



**UTMACH**

UNIDAD ACADÉMICA DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD  
CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

TÍTULO:

EVALUACIÓN DE ADSORCIÓN DE PLOMO Y MERCURIO EN CARBÓN ACTIVADO  
PROVENIENTE DE LA CASCARILLA DE ARROZ

TRABAJO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERA  
QUÍMICA Y/E INGENIERO QUÍMICO

AUTORES:

VERA GASKELL VANESSA ESTHER  
MOROCHO CHUCHUCA DIEGO ALFREDO

TUTOR:

PEREIRA GUANUCHE FREDDY ALBERTO

MACHALA - EL ORO

## CESIÓN DE DERECHOS DE AUTORES

Nosotros, VERA GASKELL VANESSA ESTHER, con C.I. 0704897255 y MOROCHO CHUCHUCA DIEGO ALFREDO, con C.I. 0704109966, estudiantes de la carrera de INGENIERÍA QUÍMICA de la UNIDAD ACADÉMICA DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD de la UNIVERSIDAD TÉCNICA DE MACHALA, en calidad de Autores del siguiente trabajo de titulación EVALUACIÓN DE ADSORCIÓN DE PLOMO Y MERCURIO EN CARBÓN ACTIVADO PROVENIENTE DE LA CASCARILLA DE ARROZ

- Declaramos bajo juramento que el trabajo aquí descrito es de nuestra autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional. En consecuencia, asumimos la responsabilidad de la originalidad del mismo y el cuidado al remitirnos a las fuentes bibliográficas respectivas para fundamentar el contenido expuesto, asumiendo la responsabilidad frente a cualquier reclamo o demanda por parte de terceros de manera EXCLUSIVA.
  
- Cedemos a la UNIVERSIDAD TÉCNICA DE MACHALA de forma NO EXCLUSIVA con referencia a la obra en formato digital los derechos de:
  - a. Incorporar la mencionada obra al repositorio digital institucional para su democratización a nivel mundial, respetando lo establecido por la Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional (CC BY-NC-SA 4.0), la Ley de Propiedad Intelectual del Estado Ecuatoriano y el Reglamento Institucional.
  
  - b. Adecuarla a cualquier formato o tecnología de uso en internet, así como incorporar cualquier sistema de seguridad para documentos electrónicos, correspondiéndome como Autores la responsabilidad de velar por dichas adaptaciones con la finalidad de que no se desnaturalice el contenido o sentido de la misma.

Machala, 09 de noviembre de 2015

VERA GASKELL VANESSA ESTHER  
C.I. 0704897255

MOROCHO CHUCHUCA DIEGO  
ALFREDO

## FRONTISPICIO


### EVALUACIÓN DE ADSORCIÓN DE PLOMO Y MERCURIO EN CARBÓN ACTIVADO PROVENIENTE DE LA CASCARILLA DE ARROZ



VERA GASKELL VANESSA ESTHER  
AUTOR(A)  
C.I. 0704897255  
everagaskell@yahoo.com



MOROCHO CHUCHUCA DIEGO ALFREDO  
AUTOR(A)  
C.I. 0704109966  
diego\_alf86@hotmail.com



PEREIRA GUANUCHE FREDDY ALBERTO  
- TUTOR  
C.I. 0702078825  
fpereira@utmachala.edu.ec

Machala, 09 de noviembre de 2015

## CERTIFICAMOS


Declaramos que, el presente trabajo de titulación EVALUACIÓN DE ADSORCIÓN DE PLOMO Y MERCURIO EN CARBÓN ACTIVADO PROVENIENTE DE LA CASCARILLA DE ARROZ elaborado por los estudiantes VERA GASKELL VANESSA ESTHER, con C.I. 0704897255 y MOROCHO CHUCHUCA DIEGO ALFREDO, con C.I. 0704109966, ha sido leído minuciosamente cumpliendo con los requisitos estipulados por la Univerdad Técnica de Machala con fines de titulación. En consecuencia damos la calidad de APROBADO al presente trabajo, con la finalidad de que los Autores continuen con los respectivos tramites.

### Especialistas principales



---

ROMERO BONILLA HUGO ITALO  
C.I. 0702616251



---

LAPO CALDERON BYRON  
C.I. 0704203439



---

PESANTEZ FREDIS FRANCO  
C.I. 0703244012

### Especialistas suplentes

---

ESPINOZA RAMON WASHINGTON OMAR  
C.I. 0704015353

---

MADRID CELI BRAULIO ABSALON  
C.I. 0704637396

## **DEDICATORIA**

El presente trabajo primeramente se lo quiero dedicar a Dios, al Arcángel Chamuel, a mi Amado Maestro Rajinder que han sabido ser guía, y protección en mi trayecto de vida.

Al ser que me dio su aliento de vida Graciela Mercedes Gaskell Mármol por haberme apoyado incondicionalmente, creer en mí, ser amiga, consejera, por ser el motor fundamental en mi vida; a mi padre Eiter Victoriano Vera Rambay por compartir sus conocimientos que me sirvieron en mi vida profesional a mi hermana y hermano por siempre estar a mi lado mil gracias.

A mi gran amiga, compañera que ha sabido comprenderme apoyarme en todo momento Ing. Mariuxi Moreno Sisalima.

**Vanessa Esther Vera Gaskell**

A mi familia, especialmente a mis padres quienes sin condición alguna me han sabido dar vida, enseñanza, apoyo y consejos, siempre todo es para ellos. A aquellas personas que con esmero me han compartido sus enseñanzas y valores, mis maestros de toda la vida. A mis amigos y compañeros de estudio que fui conociendo a lo largo de este camino lleno de alegrías y tristezas, de victorias y derrotas.

A todos ellos muchas gracias de todo corazón.

**Diego Alfredo Morocho Chuchuca**

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios todo poderoso por darnos la fortaleza y perseverancia para terminar nuestro trabajo de Titulación.

A nuestros queridos padres que han sido nuestra guía y nos han apoyado incondicionalmente confiando en cada uno de nosotros.

A nuestro Tutor Dr. Freddy Pereira Guanuche que nos supo guiar en nuestro trabajo de Titulación

A la Universidad Técnica de Machala por permitirnos utilizar los Laboratorios en el cual desarrollamos parte del trabajo de Titulación los cuales son: Laboratorio de Bromatología a cargo del Dr. Segundo García Ledesma y BQF. María José Farías; Laboratorio de Investigación a cargo del Ing. Byron Lapo Calderón y al Laboratorio de Operaciones Unitarias a cargo de Ing. Braulio Madrid Absalón y al Ing. Humberto Ayala Armijos.

Al Decano de la Unidad Académica de Ingeniería Civil Ing. Magno Armijos Molina e Ing. Paúl Cabrera Gordillo a cargo del Laboratorio de suelos.

Al Dr. Patricio Reyes Nieto a cargo del Laboratorio de Química en la Unidad Académica de Ciencias Agropecuarias.

A nuestra querida amiga y compañera Ing. Mariuxi Moreno Sisalima.

Y a todas las personas que supieron apoyarnos en todo momento mil gracias.

**Diego Alfredo Morocho Chuchuca**

**Vanessa Esther Vera Gaskell**

## RESUMEN

### EVALUACIÓN DE ADSORCIÓN DE PLOMO Y MERCURIO EN CARBÓN ACTIVADO PROVENIENTE DE LA CASCARILLA DE ARROZ

**Autores:**

Diego Alfredo Morocho Chuchuca

Vanessa Esther Vera Gaskell

**Tutor:**

Dr. Freddy Pereira Guanuche Mg. EF.

El presente Trabajo de Investigación consistió en evaluar la adsorción de plomo y mercurio en carbón activado proveniente de la cascarilla de arroz. Se prepararon carbones activados obtenidos por el método de activación química utilizando ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), en una relación de impregnación de 1:5 por un tiempo de una hora; a la temperatura de carbonización de  $450^{\circ}C$  por el lapso de 27 minutos. Los ensayos de adsorción se realizaron utilizando 0.5 g de carbón activado que se pusieron en contacto con 500 ml de solución acuosa de plomo y mercurio a distintas concentraciones (1, 3, 5, 7, 9 ppm y 10, 20, 30, 40, 50 ppb respectivamente) en condiciones de temperatura ambiente, seguidamente se colocó en agitación a 120 rpm durante 4 horas, controlando un pH de 4 - 5. Los análisis de la concentración final de plomo y mercurio se realizaron en un espectrofotómetro de absorción atómica. Se llegó a obtener porcentajes de adsorción de 90,6% y 91,5% de plomo y mercurio respectivamente. Los resultados de las isothermas se correlacionaron mejor con el modelo de Freundlich.

**Palabras claves:** adsorción, cascarilla de arroz, activación química, isothermas, espectrometría.

## ABSTRACT

### EVALUATION OF ADSORPTION OF LEAD AND MERCURY IN ACTIVATED CARBON FROM RICE HUSK

**Authors:**

Diego Alfredo Morocho Chuchuca

Vanessa Esther Vera Gaskell

**Adviser:**

Dr. Freddy Pereira Guanuche Mg. EF.

The present research was to evaluate the adsorption of lead and mercury in activated carbon from rice husk. Activated carbons were obtained by chemical activation method using phosphoric acid ( $H_3PO_4$ ) in an impregnation ratio of 1:5 for 1 hour; carbonization temperature of 450 °C for a period of 27 minutes. The adsorption test were performed using 0,5g of activated carbon was contacted with 500ml of an aqueous solutions of lead and mercury in different concentrations (1, 3, 5, 7, 9 ppm and 10, 20, 30, 40 ppb respectively) at ambient temperature, then was placed under stirring to 120 rpm for 4 hours, controlling a pH 4 - 5. Analyzes were performed on an atomic absorption spectrophotometer. Percentages adsorption of 90.6% and 91.5% lead and mercury respectively were obtained. The results isotherms better correlated with Freundlich model.

**Keywords:** adsorption, rice husk, chemical activation, isotherms, spectrometry.

## ÍNDICE DE CONTENIDO

FRONTISPICIO .....	ii
EVALUACIÓN .....	iii
DEDICATORIA .....	iv
AGRADECIMIENTOS .....	v
RESUMEN.....	vi
ABSTRACT .....	vii
ÍNDICE DE CONTENIDO .....	viii
ÍNDICE DE GRÁFICOS.....	x
ÍNDICE DE TABLAS.....	x
ÍNDICE DE FIGURAS .....	x
INTRODUCCIÓN.....	1
PROBLEMA.....	3
HIPÓTESIS .....	3
OBJETIVO GENERAL.....	3
OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	3
CAPÍTULO I.....	4
1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	4
1.1. CARBÓN ACTIVADO .....	4
1.1.1. Estructura de los Carbones Activados .....	4
1.2. ARROZ Y SUS CARACTERÍSTICAS.....	4
1.2.1. Producción .....	5
1.3. CASCARILLA DE ARROZ.....	5
1.4. CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES DE LA CASCARILLA DE ARROZ.....	7
1.5. USO Y APLICACIONES DE LA CASCARILLA DE ARROZ EN LA OBTENCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO. ....	8
1.6. USOS DEL CARBÓN ACTIVADO.....	8
1.7. METALES PESADOS.....	8
1.7.1. Plomo.....	9
1.7.2. Mercurio .....	9
1.8. ADSORCIÓN.....	9
1.8.1. Isotermas de Adsorción .....	10
1.8.2. Equilibrio de Adsorción e Isotermas de Adsorción .....	10
1.9. CARACTERIZACIÓN QUÍMICAS DEL CARBÓN ACTIVADO DERIVADO DE LA CASCARILLA DE ARROZ .....	11
1.9.1. Influencia del pH .....	11
1.10. ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.....	11
1.10.1. Componentes de un Espectrofotómetro de Absorción Atómica.....	12

2. MATERIALES Y MÉTODOS .....	13
2.1. LOCALIZACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN .....	13
2.2. UNIVERSO Y MUESTRA .....	14
2.3. TIPO DE MUESTRAS .....	14
2.4. MATERIALES A UTILIZARSE .....	14
2.4.1. Equipos .....	14
2.4.2. Reactivos .....	14
2.4.3. Materiales de laboratorio.....	14
2.5. TIPO DE INVESTIGACIÓN .....	14
2.6. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	15
2.6.1. Obtención y Caracterización de la Materia Prima (Cascarilla De Arroz) .....	15
2.6.2. Preparación del Adsorbente.....	16
2.6.3. Preparación de Soluciones y Adsorción de Plomo y Mercurio.....	16
2.6.4. Isoterma De Freundlich (Perry. 1999).....	17
2.6.5. Diagrama de flujo de obtención de carbón activado y adsorción de plomo y mercurio .....	18
CAPÍTULO III.....	19
3. RESULTADOS Y DISCUSIONES .....	19
3.1. ANÁLISIS PRÓXIMO DE LA CASCARILLA DE ARROZ.....	19
3.2. CARACTERIZACIÓN ELEMENTAL DE LA CASCARILLA DE ARROZ .....	20
3.3. PREPARACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO .....	21
3.3.1. Carbonización .....	21
3.4. DETERMINACIÓN DEL pH DURANTE EL TIEMPO DE ADSORCIÓN DE PLOMO Y MERCURIO .....	22
3.5. PORCENTAJE Y CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DEL PLOMO.....	24
3.6. PORCENTAJE ADSORCIÓN Y CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE MERCURIO.....	26
3.7. ISOTERMA DE FREUNDLICH.....	28
CONCLUSIONES.....	30
RECOMENDACIONES .....	31
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	32
ANEXOS.....	35

## ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Análisis Elemental de la Cascarilla de Arroz.....	20
Gráfico 2. Comportamiento del pH durante el tiempo de adsorción de plomo .....	22
Gráfico 3. Comportamiento del pH durante el tiempo de adsorción de mercurio .....	23
Gráfico 4. Porcentaje de Adsorción de Plomo con Respecto a su Concentración Inicial .....	24
Gráfico 5. Capacidad de adsorción de plomo ( $q_e$ ) con respecto a su concentración inicial ( $C_o$ ). .....	25
Gráfico 6. Capacidad de Adsorción de Plomo ( $q_e$ ) con Respecto a su Concentración en el Equilibrio ( $C_e$ ). .....	25
Gráfico 7. Porcentaje de adsorción de mercurio con respecto a su concentración inicial .....	26
Gráfico 8. Capacidad de adsorción de mercurio ( $q_e$ ) con relación a su concentración inicial ( $C_o$ ). .....	27
Gráfico 9. Capacidad de adsorción de mercurio ( $q_e$ ) con respecto a su concentración en el equilibrio ( $C_e$ ). .....	27
Gráfico 10. Comparación entre la ecuación linealizada del modelo de Freundlich y los datos experimentales de plomo .....	28
Gráfico 11. Comparación entre la ecuación linealizada del modelo de Freundlich y los datos experimentales del mercurio .....	29

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Arroz: Superficie, Producción y Cascarilla de Arroz en la Provincia de El Oro (9) .....	5
Tabla 2. Composición química de la cascarilla de arroz y de la ceniza de la cascarilla de arroz (12) (13). .....	6
Tabla 3. Características de la Cascarilla de Arroz (15) .....	7
Tabla 4. Análisis Próximo de la Cascarilla de Arroz .....	19
Tabla 5. Análisis Próximo de Cáscaras de Eucalipto (% en peso) (24) .....	19
Tabla 6. Condiciones en la Preparación del Carbón Activado.....	21
Tabla 7. Resultados de la Carbonización .....	21
Tabla 8. Análisis de varianza del porcentaje de absorción de plomo .....	24

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Imágenes de MEB (Microscopio Electrónico de Barrido) de la cascarilla de arroz a varios aumentos; (a) estructura del exocarpo y endocarpo, (b) estructura filiforme, (c) y (d) detalles morfológicos del exocarpo de la cascarilla de arroz (11) .....	6
Figura 2. Superficie Exterior de la Cascarilla de Arroz Vista al Microscopio (X 500) .....	7
Figura 3. Superficie Interior de la Cascarilla de Arroz Vista al Microscopio (X 500) .....	7
Figura 4. Terminología del Proceso de Adsorción y Desorción en Carbones Activados (22).....	10
Figura 5. Obtención de Carbón Activado Utilizando la Activación Química (4) .....	11
Figura 6. Vista satelital del Campus UTMACH (Google Earth).....	13

Figura 7. Planta Piladora PROASEM .....	35
Figura 8. Cascarilla de Arroz Molida.....	35
Figura 9. Tamización de la Cascarilla Molida .....	36
Figura 10. Impregnación de la Cascarilla Molida con $H_3PO_4$ 85% .....	36
Figura 11. Crisoles con Cascarilla de Arroz Lista para Carbonizar .....	37
Figura 12. Carbón Activado.....	37
Figura 13. Preparación de las Soluciones Acuosas de Plomo y Mercurio.....	38
Figura 14. Proceso de Agitación de las Soluciones Acuosas de Plomo y Mercurio en Carbón Activado .....	38
Figura 15. Espectrofotómetro de absorción atómica Shimadzu AA-6300 .....	39

## INTRODUCCIÓN

La cascarilla de arroz es un desecho agroindustrial que se produce en grandes cantidades en Ecuador por ser considerado, esta gramínea esencial en la alimentación de sus habitantes. Especialmente en la región costa, entre los Andes y el Pacífico, existen muchos cultivos de arroz trayendo como consecuencia que la producción de cascarillas sea también abundante de bajo valor nutritivo y alto contenido de cenizas, debido a su naturaleza abrasiva, representa un problema de gran importancia, pues se estima que el 20% del producto del cultivo de esta gramínea es cascarilla. A esto se suma el considerable crecimiento de la industria arrocera año tras año.

El volumen de este subproducto de arroz ocupa un espacio físico demasiado grande convirtiendo los lugares aledaños (orillas de los ríos, esteros o las mismas carreteras) a estas zonas agrícolas en depósitos de estos desechos afectando el paisaje natural de la región. Es común que los agricultores arrojen estas cascarillas a los ríos, sin pensar en el problema de la contaminación. En otros casos este residuo es quemado y por la combustión se produce monóxido de carbono, óxido de azufre, óxido de nitrógeno, gases orgánicos tóxicos, que forman un humo desagradable que contaminan el entorno. (1)

La cascarilla es utilizada como combustible, empaque de material, en trituradoras, producción de fertilizantes y manufactura de un compuesto químico industrial llamado furfural.

Por ello surge la necesidad de conversión de estos residuos en productos útiles y de valor agregado. De acuerdo a la información que existe y por las características físicas y químicas que tiene la cascarilla de arroz proponemos obtener carbón activado que es empleado principalmente como adsorbentes, pero también pueden usarse como soporte catalítico.

Los carbones industriales son producidos en su mayoría a partir de materiales carbonosos naturales como carbón y material de desecho vegetal como madera, semillas y podas. Los materiales de partida para obtener carbón activado también pueden ser: algas, cáscara de arroz, lignina, aserrín, cáscara de semilla de algodón, lignito, lodos ácidos de petróleo, madera, carbón mineral, huesos de frutas, melaza, carbón vegetal, desperdicios de pasta de papel, negro de humo, residuos de carne y sangre, olotes, huesos, desechos de destilería, pescado, cereales, cuesco de palma africana, turba, carbohidratos, coque de petróleo, granos de café, hollín, cáscara de nueces, grafito (Arpa et al. 2000; Burns et al. 1999), cáscara de coco (Song et al. 2010), cáscara de frutas, palma de aceite, y residuo de tabaco (Kilic et al. 2011).

Estas materias primas deben tener alto contenido de carbono y bajo contenido de material mineral, y ser de fácil activación, alto rendimiento, baja degradación durante su almacenamiento y bajo costo. (2)

Pero a pesar de estas posibles aplicaciones, en el Ecuador hay poco uso de las cascarillas de arroz y como consecuencia este desecho del arroz constituye un enorme problema, especialmente para el sector de la agricultura.

La adsorción es un método interesante para la eliminación de compuestos orgánicos y metales de medios acuosos contaminantes, debido a la alta eficiencia y el fácil manejo de los materiales adsorbentes utilizados; por ello la tención industrial se ha enfocado en las últimas décadas en la síntesis y el desarrollo de carbonizados de bajo costo; pero con propiedades texturales adecuadas para uso ambientales (3).

El carbón activado es el adsorbente más versátil y comúnmente usado debido a su alta área superficial y volumen de poro, alta capacidad de adsorción y características de distribución de tamaño de poro. Los tamaños de poro se definen como microporos (menos de 2 nm), mesoporos (2-50 nm) y macroporos (mayor de 50 nm). Los microporos contribuyen en gran medida al área de superficie, mientras que los macroporos actúan como canales a las superficies de microporos. La cinética de los carbonos es rápida y relativamente de fácil regeneración.

Por otra parte muchos de los problemas medio ambientales existentes en nuestro país son a causa de los metales pesados (Hg, Pb) presentes en el agua, provenientes en su mayoría de la industria minera, tan expandida en el Ecuador. Es por ello que se ha estado utilizando las excelentes propiedades del carbón activado para absorber dichos metales, para la eliminación de olor y sabor de aguas contaminadas, remoción de una gran variedad de contaminantes orgánicos e inorgánicos disueltos en medio acuoso o gaseoso, adsorbente industrial para proceso de recuperación, purificación y separación. Se caracteriza por su conductividad eléctrica y como materia prima en la producción de electrodos para baterías y capacitores. (4)

Es por ello que en esta investigación se evalúa la adsorción del plomo y mercurio con carbón activado proveniente de la cascarilla de arroz.

## **PROBLEMA**

Contaminación del medio ambiente por acumulación, desecho e incineración de cascarilla de arroz.

Adsorción de plomo y mercurio de las soluciones acuosas con carbón activado proveniente de la cascarilla de arroz.

## **HIPÓTESIS**

El carbón activado preparado a partir de la cascarilla de arroz puede ser eficiente como adsorbente de plomo y mercurio.

## **OBJETIVO GENERAL**

Evaluar la adsorción de plomo y mercurio en carbón activado proveniente de la cascarilla de arroz mediante espectrometría de absorción atómica.

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Caracterizar la cascarilla de arroz mediante un análisis próximo.
- Obtener carbón activado por el método químico mediante el uso de ácido fosfórico.
- Caracterizar el carbón activado mediante un análisis próximo, obtenido a partir de la cascarilla de arroz.
- Elaborar las isotermas de adsorción de plomo y mercurio mediante el modelo de Freundlich.

## CAPÍTULO I

### 1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

#### 1.1. CARBÓN ACTIVADO

El nombre de carbón activado se aplica a una serie de carbones porosos los cuales son sometidos a procesos de activación para que exhiban un elevado grado de porosidad y una alta superficie internas. Estas características son las responsables de sus propiedades adsorbentes, que son utilizadas ampliamente en muchas aplicaciones tanto en fase gas como en fase líquida. El carbón activado es un adsorbente variado ya que el tamaño y la distribución de sus poros en la estructura carbonosa pueden ser controlados al variar sus condiciones de activación así como el agente activante utilizado, esto se realiza para satisfacer las necesidades de la tecnología actual y futura. (5)

El carbón activado es un adsorbente preparado a partir de materiales carbonosos que se caracteriza por poseer una alta superficie interna, variedad de grupos funcionales y una buena distribución de poros, propiedades que le permiten atrapar una gran diversidad de moléculas. (6)

##### 1.1.1. Estructura de los Carbones Activados

Los carbones activados tienen una estructura porosa con pequeñas cantidades de heteroátomos, principalmente oxígeno y pueden contener hasta 20% en peso de materia mineral, expresado como contenido de cenizas; la naturaleza de las cenizas depende del material de partida del carbón activado; normalmente un carbón activado está compuesto de placas de 2-5 nm de altura constituidas por unidades de 5 a 15 anillos aromáticos condensados, semejantes a la estructura de un grafito. (Marsh et al. 1997; López-Ramón et al. 1999). El carbón activado adsorbe una gran cantidad de compuestos orgánicos e inorgánicos de fases líquidas o gaseosas. Estos poros pueden dividirse en macroporos (diámetro mayor de 500 Å), mesoporos (entre 500 y 20 Å) y microporos (menor de 20 Å) (Juntgen, 1986; Castilla et al. 2000). La distribución del tamaño del poro se obtiene utilizando isotermas de adsorción, (Haenel, 1982). el área superficial, la distribución, volumen y tamaño de poro, la superficie química, la distribución y densidad de la partícula, la resistencia al calor, la dureza, el contenido de cenizas y otros parámetros que caracterizan al carbón activado dependen de la materia prima y de las condiciones de carbonización y activación (Marsh et al. 1997). La superficie química juega un papel importante ya que los heteroátomos y los grupos funcionales oxigenados de la superficie pueden actuar como sitios activos. (2)

#### 1.2. ARROZ Y SUS CARACTERÍSTICAS

El arroz es una gramínea anual perteneciente al género *Oryza*, originaria del sur de la India, donde hay condiciones muy favorables para el cultivo.

El arroz es el principal cultivo alimenticio del continente asiático, donde se produce y se consume el 90% de la producción mundial. Pero también es un alimento básico en América Latina y el Caribe. El cereal proporciona el 20% del suministro de energía alimentaria del mundo, en tanto que el trigo suministra el 19% y el maíz, el 5%. Pero el arroz no sólo es una rica fuente de energía, sino que también constituye una buena fuente de tiamina, riboflavina y niacina, con bajo contenido de grasas (< 1%). (7)

### 1.2.1. Producción

La provincia de El Oro funcionan cinco piladoras, situadas especialmente en el Cantón Arenillas y el sitio la Cuca, prestando el servicio para todos los productores de la gramínea en la provincia.

La provincia de El Oro tiene un amplio potencial en la producción de arroz, lo cual a más de abastecer el mercado local sirve para exportar. El Oro cuenta con 6 mil hectáreas de arroz en los cantones de Arenillas (82%), Santa Rosa (10%) y Machala (8%).

El incremento de la producción en determinados años se debe a un aumento de la superficie sembrada, mayor utilización de insumos, mejores en el servicio de la transferencia de tecnología y disponibilidad de la infraestructura de comercialización en las zonas productivas, que han contribuido a otorgarle seguridad de mercado al agricultor.

La disminución en la producción se produce básicamente por las condiciones climáticas reinantes que es uno de los principales limitantes que influyen como sequías, inundaciones, falta de luminosidad, plagas, enfermedades, que ocasionan un menor aprovechamiento de la tierra y pérdida de granos; por eso existen la diferencia notable en determinados años entre la superficie sembrada y cosechada. (8)

Datos acerca del área de sembrada y producción de arroz en la provincia de El Oro se muestran en la tabla 1.

**Tabla 1. Arroz: Superficie, Producción y Cascarilla de Arroz en la Provincia de El Oro (9)**

<b>AÑO</b>	<b>ÁREA SEMBRADA (Ha.)</b>	<b>PRODUCCIÓN DE ARROZ CASCARA (Tm.)</b>	<b>CASCARILLA DE ARROZ (Tm.)</b>
2002	1087	2493	648,18
2003	428	1168	303,68
2004	478	1000	260,00
2005	1357	3882	1009,32
2006	3111	11313	2941,38
2007	2308	7060	1835,60
2008	2551	7288	1894,88
2009	3743	11434	2972,84
2010	3404	13193	3430,18
2011	3069	13873	3606,98
2012	3723	19776	5141,76

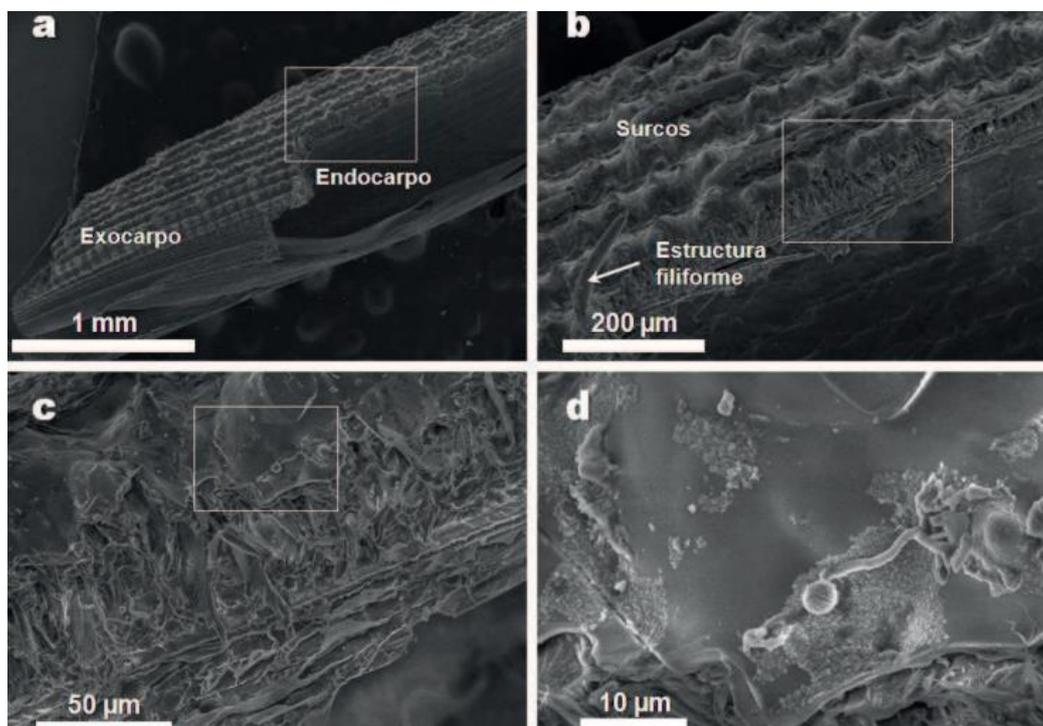
### 1.3. CASCARILLA DE ARROZ

La cascarilla representa aproximadamente 26% en peso del grano de arroz (10). La cascarilla de arroz es una fibra corta que recubre naturalmente el grano para protegerlo del ambiente. Su longitud varía entre 5 y 11 mm (según la especie considerada), es de estructura ondulada y apariencia superficial irregular, Su estructura presenta un volumen poroso del 54%, cavidades que permanecerán cerradas en tanto no se

someta a un proceso de combustión; su coeficiente de conductividad térmica permite presumir su utilidad como componente principal de sistemas de aislamiento térmico (Cadena 2012). Presenta un comportamiento ignífugo, es decir, que no fácilmente la combustión y no produce llama mientras se quema. Es probable que este aspecto, así como su alta estabilidad bioquímica, se deba a que es la fibra vegetal con mayor contenido de minerales, así como también a su alta concentración de silicio (90 al 97 % SiO). (11)

**Tabla 2. Composición química de la cascarilla de arroz y de la ceniza de la cascarilla de arroz (12) (13).**

CASCARILLA DE ARROZ		CENIZA DE CASCARILLA DE ARROZ	
Componente	%	Componente	%
Carbono	39,1	Ceniza de Sílice( SiO <sub>2</sub> )	94,1
Hidrógeno	5,2	Oxido de Calcio ( CaO)	0,55
Nitrógeno	0,6	Oxido de magnesio ( MgO)	0,95
Oxígeno	37,2	Oxido de Potasio (K <sub>2</sub> O)	2,10
Azufre	0,1	Oxido de Sodio( Na <sub>2</sub> O)	0,11
Cenizas	17,8	Sulfato	0,06
		Cloro	0,05
		Oxido de titanio (TiO <sub>2</sub> )	0,05
		Oxido de Aluminio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,12
		Otros componentes (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , F <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1,82
Total	100,0	Total	100,0



**Figura 1. Imágenes de MEB (Microscopio Electrónico de Barrido) de la cascarilla de arroz a varios aumentos; (a) estructura del exocarpo y endocarpo, (b) estructura filiforme, (c) y (d) detalles morfológicos del exocarpo de la cascarilla de arroz (11)**

#### 1.4. CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES DE LA CASCARILLA DE ARROZ

La cascarilla de arroz toma la forma del grano cariósipide y su dimensión es variada por las numerosas variedades que existen, estas fluctúan en longitud de 4 – 14 mm, en ancho 2 – 4 mm y un espesor promedio de 50  $\mu\text{m}$ . A simple vista tiene una apariencia uniforme en la superficie exterior pero al observarse al microscopio se aprecia una superficie rugosa con crestitas a diferencia de la interior que es lisa, como se ve en las figuras siguientes, esto influye para que el aire quede atrapado en los intersticios exteriores e influya en la humedad de la cascara. (14)

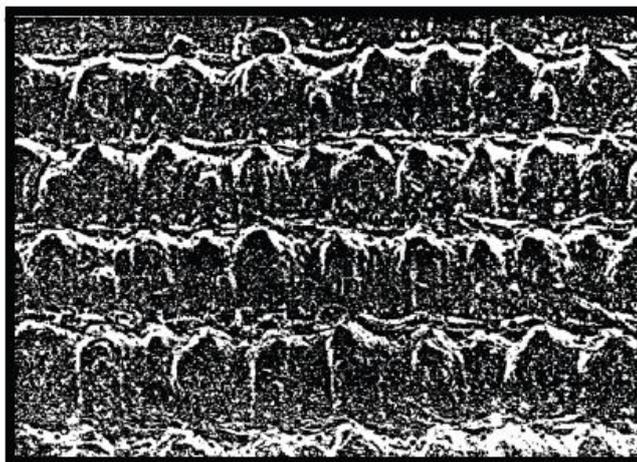


Figura 2. Superficie Exterior de la Cascarilla de Arroz Vista al Microscopio (X 500)

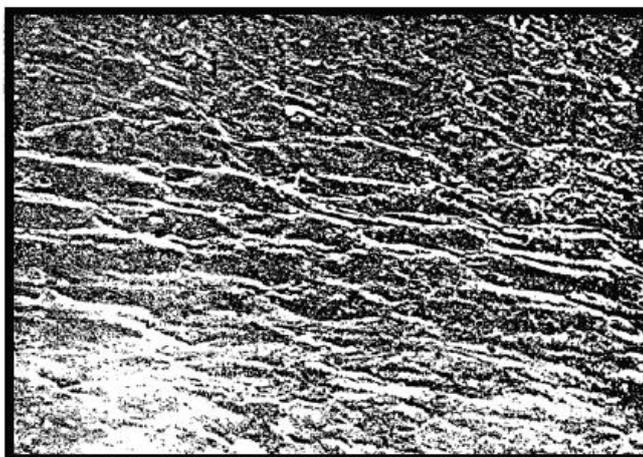


Figura 3. Superficie Interior de la Cascarilla de Arroz Vista al Microscopio (X 500)

Tabla 3. Características de la Cascarilla de Arroz (15)

Carbono	39.1 %
Hidrógeno	5.2 %
Nitrógeno	0.6 %
Azufre	0.1 %
Oxígeno	37.2 %
Cenizas	17.8 %

## **1.5. USO Y APLICACIONES DE LA CASCARILLA DE ARROZ EN LA OBTENCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO.**

Sus aplicaciones en medio líquido abarcan la decoloración de licores de azúcar, potabilización de aguas (eliminación de olor, color, sustancias químicas, bacterias), tratamientos de agua residuales, decoloración de aguas para su uso en la fabricación de bebidas refrescantes, decoloración y mejora de bebidas alcohólicas (vinos, ron), purificación de grasas y aceites comestibles, purificación de proteínas como medicamento en la desintoxicación de personas, purificación de plasma sanguíneo. Por su parte, en medio gaseoso encuentra sus aplicaciones en el almacenamiento y separación de gases, en máscaras antigás, protección antirradiativa en plantas nucleares, desodorizante de productos alimenticios; además, hoy tiene amplias perspectivas de aplicación como soporte catalítico y como catalizador.

No hay un solo tipo de carbón activo que resulte ser el mejor para todas las aplicaciones. El de base madera es muy macroporoso y es excelente para remoción de color (moléculas grandes), pero usualmente se aplica CAP, ya que el CAG a base madera es demasiado suave para resistir en una operación de columna. (10)

- Abrasivos
- Materiales refractarios
- Materiales de construcción
- Aditivos industriales
- Materiales de aislamiento
- Filtros para agua y combustibles
- Alimento para el ganado
- Fertilizantes
- Correctores de suelo
- Fuente de carbón activo
- Fuente de silicio
- Producción de silicato de sodio
- Producción de carburo de silicio
- Producción de nitruro de silicio

## **1.6. USOS DEL CARBÓN ACTIVADO**

El carbón activado tiene muchos usos principalmente como adsorbentes, pero también pueden usarse como soporte catalítico. Los carbones activados usados en catálisis presentan un volumen específico de poro entre 0,9 y 1,3 ml/g y áreas superficiales entre 800 y 1200 m<sup>2</sup> /g. La gran ventaja del uso de carbones activados como soporte catalítico, además de su bajo costo, es la idea de obtener grandes dispersiones de fases inorgánicas, haciendo más eficiente su uso, al maximizar el área expuesta de las mismas (16).

## **1.7. METALES PESADOS**

Los metales pesados son sustancias propias de la naturaleza de peso molecular alto, muy difundidos y en muchos casos muy útiles, como por ejemplo, el plomo que se utiliza mucho para tubería, y el mercurio se utiliza en colorantes y protectores para la madera (17).

### **1.7.1. Plomo**

El plomo es un metal abundante y bien distribuido a nivel mundial, es un peligroso químico presente en el medio ambiente. El plomo se ha utilizado desde tiempos antiguos, y algunos de sus efectos tóxicos han sido reconocidos por varios siglos. El plomo se cree que contribuyó a la disminución del imperio romano. El plomo es maravillosamente útil y, en algunos casos indispensables, las propiedades del plomo han hecho difícil, si no imposible la necesidad de abandonarlo. Así pues, los seres humanos han disfrutado de sus ventajas y sus nocivas propiedades, a veces producen efectos devastadores, prácticamente desde los albores de la civilización. (18)

A pesar de la creciente evidencia de efectos adversos para la salud relacionados con el plomo, que todavía se utiliza ampliamente en productos de consumo y liberados en el aire a través de la combustión de carbón y el petróleo, la incineración de residuos, y las emisiones fugitivas en la minería y la fundición. Muchos países han tomado medidas para controlar el uso de plomo. Sin embargo, se debe hacer más para proteger a las personas en todas las naciones. En todo el mundo ya que un gran número de personas están expuestas, en particular los de los países en desarrollo. (19)

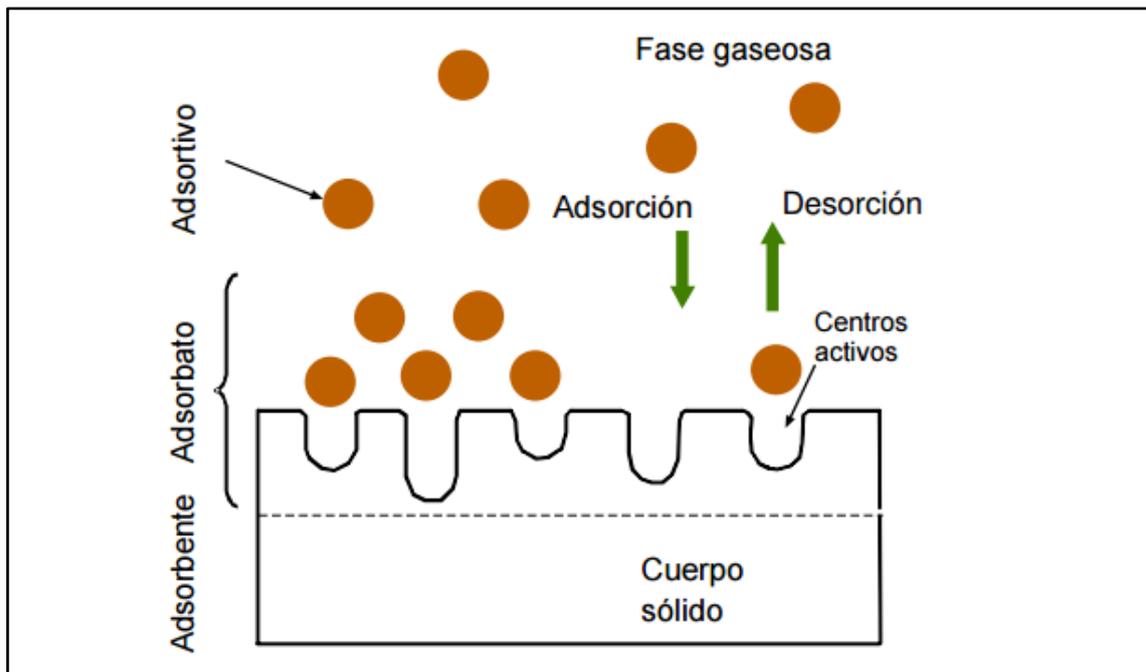
### **1.7.2. Mercurio**

Es un metal pesado plateado que a temperatura ambiente es un líquido inodoro. No es buen conductor del calor comparado con otros metales, aunque es buen conductor de la electricidad. Se alea fácilmente con muchos otros metales como el oro o la plata produciendo amalgamas, pero no con el hierro. Es insoluble en agua y soluble en ácido nítrico. Cuando aumenta su temperatura por encima de los 40°, produce vapores tóxicos y corrosivos, más pesados que el aire por lo que se evapora creando miles de partículas en vapor ya que estas se enfrían y caen al suelo. Es dañino por inhalación, ingestión y contacto: se trata de un producto muy irritante para la piel, ojos y vías respiratorias. Es incompatible con el ácido nítrico concentrado, el acetileno, el amoníaco, el cloro y los metales. (20)

Es el metal no radioactivo existente con mayor toxicidad. Existe en gran variedad de formas, particularmente como compuestos orgánicos de mercurio (dimetilmercurio, fenilmercurio, etilmercurio y metilmercurio) (21).

## **1.8. ADSORCIÓN**

La adsorción es un método interesante para la eliminación de compuestos orgánicos y metales de medios acuosos contaminantes, debido a la alta eficiencia y el fácil manejo de los materiales adsorbentes utilizados; por ello la atención industrial se ha enfocado en las últimas décadas en la síntesis y el desarrollo de carbonizados de bajo costo, pero con propiedades texturales adecuadas para usos ambientales. El carbón activado es el adsorbente más versátil y comúnmente usado debido a su alta área superficial y volumen de poro, alta capacidad de adsorción, con cinética rápida, y relativamente fácil regeneración, se trata de un grupo de materiales preparados mediante reacción de un material carbonizado con gases oxidantes o mediante la carbonización de un material lignocelulósico impregnado con agentes químicos deshidratantes (2 - 4). La adsorción es un proceso mediante el cual se extrae materia de una fase y se concentra sobre la superficie de otra fase (generalmente sólida). Por ello, se considera como un fenómeno subsuperficial. La sustancia que se concentra en la superficie o se adsorbe se llama "adsorbato" y la fase adsorbente se llama "adsorbente". (3)



**Figura 4. Terminología del Proceso de Adsorción y Desorción en Carbones Activados (22)**

### 1.8.1. Isotermas de Adsorción

Una isoterma de adsorción (también llamada isoterma de sorción) describe el equilibrio de la adsorción de un material en una superficie (de modo más general sobre una superficie límite) a temperatura constante. Representa la cantidad de material unido a la superficie (el sorbato) como una función del material presente en la fase gas o en la disolución. Las isotermas de adsorción se usan con frecuencia como modelos experimentales, que no hacen afirmaciones sobre los mecanismos subyacentes y las variables medidas. Se obtienen a partir de datos de medida por medio de análisis de regresión. La isoterma de adsorción de Freundlich o ecuación de Freundlich es una isoterma de adsorción, que es una curva que relaciona la concentración de un soluto en la superficie de un adsorbente, con la concentración del soluto en el líquido con el que está en contacto. Fue desarrollada por el matemático, físico y astrónomo alemán Erwin Finlay Freundlich. (23)

### 1.8.2. Equilibrio de Adsorción e Isotermas de Adsorción

La grafica que representa el componente adsorbido,  $C_m$ , es la isoterma de adsorción, cuya expresión general es:

$$C_s = K_d * C_m^4$$

Donde  $K_d$  se llama constante de adsorción, coeficiente de distribución o coeficiente de partición. Cuando la isoterma no es lineal, hay otras aproximaciones para describir la distribución entre el sólido y la disolución. Las más utilizadas son las aproximaciones de Freundlich y de Langmuir. El modelo de Freundlich, ha demostrado que se puede aplicar a adsorbentes que tienen superficies energéticamente heterogéneas, en este modelo  $K_f$  es la constante de la isoterma Freundlich relacionada con la capacidad de adsorción dada en  $mg\,l_n^{-1}$   $L_n\,g^{-1}$   $n$  es la intensidad de la adsorción. (24)

## 1.9. CARACTERIZACIÓN QUÍMICAS DEL CARBÓN ACTIVADO DERIVADO DE LA CASCARILLA DE ARROZ

Este método consiste en llevar a cabo la activación por medio de una reacción química con un reactivo que puede ser  $ZnCl_2$ ,  $NaOH$ ,  $KOH$ ,  $H_3PO_4$ , o  $Na_2CO_3$ , para posteriormente realizar la carbonización. La figura 2 muestra un esquema general de la obtención de carbón activado usando esta técnica. Actualmente, existen varios estudios en los que se modifican algunas variables, con el fin de obtener mejores propiedades estructurales. (4)

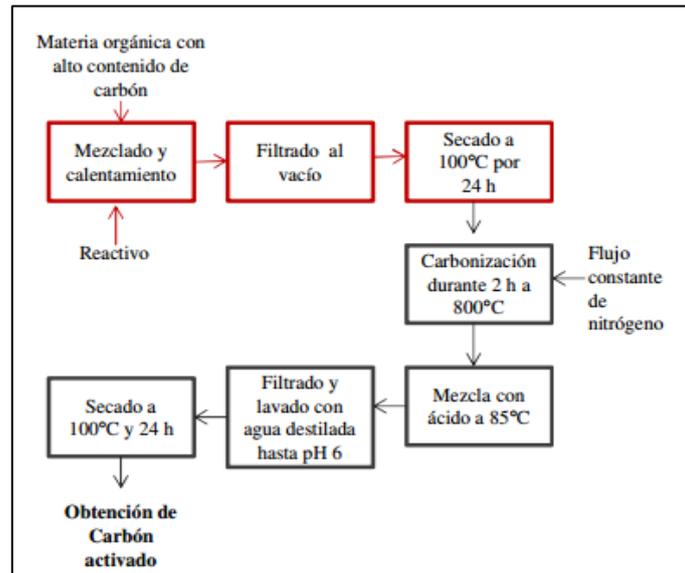


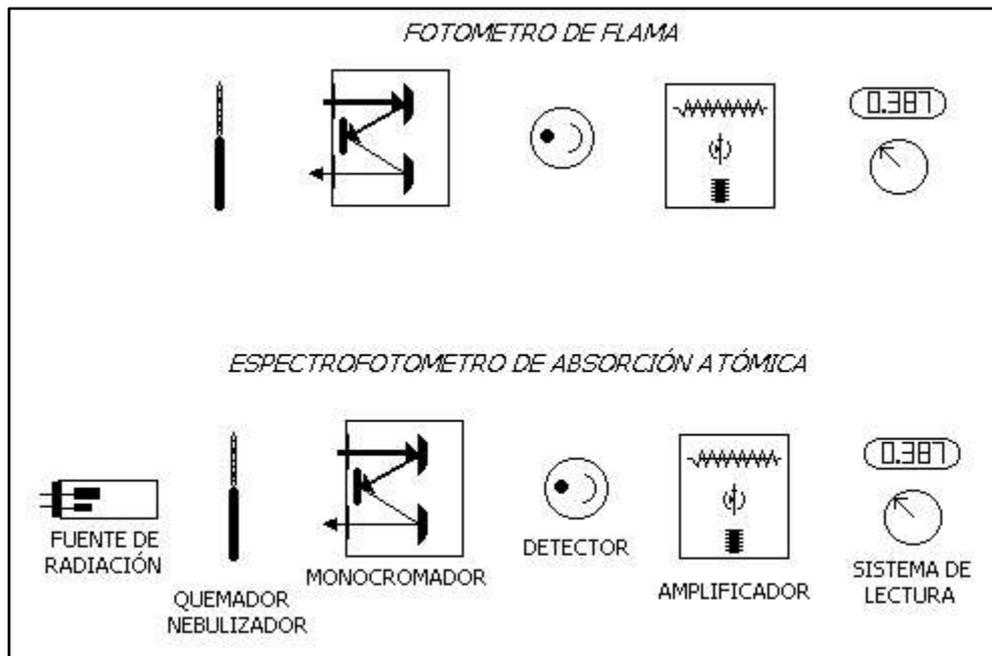
Figura 5. Obtención de Carbón Activado Utilizando la Activación Química (4)

### 1.9.1. Influencia del pH

La concentración del ion hidroxilo y del ion hidrógeno influye en muchas adsorciones. La influencia es específica y depende de la naturaleza química de todo el sistema. Algunas influencia puede atribuirse a un efecto directo del pH sobre el carbón, pero el grado en que influye el pH no es el mismo con todos los carbones (25).

## 1.10. ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

La espectroscopia de absorción atómica (a menudo llamada espectroscopia AA o AAS, por Atomic absorption spectroscopy) es un método instrumental de la química analítica que permite medir las concentraciones específicas de un material en una mezcla y determinar una gran variedad de elementos. Esta técnica se utiliza para determinar la concentración de un elemento particular (el analito) en una muestra y puede determinar más de 70 elementos diferentes en solución o directamente en muestras sólidas utilizadas en farmacología, biofísica o investigación toxicológica (26).



**Figura 6. Elementos de un Fotómetro de Flama y de un Espectrofotómetro de Absorción Atómica (26).**

### 1.10.1. Componentes de un Espectrofotómetro de Absorción Atómica

- 1) Una fuente de radiación que emita una línea específica correspondiente a la necesaria para efectuar una transición en los átomos del elemento analizado.
- 2) Un nebulizador, que por aspiración de la muestra líquida, forme pequeñas gotas para una atomización más eficiente.
- 3) Un Quemador, en el cual por efecto de la temperatura alcanzada en la combustión y por la reacción de combustión misma, se favorezca la formación de átomos a partir de los componentes en solución.
- 4) Un sistema óptico que separe la radiación de longitud de onda de interés, de todas las demás radiaciones que entran a dicho sistema.
- 5) Un detector o transductor, que sea capaz de transformar, en relación proporcional, as señales de intensidad de radiación electromagnética, en señales eléctricas o de intensidad de corriente.
- 6) Un amplificador o sistema electrónico, que como su nombre lo indica amplifica la señal eléctrica producida, para que en el siguiente paso pueda ser procesada con circuitos y sistemas electrónicos comunes.
- 7) Por último, se requiere de un sistema de lectura en el cual la señal de intensidad de corriente, sea convertida a una señal que el operario pueda interpretar (ejemplo: transmitancia o absorbancia). Este sistema de lectura, puede ser una escala de aguja, una escala de dígitos, un graficador, una serie de datos que pueden ser procesados a su vez por una computadora, etc (27).

Una foto del equipo antes mencionado se puede observar en la figura 15

## CAPÍTULO II

### 2. MATERIALES Y MÉTODOS

#### 2.1. LOCALIZACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

El trabajo de investigación detallado a continuación se llevó a cabo en los laboratorios de Investigación y de Bromatología de la Unidad Académica de Ciencias Químicas y de la Salud, de la Universidad Técnica de Machala, ubicada en el Km. 5 ½ vía a Pasaje.

Los mencionados laboratorios se eligieron ya que cuentan con los equipos y materiales necesarios para la realización de la experimentación, además de éstos se ocupó también el laboratorio de Operaciones Unitarias en la etapa de molienda y tamizado de las muestras.

Latitud 3°17'09.59" S

Longitud 79°54'42.71" O



Figura 6. Vista satelital del Campus UTMACH (Google Earth)

## **2.2. UNIVERSO Y MUESTRA**

Las muestras de cascarilla de arroz fueron recolectadas como desecho de la piladora de arroz PROASEM ubicada en el sector La Cuca del cantón Arenillas.

## **2.3. TIPO DE MUESTRAS**

Se recolectó 5 kg de cascarilla de arroz seca, las cuales se trasladaron a las instalaciones del laboratorio para proceder a la elaboración del carbón activo.

## **2.4. MATERIALES A UTILIZARSE**

### **2.4.1. Equipos**

- Balanza analítica Shimadzu AUX 220
- Mufla Barnstead Thermolyne 48000
- Estufa Memmert
- Tamizador Controls
- Potenciómetro
- Agitador múltiple
- Molino de bolas
- Desecador
- Espectrofotómetro de absorción atómica Shimadzu AA-6300

### **2.4.2. Reactivos**

- Ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) 85%
- Agua destilada y desionizada
- Ácido nítrico ( $HNO_3$ ) al 72% Merck
- Estándar de Plomo (Pb) HACH
- Estándar de Mercurio (Hg) HACH
- Nitrato de plomo ( $PbNO_3$ )<sub>2</sub> Merck
- Cloruro de mercurio ( $HgCl_2$ ) Merck

### **2.4.3. Materiales de laboratorio**

- Vasos de precipitación (100, 250, 500, 1000)ml
- Pipeta graduada 10 ml
- Pipeta volumétrica (1, 5, 10)ml
- Varilla de vidrio
- Matraces Erlenmeyer (50, 100, 500, 1000)ml
- Embudos y porta embudos
- Tamices Controls N°200 y N°100
- Crisoles
- Pinzas
- Tiras reactivas para medición de PH

## **2.5. TIPO DE INVESTIGACIÓN**

- La estrategia metodológica que se aplicó es la investigación de diseño bibliográfico y de campo.

- En lo que respecta al diseño de campo se aplicó el método empírico experimental, debido a que los análisis se realizaron en los Laboratorios de la Unidad Académica de Ciencias Químicas y de la Salud de la Universidad Técnica de Machala.

## 2.6. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 2.6.1. Obtención y Caracterización de la Materia Prima (Cascarilla De Arroz)

Las muestras de cascarilla de arroz se obtuvieron de la piladora PROASEM, ubicado en el sector La Cuca del cantón Arenillas, existen grandes cantidades y no son aprovechadas adecuadamente, el cual será utilizado para la elaboración del carbón activado. Luego de su obtención, las muestras de cascarilla de arroz se sometieron a un análisis próximo (humedad, cenizas, materia volátil y carbón fijo) para los que se siguieron las normas ASTM - D1762.

Para el análisis próximo de cada parámetro se siguió el siguiente procedimiento:

#### Humedad

- Se pesa un gramo de muestra y se coloca en un crisol
- Luego el crisol se coloca en una mufla a 120 °C durante una hora
- Pasado este tiempo, el crisol se deja enfriar en un desecador durante una hora y media, luego se procede a pesar

Para el cálculo de la humedad se utilizó la siguiente ecuación:

$$\%H = \frac{WH-WS}{WH} \times 100 \quad \text{Ec. 1}$$

Dónde:

WH: peso húmedo

WS: peso seco

#### Cenizas

- Pesar 1 gramo de muestra en un crisol.
- Colocar en la mufla a 750°C durante dos horas.
- Enfriar en un desecador por alrededor de 1:30 horas y proceder a su pesado.

Para el cálculo de las cenizas se utilizó la siguiente ecuación:

$$\%CZ = \frac{(A-B)}{C} \times 100 \quad \text{Ec. 2}$$

Dónde:

A: peso de las cenizas + crisol

B: peso del crisol

C: peso de la muestra

## Materia volátil

- Pesar 1 gramo de muestra en un crisol.
- Colocar en la mufla a 950°C durante 7 minutos.
- Enfriar en un desecador por alrededor de 1:30 horas y proceder a su pesado.

Para el cálculo de las materias volátiles se utilizó la siguiente ecuación:

$$\%Mv = \left[ \frac{Wi-Wf}{Wi} \times 100 \right] - \%H \quad \text{Ec. 3}$$

Dónde:

Wi: peso inicial

Wf: peso final

## Carbón fijo

El ensayo de carbón fijo se lo determina por diferencia, para lo cual utilizamos la siguiente ecuación:

$$\%Cf = 100 - \% Humedad - \% Cenizas - \% Materia volátil \quad \text{Ec. 4}$$

### 2.6.2. Preparación del Adsorbente

Las muestras de cascarilla de arroz fueron sometidos a un pretratamiento físico tal como molienda y tamizado.

Para la activación de las muestras se eligió el método químico mediante el uso de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) en relación 1:5 con la muestra, debido a que en experiencias previas se determinó que es la relación más idónea; el tiempo de contacto en la impregnación fue de 1 hora. (8)

La cascarilla de arroz se sometió a un lavado con agua destilada con agitación constante hasta obtener un pH neutro. Luego se eliminó la humedad de la materia prima presente a 120 °C por una hora.

El material previamente impregnado, lavado y secado se colocó en un crisol con tapa para introducirlo en la mufla a una temperatura de 450 °C. A continuación se colocó el crisol con carbón en un desecador por alrededor de una hora.

Al igual que con la cascarilla, se realizó un análisis próximo al carbón activado con el fin de conocer las características que pueden incidir en la adsorción.

### 2.6.3. Preparación de Soluciones y Adsorción de Plomo y Mercurio

Los ensayos de adsorción de plomo y mercurio se realizaron en un sistema batch, en cada caso se utilizaron 0,5 g de carbón activado, estuvieron en contacto por 4 horas con 500 ml de solución acuosa de plomo, obtenida a partir de  $Pb(NO_3)_2$  respectivamente a concentraciones de 1, 3, 5, 7 y 9 ppm, en un agitador múltiple a 60 rpm controlando que el pH esté entre 4 y 5, para lo cual se utilizó  $HNO_3$  0.2M.

Para el caso de las soluciones de mercurio se las obtuvo a partir de  $HgCl_2$  en concentraciones de 10, 20, 30, 40 y 50 ppb.

Luego de la agitación se filtró la solución y se tomó un alícuota de 10 ml para llevarlo a análisis al espectrofotómetro de absorción atómica.

De los análisis de adsorción del plomo y mercurio se elaboraron isotermas experimentales correspondientes a la adsorción con carbón activado.

A partir de las concentraciones obtenidas antes y después del proceso de agitación ( $C_o$  y  $C_e$  respectivamente) con el peso seco del carbón ( $W$  adsorbente) y el volumen de las soluciones de plomo y mercurio ( $V$  en Litros), se obtuvo la capacidad de adsorción en el equilibrio (mg/g), calculada mediante la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{W} \quad \text{Ec. 5}$$

De la misma manera la ecuación siguiente nos permite obtener el porcentaje de adsorción (%A):

$$\%A = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \quad \text{Ec. 6}$$

Los ensayos de adsorción se realizaron por triplicado para cada solución acuosa.

Las isotermas más comunes aplicadas en el sistema sólido-líquido son la isoterma de equilibrio teórico, de Langmuir y el más conocido y más utilizado para la isoterma de adsorción de un soluto de una solución líquida, el de Freundlich

#### 2.6.4. Isoterma De Freundlich (Perry. 1999).

Para superficies lisas heterogéneas, la isoterma corresponde aproximadamente a una distribución exponencial de calores de adsorción.

Se puede expresar matemáticamente de la siguiente forma:

$$q_e = \frac{x}{m} = k(C_e)^{1/n} \quad \text{Ec. 7}$$

Dónde:

$X$ : Cantidad de sustancia adsorbida hasta el equilibrio.

$m$ : Masa de adsorbente utilizada.

$C_e$ : Concentración del adsorbato en el equilibrio.

$K$  y  $n$ : Constantes del sistema de adsorción.

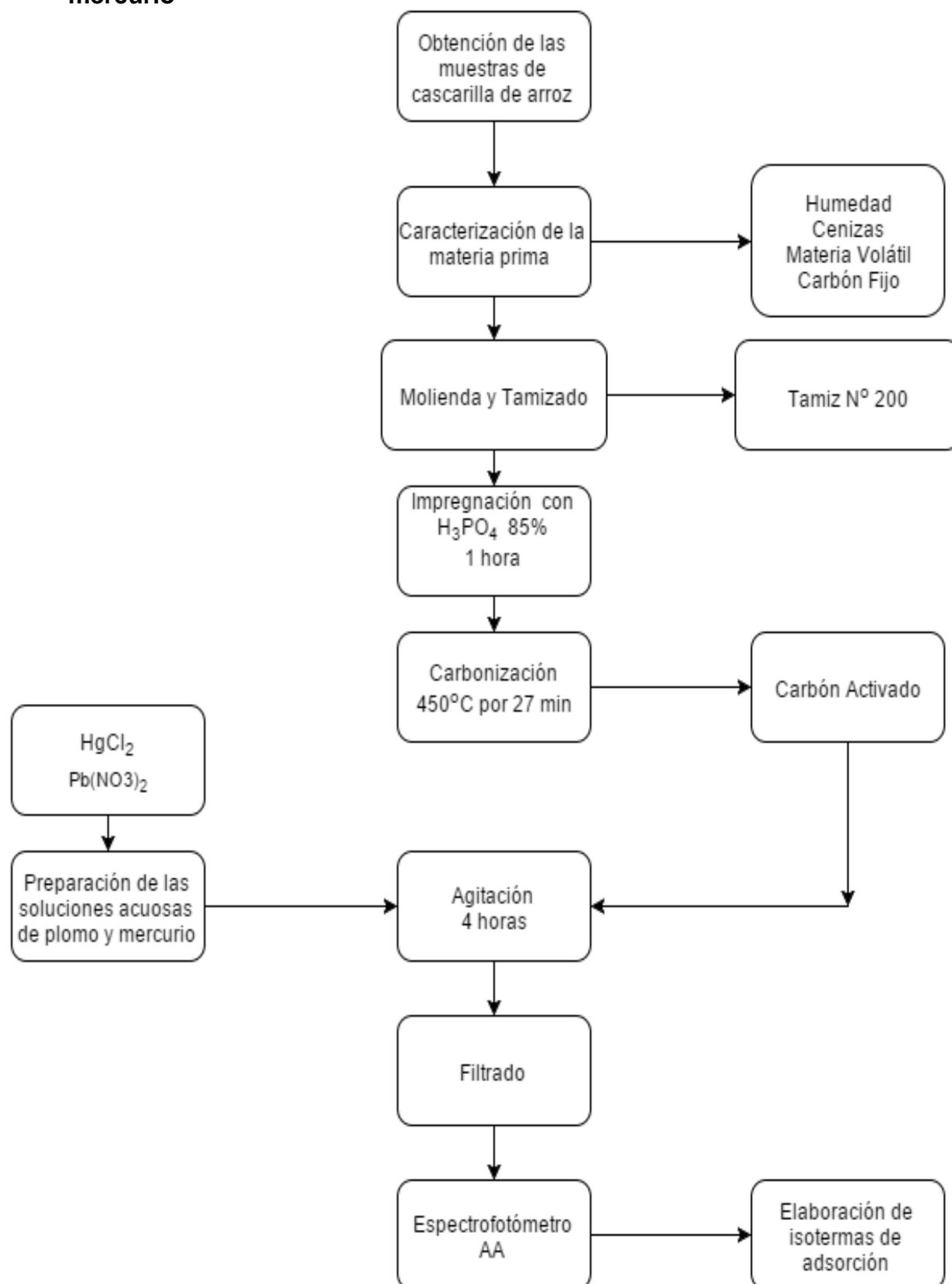
$K$  y  $n$  son las constantes de la isoterma de Freundlich.  $K$  tienen que ver con la incorporación de todos los factores que afectan la capacidad de adsorción, y  $n$  es una indicación de favorabilidad de adsorción del metal por el adsorbente [6].

Expresando esta ecuación de forma lineal, se tiene:

$$\ln(q_e) = \ln(k) + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{Ec. 8}$$

Representando el logaritmo natural de la capacidad de adsorción ( $q_e$ ) en función del logaritmo natural de la concentración en el equilibrio  $C_e$ , se debe obtener una recta si se cumple la ecuación. La constante  $n$  tiene casi siempre un valor igual a 1 o menor, y con frecuencia es aproximadamente  $\frac{1}{2}$ .

### 2.6.5. Diagrama de flujo de obtención de carbón activado y adsorción de plomo y mercurio



## CAPÍTULO III

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

#### 3.1. ANÁLISIS PRÓXIMO DE LA CASCARILLA DE ARROZ

En la Tabla 3 se muestran los resultados de los análisis de la cascarilla de arroz realizados en los laboratorios de la Universidad Técnica de Machala y del Departamento de Metalurgia Extractiva de la Escuela Politécnica Nacional (DEMEX).

**Tabla 4. Análisis Próximo de la Cascarilla de Arroz**

<b>PARÁMETRO</b>	<b>LABORATORIO DE BROMATOLOGÍA %</b>	<b>DEMEX – EPN %</b>
<b>Humedad</b>	5,88	8,90
<b>Cenizas</b>	18,06	18,00
<b>Materia volátil</b>	58,10	68,90
<b>Carbón fijo</b>	17,96	13,10

La cascarilla de arroz muestra un contenido relativamente bajo de humedad, lo que nos demuestra que no absorbe grandes cantidades de agua del ambiente. Comparando los datos obtenidos en el DEMEX - EPN podemos verificar las diferencias mínimas que pueden existir en los análisis, validando de esta manera los análisis realizados en los laboratorios de la UTMACH.

En la tabla 2 podemos observar los datos comparativos con las cascarras de eucalipto, otro material precursor usado en la obtención de carbones activados.

**Tabla 5. Análisis Próximo de Cáscaras de Eucalipto (% en peso) (24)**

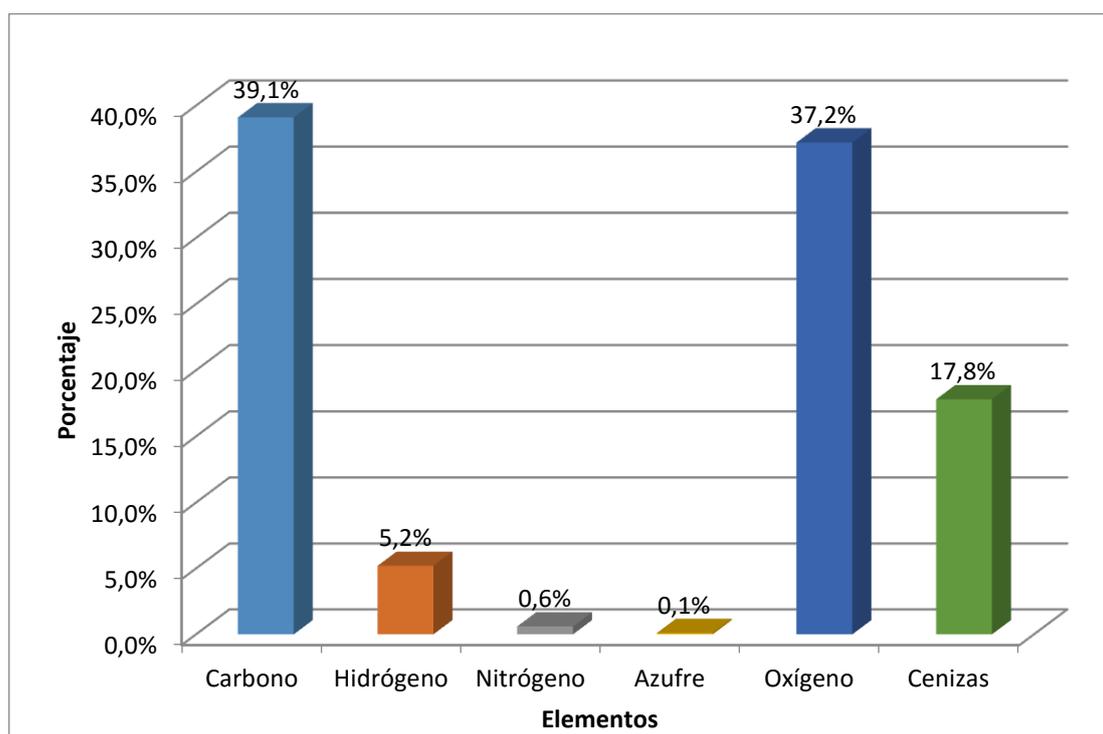
<b>PARÁMETRO</b>	<b>LABORATORIO DE BROMATOLOGÍA %</b>
<b>Humedad</b>	13,56
<b>Cenizas</b>	3,40
<b>Materia volátil</b>	4,60
<b>Carbón fijo</b>	78,44

Podemos observar en los datos comparativos con las semillas de eucalipto que son muy similares en cuanto al porcentaje de humedad se refiere, permitiéndonos así pronosticar buenos resultados en la obtención del carbón activo.

### 3.2. CARACTERIZACIÓN ELEMENTAL DE LA CASCARILLA DE ARROZ

En el análisis elemental de la cascarilla de arroz se muestran los porcentajes pertenecientes a carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre, oxígeno y cenizas, como lo muestra el gráfico 1.

Podemos observar que el elemento predominante es el carbono con un 39,1% del total.



**Gráfico 1. Análisis Elemental de la Cascarilla de Arroz**

La obtención del carbón activado se ve muy beneficiada debido al contenido de carbono presente en la cascarilla de arroz y por consecuente la adsorción de plomo y mercurio.

De esta forma podemos ratificar que la cascarilla de arroz como fuente para la elaboración de carbón activado es un precursor muy eficiente al igual como sucede con otras fuentes ya estudiadas tal como cáscara de coco, cáscara de naranja, semillas de eucalipto, etc.

### 3.3. PREPARACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO

Para la realización de los ensayos de carbonización se utilizaron las condiciones detalladas en la tabla 5.

Muestra: 580 g

**Tabla 6. Condiciones en la Preparación del Carbón Activado**

<b>Agente impregnante</b>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
<b>Temperatura</b>	27 <sup>±2</sup>
<b>Tiempo de contacto (h)</b>	1
<b>Masa del precursor (g)</b>	15
<b>Relación</b>	1:5

#### 3.3.1. Carbonización

El ensayo de carbonización se realizó para alcanzar la máxima eliminación de materias volátiles y de esta manera obtener un carbón activado de buena calidad para la adsorción de los metales pesados como plomo y mercurio. Se realizó el ensayo por triplicado con el fin de que los resultados sean lo más confiables posibles.

**Tabla 7. Resultados de la Carbonización**

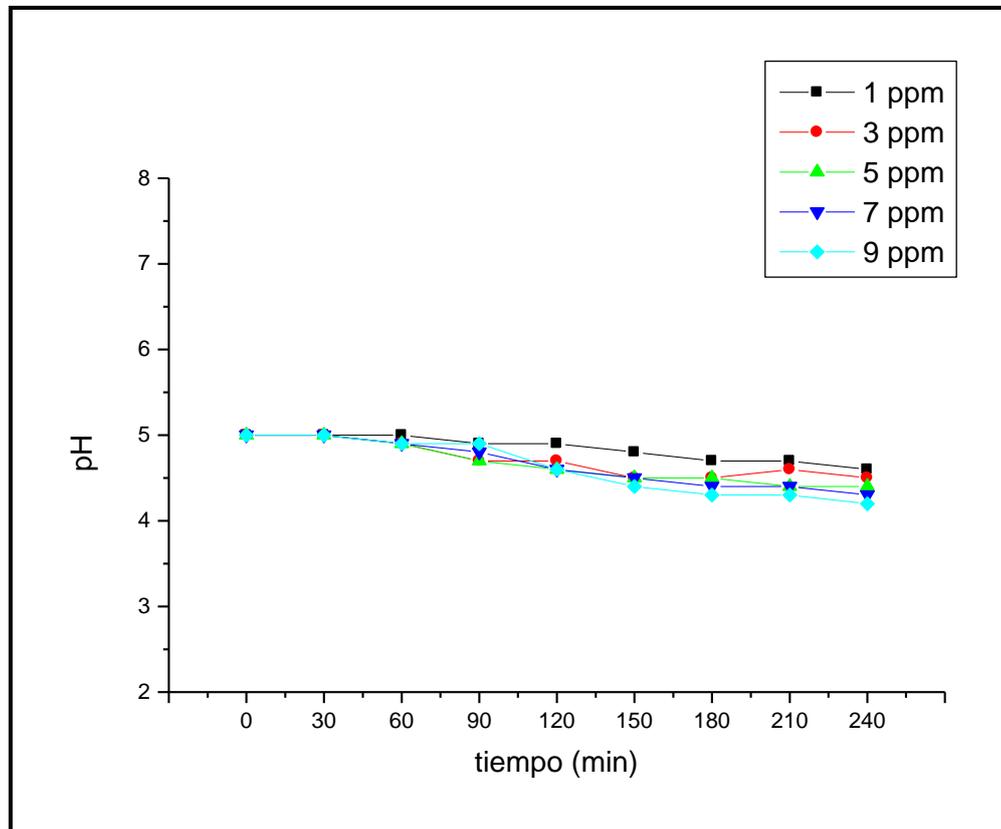
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
% cenizas	1,53	1,98	1,35
% materia volátil	27,4	29,5	25,1
% carbón fijo	67,89	65,34	67,23

Como podemos observar en la tabla 6 se obtiene unos porcentajes de cenizas y materia volátil relativamente bajos, lo que permite saber que han sido eliminados de manera eficiente, como ya se habían demostrado en anteriores experimentaciones (8). Éstos comparando con los altos porcentajes de carbón fijo no permiten saber que el carbón activado obtenido es apto para los procesos de adsorción.

### 3.4. DETERMINACIÓN DEL pH DURANTE EL TIEMPO DE ADSORCIÓN DE PLOMO Y MERCURIO

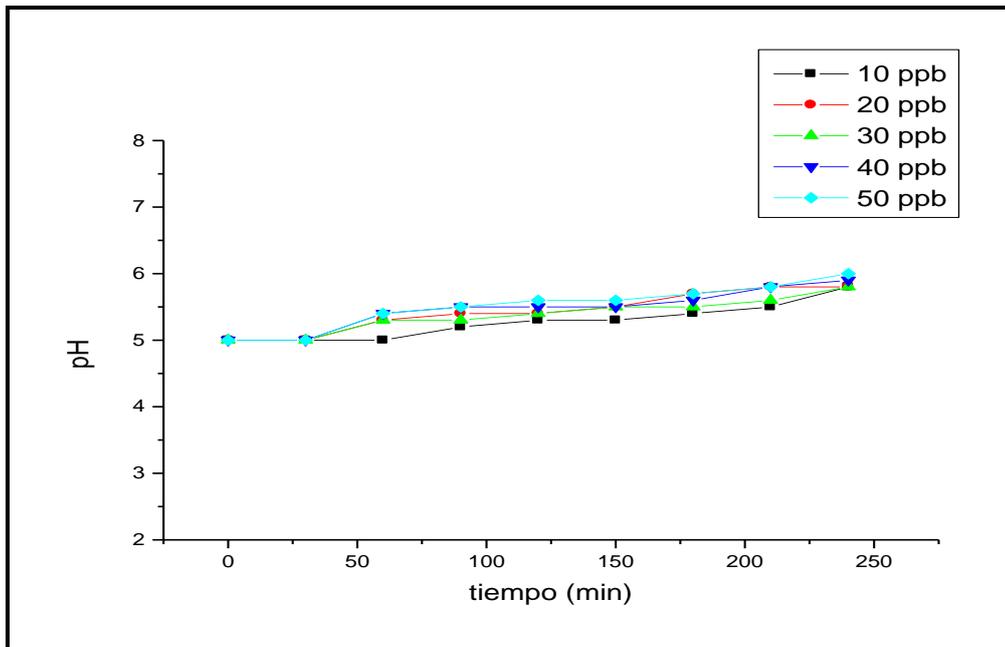
El pH durante el proceso de adsorción del plomo y mercurio tiende a descender, lo que produce un entorno favorable para la captación de los metales pesados.

En estudios realizados anteriormente con otros tipos de metales se reporta que un valor de pH óptimo es de entre 4 y 5 (28)



**Gráfico 2. Comportamiento del pH durante el tiempo de adsorción de plomo**

En el gráfico 2 el pH de las soluciones acuosas de plomo desciende en los distintos tratamientos a diferentes concentraciones llevados a cabo. Lo que nos demuestra que a esos valores bajos de pH, aumenta el porcentaje de adsorción del carbón activado, tal como se menciona en el trabajo citado con anterioridad.

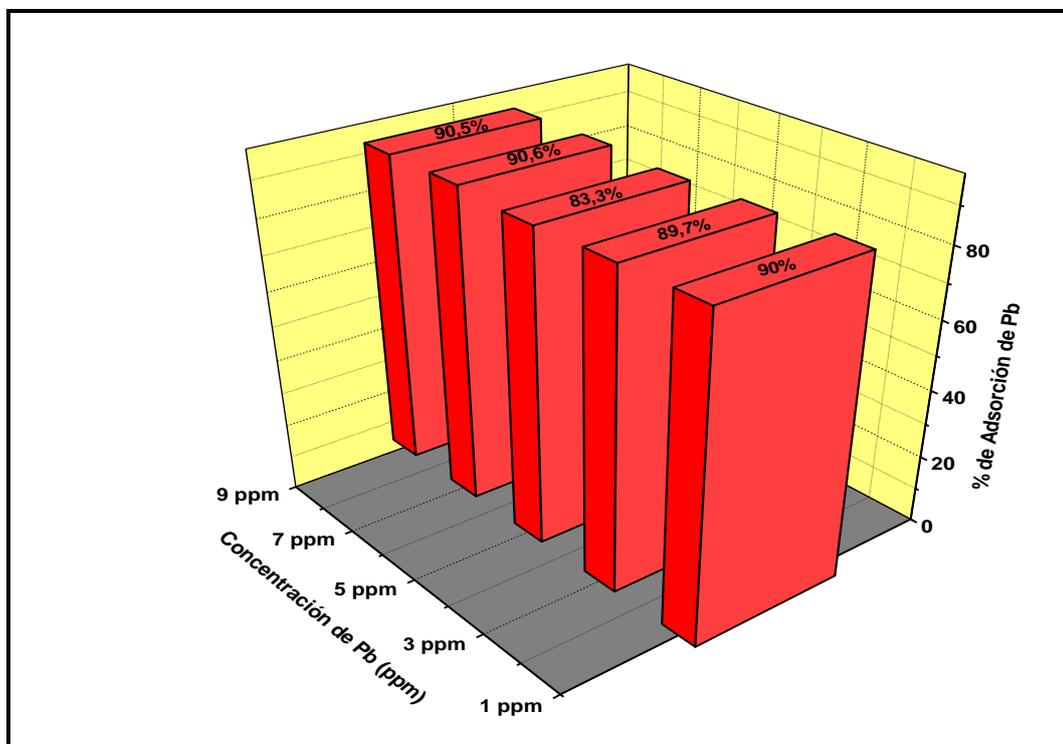


**Gráfico 3. Comportamiento del pH durante el tiempo de adsorción de mercurio**

Por su parte en el grafico 3 durante la experimentación sufre un ligero aumento de pH, por lo que conforme se realizaba su medición se añadía  $\text{HNO}_3$  para llegar al pH de entre 4 y 5.

### 3.5. PORCENTAJE Y CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DEL PLOMO

La capacidad de absorción de plomo por parte del carbón activado elaborado a partir de la cáscara de arroz, se ve influenciado por la gran cantidad de óxido de sílice presente (12). A continuación en el grafico 4 se muestran los porcentajes de adsorción de plomo.



**Gráfico 4. Porcentaje de Adsorción de Plomo con Respecto a su Concentración Inicial**

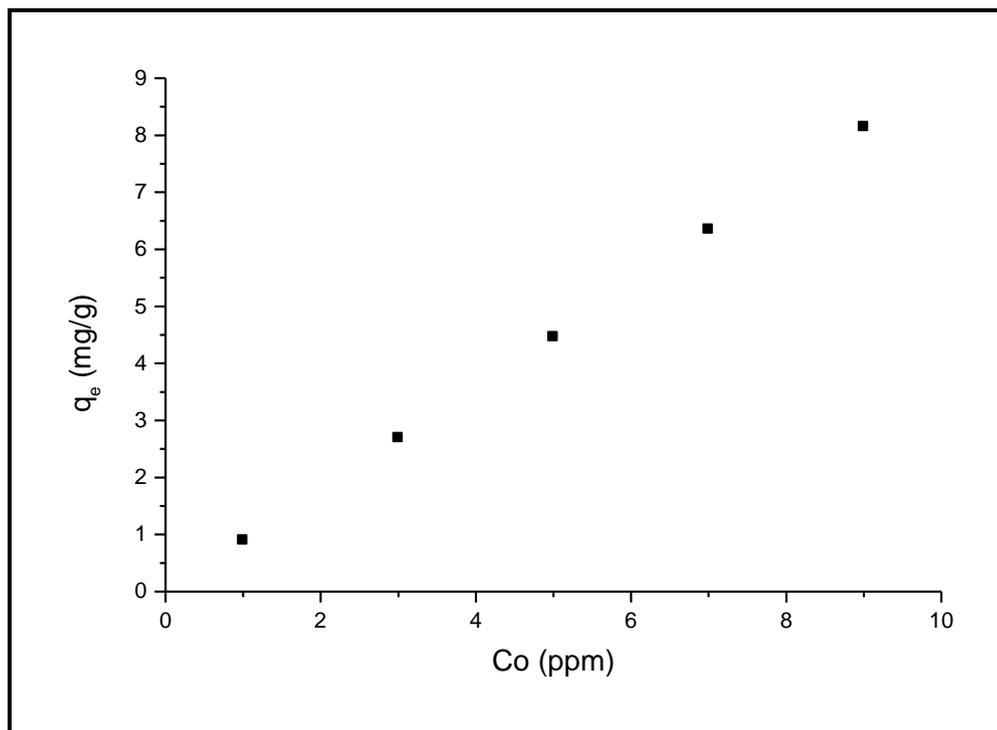
En el gráfico 4 nos indica que a mayor concentración de plomo en el agua sintética, mayor porcentaje de adsorción, manteniéndose constante el pH (5) y la concentración de carbón activado (1 g /L) elaborado a partir de la cáscara de arroz. A continuación en la tabla 8 se muestra el análisis de varianza del experimento.

**Tabla 8. Análisis de varianza del porcentaje de absorción de plomo**

Fuente	Media	Varianza	N
A = 1 ppm	90	0,006	4
B = 3 ppm	89,7	0,026	4
C = 5 ppm	89,3	0,02	4
D = 7 ppm	90,6	0,02	4
E = 9 ppm	90,5	0,006	4
F = 74,25			
p = 1,05954E-9			

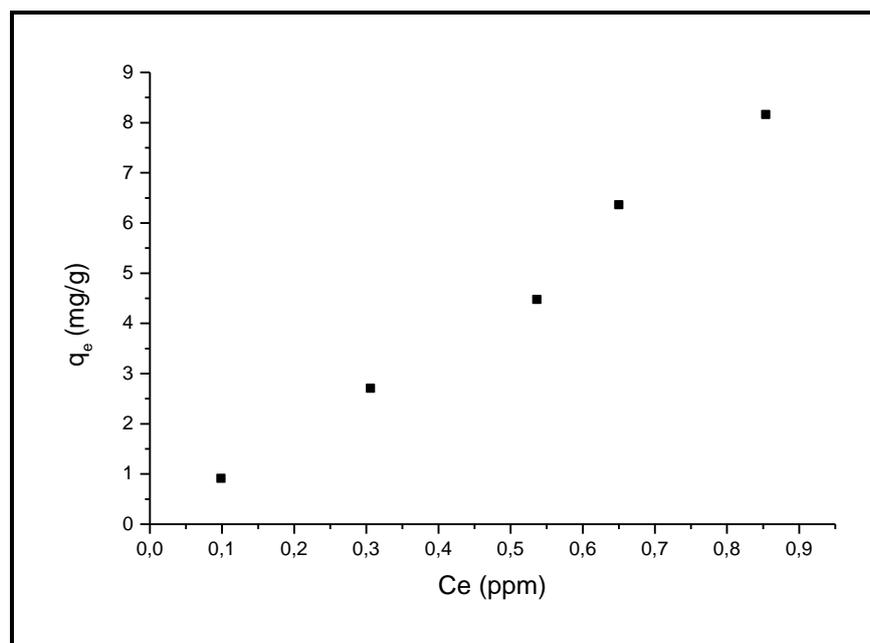
El análisis de varianza (ANOVA) del experimento nos indica que si existe diferencia significativa ( $p < 0,05$ ) en el porcentaje de adsorción de plomo por parte del carbón

activado. A continuación en el gráfico 5 se muestra la capacidad de adsorción del carbón activado.



**Gráfico 5. Capacidad de adsorción de plomo ( $q_e$ ) con respecto a su concentración inicial ( $C_o$ ).**

Como podemos apreciar en el gráfico 5 la capacidad de adsorción del carbón activado aumenta según la concentración del analito de interés.

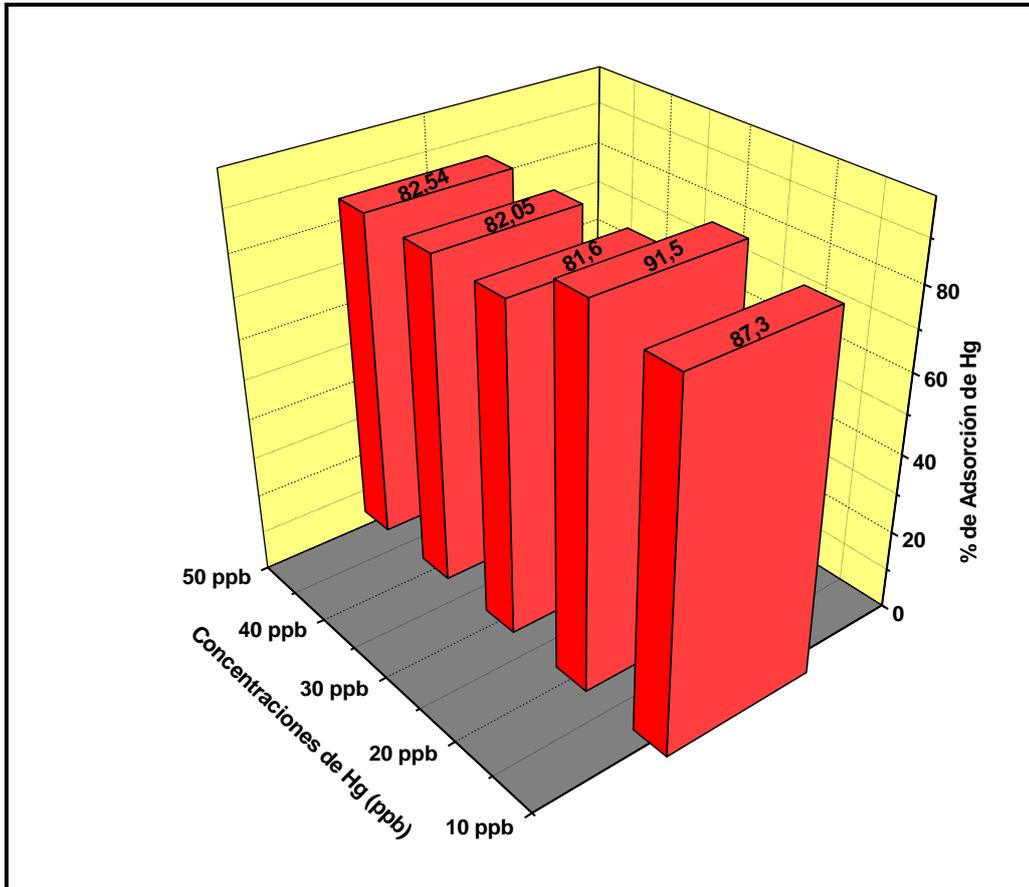


**Gráfico 6. Capacidad de Adsorción de Plomo ( $q_e$ ) con Respecto a su Concentración en el Equilibrio ( $C_e$ ).**

En la gráfica 6 representa la capacidad de adsorción con respecto a la concentración de equilibrio. Existe una tendencia a adsorber conforme va aumentando las concentraciones.

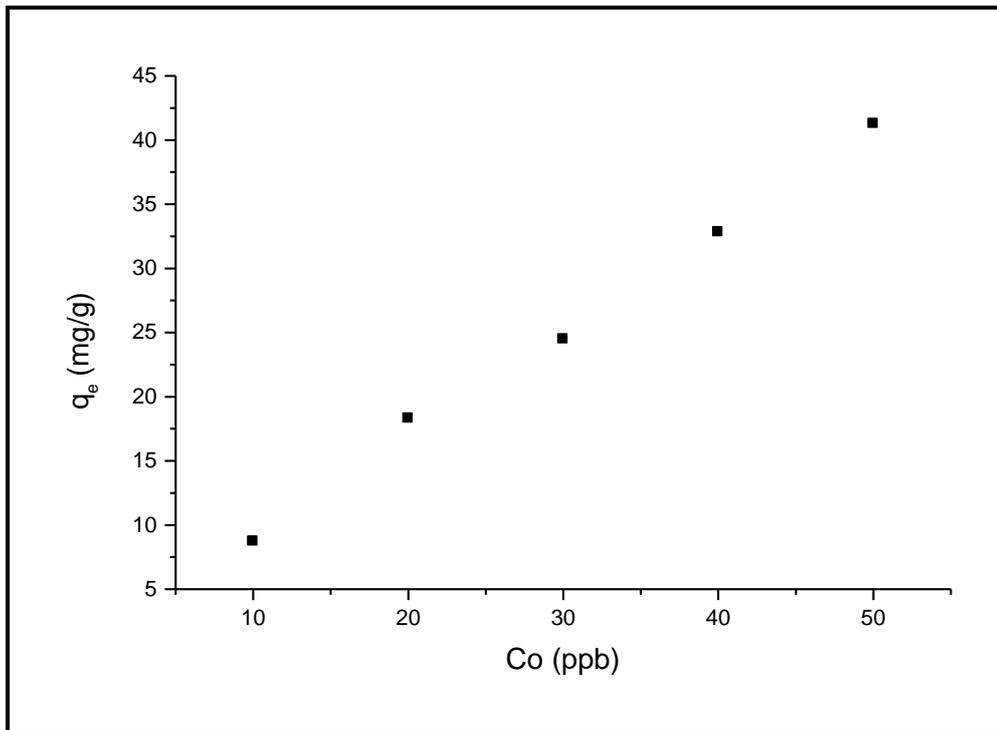
### 3.6. PORCENTAJE ADSORCIÓN Y CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE MERCURIO

La adsorción de metales pesados es un proceso donde el sólido (carbón activado) se utiliza para eliminar sustancias solubles del agua (29). A continuación en el grafico 7 se muestra la adsorción de mercurio por parte del carbón activado.



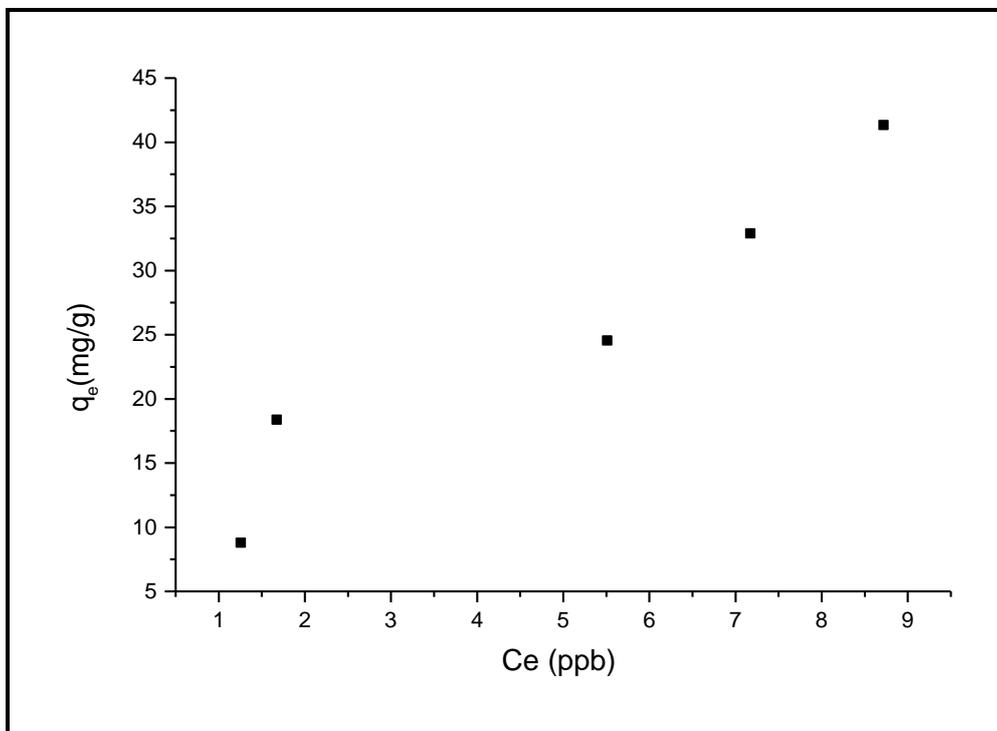
**Gráfico 7. Porcentaje de adsorción de mercurio con respecto a su concentración inicial**

En el gráfico 7 nos indica que a menor concentración de mercurio (ppb) en el agua sintética, mayor porcentaje de adsorción por parte del carbón activado, en este caso si existe diferencia significativas ( $p < 0,05$ ) en los porcentaje de adsorción entre los 5 experimentos estudiados. A continuación en la gráfica 8 se muestra la capacidad de adsorción de mercurio en función de la concentración inicial del analito.



**Gráfico 8. Capacidad de adsorción de mercurio ( $q_e$ ) con relación a su concentración inicial ( $C_o$ ).**

En el gráfico 8 nos indica que a mayor concentración inicial de analito, mayor capacidad de adsorción, existe una tendencia que va aumentando según la concentración del metal.



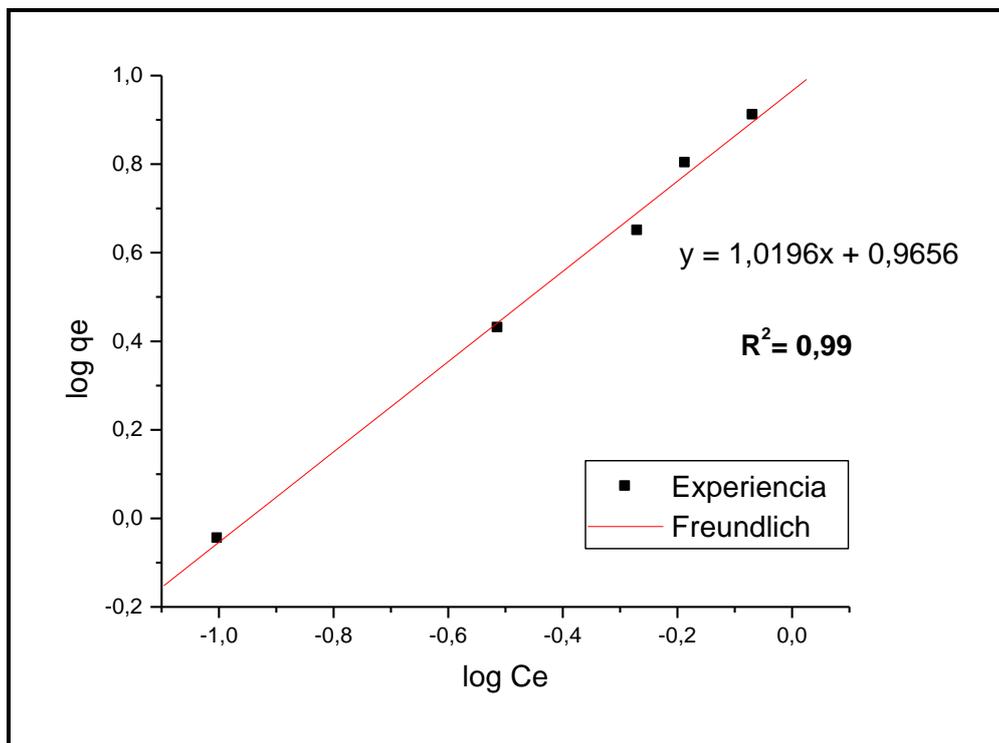
**Gráfico 9. Capacidad de adsorción de mercurio ( $q_e$ ) con respecto a su concentración en el equilibrio ( $C_e$ ).**

En la gráfica 9 se muestra la capacidad de adsorción en función de la concentración de equilibrio, nos indica que la concentración en equilibrio y pH (5) constante aumenta los mg de mercurio adsorbido por gramo de carbón activado.

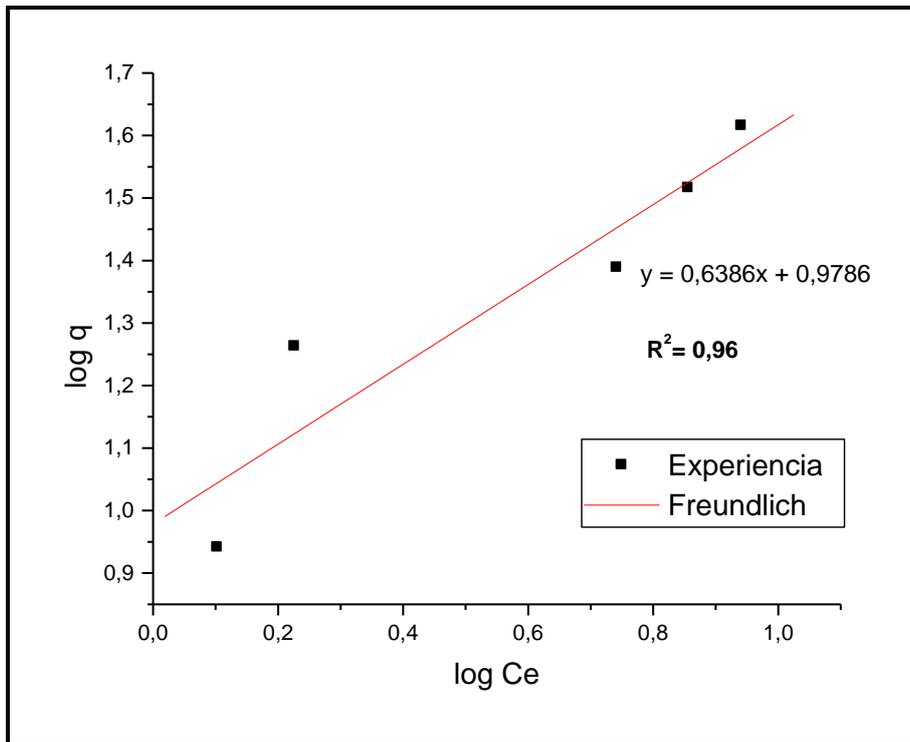
### 3.7. ISOTERMA DE FREUNDLICH

Esta isoterma sirve para conocer la superficie del adsorbente es energéticamente heterogénea, conformada por grupos de sitios de adsorción de energías características, También en esta isoterma se considera que no existen interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas y que sólo se adsorbe una monocapa (30).

A continuación en la gráfica 10 se representa el ajuste lineal de la isoterma de Freundlich para los datos obtenidos durante el proceso de adsorción de plomo en el carbón activado.



**Gráfico 10. Comparación entre la ecuación linealizada del modelo de Freundlich y los datos experimentales de plomo**



**Gráfico 11. Comparación entre la ecuación linealizada del modelo de Freundlich y los datos experimentales del mercurio**

Como podemos observar en el gráfico 11 la correlación entre los datos experimentales y la linealización de la isoterma de Freundlich. Con un coeficiente de relación.

## CONCLUSIONES

La cascarilla de arroz muestra un contenido bajo de humedad (5,88%), cenizas 18,06%, materia volátil 58,10% y carbón fijo 17,96% lo cual refleja que es una materia prima óptima para la elaboración de carbón activado a pesar de su contenido de carbón fijo relativamente bajo, lo cual se obtuvo un mejor porcentaje luego de la carbonización.

En la experimentación se obtuvo carbón activado, previamente se realiza la activación química impregnándolo en una relación de 1:5 con ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) al 85%, esta relación es la más óptima según estudios realizados demostrándonos que es factible para la elaboración del adsorbente el cual es sometido a 450°C.

Se ha determinado que el carbón activado posee un 1,62 % de cenizas las cuales son mayoritariamente óxido de calcio, un 27,33 % de materia volátil y 66,82 % de carbón fijo promedio lo cuales son los responsables de la capacidad de adsorción del carbón activado elaborado a partir de cascara de arroz y activado con ácido fosfórico al 85%.

Mediante espectrofotometría de adsorción atómica (AAS) se cuantificó la concentraciones de plomo residual en agua sintética, resultando porcentajes de adsorción de 90,5%, lo cual nos indicó que a mayor concentración de analito mayor porcentaje de adsorción.

En la adsorción de mercurio el proceso resulta inversamente proporcional a la concentración, es decir a mayor concentración de analito, menor porcentaje de adsorción.

Los resultados obtenidos en las isothermas mediante el modelo de Freundlich de adsorción de plomo y mercurio nos indican que el carbón obtenido a partir de la cascarilla de arroz muestran las condiciones de equilibrio con un ajuste de  $R^2$  0,99745 y  $R^2$  0,96182 respectivamente.

## RECOMENDACIONES

En el proceso de carbonización se debe tener en cuenta que la temperatura no alcance los 600 °C ya que la materia prima como es la cascarilla de arroz se gasifica lo que resulta la destrucción de los poros y la disminución de su volumen, para contribuir a la formación de mayor cantidad de mesoporos se debe dar con la temperatura de 450 °C.

En próximas experimentaciones se recomienda tener en cuenta otras variables como el pH y temperatura para tener un conocimiento más a fondo del comportamiento del carbón en los procesos de adsorción.

Realizar análisis tomando en cuenta aguas reales procedentes de industrias a nivel local, sobre todo en área de minería ya que es la que tiene más impacto ambiental.

Llevar a cabo el análisis económico de esta metodología con el fin de conocer los alcances financieros que se pueden generar utilizando la cascarilla de arroz como precursor para la elaboración del carbón activo.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Lehner R. Planta piloto para el carbón activado Guayaquil; 1989.
2. Primera Pedroso O, Colpas Castillo F, Meza Fuentes E, Fernández Maestre R. Carbones activados a partir de bagazo de caña de azúcar y zuro de maíz para la adsorción de cadmio y plomo. *Revista Académica Colombiana de Ciencias Exactas*. 2011 Septiembre; 35(136).
3. Peña K, Giraldo L, Moreno J. Preparación de carbón activado a partir de cáscara de naranja por activación química. Caracterización física y química. *Revista Colombiana Química*. 2012 Julio; 41.
4. Carrillo C, Caballero J, Pereira J. Producción de carbón activado y sílice a partir de la cascarilla de arroz. *Scientia et Technica Universidad Tecnológica de Pereira*. 2013 Agosto; 18(2).
5. Velázquez Trujillo A, Bolaños Reinoso E, Pliego Bravo YS. Optimización de la producción de carbón activado a partir del bambú. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 2010 Febrero; 9(3).
6. Bastidas M, Buelvas LM, Márquez MI, Rodríguez K. Producción de Carbón Activado a partir de Precursores Carbonosos. Grupo de Energías Alternativas y Biomasa. 2009 Julio.
7. César M. El cultivo de arroz. *Centrro para el Desarrollo Agropecuario y Forestal*. 2010.
8. Encarnación R. Obtención del carbón activado con el ácido fosfórico a partir de la cascarilla de arroz en el sector La Cuca ubicado en el cantón Arenillas, Provincia de El Oro MACHALA; 2013.
9. Ministerio de Agricultura GAyP(. sitio web de SINAGAP. [Online].; 2014 [cited 2014 Enero Lunes. Available from: <http://sinagap.agricultura.gob.ec/arroz-spr-2/file/3505-serie-historica-2000-2012>.
10. Treviño B. Síntesis y sinterización de SiC y Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a partir de la cascarilla de arroz Monterrey; 2001.
11. Rodríguez Y, Salinas L, Ríos C, Vargas L. Adsorbentes a base de cascarilla de arroz en la retención de cromo de efluentes de la industria de curtiembres. *Biotechnología en el sector agropecuario y agroindustrial*. 2012 Junio; 10(1).
12. Varón C. Diseño, construcción y puesta a punto de un prototipo de quemador para la combustión continua y eficiente de la cascarilla de arroz. *El Hombre y la Máquina*. 2005; 25.
13. Peña S, Zambrano G. Hormigón celular con la utilización de materiales locales. Tesis de grado. Escuela Superior Politécnica del Litoral. 2001.
14. Bethanis S. Análisis comparativo de las características fisicoquímicas de la cascarilla de arroz. *Scientia et Technica*. 2007 Octubre.
15. Tovar D. Diseño de un prototipo de quemador para la combustión continua y eficiente de la cascarilla de arroz. 1981.
16. Ospina Guarín VM, Buitrag Sierra R, López López DP. Preparación y caracterización de carbón activado a partir de torta de higuerrilla. 2013 Diciembre; 17(32).
17. Eróstegui Revilla CP. Contaminación por metales pesados. *Revista Científica Ciencia Médica SCEM*. 2009; 12(1).
18. Johnson FM. The genetic effects of environmental lead. Toxicology Operations Branch, National Institute of Environmental Health Sciences. 1998 Enero.

19. Meyer P, Brown M, Henry F. Mutation Research. Global approach to reducing lead exposure and poisoning. 2008 Febrero.
20. Cotton F, Wilkinson G. Mercury contamination in water factory. Bioresource Technology. 1999.
21. Gracia L, Marrugo J, Alvis EM. Contaminación por mercurio en humanos y peces en el municipio de Ayapel, Córdoba, Colombia 2009. Rev. Fac. Nac. Salud Pública. 2010 Julio.
22. Gómez A, Klose W, Rincón S. Carbón activo de cuesto de palma. Kansell. 2010.
23. Kalderis D, Diamadopoulou E. Production of activate carbon from bagasse and rice husk by a single stage chemical activation method at low retention times. Bioresource Technology. 2008 Noviembre.
24. Rincón Silva NG, Ramirez Gomez WM, Mojica Sánchez LC, Blanco Martínez DA, Giraldo L, Moreno Piraján JC. Obtención de carbones activados a partir de semillas de eucalipto, por activación química con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Caracterización y evaluación de la capacidad de absorción de fenol desde solución acuosa. Ingeniería y Competitividad. 2014 Octubre; 16(1).
25. Reyna L, Chiquilín C. Obtención de carbón activado y esencial a partir del durazno. Science and Technology. 2001.
26. Hannaford P. Espectrofotometría de absorción atómica. Revista Gestión y Ambiente. 2010 Noviembre.
27. Castro E. Principios de análisis instrumental. Revista Colombiana. 1998.
28. Pinedo A, Obregón-Valencia D, Sun-Kou MR. Estudio de la capacidad de adsorción de cadmio y cromo totales utilizando carbones activados preparados a partir de semillas de aguaje. II WORKSHOP ON ADSORPTION, CATALYSIS AND POROUS. 2013 Octubre; 4(35).
29. Lenntech. Water Tratament Estados Unidos: Metcalf & Eddy; 1991.
30. Lazo JC, Navarro AE, Sun-Kou MR, Llanos BP. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ARCILLAS ORGANOFÍLICAS Y SU APLICACIÓN COMO ADSORBENTES DEL FENOL. Rev Soc Quím Perú. 2008; 74(N 1): p. págs. 3-19.
31. Cerón A, León Y. Activación física de la cascarilla de arroz aglomerada con engrudo de almidón de yuca para la obtención de carbón activado Bucaramanga; 2010.
32. Treviño B, Gómez de la Fuente I. Obtención y caracterización de carburo y nitruro de silicio a partir de cascarilla de arroz Puebla; 2003.
33. Martín FM. El carbón vegetal propiedades y Obtención: Agroguíasmundi-prensa; 1985.
34. H. Marsh E. H. Marsh, in "Introduction to Carbon Science" London: Butterworth; 1989.
35. Rodríguez-Reinoso. Carbón Activado: Estructura, Preparación Y Aplicaciones; 1984.
36. Menéndez JAaM. Types of carbon adsorbents and their production: Guillón; 1874.
37. Cerny MSaS. "Active Carbon Manufacture, Properties and Applications" ; 1970.
38. Rosángelos H, Pedro C, Rosa M, María E. Evaluación de la capacidad de adsorción de desechos agroindustriales para la remoción de ácido acético. Rev. de la Fac. de Ing. Universidad Central de Venezuela. 2007; 22(3).
39. Solís J, Morales M, Ayala R, Durán M. Obtención del carbón activado a partir de residuos agroindustriales y su evaluación en la remoción de color del jugo de caña.

- Tecnología, Ciencia, Educación Inst. Mexicano de Ing. Quim. 2012 Enero-Junio; 27(1).
40. Cheenmatchaya A, Kungwankunakorn S. Preparation of activated carbon derived from rice husk by simple carbonization and chemical activation for using as gasoline adsorbent. *International Journal of Environmental Science and Development*. 2014 Abril; 5(2).
  41. Poma PA. Intoxicación por plomo en humanos. *Red de revistas científicas de América Latina, El Caribe, España y Portugal*. 2008; 69(2).
  42. Osoreo Plengue F, Grández Urbina JA, Fernández Luque JL. Mercurio y salud en Madre de Dios, Perú. *Acta Médica Peruana*. 2010.
  43. Bolaños Reinoso E, Pliego Bravo YS. Optimización de la producción de carbón activado a partir del bambú. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. 2010 Febrero; 9(3).
  44. Ho Y. Selection of optimum sorption isotherm. *Letters to the Editor / Carbon* 42. 2004.

## ANEXOS



**Figura 7. Planta Piladora PROASEM**



**Figura 8. Cascarilla de Arroz Molida**



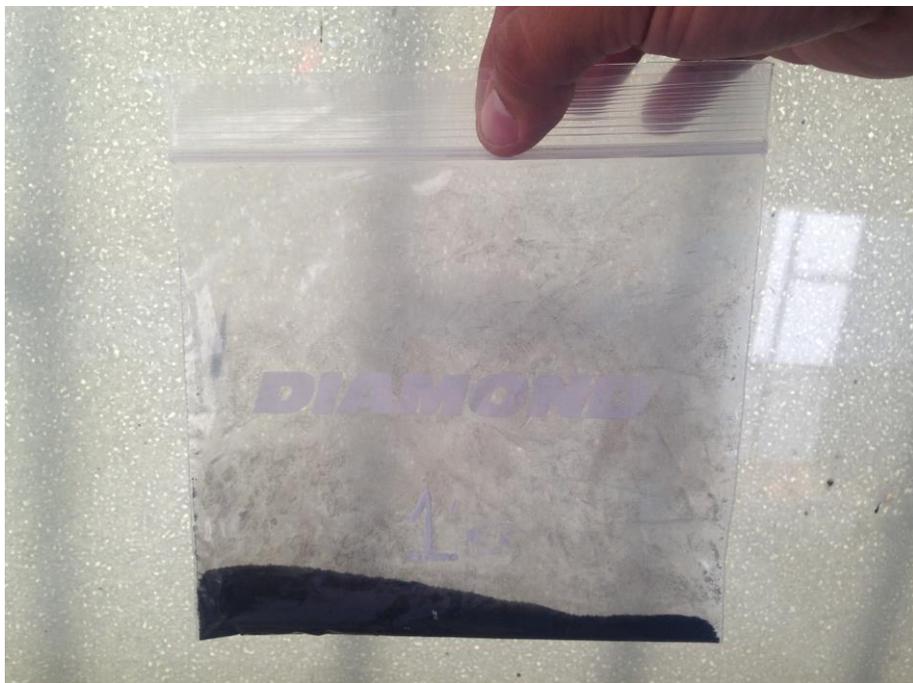
**Figura 9. Tamización de la Cascarilla Molida**



**Figura 10. Impregnación de la Cascarilla Molida con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85%**



**Figura 11. Crisoles con Cascarilla de Arroz Lista para Carbonizar**



**Figura 12. Carbón Activado**



**Figura 13. Preparación de las Soluciones Acuosis de Plomo y Mercurio**



**Figura 14. Proceso de Agitación de las Soluciones Acuosis de Plomo y Mercurio en Carbón Activado**



**Figura 15. Espectrofotómetro de absorción atómica Shimadzu AA-6300**



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL  
DEPARTAMENTO DE METALURGIA EXTRACTIVA



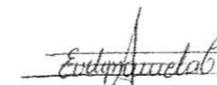
RESULTADO DE ANALISIS

Solicitante: Vanessa Vera  
Referencia: ST-7046  
Fecha: 30-10-15  
Muestra: Una muestra de cascarilla de arroz  
Método: Calcinación

Muestra	Determinación	Resultados
Material puro Endocarpio de palma aceitera	Humedad Volátiles Cenizas Carbón fijo	8,9% 68,9% 18,0% 13,1%

  
Ing. Ernesto de la Torre Ph.D.  
Jefe de Departamento



  
MSc. Evelyn Criollo  
Jefe de Laboratorio

## Urkund Analysis Result

**Analysed Document:** TESIS FINAL.docx (D16247582)  
**Submitted:** 2015-11-17 17:59:00  
**Submitted By:** diego\_alf86@hotmail.com  
**Significance:** 0 %

Sources included in the report:

Instances where selected sources appear:

0

*Diego*  
*Freddy Arcezo Pereira Gamache*  
*C.I. 0102078925*