravity Convection Oven de Precisión (figura 3.4 b), a una temperatura y tiempo establecido. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se extrae el reactor hidrotérmico de la estufa con un guante resistente al calor y se dejar enfriar al ambiente.



(a)



(b)

Figura 3.4(a) Balanza Denver Instrument M-220, (b) Estufa GravityConvection Oven de Precisión.



Figura 3.5 Reactor hidrotérmico construido de acero inoxidable y teflón.

3.2.6. Primer lavado.

Culminado el tiempo establecido de reacción se saca el reactor de la estufa Gravity Convection Oven de Precisión (figura 3.4 b), se deja enfriar para abrirlo y descartar la primera capa superficial de material de carbono sintetizado que se encuentra dentro del reactor.



Figura 3.6 Síntesis del material de carbono terminado una vez transcurrido el tiempo establecido.

Se procede a lavar el material sintetizado restante agregándolo en un beaker, añadir abundante agua destilada y agitar, finalmente dejar reposar durante 24h.

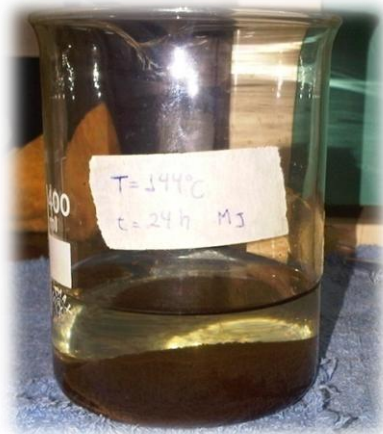


Figura 3.7 Material de carbono sintetizado después de 24h

3.2.7 Filtración y segundo lavado.

Se emplea un sistema de filtración sencillo utilizando un embudo y una fiola. Se pesa el papel filtro en una balanza (figura 3.4 a) y se registra su valor. Una vez montado el sistema, agregar el material de Carbono sintetizado proveniente del primer lavado en el embudo con el papel filtro. Se lava con agua destilada hasta que el agua retirada mediante la filtración sea incolora.



Figura 3.8 Papel de filtro cualitativo 110mm * 100 circulos



Figura 3.9 Filtrado sencillo.

3.2.8. Secado.

El material de Carbono proveniente del filtrado de la etapa anterior, se introduce en una estufa a $(44,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ por 48h, posteriormente retirar el papel filtro con material de Carbono y dejar enfriar a temperatura ambiente, pesar en una balanza analítica el papel filtro con el material de Carbono sintetizado y registrar dicho valor.



Figura 3.10 Material de carbono sintetizado.

3.2.9 Rendimiento de la síntesis de material de carbono.

Se calcula el porcentaje de rendimiento, para cada síntesis realizada, haciendo uso de la ecuación I que se muestra a continuación

$$\%Rend = \frac{m_{MCsin}}{m_{bio}} * 100(I)$$

Donde

$\%Rend$: Porcentaje del rendimiento de la reacción (Adim)

m_{MCsin} : masa carbono sintetizado (g)

m_{bio} : masa de biosama (g)

3.3 DESARROLLAR UN SISTEMA PARA LA ADSORCIÓN DINÁMICA DEL NARANJA DE METILO

3.3.1 Establecimiento del sentido del flujo de la solución de naranja de metilo



Se estableció un sentido en forma descendiente en similitud a la gravedad ya que se empleó un sistema utilizando en lecho fijo y un lecho móvil el fluido contaminado (lecho móvil) pasa a través del lecho de adsorbente (lecho fijo).

La adsorción tiene lugar sobre la superficie del adsorbente, y la velocidad de adsorción es proporcional a la velocidad de difusión, por tanto seleccionamos este sentido del flujo.

3.3.2 Determinación de las dimensiones de la columna de adsorción dinámica.

3.3.2.1 Diámetro, longitud del lecho y de la columna:

Se empleó la herramienta de aproximación suponiendo ciertos datos para comenzar.

Fijando el parámetro de masa

- Se calcula la densidad aparente del material de carbono sintetizado.
- Se fija la cantidad de masa a utilizar considerando que dicho montaje es de escala a nivel de laboratorio con dichos datos se obtiene el volumen.
- Se fija el diámetro tomando de la columna a escala de laboratorio.
- Con el diámetro seleccionado y el volumen calculado se obtiene altura del relleno en la columna (longitud del lecho).
- Con dicho valores se podría definir un aproximado de la longitud de la columna y así verificar que el fluido pueda descender con facilidad.
- Se aplicó la herramienta de aproximación variando el diámetro y obteniendo una altura para cada diámetro.

Fijando el parámetro altura

- Se fija el valor de la altura tomando en cuenta un diseño a escala de laboratorio.
- Se realizan los pasos anteriores usando las mismas ecuaciones para obtener el volumen de la columna, altura de la columna y diámetro del lecho dichos cálculos se mostrara en la sección de cálculos típicos se hizo empleo de la herramienta del tanteo.

Una vez calculado los parámetros se comienza con el montaje del diseño de la adsorción dinámica tal como se muestra en la figura 3.11



Figura 3.11 Montaje del diseño de adsorción dinámica.



Se establece un caudal, el cual se alcanza cuando todo el material de carbono se encuentra sedimentado, aproximadamente en un intervalo de 48 a 72 horas.

3.4 ELABORACIÓN DE LAS CURVAS DE ROMPIMIENTO DE LA ADSORCIÓN DE NARANJA DE METILO

Una vez ya listo el montaje de la adsorción dinámica se prepara la solución madre.

3.4.1 Preparación de 500 mL de solución madre a 200 ppm de naranja de metilo

Se pesan 0,1g de $C_{14}H_{14}N_3NaO_3$ en una balanza digital analítica (figura 3.4(a)). La masa pesada se coloca en un beaker para disolverlos agregando agua destilada. Una vez disuelto toda la masa agregar a un balón aforado de 500mL a través de un embudo. Añadir agua hasta el aforo y agitando en forma circular. Homogenizar la solución.

3.4.2 Preparación de diez soluciones de 100 mL de naranja de metilo a diferentes concentraciones a partir de la solución madre.

Se preparan soluciones de 0.6, 1,2, 5, 8, 10, 12, 15, 18 y 20 ppm, en balones aforados de 100 mL mediante dilución de la solución madre según los siguientes pasos

- Para preparar una solución de 0.6 ppm, se transfieren 0,3 mL de la solución madre con una pipeta volumétrica de 0,2 mL y una de 0,1 mL, y se afora con agua destilada.
- Para preparar una solución de 1 ppm, se transfieren 0,5 mL de la solución madre con una pipeta volumétrica de 0,5 mL, y se afora con agua destilada.

- Y se repiten los pasos anteriores con el resto de las soluciones: 2, 5, 8, 10, 12, 15, 18 y 20 ppm.

Cada balón se afora con agua destilada y se homogeniza.



Figura 3.12 Soluciones de diferente concentraciones de la solución madre de naranja de metilo.

3.4.3 Curva de calibración de absorbancia versus concentración de la solución de naranja de metilo.

Se agrega 10 mL de la solución madre en un beaker para luego proceder a diluir dicha muestra hasta una concentración medible para el equipo. Agregar la muestra en el tubo de ensayo del instrumento Genesys 8, introducir el rango (380-560) nm de la muestra de naranja de metilo y proceder hacer el barrido para la determinación de la longitud de onda que presenta la máxima absorbancia.



Figura 3.13Equipo UV-visible Genesys 8.

Una vez determinada la longitud de onda, se procede a emplear el equipo Visible Spectronic 20, que se observa en la (figura 3.14), dónde empleando la longitud de onda determinada por el equipo Genesys 8 y calibrando con agua destilada, se procede a determinar las absorbancias de cada una de las soluciones patrones de naranja de metilo.



Figura 3.14Equipo Visible Spectronic 20.



3.4.4 Proceso de adsorción dinámica.

Una vez listo el montaje del diseño de adsorción y estimada la solución de estudio se procede hacer los ensayos.

- Se Toma un cronometro para calcular el tiempo de desalojo de cada muestra.
- Se recogen 13 muestras cada una de 0,6 mL de solución.
- Se agregan los 0,6 mL recogidos en un balón aforado de 10 mL, agitar y homogenizar.
- Se repite este procedimiento con las 13 muestras mencionadas.
- Se transvasa las soluciones anteriores a unos tubos de ensayo.
- Una vez recogidas las 13 muestras se dejar desalojar toda la columna.
- Se miden las absorbancias de cada muestra.

3.4.5 Curvas de rompimiento

Con los datos de absorbancias medidas en el paso anterior, se calculan las concentraciones de las trece muestras de NM tomadas durante el proceso de adsorción dinámica de 0,6 mL, a través de un factor de dilución. Luego se procede a graficar las curvas de ruptura concentración de naranja de metilo en función al volumen adicionado o volumen columna.

3.5 EVALUAR EL EFECTO DEL TIEMPO DE SÍNTESIS DEL MATERIAL DE CARBONO, SOBRE LA ADSORCIÓN DINÁMICA DE NARANJA DE METILO APLICANDO MÉTODOS ESTADÍSTICOS.

Una vez realizados los ensayos de adsorción dinámica se calcula la cantidad adsorbida del naranja de metilo; junto con las curvas de ruptura. Se proceden a aplicar los métodos estadísticos de diferencia de valores medios y ANOVA,



con las ecuaciones y criterios asociados a cada método estadístico, para determinar si existen diferencias significativas entre las capacidades a diferentes tiempos.

3.6 ESTIMAR LOS COSTOS PARA OBTENER EL MATERIAL DE CARBONO.

3.6.1 Variables involucradas en el proceso de la síntesis del material de carbono

- Material de carbono sintetizado

Es el material obtenido de la carbonización hidrotérmica, dicho material se obtiene con la biomasa y el agua destilada

- Consumo energético de la estufa Gravity Convection Oven de Precisión, esta es donde ocurre la carbonización hidrotérmica.
- Consumo energético de la estufa Memmert Edelstahl Rostfrei, donde se extrae la humedad de las conchas de naranja.

3.6.2 Estimación del costo unitario de esas variables.

3.6.2.1 Costo del material de carbono

Se buscó el precio de las naranjas en los mercados más populares de la ciudad, donde se encontró que el precio por unidad es de 0,8 Bs

- Se colocaron 3 naranjas a secar
- Se procedió a moler y pesar arrojando 31,3224g de naranja molida, haciendo una regla de tres se calculó que 1 naranja puede producir 10,4408g



- Se procedió a calcular el costo del agua donde un 1L de agua destilada cuesta 2 Bs, y se calculó el costo en Bs del agua destilada durante todo el proceso para la obtención del MC.
- Se aplicó una relación entre todas las variables dando un resultado de Bs en función de gramos de material de carbono (Bs/gMc).

3.6.2.2 Consumo energético de la Estufa Gravity Convection Oven de Precisión

Se calculó el consumo energético del equipo, y con la tarifa energética 2,87 (Bs/kW h) establecida en la gaceta oficial de la República Bolivariana de Venezuela, con la cual se procede a calcular el monto consumido para la síntesis del material de carbono.

3.6.2.3 Consumo energético de la estufa Memmert Edelstahl Rostfrei

Con la tarifa energética establecida la tarifa energética 2,87 (Bs/kW h) establecida en la gaceta oficial de la República Bolivariana, de igual forma se procedió a calcular el monto consumido para la extraer la humedad de las conchas de naranja.

3.6.3 Estimación de la cantidad necesaria de insumo para generar la cantidad de carbono deseado

Los insumos necesarios para la obtención del material de carbono, son la concha de naranja y el agua destilada, los cuales se contabilizarán para estimar la cantidad necesaria en la síntesis del MC.



3.6.4 Estimación del costo de fabricación del material de carbono.

Ya contabilizado la cantidad de insumo que se necesitan, el costo unitario de cada uno de estos, más el costo energético que acarrea la producción del material de carbono se procede finalmente a calcular el costo de fabricación del mismo.

CAPÍTULO IV

ANÁLISIS Y DISCUSIONES DE RESULTADOS

4.1 SÍNTESIS DEL MATERIAL DE CARBONO MEDIANTE EL PROCESO HTC USANDO COMO BIOMASA VEGETAL LA CONCHA DE NARANJA

Para la síntesis del material de Carbono, se hizo un tratamiento previo a la biomasa, para ello se siguió la metodología descrita en el Capítulo III.

En la figura 4.1 se muestra la biomasa lista para ser usado en el proceso de carbonización



Figura 4.1.1 Biomasa molida y tamizada

Apoyándonos bajo las condiciones descritas en el capítulo II, se realizó la carbonización a una temperatura de $(144 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$, con la intención de que el materiales de carbono presente morfología de esfera.

Para la variable del tiempo se tomó como referencia el estudio de Xiaoming Sun y Yadong Li (2004) donde se empleó dos tiempos diferentes una síntesis de 24h y la otra de 48h tal como se muestra en la tabla 4.1.1



TABLA 4.1.1

Condiciones de reacción para la síntesis del material de carbono.

Material de Carbono sintetizado	Temperatura de reacción ($T \pm 0,5$)°C	Tiempo de reacción (h)
A	144	24
B	144	48

Presión: Autógena

Se repitió nueve veces cada síntesis, bajo las mismas condiciones; la cantidad de biomasa y agua destilada agregada para la carbonización se muestra en la tabla 4.1.2

TABLA 4.1.2

Concentración del material precursor en la síntesis.

Material de carbono		Masa de Biomasa ($M_g \pm 0,0001$)g	Masa de agua destilada ($M_{\text{agua}} \pm 0,0001$)g	Concentración de la biomasa en la carbonización (%p/p $\pm 0,0002$)g
24 horas	A ₁	1,0169	10,1691	9,0910
	A ₂	1,0618	10,0833	9,5270
	A ₃	1,0459	10,1040	9,3800
	A ₄	1,0262	10,0818	9,2380
	A ₅	1,0105	10,0939	9,0990
	A ₆	1,0096	10,2077	9,0000
	A ₇	1,0075	10,2280	8,9670
	A ₈	1,0019	10,1501	8,9840
	A ₉	1,0066	10,1805	8,9980

TABLA 4.1.2**Concentración del material precursor en la síntesis (continuación)**

48 horas	B ₁	1,0031	10,0653	9,0630
	B ₂	1,0459	10,1403	9,3490
	B ₃	1,0026	10,0752	9,0510
	B ₄	1,0030	10,0026	9,1130
	B ₅	1,0105	10,0939	9,0990
	B ₆	1,0110	10,6670	8,6570
	B ₇	1,0004	10,0792	9,0290
	B ₈	1,0064	10,2981	8,9020
	B ₉	1,0118	10,4509	8,8270

Presión Ambiente

Temperatura Ambiente

Una vez pesada la biomasa y el agua destilada se introduce en el reactor hidrotérmico en la estufa dando comienzo al proceso de carbonización hidrotérmica. Transcurrido el tiempo establecido para la síntesis, se saca el reactor y se deja enfriar a temperatura ambiente. Luego se destapa y se obtiene el material de carbono como se muestra en el capítulo III sección 3.2.6, donde se observa el material de carbono, el cual es de color marrón oscuro y olor característico, en su parte superficial tiene una capa brillante que se descarta.

Se debe realizar un lavado profundo como se describe en la sección 3.2.6 porque el material debe estar totalmente limpio para tener un buen resultado en la adsorción y que el color amarillo no produzca interferencia.

Una vez filtrado el material de Carbono, se dispuso en un vidrio de reloj para colocar el material y se introdujo en una estufa a $(44,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ durante dos días, hasta secar completamente, El seco que se obtiene se muestra en la figura 4.1.2

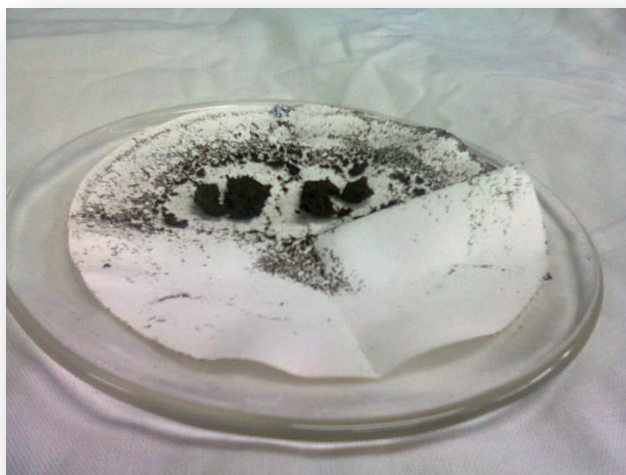


Figura 4.1.2 Material de carbono seco

Las cantidades de material de Carbono obtenidas en cada ensayo se exponen en la tabla 4.1.3.

TABLA 4.1.3

Rendimiento obtenido en la carbonización hidrotérmica.

Material de Carbono		Masa del material de carbono sintetizado ($M_c \pm 0,0002$)g	% de Rendimiento ($\%R \pm 0,02$) %
24 horas	A ₁	0,3117	30,65
	A ₂	0,3839	36,16
	A ₃	0,2648	25,32
	A ₄	0,3300	32,16
	A ₅	0,3168	31,35
	A ₆	0,2843	28,16
	A ₇	0,3079	30,56
	A ₈	0,3013	30,07
	A ₉	0,3345	33,23



TABLA 4.1.3

Rendimiento obtenido en la carbonización hidrotérmica (continuación)

48 horas	B ₁	0,4257	42,44
	B ₂	0,4149	39,67
	B ₃	0,4267	42,56
	B ₄	0,3929	39,17
	B ₅	0,3865	38,25
	B ₆	0,4216	41,70
	B ₇	0,3821	38,19
	B ₈	0,399	39,65
	B ₉	0,3892	38,47

El rendimiento se obtiene mediante la relación entre la masa de biomasa utilizada y la que se obtiene de la síntesis, valores que se encuentran en la tabla 4.1.2 y la masa de materia de carbono seco, que se encuentran en la tabla 4.1.3; esto sucede porque no se conoce la estequiometría de la reacción química de la síntesis de MC.

TABLA 4.1.4

Porcentaje promedio de rendimiento.

Material de Carbono	% de Rendimiento promedio (%R _{prom} ± 2) %
24 horas	31
48 horas	40

Se observa, que el MC con un tiempo de carbonización de 48 horas presenta un porcentaje de rendimiento promedio mayor que el MC que tiene un tiempo de carbonización de 24 horas, corroborando lo reportado por de Xiaoming Sun y Yadong Li (2004), que observaron que el diámetro del material



sintetizado aumenta al transcurrir el tiempo de reacción, utilizando glucosa como material precursor. De igual manera se confirma lo reportado por Goncalves y Meijide (2011), en la cual se comprobó que el material de carbono con un tiempo de carbonización de 48 horas también presentó el mayor porcentaje de rendimiento, y se utilizó de igual forma la concha de naranja como material precursor para la síntesis.

4.2 DESARROLLO DE UN SISTEMA PARA LA ADSORCIÓN DINÁMICA DEL NARANJA DE METILO

Para el desarrollo del sistema de adsorción dinámico se fijaron varios parámetros. Tal como se muestra en el capítulo III sección 3.3.1, sección 3.3.2 donde se establece el sentido del flujo y los parámetros de la columna de adsorción. Donde para la herramienta de los parámetros se empleó el tanteo como se muestra a continuación en la tabla 4.2.1

TABLA 4.2.1

Aproximación para la selección del diámetro y altura de la columna fijando la masa.

D_c(cm)	0,5	0,7	1	1,5	2
H_L(cm)	32,85	16,75	8,21	3,65	2,05

Masa: 2,00 g

TABLA 4.2.2

Aproximación para la selección del diámetro y masa, fijando la altura.

D_c(cm)	0,5	0,7	1	1,5
V_{MC} (cm³)	2,9452	5,7726	11,7809	26,5001
M_{MC} (g)	0,9133	1,9901	3,6532	8,2198

Altura: 15,00 cm



Luego de los cálculos anteriores, se realizaron varios montajes para comprobar la factibilidad de realizar una adsorción con una columna que tenga estas especificaciones. Luego de esto se comprueba que con una altura mayor a 6,5 cm de MC el fluido no desciende, ya que no tiene la suficiente presión ejercida para hacerlo descender, de lo contrario se necesitaba una columna de longitud aproximadamente mayor a los 50 cm de largo, lo que lo hace poco factible para manipularlo, ya que estos experimentos se realizaron a escala de laboratorio.

Sabiendo esto se procedió a trabajar con instrumentos que tuvieran dimensiones comerciales, como se muestra a continuación en la figura 4.2.1

TABLA 4.2.3
Dimensiones de la columna de adsorción dinámica.

(H$\pm$0,1) cm	6,5
(Diámetro de la columna $\pm$ 0,1) cm	0,5
(Volumen MC $\pm$0,002)cm³	1,600
(Masa de MC utilizados $\pm$0,0002) g	0,4500



Figura 4.2.1 Montaje del sistema de adsorción

Listo el montaje se procedió a medir y ajustar el caudal hasta obtener un flujo constante. El cual se obtuvo en un intervalo de 24 a 48 horas aproximadamente, en el que todo el material de carbono se encuentra sedimentado; posteriormente se procede a realizar los ensayos de adsorción, los cuales se repitieron tres veces por cada material de carbono sintetizado.

4.3 ELABORACIÓN DE LAS CURVAS DE ROMPIMIENTO DE LA ADSORCIÓN DE NARANJA DE METILO.

Previamente al proceso de adsorción, se determinó la longitud de onda de máxima absorción del naranja de metilo (NM), haciendo un barrido en el

equipo UV- visible Genesys 8, utilizando una solución de 100 mL de NM con una concentración de (16 ± 1) ppm, en el intervalo de 380 a 560 nm, La gráfica del espectro de absorción se muestra a continuación:

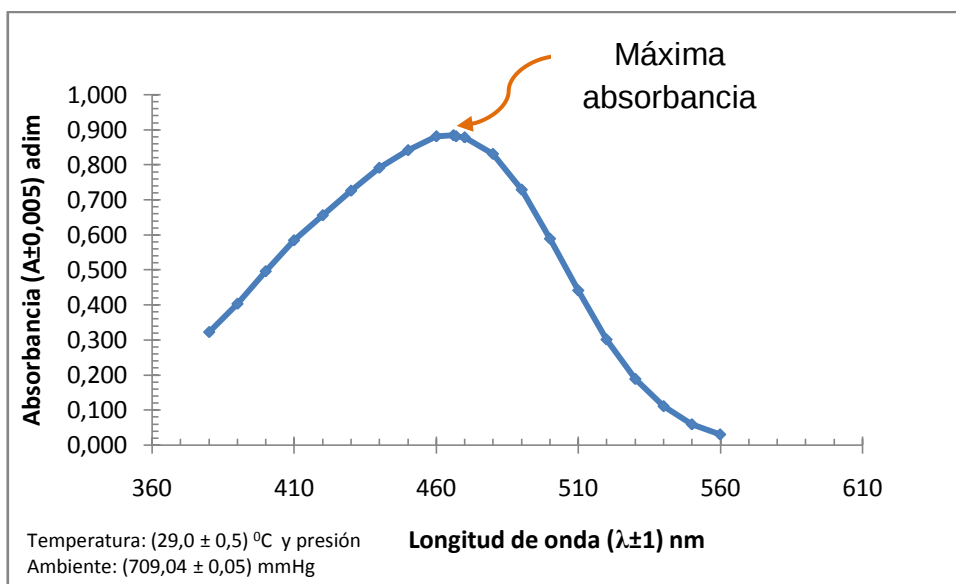


Figura 4.3.1 Espectro de absorción del naranja de metilo (NM).

En la figura 4.3.1, se aprecia un aumento de absorbancia a medida que se realizaba el barrido de longitudes de onda, donde al fin registra un valor máximo de absorbancia de 0,884 a una longitud de onda aproximada de 466 nm, Luego de alcanzar este máximo empiezan a descender hasta así completar todo el barrido.

Para determinar la concentración de las muestras después del proceso de adsorción dinámica, se procedió previamente a construir la curva de absorbancia contra concentración, para establecer el cumplimiento de la ley de Beer; para lo cual se usaron 10 soluciones de 100 mL de diferentes

concentraciones de NM, y se les midió la absorbancia a cada una de ellas, con una longitud de onda de 460 nm y los datos se muestran a continuación:

TABLA 4.3.1
Valores de absorbancia vs concentración

Concentración de la solución de naranja de metilo ($C \pm 0,04$) ppm	Absorbancias promedio ($A_p \pm 0,005$) A
0,60	0,040
1,00	0,070
2,00	0,135
5,00	0,320
8,00	0,490
10,00	0,600
12,00	0,700
15,00	0,840
18,00	0,950
20,00	1,000

Temperatura: ($29,0 \pm 0,5$) °C y presión Ambiente: ($709,04 \pm 0,05$) mmHg

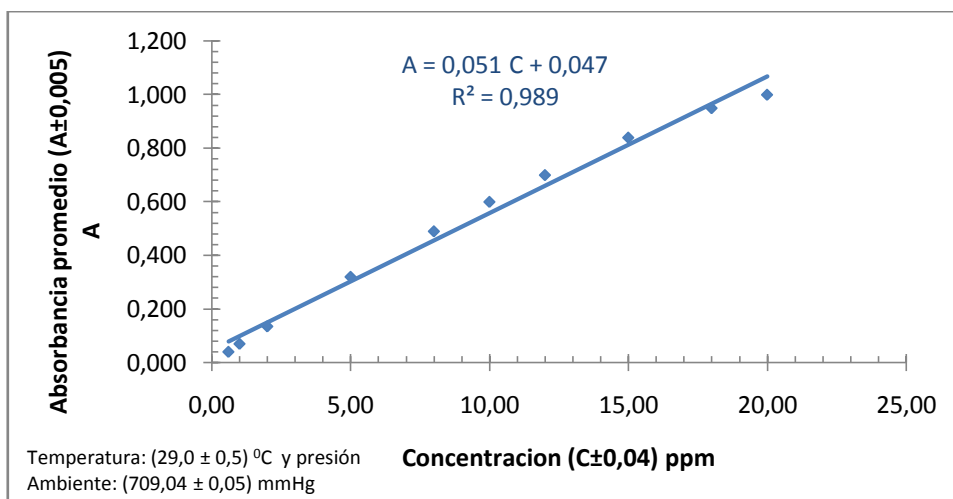


Figura 4.3.2. Curva de absorbancia vs concentración. $\lambda=460$ nm



Como se muestra en la figura 4.3.2, en concentraciones hasta 20 ppm se cumple la ley de Beer.

Posteriormente se realizaron los ensayos para la adsorción dinámica para los dos MC sintetizados, se hizo uso de la ley de Beer para calcular las concentraciones de las muestras tomadas, y se presentan a continuación:

TABLA 4.3.2

Absorbancia y concentración de NM. Para curva de ruptura nº 1-24 h

Tiempo de carbonización (horas)	muestra	Volumen adicionado ($V \pm 0,03$) mL	Absorbancia promedio ($A \pm 0,005$) A	Concentración de la medición ($C \pm 0,04$) ppm
24	1	0,60	0,010	0,00
	2	1,20	0,010	0,00
	3	1,80	0,010	0,00
	4	2,40	0,010	0,00
	5	3,00	0,010	0,00
	6	3,60	0,020	0,00
	7	4,20	0,040	0,60
	8	4,80	0,060	0,87
	9	5,40	0,070	1,00
	10	6,00	0,070	1,00
	11	6,60	0,070	1,00
	12	7,20	0,070	1,00
	13	7,80	0,070	1,00

Temperatura: $(29,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ y presión Ambiente: $(709,04 \pm 0,05)$ mmHg
Masa de MC empleada: 0,4476 g. y Caudal de NM aproximado: 0,02 mL/min



TABLA 4.3.3

Absorbancia y concentración de NM. Para curva de ruptura nº 2-24h

Tiempo de carbonización (horas)	muestra	Volumen adicionado ($V_a \pm 0,03$) mL	Absorbancia promedio ($A \pm 0,005$) A	Concentración de la medición ($C \pm 0,04$) ppm
24	1	0,60	0,010	0,00
	2	1,20	0,010	0,00
	3	1,80	0,010	0,00
	4	2,40	0,010	0,00
	5	3,00	0,015	0,00
	6	3,60	0,020	0,00
	7	4,20	0,050	0,73
	8	4,80	0,075	1,08
	9	5,40	0,090	1,30
	10	6,00	0,090	1,30
	11	6,60	0,090	1,30
	12	7,20	0,090	1,30
	13	7,80	0,090	1,30

Temperatura: $(29,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ y presión Ambiente: $(709,04 \pm 0,05)$ mmHg

Masa de MC empleada: 0,4476 g.

Caudal de NM aproximadamente: 0,02 mL/min



TABLA 4.3.4

Absorbancia y concentración de NM. Para curva de ruptura nº 3-24h

Tiempo de carbonización (horas)	muestra	Volumen adicionado ($V_a \pm 0,03$) mL	Absorbancia promedio ($A \pm 0,005$) A	Concentración de la medición ($C \pm 0,04$) ppm
24	1	0,60	0,010	0,00
	2	1,20	0,010	0,00
	3	1,80	0,010	0,00
	4	2,40	0,010	0,00
	5	3,00	0,010	0,00
	6	3,60	0,020	0,00
	7	4,20	0,050	0,73
	8	4,80	0,060	0,87
	9	5,40	0,070	1,00
	10	6,00	0,080	1,15
	11	6,60	0,080	1,15
	12	7,20	0,080	1,15
	13	7,80	0,080	1,15

Temperatura: $(29,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ y presión Ambiente: $(709,04 \pm 0,05)$ mmHg

Masa de MC empleada: 0,4476 g

Caudal de NM aproximado: 0,02 mL/min

A continuación se presentan las tablas con los valores reflejados de las adsorciones realizadas con el material de carbono sintetizado a 48 horas:



TABLA 4.3.5

Absorbancia y concentración de NM. Para curva de ruptura nº 1-48h

Tiempo de carbonización (horas)	muestra	Volumen adicionado ($V_a \pm 0,03$) mL	Absorbancia promedio ($A \pm 0,005$) A	Concentración de la medición ($C \pm 0,04$) ppm
48	1	0,60	0,010	0,00
	2	1,20	0,010	0,00
	3	1,80	0,010	0,00
	4	2,40	0,010	0,00
	5	3,00	0,010	0,00
	6	3,60	0,030	0,00
	7	4,20	0,050	0,73
	8	4,80	0,070	1,00
	9	5,40	0,080	1,15
	10	6,00	0,090	1,30
	11	6,60	0,095	1,38
	12	7,20	0,095	1,38
	13	7,80	0,095	1,38

Temperatura: $(29,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ y presión Ambiente: $(709,04 \pm 0,05)$ mmHg

Masa de MC empleada: 0,4476 g.

Caudal de NM aproximado: 0,04 mL/min



TABLA 4.3.6

Absorbancia y concentración de NM. Para curva de ruptura nº 2-48h

Tiempo de carbonización (horas)	muestra	Volumen adicionado ($V_a \pm 0,03$) mL	Absorbancia promedio ($A \pm 0,005$) A	Concentración de la medición ($C \pm 0,04$) ppm
48	1	0,60	0,010	0,00
	2	1,20	0,010	0,00
	3	1,80	0,010	0,00
	4	2,40	0,010	0,00
	5	3,00	0,010	0,00
	6	3,60	0,010	0,00
	7	4,20	0,040	0,60
	8	4,80	0,070	1,00
	9	5,40	0,080	1,15
	10	6,00	0,090	1,30
	11	6,60	0,090	1,30
	12	7,20	0,090	1,30
	13	7,80	0,090	1,30

Temperatura: $(29,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ y presión Ambiente: $(709,04 \pm 0,05)$ mmHg

Masa de MC empleada: 0,4476 g.

Caudal de NM aproximado: 0,04 mL/min



TABLA 4.3.7

Absorbancia y concentración de NM. Para curva de ruptura nº 3-48h

Tiempo de carbonización (horas)	muestra	Volumen adicionado ($V \pm 0,03$) mL	Absorbancia promedio ($A \pm 0,005$) A	Concentración de la medición ($C \pm 0,04$) ppm
48	1	0,60	0,010	0,00
	2	1,20	0,010	0,00
	3	1,80	0,010	0,00
	4	2,40	0,010	0,00
	5	3,00	0,020	0,00
	6	3,60	0,030	0,00
	7	4,20	0,050	0,73
	8	4,80	0,070	1,00
	9	5,40	0,090	1,30
	10	6,00	0,095	1,38
	11	6,60	0,095	1,38
	12	7,20	0,095	1,38
	13	7,80	0,095	1,38

Temperatura: $(29,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ y presión Ambiente: $(709,04 \pm 0,05)$ mmHg

Masa de MC empleada: 0,4476 g aprox.

Caudal de NM aproximado: 0,04 mL/min

Posteriormente de realizar los ensayos y calcular las concentraciones de todas las muestras tomadas, se utiliza un factor de dilución para realizar el



cálculo de la concentración de NM en la muestra sin diluir. Los resultados se presentan a continuación:

TABLA 4.3.8
Concentración de NM para la curva de ruptura del MC sintetizado a 24 horas

Tiempo de carbonización (horas)	Volumen adicionado (Va±0,03) mL	Concentración de la muestra de NM Curva N° 1 (C±0,04) ppm	Concentración de la muestra de NM Curva N° 2 (C±0,04) ppm	Concentración de la muestra de NM Curva N° 3 (C±0,04) ppm
24	0,60	0,00	0,00	0,00
	1,20	0,00	0,00	0,00
	1,80	0,00	0,00	0,00
	2,40	0,00	0,00	0,00
	3,00	0,00	0,00	0,00
	3,60	0,00	0,00	0,00
	4,20	10,00	12,17	12,17
	4,80	14,43	17,93	14,43
	5,40	16,67	21,67	16,67
	6,00	16,67	21,67	19,17
	6,60	16,67	21,67	19,17
	7,20	16,67	21,67	19,17
	7,80	16,67	21,67	19,17

Temperatura: (29,0 ± 0,5) °C y presión Ambiente: (709,04 ± 0,05) mmHg

A partir de los datos obtenidos en las tablas 4.3.8 y 4.3.9 se proceden a elaborar las curvas de ruptura, las cuales nos darán una mejor perspectiva de la capacidad de adsorción que tiene el lecho fijo, en este caso los diferentes materiales de Carbono.

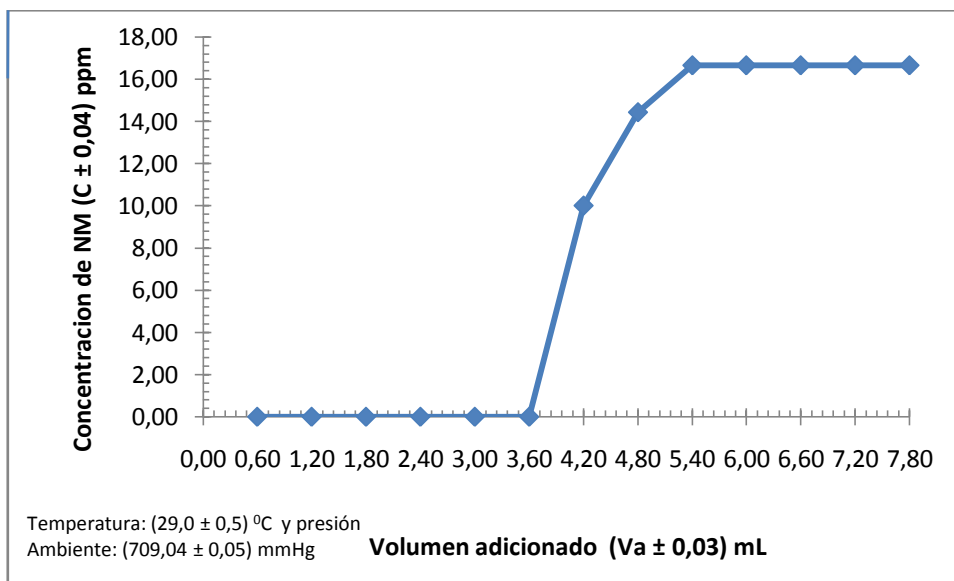


Figura 4.3.3. Curva de ruptura Nro1, MC a $144 \pm 0,5 ^\circ\text{C}$ y 24 h.

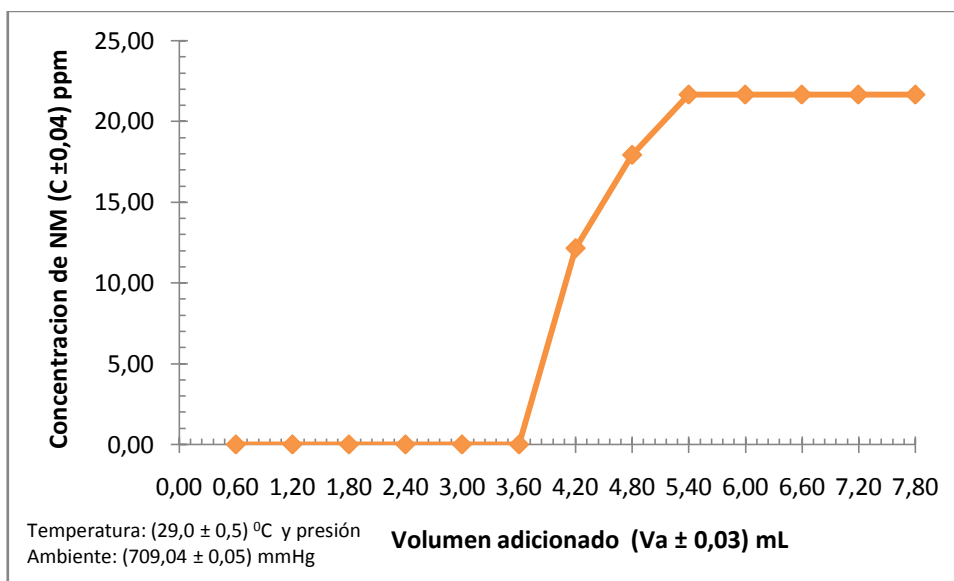


Figura 4.3.4 Curva de ruptura Nro2, MC a $144 \pm 0,5 ^\circ\text{C}$ y 24 h.

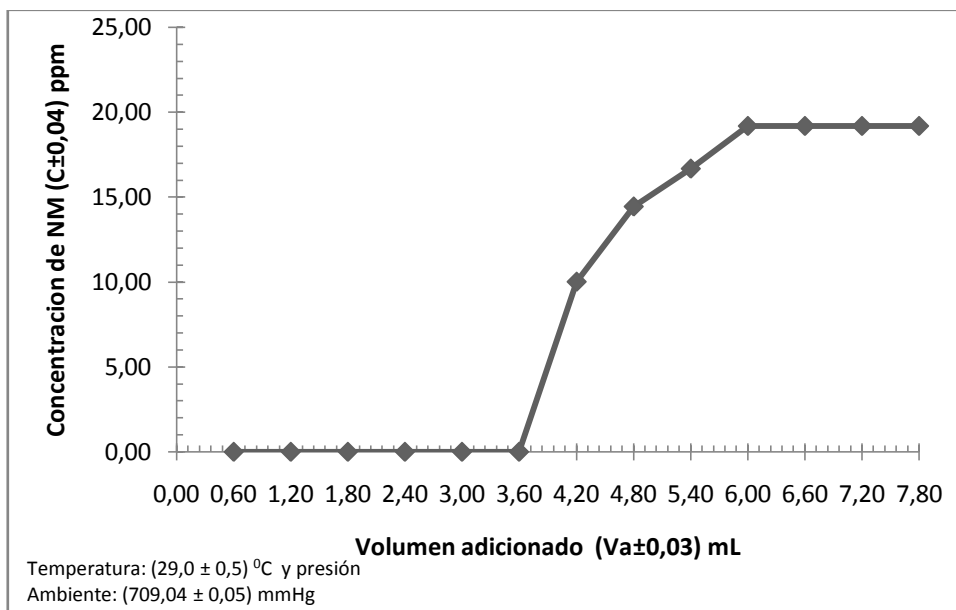


Figura 4.3.5. Curva de ruptura Nro3, MC a $144 \pm 0,5 ^\circ\text{C}$ y 24 h.

Realizadas las curvas de ruptura mostradas en las figuras 4.3.3, 4.3.4 y 4.3.5 se puede observar que el material de carbono sintetizado a $144 ^\circ\text{C}$ y 24 horas, presenta un perfil de concentraciones en el cual se aprecia adsorción por parte de este lecho fijo. Se observa que no hubo mayor variación en la adsorción entre los diferentes ensayos realizados para este mismo MC. Claramente la figura 4.3.3 se asemeja a la figura 2.15 expuesta en el capítulo II. Donde se observa una curva de ruptura extendida, esto sucede cuando la zona de transferencia de materia coincide con la altura del lecho y se utiliza menos de la mitad de la capacidad del lecho. (Mc Cabe, 1991). Las figuras 4.3.4 y 4.3.5 siguen la misma tendencia descrita.

De manera análoga ahora se presentaran los resultados de la adsorción dinámica del material de carbono sintetizado con 48 horas.



TABLA 4.3.9
Concentración de NM para la curva de ruptura del MC sintetizado a 48 horas

Tiempo de carbonización (horas)	Volumen adicionado (Va±0,03) mL	Concentración de la muestra de NM Curva N° 1 (C±0,04) ppm	Concentración de la muestra de NM Curva N° 2 (C±0,04) ppm	Concentración de la muestra de NM Curva N° 3 (C±0,04) ppm
48	0,60	0,00	0,00	0,00
	1,20	0,00	0,00	0,00
	1,80	0,00	0,00	0,00
	2,40	0,00	0,00	0,00
	3,00	0,00	0,00	0,00
	3,60	0,00	0,00	0,00
	4,20	12,17	10,00	12,17
	4,80	16,67	16,67	16,67
	5,40	19,17	19,17	21,67
	6,00	21,67	21,67	23,00
	6,60	23,00	21,67	23,00
	7,20	23,00	21,67	23,00
	7,80	23,00	21,67	23,00

Temperatura: (29,0 ± 0,5) °C y presión Ambiente: (709,04 ± 0,05) mmHg

A continuación se presentaran las curvas de ruptura para los ensayos realizados con el material de carbono sintetizados a $(144 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ y 48 horas de carbonización.

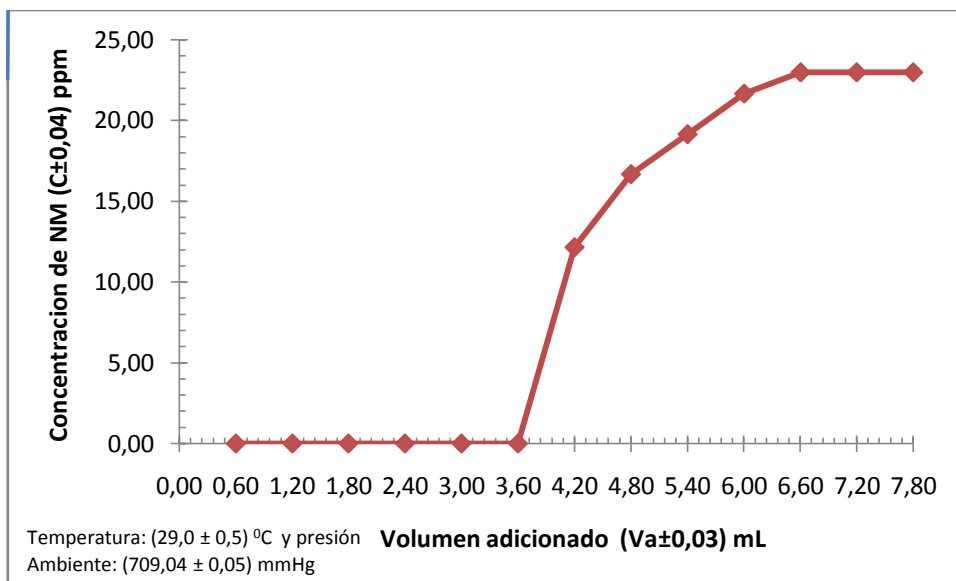


Figura 4.3.6. Curva de ruptura Nro1, MC a $144 \pm 0,5 ^\circ\text{C}$ y 48 h.

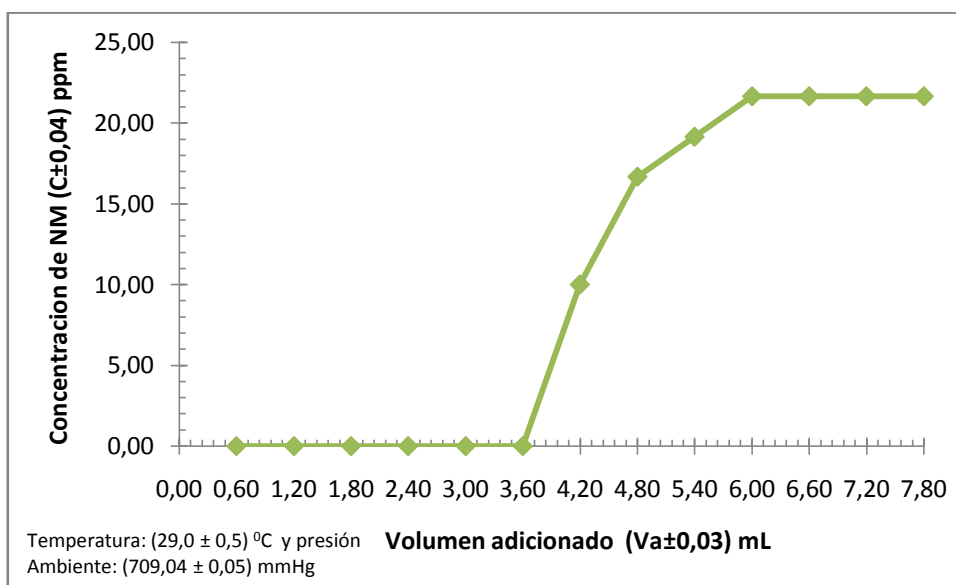


Figura 4.3.7. Curva de ruptura Nro2, MC a $(144 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ y 48 h.

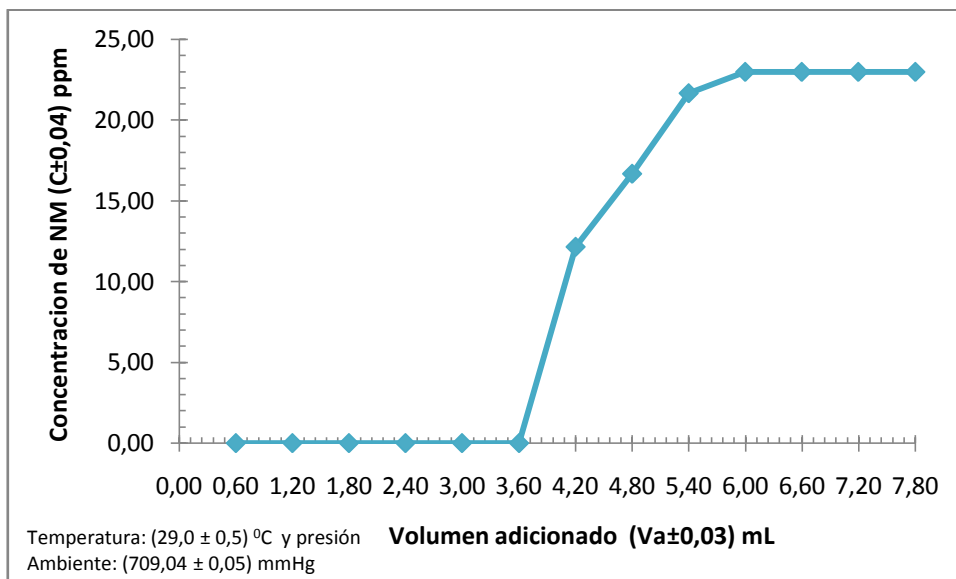


Figura 4.3.8. Curva de ruptura Nro3, MC a $(144 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ y 48 h.

Análogamente, las curvas de ruptura correspondientes a las figuras 4.3.6, 4.3.7 y 4.3.8 realizadas con este MC tampoco presentan diferencias relevantes entre sí; de igual forma a las figuras 4.4.3, 4.3.4 y 4.3.5, estas presentan amplia zona de transferencia de masa, al igual que las curvas de ruptura para el MC de 24 horas de carbonización.

Es importante destacar, que la zona donde ocurre la adsorción se presenta luego de hacer pasar un primer volumen columna el cual corresponde al volumen que ocupa el lecho fijo, y termina cuando el lecho se encuentra saturado, como se pudo observar claramente en las curvas de ruptura obtenidas. A partir de las curvas de ruptura se procede a calcular la capacidad de adsorción o cantidad adsorbida por cada MC sintetizado, y las tablas se presentan a continuación:



TABLA 4.3.10

Cantidad adsorbida para el material de carbono de 24 horas.

Tiempo de carbonización (horas)	Cantidad adsorbida, Nro 1 (Ca ± 0,04) ^(a)	Cantidad adsorbida, Nro 2 (Ca ± 0,04) ^(a)	Cantidad adsorbida, Nro 3 (Ca ± 0,04) ^(a)	Cantidad adsorbida promedio (Ca ± 0,04) ^(a)
24	0,17	0,17	0,21	0,18

^(a)mg de NM adsorbidos/g de MC

TABLA 4.3.11

Cantidad adsorbida para el material de carbono de 48 horas.

Tiempo de carbonización (horas)	Cantidad adsorbida, N° 1 (Ca ± 0,04) ^(a)	Cantidad adsorbida, N° 2 (Ca ± 0,04) ^(a)	Cantidad adsorbida, N° 3 (Ca ± 0,04) ^(a)	Cantidad adsorbida promedio (Ca ± 0,04) ^(a)
48	0,24	0,21	0,21	0,22

^(a)mg de NM adsorbidos/g de MC usados

Como se puede observar en la tabla 4.3.10 se muestran las cantidades adsorbidas para el MC de 24 horas, en las cuales se observa que no presentan mayores diferencias entre sí, y la cantidad adsorbida promedio para el mismo MC, representa que se adsorberá 0,18 mg de NM por cada gramo de MC utilizado en un lecho fijo.



En este mismo orden y dirección, la cantidad adsorbida para el MC de 48 horas que se observa en la tabla 4.3.11 tiene el mismo comportamiento descrito para el MC de 24 horas; y la cantidad adsorbida promedio para este MC arroja que se adsorberá 0,22 mg de NM por cada gramo de MC utilizado.

Se observa claramente que la capacidad de adsorción de material de carbono sintetizado con 48 horas de carbonización no presenta mayor diferencia al MC de 24 horas. Por lo cual se no se puede clasificar si un material de carbono es mejor adsorbente que otro, ya que los valores son muy parecidos. Esto se corroborará cuando se apliquen dos métodos estadísticos diferentes, el cual nos arrojará la información necesaria para saber si las capacidades de adsorción son significativamente diferentes.

Por otra parte como se aprecia en la tabla 4.3.5, la adsorción comienza luego de pasar el primer volumen columna, y esta se prolonga más allá de un volumen columna, dando así un volumen de adsorción en este caso de $(3,20 \pm 0,03)$ mL, este valor, nos arroja que por lo menos antes de saturarse el material de carbono, la solución de NM paso por el lecho fijo por lo menos dos volúmenes columna, lo cual es muy importante ya que puede evidenciar la formación de múltiples capas de adsorción. (Castellan, 1987)

También puede predecirse que la adsorción es del tipo física, ya que la adsorción física puede involucrar la formación de de capas multimoleculares, mientras que la adsorción química se caracteriza por la formación de una monocapa. (Castellan, 1987)



4.4 EFECTO DEL TIEMPO DE SÍNTESIS DEL MATERIAL DE CARBONO, SOBRE LA ADSORCIÓN DINÁMICA DE NM APLICANDO MÉTODOS ESTADÍSTICOS

Al aplicar el método estadístico ANOVA, se obtuvieron los siguientes resultados, y se muestran en la siguiente tabla.

TABLA 4.4.1
Valores estadístico del análisis de varianza de un factor

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	F _{teórico}
Entre grupos	0,00201	1	0,00220	4,84	0,09	7,7086
Dentro de los grupos	0,00166	4	0,00041			

Si $F > F_{\text{teórico}}$ se concluye que las medidas de los niveles difieren; en este caso esto no se cumple, ya que se puede observar en la tabla anterior que la $F < F_{\text{teórico}}$. Esto quiere decir que no hay evidencia experimental de que los valores de capacidad de adsorción sean diferentes, y no se presentan diferencias significativas entre la adsorción de 24 horas y la de 48 horas de carbonización.

A su vez también se aplicó otro método estadístico llamado prueba T. Los valores se presentan a continuación:

TABLA 4.4.2
Prueba t para dos muestras

	Capacidad adsorción 48 h	Capacidad de adsorción 24 h
Media	0,22	0,18
Varianza	0,0003	0,0005
Observaciones	3	3
Varianza agrupada	0,000416	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	4	
t	2,2	
t_{teórico}	2,77	
Nivel de confianza α	5 %	

En este caso, si se cumple que la $t_{teórico} > t$ no existirá diferencia significativa entre las variables en estudio, y en la tabla expuesta anteriormente se observa que esto se cumple; por lo tanto se corrobora por este método estadístico también lo obtenido en el ANOVA, que no existen diferencias significativas entre las adsorciones de 24 horas y 48 horas de carbonización.

Realizados estos estudios, se puede decir entonces que es indiferente realizar la adsorción con un MC sintetizados a 24 y 48 horas, con estas condiciones de trabajo establecidas.



4.5 ESTIMACIÓN DE COSTOS PARA OBTENER EL MATERIAL DE CARBONO.

Para determinar el costo total de la síntesis de material de carbono se procedió a calcular los costos fijos y variables involucrados en el proceso.

TABLA 4.5.1

Costos fijos

EQUIPOS	BS
Estufa Memmert Edelstahl Rostfrel	25.800
Estufa Gravity Convection Oven de Precisión	44.600
Balanza digital analítica	5.000
Reactor de síntesis	4.000
TOTAL COSTOS FIJOS	79.300

Es importante destacar que los costos fijos expuestos en la tabla 4.5.1 se realizan una sola vez. Los costos que se presentan más adelante dependen de la cantidad de MC a sintetizar y el tipo del mismo, por lo que se consideran costos variables y se presentan en la tabla siguiente:



TABLA 4.5.2
Costos variables, MC sintetizado a 24 h

Agua destilada	Cantidad total utilizado (mL)		Bs/g MC
	4010		25,70
Naranja california amarilla	Bs/ g MC		0,25
Consumo equipos eléctricos	Estufa Memmert Edelstahl Rostfrel	Bs/ g MC	2,45
	Estufa Gravity Convection Oven de Precisión	Bs/ g MC	72,90
TOTAL COSTOS VARIABLES	Bs/g MC		101,36



TABLA 4.5.3
Costos variables, MC sintetizado a 48 h

Agua destilada	Cantidad total utilizado (mL)	Bs/g MC	
	4010	18,84	
Naranja california amarilla	Bs/ g MC	0,19	
Consumo equipos eléctricos	Estufa Memmert Edelstahl Rostfrel	Bs/ g MC	1,80
	Estufa Gravity Convection Oven de Precisión	Bs/ g MC	106,80
TOTAL COSTOS VARIABLES	Bs/g MC	127,60	

A continuación se presenta la relación grafica de os costos del MC por cada gramo sintetizado, tomando en cuenta los costos fijos y variables

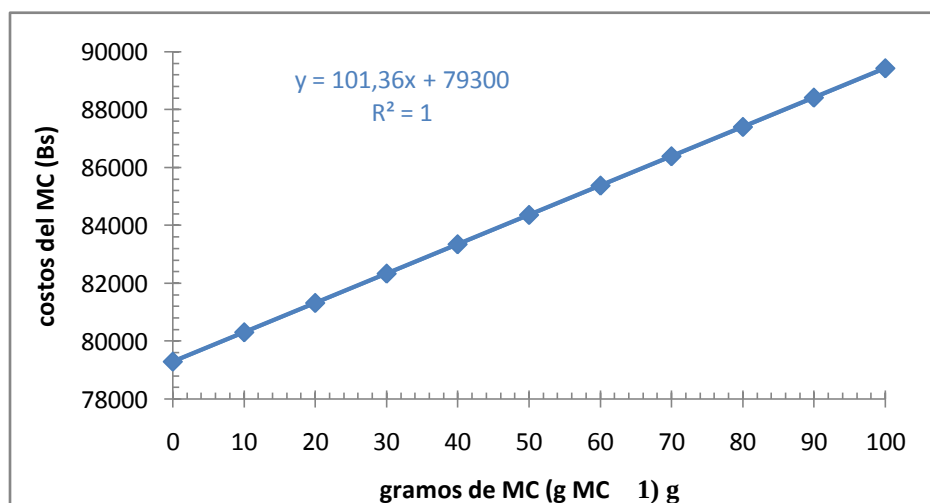


Figura 4.5.1 Costo del MC sintetizado a 24 h.

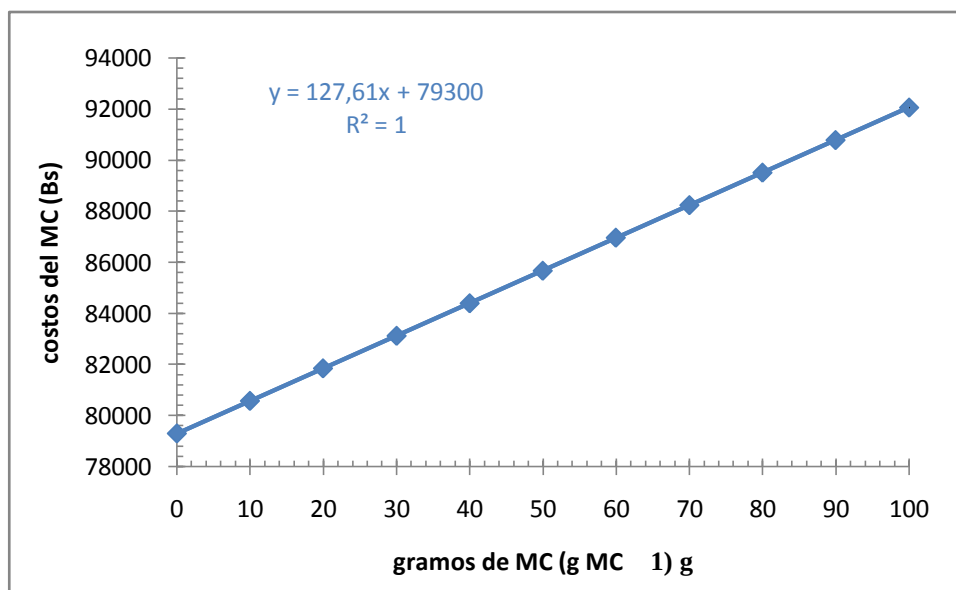


Figura 4.5.2 Costo del MC sintetizado a 48 h.



CONCLUSIONES

Se logró sintetizar a través de la técnica de carbonización hidrotérmica el material de carbono.

Los rendimientos porcentuales obtenidos a 24 y 48 h de reacción fueron: (31 ± 2) y (40 ± 2) %, respectivamente; obteniéndose así un mayor rendimiento en la síntesis del material de Carbono de 48 horas,

Se logro realizar el diseño del sistema dinámico de adsorción, con un diámetro de columna de 0,5 cm, una altura de lecho de material de carbono de 6,5 cm, el volumen ocupado por el mismo de $1,6 \text{ cm}^3$ y 0,45 g de adsorbente.

Fue posible construir un perfil de concentraciones en función del volumen adicionado de NM, para cada material de carbono sintetizado a $144,0 \pm 0,5$ °C y dos tiempos de estudio (24 y 48 horas).

Se obtuvo una capacidad de adsorción promedio de $0,18 \pm 0,01$ (mg NM/ g MC) para el material de carbono de 24 horas y $0,22 \pm 0,01$ (mg NM/ g MC) para el de 48 horas.

Para saturar el lecho de material de carbono, la solución de naranja de metilo tuvo que pasar dos volúmenes columna a través del lecho; lo que se puede establecer que hubo más de una capa de adsorción, concluyendo que ocurrió una adsorción tipo física.

Al evaluar por dos métodos estadísticos las cantidades adsorbidas para cada material de carbono, arrojó que entre ellos no existen diferencias significativas, por lo que no hay evidencia experimental de que los materiales de carbono sometidos a una adsorción dinámica presenten alguna diferencia.

Al evaluar los costos del material de carbono se requieren de 101,36 Bs/g MC para sintetizar el de 24 horas y 127,61 Bs/g MC para el de 48 horas, y



unos costos fijos de 79.300 Bs. Se logró construir una grafica que relaciona los costos asociados para la producción de material de carbono, bolívars contra gramos sintetizados.



RECOMENDACIONES

- Ampliar el estudio de la adsorción dinámica con materiales de carbono sintetizados a menores tiempos de carbonización de 24 horas.
- Realizar ensayos de adsorción dinámica con materiales de carbono a diferentes temperaturas de síntesis, así como también ampliar el rango de concentraciones de naranja de metilo en estudio.
- Evaluar la influencia de la temperatura y tiempo de síntesis del material de carbono sobre las diferentes adsorciones dinámicas a realizarse.
- Estudiar a fondo mediante la técnica de microscopia electrónica la forma del material de carbono sintetizado para asegurar su clasificación y forma.
- Realizar adsorciones dinámicas con diferentes alturas de lecho fijo y distintos montajes de adsorción.



REFERENCIAS BIBLIOGRAFÍAS

- Avendaño, C; Briceño, A; Mora, A; Fernández, J; (2008) “*Síntesis de materiales híbridos obtenidos a partir de la Carbonización hidrotérmica de quitosano*”. Laboratorio de Síntesis y Caracterización de Nuevos Materiales, Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Caracas.
- Avendaño, C; Briceño, A; González, G; (2009) “*Síntesis hidrotérmica de microesferas de carbono decoradas con nanoagregados de heteropolimolibdatos* “. Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, Centro de Química, Laboratorio de Síntesis y Caracterización de Nuevos Materiales, Caracas, Venezuela.
- Álvarez, M; López, V; Moreno, C;(2005). “*Un estudio de la adsorción estática y dinámica de iones de Zn(II), en materiales de carbono a partir de soluciones acuosas*”. Departamento de química orgánica e inorgánica, facultad de ciencias, universidad de Granada, España.
- Amit, A; Sabelo, D; Coville, N; “Esfera de carbono” (2010) Facultad de Química de la Universidadde Witwatersrand, Johannesburgo, WITS2050, Sudáfrica.
- Arulkumar, M; Sathishkumar, P; Palvannan, T; (2010) “*Optimización de la adsorción del colorante de naranja mediante el carbón activado de thespesia populnea utilizando la metodología de superficie de respuesta*”. Laboratorio de bioprocesos de ingeniería, departamento de bioquímica, universidad de periyar, en salem 636011, tamil nadu, India.
- Avilan, L; R. C. (1987). *Los Cítricos*. Caracas, Venezuela: Editorial América.
- Basso, C.; Leal, F.; Sergent, E. (2001) “Los cítricos. Guía de la Cátedra de ManejoAgronómico de frutas y especies”. Dpto Agronomía, Facultad de Agronomía, Maracay, Edo Aragua.



- Bo, Shu-Hong, Kan, Lei y Xue-Wei. (2008). *“Materiales funcionales de carbono hechos por carbonización hidrotérmica a partir de biomasa: un efectivo proceso”*. USA: Texas.
- Byrappa, A. (2007). Hydrothermal technology for nanotechnology. *EL SEVIER*, 53, 117-166.
- Castellan, G. (1987). *Fisicoquímica* (2da ed.). México: Addison Wesley Iberoamericana.
- Castro A; Rodríguez, L; Díaz, José; (2007) “Conversión hidrotérmica subcrítica de residuos orgánicos y biomasa. Mecanismo de reacción. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.
- Charles T, Horngren S; (2007) “*Contabilidad de costos*”, decimosegunda edición, editorial prentice hall, Mexico
- Foo, K; Hameed, B; (2011): “*Preparación, caracterización y evaluación de las propiedades de absorción del carbono a base de la concha naranja a través de la activación inducida por microondas K₂CO₃*”. Malaysia: Universidad Sains Malaysia. Escuela de ingeniería Química.
- Guevara, E; (2009). “*Diagnóstico de la situación ambiental y ecológica del estado Carabobo*”. Órgano de divulgación científica y tecnológica de la Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo.
- Goncalves, V; Mejide, A. (2011): “*Evaluación del material de carbono sintetizado por carbonización hidrotérmica a partir de biomasa vegetal como adsorbente de iones Cu(II) en solución acuosa*”. VENEZUELA: Universidad de Carabobo, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química.
- Herráez, A; “Las asombrosas estructuras del carbono: fullerenos, grafenos y nanotubos” Departamento de Bioquímica y Biología Molecular, Universidad de Alcalá.



- Manuales sobre energía renovable Biomasa (2002) / Biomass Users Network (BUN-CA). -1 edición. -San José, Costa rica.
- Madrid, M; Ruso, J; Fuente, J. (2009) “Manejo integrado de maleza en naranja (citrus sinensis) en el sur de sonora. Centro de investigaciones agrícolas del noroeste campo experimental valle del yaqui. Mexico.
- Marsh, H. (1989). *“Introducción a la ciencia del carbono”*.Londres: H. Marsh, Ed. Butterworth.
- Mehmet U, Levent C, Sergios K (2010)*“Adsorción de azul de metileno en preparación de carbono activado de hojas muertas de Posedonia oceánica (L.): estudios cinéticos y de equilibrio.*
- Mendenhall W. (2008)*Introducción a la probabilidad y estadística*(12^a edición) Editorial Thomson. Mexico.
- Sevilla, U. (2007) *“Manual del carbono”*. U.E politécnica, máster en ingeniería del agua.
- Schneider,R. Cavalin, C.R.G. Tavares (2007). *“La adsorción de iones cromo en carbón activado”*. Departamento de Ingeniería Química, Universidad del Estado de Maringa, Brasil.
- Smisek, M; Cerny, S (1970) *“Propiedades, manufactura y aplicaciones del carbono”*, New York: Elsevier.
- Soraya H, Moonis A, Mohamad R (2011) *“Monolito de cubierta de carbono, un material mesoporoso para remover el naranja de metilo en fase acuosa: Estudios de adsorción y desorción”*. MALASIA:Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, Universiti Putra Malasia, 43400, UPM Serdang, Selangor.
- Tascon, Juan; (2007) “Materiales de carbono: estructuras y formas” Instituto Nacional del Carbón, CSIC, Apartado 73, 33080 Oviedo.
- Wkren L, McCabe C, Smith – Peter Harriott (1991). Operaciones Unitarias en Ingeniería Química (cuarta edición), editorial: McGraw-Hill.



- Seyhan Ege (2000). Química orgánica estructura y reactividad Tomo II, editorial: Reverté, S.A.
- Sun X, Yadong, Li; (2004). Esferas coloidales de carbono y su núcleo / corteza Estructuras con nanopartículas de metales nobles Departamento de Química la Universidad de Tsinghua, Beijing.

APENDICE A**CÁLCULOS TÍPICOS**

- **Cálculo de la concentración (%p/p) de la biomasa en la carbonización.**

$$\% \frac{p}{p} = \frac{m_b}{m_a + m_b} \times 100$$

Dónde:

$\% \frac{p}{p}$: concentración de la biomasa de carbonización (%p/p).

m_b : masa de biomasa utilizada para la síntesis (g).

m_a : masa de agua utilizada para la síntesis (g).

$$\% \frac{p}{p} = \frac{1,0169}{10,1691 + 1,0169} \times 100$$

$$\% \frac{p}{p} = 9,090827 \%$$

Determinación del error asociado a la concentración de biomasa en la carbonización.

$$\Delta \% \frac{p}{p} = \left(m_b \cdot \frac{1}{(m_a + m_b)^2} \cdot \Delta m_b + \frac{1}{(m_a + m_b)} \cdot \Delta m_b + m_b \cdot \frac{1}{(m_a + m_b)^2} \cdot \Delta m_a \right) \cdot 100$$

$$\Delta \% \frac{p}{p} = \left(1,0169 \cdot \frac{1}{(10,1691 + 1,0169)^2} \cdot 0,0001 + \frac{1}{(10,1691 + 1,0169)} \cdot 0,0001 + 1,0169 \cdot \frac{1}{(10,1691 + 1,0169)^2} \cdot 0,0001 \right) \cdot 100$$

$$\Delta \% \frac{p}{p} = 0,000242 \% \cong 0,0002 \%$$



Por lo que la concentración de biomasa en la carbonización se reportara asi:

$$\Delta\% \frac{p}{p} = (9,0908 \pm 0,0002) \%$$

- **Cálculo de la masa de materia de carbono seco sintetizado.**

$$m_{MCsin} = m_{ll} - m_v$$

Dónde:

m_{MCsin} : masa de material de carbono seco sintetizado (g).

m_{ll} : masa del papel de filtro lleno (g).

m_v : masa del papel de filtro vacio (g).

Sustituyendo los valores correspondientes de la primera síntesis realizada se tiene que:

$$m_{MCsin} = 1,9147 \text{ g} - 1,6030 \text{ g}$$

$$m_{MCsin} = 0,3117 \text{ g}$$

Determinación del error asociado a la masa de material de carbono seco sintetizado.

$$\Delta m_{MCsin} = \Delta m_{ll} + \Delta m_v$$

$$\Delta m_{MCsin} = 0,0001 \text{ g} + 0,0001 \text{ g}$$

$$\Delta m_{MCsin} = 0,0002 \text{ g}$$

Y la masa se reportara así:

$$m_{MCsin} = (0,3117 \pm 0,0002) \text{ g}$$



- **Cálculo del rendimiento de la carbonización hidrotérmica.**

$$\%Rend = \frac{m_{MCsin}}{m_{bio}} * 100$$

Dónde:

$\%Rend$: porcentaje de rendimiento de la carbonización hidrotérmica (%).

m_{bio} : masa de biomasa utilizada para la síntesis (g).

Sustituyendo los valores correspondientes a la primera síntesis se tiene:

$$\%Rend = \frac{0,3117}{1,0169} * 100$$

$$\%Rend = 30,65198 \%$$

Determinación del error asociado a cálculo del porcentaje de rendimiento de la carbonización hidrotérmica.

$$\%\Delta Rend = \left(\frac{1}{m_{bio}} \cdot \Delta m_{MCsin} + \frac{m_{MCsin}}{m_{bio}^2} \cdot \Delta m_{bio} \right) \cdot 100$$

$$\%\Delta Rend = \left(\frac{1}{1,0169 \text{ g}} \cdot 0,0002 \text{ g} + \frac{0,3117 \text{ g}}{(1,0169 \text{ g})^2} \cdot 0,0001 \text{ g} \right) \cdot 100$$

$$\%\Delta Rend = 0,022681 \cong 0,02\%$$

El valor obtenido será:

$$\%Rend = (30,65 \pm 0,02)\%$$



- **Cálculo del porcentaje de rendimiento promedio.**

$$\%Rend_{prom} = \frac{\sum_{i=1}^n \%Rend}{n}$$

Dónde:

$\%Rend_{prom}$: porcentaje de rendimiento promedio (%).

$$\%Rend_{prom} = \frac{\sum_{i=1}^9 (30,65 + 36,16 + 25,32 + 32,16 + 31,35 + 28,16 + 30,56 + 30,07 + 33,23)}{9}$$

$$\%Rend_{prom} = 30,8508 \%$$

Cálculo del error asociado al rendimiento promedio de la carbonización.

$$\Delta \%Rend_{prom} = \frac{\sum_{i=1}^n |\%Rend_i - \%Rend_{prom}|}{n}$$

Sustituyendo los valores correspondientes el error asociado resulta:

$$\Delta \%Rend_{prom} = 1,968492 \cong 2 \%$$

Obteniéndose así:

$$\%Rend_{prom} = (31 \pm 2) \%$$

- **Cálculo de la densidad aparente del material de carbono.**

$$\rho_{MC} = \frac{M_{cII} - M_{cv}}{V}$$

Dónde:

ρ_{MC} : densidad aparente del material de carbono (g/mL).

M_{cII} : masa del cilindro lleno (g).



M_{cv} : masa del cilindro vacío (g).

V : volumen del cilindro (mL).

$$\rho_{MC} = \frac{(18,69 - 17,99)g}{2ml}$$

$$\rho_{MC} = 0,35075 \text{ g/mL}$$

Determinación del error asociado a la densidad aparente del MC.

$$\Delta\rho_{MC} = \frac{\partial\rho_{MC}}{\partial M_{ccl}} * \Delta M_{ccl} + \frac{\partial\rho_{MC}}{\partial M_{cv}} * \Delta M_{cv} + \frac{\partial\rho_{MC}}{\partial V} * \Delta V$$

$$\Delta\rho_{MC} = \left| \frac{1}{V} \right| * \Delta M_{ccl} + \left| \frac{-1}{V} \right| * \Delta M_{cv} + \left| \frac{M_{ccl} - M_{cv}}{V^2} \right| * \Delta V$$

Sustituyendo nos queda:

$$\Delta\rho_{MC} = \frac{1}{2} * 0,0001 + \frac{1}{2} * 0,0001 + \frac{18,69 - 17,99}{2^2} * 0,05$$

$$\Delta\rho_{MC} = 0,0088$$

$$\Delta\rho_{MC} = 0,0088 \cong 0,001 \text{ g/mL}$$

Y la densidad aparente del material de carbono queda así:

$$\rho_{MC} = (0,351 \pm 0,001) \text{ g/mL}$$

- **Cálculo del volumen ocupado por el MC suponiendo 2 gramos del mismo.**

Haciendo uso de la ecuación anterior se obtiene:



$$V_{MC} = \frac{g_{MC}}{\rho_{MC}}$$

Dónde:

V_{MC} : volumen de material de carbono (mL= cm³).

g_{MC} : gramos de material de carbono (g).

$$V_{MC} = \frac{2 \text{ g}}{0,351 \text{ g/mL}}$$

$$V_{MC} = 5,6980 \text{ mL} = 65,6980 \text{ cm}^3$$

Calculo del error asociado al volumen ocupado por el MC

$$\Delta V_{MC} = \frac{\partial V_{MC}}{\partial g_{MC}} * \Delta g_{MC} + \frac{\partial V_{MC}}{\partial \rho_{MC}} * \Delta \rho_{MC}$$

$$\Delta V_{MC} = \left| \frac{1}{\rho_{MC}} \right| * \Delta g_{MC} + \left| \frac{g_{MC}}{\rho_{MC}^2} \right| * \Delta \rho_{MC}$$

$$\Delta V_{MC} = \left| \frac{1}{0,351} \right| * 0,0001 + \left| \frac{2}{0,351^2} \right| * 0,001$$

$$\Delta_{MC} = 0,0165 \cong 0,02$$

Por lo tanto el volumen ocupado por el MC es:

$$V_{MC} = (65,70 \pm 0,02) \text{ cm}^3$$

- **Cálculo de la altura de la columna, con un diámetro de 0,5 cm.**

$$h = \frac{V_{MC}}{\pi * r^2}$$

Dónde:

h : altura de relleno (cm).

r : radio de la columna (cm).

$$h = \frac{5,6980 \text{ cm}^3}{\pi * \left(\frac{0,5}{2} \text{ cm}\right)^2}$$

$$h = 29,02 \text{ cm}$$



Calculo del error asociado a la altura de la columna

$$\Delta h = \frac{\partial \Delta h}{\partial V_{MC}} * \Delta V_{MC} + \frac{\partial \Delta h}{\partial r} * \Delta r$$

$$\Delta h = \left| \frac{1}{\pi * r^2} \right| * \Delta V_{MC} + \left| \frac{V_{MC} * \pi * 2 * r}{r^4} \right| * \Delta r$$

$$\Delta h = \left| \frac{1}{\pi * 0,25^2} \right| * 0,0165 + \left| \frac{5,6980 * \pi * 2 * 0,25}{0,25^4} \right| * 0,1$$

$$\Delta h = 0,02$$

Por lo tanto la altura queda

$$\Delta h = (29,02 \pm 0,02) \text{ cm}$$

- **Cálculo del volumen de MC fijando la altura 6,5 cm de altura del relleno.**

Haciendo uso de la ecuación anterior:

$$V_{MC} = h * \pi * r^2$$

$$V_{MC} = 6,5 \text{ cm} * \pi * \left(\frac{0,5}{2} \text{ cm} \right)^2$$

$$V_{MC} = 1,2762 \text{ cm}^3$$

Calculo del error asociado al volumen de MC fijando una altura de 6,5cm

$$\Delta V_{MC} = \frac{\partial V_{MC}}{\partial h} * \Delta h + \frac{\partial V_{MC}}{\partial r} * \Delta r$$

$$\Delta V_{MC} = \pi * r^2 * \Delta h + 2 * \pi * h * r * \Delta r$$

$$\Delta V_{MC} = \pi * 0,25^2 * 0,02 + 2 * \pi * 0,25 * 0,1$$

$$\Delta V_{MC} = 0,00161 \cong 0,002$$

El volumen de MC es:

$$V_{MC} = (1,276 \pm 0,002) \text{ cm}^3$$



- **Cálculo de la masa de material de carbono para la altura de 6,5 cm de altura de relleno.**

$$g_{MC} = V_{MC} * \rho_{MC}$$

$$g_{MC} = 1,2762 \text{ mL} * 0,352 \text{ g/mL}$$

$$g_{MC} = 0,4477 \text{ g}$$

Calculo del error asociado a la masa de material de carbono

$$\Delta g_{MC} = \frac{\partial g_{MC}}{\partial V_{MC}} * \Delta V_{MC} + \frac{\partial g_{MC}}{\partial \rho_{MC}} * \Delta \rho_{MC}$$

$$\Delta g_{MC} = \rho_{MC} * \Delta V_{MC} + V_{MC} * \Delta \rho_{MC}$$

$$\Delta g_{MC} = 0,352 * 0,002 + 1,2762 * 0,01$$

$$\Delta g_{MC} = 0,0134 \cong 0,01$$

Por lo tanto la masa del material de carbono queda:

$$g_{MC} = (0,45 \pm 0,01) \text{ g}$$

- **Cálculo de los gramos de naranja de metilo para la preparación de la solución madre.**

$$g_{NM} = C_M * V_{sol} * FC_1$$

Dónde:

g_{NM} : gramos de naranja de metilo (g).

C_M : concentración de la solución madre (mg/L).

V_{sol} : volumen de la solución madre (L).

FC_1 : factor de conversión ($1\text{g}/1000\text{ mg}$).



$$g_{NM} = 200 \text{ mg/L} * 0,5 \text{ L} * 1\text{g}/1000 \text{ mg}$$

$$g_{NM} = 0,1000 \text{ g}$$

- **Cálculo de la concentración de naranja de metilo según la cantidad de gramos pesados.**

$$C_M = \frac{g_{MC}}{V_{sol} * FC_1}$$

$$C_M = \frac{0,1010 \text{ g}}{0,5 \text{ L} * 1\text{g}/1000 \text{ mg}}$$

$$C_M = 202 \text{ ppm}$$

Determinación del error asociado a la concentración de la solución madre.

$$\Delta C_M = \frac{1}{V * FC_1} * \Delta g_{MC} + \frac{g}{(V)^2 * FC_1} * \Delta V$$

$$\Delta C_M = \frac{1}{0,5 \text{ L} * 1 \text{ g}/1000 \text{ mg}} * 0,0001 \text{ g} + \frac{0,1010}{(0,5 \text{ L})^2 * 1 \text{ g}/1000 \text{ mg}} * 0,0003 \text{ L}$$

$$\Delta C_M = 0,912 \cong 1$$

De forma tal que la concentración de la solución madre de naranja de metilo queda así:

$$C_M = (202 \pm 1) \text{ ppm}$$



- **Cálculo del volumen a emplear de la solución madre para la preparación de las diversas soluciones de NM que se utilizaran.**

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2$$

Dónde:

C_1 : concentración de la solución mas concentrada (ppm).

V_1 : volumen de la solución mas concentrada (mL).

C_2 : concentración de la solución más diluida (ppm).

V_2 : volumen de la solución mas diluida (mL).

En el cual el volumen a adicionar de la solución madre para preparar una solución patrón es:

$$V_1 = \frac{0,6 \text{ ppm} * 100 \text{ mL}}{202 \text{ ppm}}$$

$$V_1 = 0,29702 \text{ mL}$$

Determinación del error del volumen necesario de la solución madre para preparar las diversas soluciones patrones.

$$\Delta V_1 = \frac{C_2}{C_1} * \Delta V_2 + \frac{C_2 * V_2}{(C_1)^2} * \Delta C_1$$

$$\Delta V_1 = \frac{0,6 \text{ ppm}}{202 \text{ ppm}} * 0,008 + \frac{0,6 \text{ ppm} * 100 \text{ mL}}{(202 \text{ ppm})^2} * 1 \text{ ppm}$$

$$\Delta V_1 = 0,0149 \cong 0,02 \text{ mL}$$

Quedando el volumen así:

$$V_1 = (0,30 \pm 0,02) \text{ mL}$$



De igual forma se calcularon los volúmenes necesarios para preparar las soluciones restantes.

Determinación de error de la concentración diluida:

$$\Delta C_2 = \frac{V_1}{V_2} * \Delta C_1 + \frac{C_1}{V_2} * \Delta V_1 + \frac{C_1 * V_1}{(V_2)^2} * \Delta V_2$$

$$\Delta C_2 = \frac{0,3 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} * 1 \text{ ppm} + \frac{202 \text{ ppm}}{100 \text{ mL}} * 0,02 \text{ mL} + \frac{202 \text{ ppm} * 0,3 \text{ mL}}{(100 \text{ mL})^2} * 0,008 \text{ mL}$$

$$\Delta C_2 = 0,0434 \text{ ppm} \cong 0,04 \text{ ppm}$$

Por lo tanto la concentración de la solución patrón será:

$$C_2 = (0,60 \pm 0,04) \text{ ppm}$$

- **Cálculo de la absorbancia promedio de la solución de naranja de metilo.**

$$A_{prom} = \frac{\sum_{i=1}^n A_i}{n}$$

Dónde:

A_{prom} : absorbancia promedio de la solución de NM (adim).

A_i : absorbancia medida de cada solución (adim).

n : numero de repeticiones (3 adim).

A continuación se realizara el cálculo para la solución de 0,6 ppm de NM.

$$A_{prom} = \frac{\sum_{i=1}^3 (0,04 + 0,04 + 0,04)}{3}$$



$$A_{prom} = 0,04 \text{ A}$$

Cálculo del error asociado a la medida:

$$\Delta A_{prom} = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta A_{prom i}}{n}$$

$$\Delta A_{prom} = \frac{\sum_{i=1}^3 (0,005 + 0,005 + 0,005)}{3}$$

$$\Delta A_{prom} = 0,005 \text{ A}$$

Y la medida se reportara así:

$$A_{prom} = (0,040 \pm 0,005) \text{ A}$$

- **Grafica de la Ley de Beer.**

Para la construcción de la gráfica, se procedió a determinar las absorbancias de las soluciones patrones, obtenidas a partir de la solución madre, las cuales son: 0,6; 1, 2, 5, 8, 10, 12, 15, 18 y 20 ppm en función de las absorbancias promedio correspondientes a cada una. Obteniéndose así una línea recta verificando el cumplimiento de la Ley de Beer; Y la ecuación de la misma resulta ser:

$$A = 0,051 * C + 0,047$$

- **Cálculo de las concentraciones de las muestras diluidas de las soluciones de NM después del proceso de adsorción dinámica.**

Después del proceso de adsorción se procedió a medir las absorbancias de las trece muestras tomadas en el equipo Visible Spectronic 20, y posteriormente se determinaron las concentraciones correspondientes a cada muestra mediante la ecuación que define la Ley de Beer.



- **Cálculo de la concentración real de la solución de NM después del proceso de adsorción dinámica.**

Una vez determinadas las concentraciones de las muestras diluidas, se procede a calcular la concentración real de la solución de NM que paso a través del lecho de material de carbono. Y se utilizó la siguiente ecuación.

$$C_r = \alpha * C_d$$

Dónde:

C_r : concentración real de la solución de NM después de la adsorción dinámica (ppm).

α : factor de dilución utilizado $\left(10 \text{ mL} / 0,6 \text{ mL}\right)$ (adim).

C_d : concentración de las muestras diluidas de NM (ppm).

$$C_r = \left(10 \text{ mL} / 0,6 \text{ mL}\right) * 0,6 \text{ ppm}$$

$$C_r = 10 \text{ ppm}$$

Y la concentración final de la solución de NM se reportara de la siguiente forma:

$$C_r = (10,00 \pm 0,04) \text{ ppm}$$

- **Curvas de ruptura de la adsorción dinámica de una solución de naranja de metilo.**

Para la elaboración de estas graficas se hizo uso la concentración final de NM calculada anteriormente, la cual se graficó en el eje de las ordenadas, y en el eje de las accisas el volumen de cada muestra tomada.



- **Cálculo de la cantidad en miligramos de naranja de metilo adsorbido.**

$$mg_{ads} = C_{iNM} * V_{ads} * FC_2$$

Dónde:

mg_{ads} : cantidad de naranja de metilo adsorbidos (NM).

C_{iNM} : concentración inicial de NM para la adsorción (ppm).

V_{ads} : volumen de adsorción (mL).

FC_2 : factor de conversión 2 ($1 L / 1000 mL$).

$$mg_{ads} = 24,33 \frac{mg}{L} * 3,2 mL * \frac{1L}{1000 mL}$$

$$mg_{ads} = 0,07785 mg NM$$

Calculo del error asociado a la cantidad de miligramos de naranja de metilo adsorbido

$$\Delta mg_{ADS} = \frac{\partial g_{ADS}}{\partial C_{iNM}} * FC_2 * \Delta C_{iNM} + \frac{\partial g_{ADS}}{\partial V_{ADS}} * FC_2 * \Delta V_{ADS}$$

$$\Delta mg_{ADS} = V_{ADS} * FC_2 * \Delta C_{iNM} + C_{iNM} * FC_2 * \Delta V_{ADS}$$

$$\Delta mg_{ADS} = 3,2 * 0,001 * 0,01 + 24,33 * 0,001 * 0,1$$

$$\Delta g_{ADS} = 0,002465 \cong 0,003$$

$$mg_{ads} = (0,078 \pm 0,003) mg N$$

- **Cálculo de la cantidad adsorbida de naranja de metilo.**

$$Cant_{ads} = \frac{mg_{ads}}{g_{MC}}$$



Dónde:

$Cant_{ads}$: cantidad adsorbida de naranja de metilo (mg NM/ g MC).

$$Cant_{ads} = \frac{0,078 \text{ mg NM}}{0,4477 \text{ g MC}}$$

$$Cant_{ads} = 0,17 \text{ mg NM/g MC}$$

Calculo del error asociado a la cantidad adsorbida de naranja de metilo

$$\Delta Cant_{ads} = \frac{\partial Cant_{ads}}{\partial mg_{ads}} * \Delta mg_{ads} + \frac{\partial Cant_{ads}}{\partial g_{MC}} * \Delta g_{MC}$$

$$\Delta Cant_{ads} = \left| \frac{1}{g_{NM}} \right| * \Delta mg_{ads} + \left| \frac{-mg_{ads}}{g_{MC}^2} \right| * \Delta g_{MC}$$

$$\Delta Cant_{ads} = \frac{1}{0,4477} * 0,003 + \frac{0,07785}{0,4477^2} * 0,1005$$

$$\Delta Cant_{ads} = 0,0443 \cong 0,04$$

Y la cantidad adsorbida será:

$$Cant_{ads} = (0,17 \pm 0,04) \text{ mg NM/g MC}$$

- **Cálculo de los costos del material de carbono.**

Se debe tener en cuenta que la síntesis del material de carbono se realizó a dos tiempos diferentes 24h y 48h. A continuación se procederá a calcular los costos relación con el estudio de 24h



Costos fijos

$$Costos_{Fijos} = Costo_{est1} + Costo_{est2} + Costo_{bal} + Costo_{reac}$$

Dónde:

$Costos_{Fijos}$: costo asociado a las variables que no modifican la actividad de la producción

$Costo_{est1}$: precio de la estufa Memmert Edelstahl Rostfrel (Bf)

$Costo_{est2}$: precio de la estufa GravityConvection Oven de Precisión (Bf)

$Costo_{bal}$: precio de la balanza analítica (Bf)

$Costo_{reac}$: precio del reactor hidrotérmico (Bf)

$$Costos_{Fijos} = 25.800 + 44.600 + 5.000 + 4.000$$

$$Costos_{Fijos} = 79.400 Bs$$

Costos variables

$$Costos_{Var} = Costo_{agua} + Costo_{mt} + Costo_{elec}$$

Dónde:

$Costos_{Var}$: es la suma de los costos de agua destilada, materia prima y consumo eléctrico (Bs)

$Costo_{agua}$ costo de agua destilada usada(Bs)

$Costo_{mt}$: costo de la materia prima usada(Bs)

$Costo_{elec}$: consumo energético usado(Bs)

Para el cálculo del costo de materia prima se realizó las siguientes relaciones

$$\frac{1 \text{ Naranja}}{10,1467 g_{bio}} * \frac{1 g_{bio}}{0,3117 g_{MC}} * \frac{0,8 Bf}{1 \text{ Naranja}} = 0,2529 \text{ Bs/g MC}$$

$$Costos_{mt} = 0,25 \text{ Bs/g MC}$$



Para el cálculo de costo del consumo eléctrico: para dicho cálculo se procedió a buscar las tarifas eléctricas de cada equipo con su tiempo de uso relacionando dichas tarifas con la masa a sintetiza

$$Costos_{elec} = Costo_{elec1} + Costo_{elec2}$$

- **Estufa 1**

$$Cos_{elec1} = 2,87 \frac{Bf}{Kw * h} * 0,75Kw * 144h * \frac{40gnaranjahumeda}{3naranja} * \frac{1naranja}{10,1467gbio} * \frac{1gbio}{0,3117gMC}$$

$$Costos_{elec1} = 2,45 \text{ Bs/g MC}$$

- **Estufa 2**

$$Costos_{elec2} = 2,87 \frac{Bf}{Kw * h} * 0,33kw * 24h * \frac{1}{0,3117gMC}$$

$$Costos_{elec2} = 72,90 \text{ Bs/g MC}$$

Calculo de costo de agua destilada.

$$Costos_{agua} = \frac{2 Bf}{1000ml \text{ aguadest}} * \frac{4010,1691ml}{0,3117gmc}$$

$$Costos_{agua} = 25,70 \text{ Bs/g MC}$$

Una vez calculado todos los costos de variables involucradas procedemos a calcular el costo total.

$$Costos_{var} = 0,25 \text{ Bs/g MC} + 75,35 \text{ Bs/g MC} + 25,70 \text{ Bs/g MC}$$

$$Costos_{var} = 101,36 \text{ Bs/g MC}$$



Para calcular los costos de 48 horas se realiza el mismo procedimiento lo que varía es el tiempo de uso de cada equipo.

$$Costos_{var} = 127,60^{Bs/g} MC$$