

**ACTIVACIÓN QUÍMICA DE CARBÓN PIROLÍTICO OBTENIDO A PARTIR DE  
CAUCHO DE LLANTAS USADAS**

**JENNY PAOLA RAMÍREZ BECERRA  
VANESSA ANGARITA FLÓREZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2013**

**ACTIVACIÓN QUÍMICA DE CARBÓN PIROLÍTICO OBTENIDO A PARTIR DE  
CAUCHO DE LLANTAS USADAS**

**JENNY PAOLA RAMÍREZ BECERRA  
VANESSA ANGARITA FLÓREZ**

**Trabajo de Grado para optar al título de Ingeniero Químico**

**Director**

**DEBORA ALCIDA NABARLATZ, PHD**

**Codirector**

**ING. ROLANDO ANDRÉS ACOSTA FERNÁNDEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2013**

## DEDICATORIA

*A Dios por darme la fuerza y el coraje para hacer este sueño realidad, por estar conmigo en cada momento de mi vida.*

*A mis dos madres, Rosalba Becerra y Aura Uribe, por enseñarme a luchar en esta vida llena de adversidades, a conquistar las metas que me proponga hasta agotar los recursos que sean necesarios, por motivarme a seguir adelante y porque más que mi logro, es el logro de ellas.*

*A mi esposo, Fernando Rodríguez, por su amor, su comprensión y apoyo incondicional.*

*A mis amigos, especialmente a José Uribe y Vanessa Angarita, por haber trabajado conmigo hombro a hombro poniendo lo mejor de su energía y empeño por el bien de nuestra formación profesional, por ser pacientes conmigo, por ayudarme a seguir adelante y darme su apoyo.*

*Pero sobre todo, a mi hijo, JOSE FERNANDO, gracias por llegar a mi vida a alegrarla, por darme fuerzas para luchar y esforzarme cada día, por ser el motor de mi corazón. Te dedico no sólo éste trabajo sino cada aplauso, bendición y reconocimiento que recibo. Eres lo mejor que me ha pasado en mi vida. Te amo.*

*Insistir, persistir, resistir y nunca desistir....*

*Jenny Ramírez*

*Dios, el gran amor de mi vida, por sus bendiciones y por darme la fuerza para seguir adelante.*

*Mi mamá, por su sacrificio y esfuerzo, por creer en mi capacidad y porque siempre ha estado a mi lado brindándome su comprensión, cariño y amor.*

*Mis amigos, quienes compartieron conmigo su conocimiento, sus alegrías y sus tristezas, por sus palabras de aliento y por los gratos momentos vividos.*

*Vanessa Angarita*

## **AGRADECIMIENTOS**

Los autores expresamos sinceros agradecimientos,

A la Universidad Industrial de Santander, por brindarnos la oportunidad de formarnos como profesionales.

A la Vicerrectoría de Investigación y Extensión de la UIS, por la financiación del proyecto: “Aprovechamiento de caucho proveniente de llantas usadas como materia prima para la producción de combustibles para motores de combustión interna y carbón activado”.

A nuestra directora de proyecto, Dra. Debora Nabarlatz, por haber confiado en nosotras, por su tiempo, su conocimiento y su apoyo.

Al ingeniero Rolando Acosta por su orientación y colaboración durante el desarrollo de este proyecto.

A la docente Nathalia Bedoya, a los señores Eduardo Carreño y Wilson Carreño, técnicos del laboratorio de procesos de la escuela de ingeniería química, por su disposición, su paciencia y su ayuda durante nuestro trabajo en el laboratorio.

## TABLA DE CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN	18
1. GENERALIDADES	21
1.1. OBJETIVOS	21
1.1.1. Objetivo general	21
1.1.2. Objetivos específicos	21
1.2. MARCO TEÓRICO	21
1.2.1. Llantas	21
1.2.2. Pirólisis	22
1.2.3. Carbón activado	23
1.2.4. Activación	24
1.2.4.1. Activación física	24
1.2.4.2. Activación química	25
2. METODOLOGÍA	27
2.1. OBTENCIÓN DE CARBÓN PIROLÍTICO	28
2.2. ETAPA I: EVALUACIÓN DE LAS CONDICIONES DE ACTIVACIÓN	28
2.2.1. Diseño experimental	28
2.2.2. Activación	29
2.2.3. Pruebas de adsorción de azul de metileno	30
2.2.4. Selección de las mejores condiciones de activación	30
2.3. ETAPA II: EVALUACIÓN DE LAS CONDICIONES DE PIRÓLISIS	30
2.4. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL	31
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS	32

3.1. ETAPA I: EVALUACIÓN DE LAS CONDICIONES DE ACTIVACIÓN	32
3.1.1. Influencia de la temperatura	32
3.1.2. Influencia de la relación de impregnación	33
3.1.3. Influencia del tiempo de activación	34
3.1.4. Análisis de varianza anova	36
3.2. ETAPA II: EVALUACIÓN DE LAS CONDICIONES DE PIRÓLISIS	38
3.2.1. Influencia de la temperatura de pirolisis	38
3.2.2. Influencia del tamaño de partícula	39
3.2.3. Influencia del tiempo de reacción	40
3.3. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL	42
4. CONCLUSIONES	44
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	45
BIBLIOGRAFÍA	48
ANEXOS	52

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Rendimiento de los productos de la pirólisis de llantas a diferentes temperaturas. ....	23
Figura 2. Representación de la activación de carbón.....	24
Figura 3. Desarrollo experimental del proyecto de investigación.....	27
Figura 4. Influencia de la temperatura sobre el rendimiento y la adsorción de azul de metileno. Condiciones de activación: t=90 min R=1,5 g AA/g CP .....	33
Figura 5. Influencia de la relación de impregnación sobre el rendimiento y la adsorción de azul de metileno. Condiciones de activación: T=700°C t=90 min.....	34
Figura 6. Influencia del tiempo de activación sobre el rendimiento y la adsorción de azul de metileno. Condiciones de activación: R=1,5 g AA/g CP T=700°C .....	35
Figura 7. Influencia de la temperatura de pirólisis sobre el rendimiento y la adsorción de azul de metileno. Condiciones de pirólisis: t=100 min tp=0,925 mm .....	39
Figura 8. Influencia del tamaño de partícula de la llanta sobre el rendimiento y la adsorción de azul de metileno. Condiciones de pirólisis: t=100 min T=550°C...	40
Figura 9. Influencia del tiempo de reacción sobre el rendimiento y la adsorción de azul de metileno. Condiciones de pirólisis: T=500°C tp=0,925 mm.....	41

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Componentes de las llantas. ....	22
Tabla 2. Clasificación de tamaños de poro en carbones activados de acuerdo a la IUPAC. ....	24
Tabla 3. Características texturales de carbones activados obtenidos por algunos autores. ....	26
Tabla 4. Condiciones de activación. ....	29
Tabla 5. Análisis de varianza ANOVA para el rendimiento.....	36
Tabla 6. Análisis de varianza ANOVA para la adsorción.....	37
Tabla 7. Características texturales de los carbones activados. ....	42

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
ANEXO A. CARACTERIZACIÓN DE LA LLANTA TRITURADA .....	52
ANEXO B. CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN PIROLÍTICO .....	53
ANEXO C. CONDICIONES DE ACTIVACIÓN .....	55
ANEXO D. PROTOCOLOS DE OPERACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO .....	57
ANEXO E. CURVA DE CALIBRACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE AZUL DE METILENO .....	60
ANEXO F. CONDICIONES DE PIRÓLISIS .....	61
ANEXO G. RENDIMIENTO Y CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO .....	62
ANEXO H. ANÁLISIS DE VARIANZA ANOVA.....	65

## NOMENCLATURA

- i. (AA) Agente activante
- ii. (CP) Carbón pirolítico
- iii. (CA) Carbón activado
- iv. (AM) Azul de metileno
- v. (T) Temperatura [°C]
- vi. (t) Tiempo de activación [min]
- vii. (R) Relación de impregnación [g AA/g CP]
- viii. (tp) Tamaño de partícula [mm]

## RESUMEN

**TÍTULO:** ACTIVACIÓN QUÍMICA DE CARBÓN PIROLÍTICO OBTENIDO A PARTIR DE CAUCHO DE LLANTAS USADAS\*

**AUTOR:** VANESSA ANGARITA FLÓREZ,  
JENNY PAOLA RAMIREZ BECERRA\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Carbón activado, activación química; llantas usadas, adsorción

**CONTENIDO:** El presente trabajo muestra los resultados del análisis de la producción de carbón activado mediante activación química del carbón obtenido en la pirólisis de llantas usadas. Para la primera etapa de este proyecto se trabajó con el carbón con mayor contenido de carbono fijo obtenido por Moncada [22]. Utilizando dos agente activantes ( $H_3PO_4$  y  $KOH$ ) se evalúa la influencia de la temperatura, el tiempo de reacción y la relación de impregnación sobre el rendimiento y la capacidad de adsorción de los carbones obtenidos, los cuales fueron caracterizados mediante prueba de adsorción de azul de metileno. De acuerdo a los resultados obtenidos se eligieron las mejores condiciones de activación que maximicen tanto el rendimiento en la etapa de activación como la capacidad de adsorción, siendo  $700^\circ C$ , 40 min, 1,5 g AA/g CP y el  $H_3PO_4$  como agente activante. Estas condiciones son fijas para la segunda etapa, en la cual se determina la influencia de las condiciones de pirólisis sobre el rendimiento en las dos etapas (pirólisis y activación) y sobre la capacidad de adsorción de azul de metileno de los carbones activados. De acuerdo con los rendimientos obtenidos para dichas condiciones se eligieron como las mejores condiciones de pirólisis para la obtención de carbones activados  $500^\circ C$ , 100 min y 1,9 mm. Los carbones activados que obtuvieron las mayores capacidades de adsorción de azul de metileno fueron caracterizados mediante isothermas de adsorción de nitrógeno, con la que se obtuvo en promedio para los carbones activados con ácido, capacidad de adsorción de 175,83 mg AM/g CA; área superficial BET de  $57,35 \text{ m}^2/\text{g}$  y volumen de mesoporo de  $0,3979 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Para los carbones activados con  $KOH$  se obtuvieron en promedio capacidad de adsorción de 171,33 mg AM/g CA; área superficial BET de  $205,196 \text{ m}^2/\text{g}$  y volumen de mesoporo de  $0,5751 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Debora Alcida Nabarlatz. Codirector: Ing. Rolando Andrés Acosta Fernández.

## ABSTRACT

**TITLE:** CHEMICAL ACTIVATION OF PYROLYTIC COAL OBTAINED FROM RUBBER USED TIRES\*

**AUTHOR:** VANESSA ANGARITA FLÓREZ  
JENNY PAOLA RAMIREZ BECERRA \*\*

**KEYWORDS:** activated carbon, chemical activation, used tires, adsorption

**DESCRIPTION:** This study presents the results of the analysis of the production of activated carbon by chemical activation of coal obtained in the pyrolysis of used tires. For the first stage of this project we worked with coal more fixed carbon content obtained by Moncada [22]. Using two activating agent ( $H_3PO_4$  and KOH) evaluates the influence of temperature, reaction time and the ratio of impregnation on the yield and the adsorption capacity of the carbons obtained, which were characterized using test blue adsorption methylene. According to the results the best conditions were chosen to maximize activation performance both in the activation step as the adsorption capacity, being  $700^\circ C$ , 40 min, 1,5 g AA / g CP and  $H_3PO_4$  agent activating. These are fixed to the second stage, which determines the influence of pyrolysis conditions on the performance of the two stages (pyrolysis and activation) and the adsorption capacity for methylene blue of activated carbons. According to the returns for these conditions were chosen as the best pyrolysis conditions for obtaining activated carbons  $500^\circ C$ , 100 min and 1,9 mm. The activated carbons showed the highest adsorption capacity of methylene blue were characterized by nitrogen adsorption isotherms, with the average was obtained for activated carbon with  $H_3PO_4$ , the adsorption capacity of 175,83 mg AM/g CA, surface area of  $57,35 \text{ m}^2/\text{g}$  and mesopore volume of  $0,3979 \text{ cm}^3/\text{g}$ . For activated carbons with KOH were obtained on average adsorptivity capacity of 171,33 mg AM/g CA;  $205,196 \text{ m}^2/\text{g}$ ; surface area BET and mesopore volume of  $0,5751 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

---

\* Degree Work. Research Mode.

\*\* Physical-Chemical Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Director: Ph.D. Debora Alcida Nabarlatz. Codirector: Ing. Rolando Andrés Acosta Fernández.

## INTRODUCCIÓN

El aumento de la población a nivel mundial junto con el desarrollo económico ha promovido el incremento en el uso vehicular y éste a su vez, el número de llantas usadas desechadas. La generación mundial de llantas usadas se ha estimado en 5 millones de toneladas por año [1] de las cuales 61.000 toneladas son generadas en Colombia de acuerdo a estudios realizados por el Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial sobre llantas en Colombia [2]. A pesar de que representan sólo el 2% de la cantidad total de residuos sólidos producidos en el mundo [3] las llantas usadas son de especial preocupación debido a que su eliminación de manera inapropiada puede contaminar gravemente el medio ambiente.

En Colombia, gran parte de las llantas usadas son almacenadas en techos o patios de vivienda y en espacios públicos (lagos, ríos, calles y parques) con graves consecuencias en términos ambientales, económicos y sanitarios. Las llantas usadas se convierten en el hábitat ideal para vectores como las ratas y mosquitos, que transmiten enfermedades como el dengue, la fiebre amarilla y la encefalitis equina. Cuando las llantas usadas se disponen en botaderos a cielo abierto, contaminan el suelo, los recursos naturales renovables y afectan el paisaje. Adicionalmente, generan dificultades en la operación en los rellenos sanitarios debido a las grandes cantidades producidas.

La valorización material y/o energética de las llantas fuera de uso es una de las posibilidades que actualmente se manejan para eliminar o reducir la cantidad de llantas usadas [4]. Entre las posibles vías de valorización de las llantas usadas está la pirólisis, la cual implica la descomposición térmica de las llantas bajo condiciones inertes en la que las mismas se reducen a un residuo carbonoso,

aceite y gas [5]. Durante los últimos años, varios estudios han analizado la producción de carbones activados a partir del carbón obtenido mediante la pirólisis de llantas usadas [3]. Este proceso se ha llevado a cabo en dos etapas, una etapa previa de pirólisis en la cual se obtienen carbones con bajas áreas superficiales y una posterior etapa de activación en la que se desarrolla la porosidad en la matriz del carbón. El potencial de estos productos como posibles adsorbentes para varios contaminantes ha sido evaluado y se ha encontrado que es muy alto [6]. Estos carbones activados se han utilizado para adsorber fenoles, colorantes básicos, metales [7], butano [8] y gas natural [9].

La producción de carbón activado a partir de llantas usadas se ha llevado a cabo por activación física a diferentes temperaturas y por activación química empleando varios agentes activantes [10]. Sin embargo, el mayor énfasis de la investigación se ha centrado en la activación física utilizando dióxido de carbono o vapor de agua como agentes oxidantes [6]. En la mayoría de los casos estudiados se han obtenido carbones activados con diferencias marcadas en la porosidad y demás características del producto final. Esta variabilidad ha sido atribuida principalmente a las diferencias en las condiciones empleadas en la pirólisis y en la activación, así como a las características del caucho utilizado [11].

Debido a la composición química de la llanta y a su estructura física compacta, se dificulta el desarrollo de la porosidad del material debido a que el negro de humo tiene una estructura rígida que obstaculiza la accesibilidad de los agentes activantes inhibiendo la reacción con éstos; en consecuencia, las llantas deben ser carbonizadas inicialmente y luego activadas utilizando en promedio temperaturas de 1000°C con tiempos de activación de 5 horas, condiciones que aumentan el costo del proceso, para obtener un desarrollo de porosidad apreciable [12].

Debido a la creciente demanda de procesos de adsorción en el tratamiento de aguas, cada día se hace más necesaria la producción de adsorbentes a partir de

materiales de bajo costo. Es por esto que actualmente se investiga la producción de carbones activados a partir de residuos de llantas bajo condiciones moderadas, más eficientes y menos costosas para el desarrollo de la porosidad.

Teniendo en cuenta el contexto anterior, la elevada contaminación causada por la abundancia de llantas usadas y el hecho de que la producción de carbón activado es una alternativa que proporciona un valor agregado a este residuo, no sólo en el reciclaje sino en su posterior aplicación como adsorbente, este proyecto de investigación utiliza el carbón proveniente de la pirólisis de llantas usadas como materia prima para la producción de carbón activado como un aporte a nuevas alternativas de disposición final y aprovechamiento de residuos de llantas usadas.

## 1. GENERALIDADES

### 1.1. OBJETIVOS

**1.1.1. Objetivo general** Producción de carbón activado mediante activación química del carbón obtenido en la pirólisis de llantas usadas en condiciones que maximicen la capacidad de adsorción.

#### 1.1.2. Objetivos específicos

Evaluar el efecto de parámetros de activación tales como tipo de agente activante, relación de impregnación, temperatura y tiempo de activación sobre el carbón activado obtenido a partir del residuo carbonoso de la pirólisis de llantas usadas.

Caracterizar el carbón activado obtenido con el fin de establecer su rendimiento, área superficial y capacidad de adsorción utilizando azul de metileno como molécula modelo.

### 1.2. MARCO TEÓRICO

**1.2.1. Llantas** Las llantas se componen esencialmente de caucho natural y/o sintético, negro de humo, azufre, óxido de zinc, acero, material textil y otros aditivos como plastificantes o aceleradores de vulcanización [13]. En la Tabla 1 se muestran los componentes típicos de las llantas.

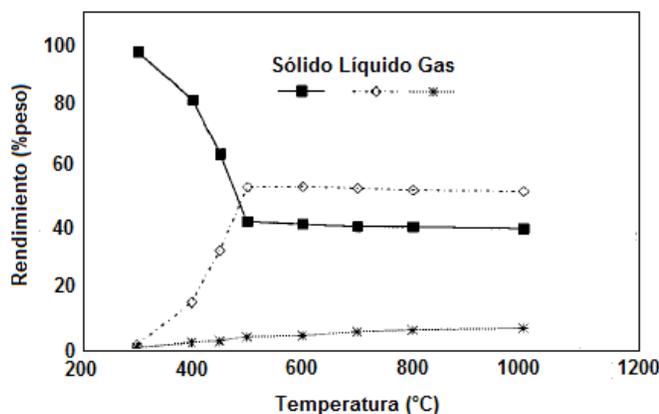
**Tabla 1. Componentes de las llantas**

<i>Componentes</i>	<i>Peso (%)</i>
Caucho natural y/o sintético	48
Negro de humo	22
Metal	15
Textil	5
Óxido de zinc	1
Azufre	1
Aditivos	8

Fuente: Cano Serrano, E., Cerezo García, L., & Urbina Fraile, M. (2007). Valorización material y energética de neumáticos fuera de uso. Madrid.

**1.2.2. Pirólisis** El proceso de pirólisis es la descomposición térmica de macromoléculas en ausencia de oxígeno para la obtención de productos de menor peso molecular (líquidos, gases y carbón residual). En el proceso de pirólisis se calienta la llanta triturada a temperatura moderada (400–800°C) en ausencia de oxígeno. La degradación térmica del material produce una descomposición de la llanta donde los elementos orgánicos volatilizables (principalmente las cadenas de caucho) se descomponen en gases y líquidos, y los elementos inorgánicos (principalmente negro de humo no volátil) permanecen como residuo sólido [4]. La pirólisis se puede clasificar en tres tipos, rápida, intermedia y lenta. La pirólisis rápida o flash, la cual se lleva a cabo a tiempos de residencia de 1 a 10 s, favorece la formación de líquidos. La pirólisis lenta o gasificación, la cual se lleva a cabo a tiempos de residencia mayores de 180 min, favorece la formación de gases. La pirólisis intermedia se lleva a cabo a tiempos de residencia de 30 a 120 min y sus rendimientos típicos son 33–38% de sólido carbonoso, 38–55% de líquido y 10–30% de gas [14]. En la figura 1 se muestra el rendimiento de los productos de la pirólisis de llantas a diferentes temperaturas.

**Figura 1.** Rendimiento de los productos de la pirólisis de llantas a diferentes temperaturas [15].



Fuente: San Miguel, G., Fowler, G. D., & Sollars, C. J. (1998). Pyrolysis of Tire Rubber: Porosity and Adsorption Characteristics of the Pyrolytic Chars. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37 (97), 2430-2435.

Las áreas superficiales de los carbones producidos por pirólisis de llantas en atmósfera inerte por lo general oscilan entre 30 a 90 m<sup>2</sup>/g [14], por lo cual es necesario realizar un proceso de activación que permita maximizar el área superficial y las demás características fisicoquímicas del material, ya que su porosidad es demasiado baja para su posterior aplicación como adsorbente.

**1.2.3. Carbón activado** El nombre de carbón activado se aplica a una serie de carbones porosos preparados artificialmente a partir de materiales carbonosos. Los carbones activados se caracterizan por poseer una alta área superficial y una elevada porosidad, propiedades que le permiten adsorber compuestos muy diversos, tanto en fase gaseosa como en fase líquida. Los carbones activados están constituidos fundamentalmente por carbono y algunos constituyentes inorgánicos, los cuales generalmente son contados como contenido de cenizas. La principal característica de los carbones activados es su estructura porosa. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) ha definido una clasificación estándar de tamaños de poro en carbones activados (Tabla 2).

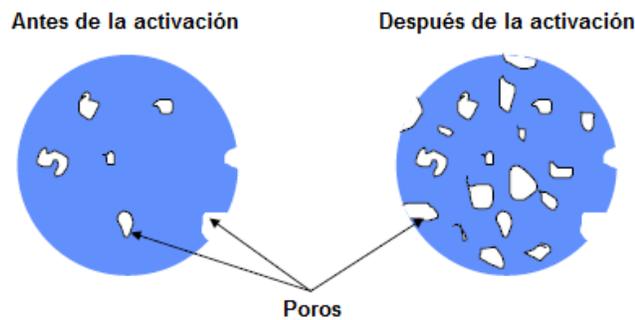
**Tabla 2. Clasificación de tamaños de poro en carbones activados de acuerdo a la IUPAC**

<i>Clasificación</i>	<i>Diámetro de poro [nm]</i>
microporos	< 2
mesoporos	2 - 50
macroporos	> 50

Fuente: Lehmann, C. M. (1998). Activated carbon adsorbents from waste tires for air quality applications. PhD- thesis. University of Illinois at Urbana-Champaign , 5.

**1.2.4. Activación** El proceso de activación permite el desarrollo de la porosidad en la matriz del carbón obtenido durante el proceso de pirólisis (Figura 2). Como resultado se obtiene una porosidad bien desarrollada lo que da lugar a una gran área superficial. La activación se lleva a cabo de dos maneras: física y química.

**Figura 2. Representación de la activación de carbón**



Fuente: Lehmann, C. M. (1998). Activated carbon adsorbents from waste tires for air quality applications. PhD- thesis. University of Illinois at Urbana-Champaign , 5.

**1.2.4.1. Activación física** El proceso de activación física implica el tratamiento de materiales carbonosos pirolizados a temperaturas entre 800 y 1100°C, donde se utiliza un gas oxidante para inducir la gasificación. Los gases activantes más comúnmente utilizados son dióxido de carbono y vapor de agua. El vapor es un agente más reactivo que el dióxido de carbono y, por lo tanto, requiere la

aplicación de temperaturas más bajas [11]. Tanto el dióxido de carbono como el vapor de agua son oxidantes suaves que eliminan átomos de carbono de tal manera que se favorece la creación de la porosidad [17].

Algunos autores han reportado capacidades de adsorción de azul de metileno entre 96 y 250 mg AM/g CA para carbones obtenidos a partir de carbón pirolítico utilizando vapor como agente activante a 900°C variando el tiempo de activación [21] y entre 74 y 196 mg AM/g CA utilizando CO<sub>2</sub> como agente activante a 950°C y tiempos de activación entre 80 y 240 min [11].

**1.2.4.2. Activación química** El proceso de activación química implica el tratamiento de materias primas carbonosas con productos químicos con un tratamiento térmico posterior en un rango de temperaturas entre 450 y 900°C. Las sustancias más usadas como activantes químicos son: ácido fosfórico, hidróxido de sodio y potasio, cloruro de zinc y ácido sulfúrico. La propiedad común de los compuestos químicos activantes es deshidratar el material carbonoso lo que influye en la descomposición que tiene lugar durante el proceso de pirólisis e inhibe la formación de alquitrán [16]. En general, los procesos de activación química se llevan a cabo a temperaturas más bajas que la activación física, lo que puede favorecer el desarrollo de una estructura microporosa. En este tipo de activación, es necesaria una etapa posterior de lavado del carbón activado para eliminar los restos del agente activante. Los parámetros fundamentales que controlan el proceso de activación química y el producto a obtener son: el tipo de agente activante, la relación de impregnación, la temperatura y el tiempo de activación.

La activación química con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> prácticamente ha desplazado al ZnCl<sub>2</sub> y los precursores usados en este tipo de activación son en su mayoría, como en el caso del ZnCl<sub>2</sub>, residuos forestales (madera, cáscara de coco, etc.). La activación con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> implica las siguientes etapas: mezcla del precursor con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, tratamiento

térmico en atmósfera inerte, lavado y secado del carbón activado [18]. La activación química con KOH se desarrolló durante los años 70, para producir los denominados “carbones superactivados” [18]. Los precursores preferibles para la activación con KOH son aquellos de bajo contenido en volátiles y alto contenido en carbono, como los carbones minerales de alto rango, carbonizados, coque de petróleo, etc. La tabla 3 presenta las características texturales de los carbones activados obtenidos por algunos autores a partir de llantas usadas, producidos en atmósfera inerte de N<sub>2</sub> bajo diferentes condiciones de activación química tales como tipo de agente activante, temperatura, tiempo de activación y relación de impregnación.

**Tabla 3. Características texturales de carbones activados obtenidos por algunos autores.**

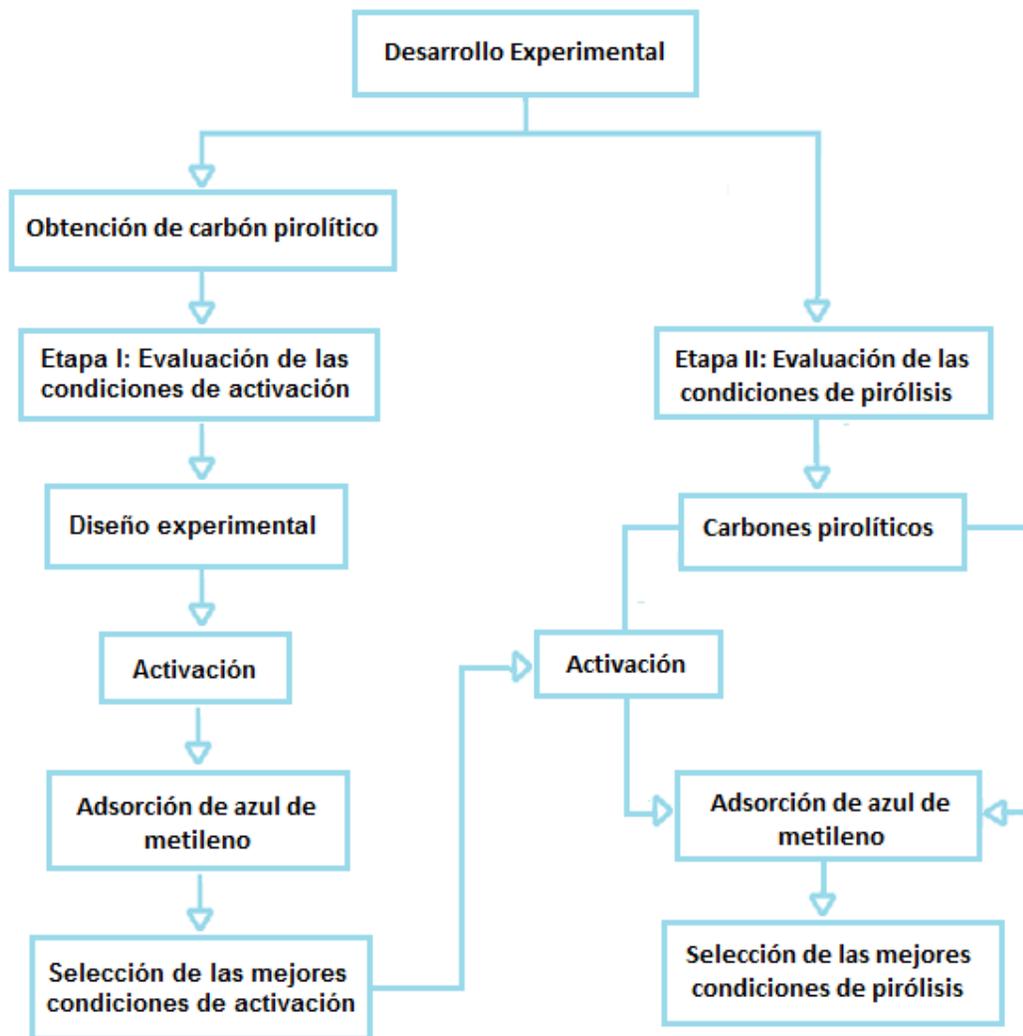
<i>Autor</i>	<i>Agente activante</i>	<i>T [°C]</i>	<i>t [min]</i>	<i>R [g AA/g CP]</i>	<i>Área superficial BET [m<sup>2</sup>/g]</i>	<i>Volumen microporos [cm<sup>3</sup>/g]</i>	<i>Volumen mesoporos [cm<sup>3</sup>/g]</i>
Teng et al. [19]	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	700	30	4	37	0,016	0,160
Teng et al. [19]	KOH	700	30	4	474	0,230	0,150
Cantillo [18]	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	850	120	-	53	0,013	0,390
Cantillo [18]	KOH	850	120	-	157	0,070	0,011
Sun et al. [9]	KOH	850	90	1	820	0,274	-
Hofman et al. [20]	KOH	550	60	4	210	0,213	0,231

Fuente: Autores

## 2. METODOLOGÍA

A continuación se describen cada una de las etapas que comprenden el desarrollo del proyecto de investigación, partiendo del esquema general representado en la figura 3.

**Figura 3. Desarrollo experimental del proyecto de investigación.**



Fuente: Autores

## 2.1. OBTENCIÓN DE CARBÓN PIROLÍTICO

A partir de los resultados obtenidos por Moncada [22], en la primera etapa del proyecto se trabajó con el carbón pirolítico que obtuvo el mayor porcentaje de carbono fijo como materia prima. Para ello se realizó la pirólisis de llantas usadas en un reactor de pirólisis tubular vertical con un lecho fijo de 15 cm de altura, alimentado con nitrógeno ( $N_2$ ) a una presión de trabajo de 1 bar relativo y con un flujo estandarizado de 200 mL/min. Las condiciones de operación fueron  $570^\circ C$  durante 100 min y un tamaño de partícula de llanta triturada de 1,18 a 1,70 mm. La caracterización de la llanta triturada y del carbón pirolítico que se usó como materia prima para la obtención de carbón activado fue realizada por Moncada [22] y se presenta en los anexos A y B, respectivamente.

## 2.2. ETAPA I: EVALUACIÓN DE LAS CONDICIONES DE ACTIVACIÓN

En la primera etapa se realizó la activación del carbón pirolítico obtenido, a diferentes condiciones de activación utilizando dos tipos de agente activante para la obtención de carbones activados, evaluando la influencia de las condiciones de activación sobre el rendimiento y sobre la capacidad de adsorción de los carbones obtenidos.

**2.2.1. Diseño experimental** La selección de las condiciones de activación se realizó siguiendo lo reportado por varios autores en la literatura [9, 19, 20]. De acuerdo con estos datos se eligieron como variables del proceso: la temperatura, el tiempo de activación y la relación de impregnación utilizando dos tipos de agente activante:  $H_3PO_4$  y  $KOH$  en atmósfera inerte de  $N_2$ . La tabla 4 reporta los intervalos establecidos para dichas variables.

**Tabla 4. Condiciones de activación**

<i>Variable</i>	<i>Intervalo</i>
Temperatura [°C]	532 - 868
Tiempo de reacción [min]	40 - 140
Relación de impregnación [g AA/ g CP]	0,66 – 2,34

Fuente: Teng, H., Lin, Y.-C., & Hsu, L.-Y. H. (2000). Production of Activated Carbons from Pyrolysis of Waste Tires. *Journal of the Air & Waste Management* , 50, 1940-1946.

Para el diseño de experimentos se utilizó un diseño de superficie de respuesta compuesto central en el que se estudiaron los efectos de los 3 factores en 17 puntos experimentales con 3 réplicas en el punto central. Las condiciones de activación usadas en cada punto experimental se presentan en el anexo C. El diseño se ejecutó en un solo bloque. El orden de los experimentos fue completamente aleatorio.

**2.2.2. Activación** Se usaron las mismas condiciones de activación experimentales para los dos agentes activantes. Para cada punto experimental se estableció la relación de impregnación, la temperatura y el tiempo de activación de acuerdo al diseño de experimentos. Se inició con la impregnación de 2,6 g de carbón pirolítico con el agente activante. Las muestras impregnadas fueron secadas a 105°C durante 14 h para retirar humedad y luego se activaron en un horno tubular horizontal Thermolyne Type 21100 acoplado con un controlador de temperatura Maxthermo MC 5438. Dentro del horno se ubica un reactor tubular que consiste en un tubo de acero inoxidable de 104 cm de longitud, diámetro externo de 3,1 cm y diámetro interno de 2,9 cm. Los experimentos se realizaron a una velocidad de calentamiento de 25°C/min en atmósfera inerte de nitrógeno (N<sub>2</sub>) con un flujo estandarizado de gas de 150 mL/min. Finalmente, los carbones activados obtenidos se neutralizaron con HCl 0,1 N ó NaOH 0,1 N según correspondiese, se lavaron con agua destilada y se secaron en una estufa a

105°C por 14 h. Los protocolos de operación para la preparación de carbones activados se presentan en el anexo D.

**2.2.3. Pruebas de adsorción de azul de metileno** Los carbones activados obtenidos fueron caracterizados mediante adsorción de azul de metileno (AM). Para ello se preparó una solución patrón de azul de metileno (R-A Chemicals, 82% p/p) a 400 ppm para las pruebas de adsorción de los carbones activados con  $H_3PO_4$  y KOH. Los experimentos de adsorción se realizaron mezclando 0,10 g de carbón activado con 50 mL de solución de azul de metileno 400 ppm. La mezcla se agitó durante 6 horas a 170 rpm en un agitador orbital y se dejó separar durante una hora. La concentración de azul de metileno residual fue medida mediante espectrofotometría UV/Vis a 620 nm en un equipo Spectroquant® pharo 300 Merck, con una cubeta de vidrio de 10 mm de espesor. La curva de calibración para la solución de AM se presenta en el anexo E. Para el blanco se mezclaron 0,10 g de carbón activado con 50 mL de agua destilada y se realizó el mismo procedimiento descrito anteriormente. Todas las pruebas de adsorción se realizaron por duplicado.

**2.2.4. Selección de las mejores condiciones de activación** De acuerdo a los resultados obtenidos se eligieron las mejores condiciones de activación que maximicen tanto el rendimiento en la etapa de activación como la capacidad de adsorción del carbón activado obtenido. Con estos resultados se pasa a la segunda etapa del proyecto.

### **2.3. ETAPA II: EVALUACIÓN DE LAS CONDICIONES DE PIRÓLISIS**

En esta etapa se buscó determinar la influencia de las condiciones del proceso de pirólisis, temperatura, tiempo de reacción y tamaño de partícula, sobre el rendimiento en las dos etapas (pirólisis y activación) y sobre la capacidad de

adsorción de azul de metileno de los carbones activados. Para tal fin se activaron 11 muestras de carbón pirolítico y sus duplicados, las cuales fueron obtenidas bajo diferentes condiciones de pirólisis (ver anexo F). Para la activación se utilizaron las mejores condiciones seleccionadas en la etapa I, y la activación se llevó a cabo siguiendo el mismo protocolo de operación presentado en el anexo D.

Los carbones activados obtenidos fueron caracterizados por adsorción de azul de metileno siguiendo el mismo procedimiento descrito en la sección 2.2.3. Con el fin de comparar los efectos del proceso de activación sobre la capacidad de adsorción de azul de metileno, se realizaron pruebas de adsorción para las muestras de carbón pirolítico sin ser sometidas al proceso de activación.

#### **2.4. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL**

Los carbones activados que obtuvieron la mayor capacidad de adsorción de azul de metileno fueron caracterizados mediante isotermas de adsorción de nitrógeno a  $-196^{\circ}\text{C}$ , en un equipo automático Micromeritics 3Flex con el fin de determinar sus propiedades texturales. Las áreas superficiales fueron calculadas por el método de Brauner, Emmett y Teller (BET) y el volumen de microporos y mesoporos por el método de la Teoría Funcional de Densidad (DFT).

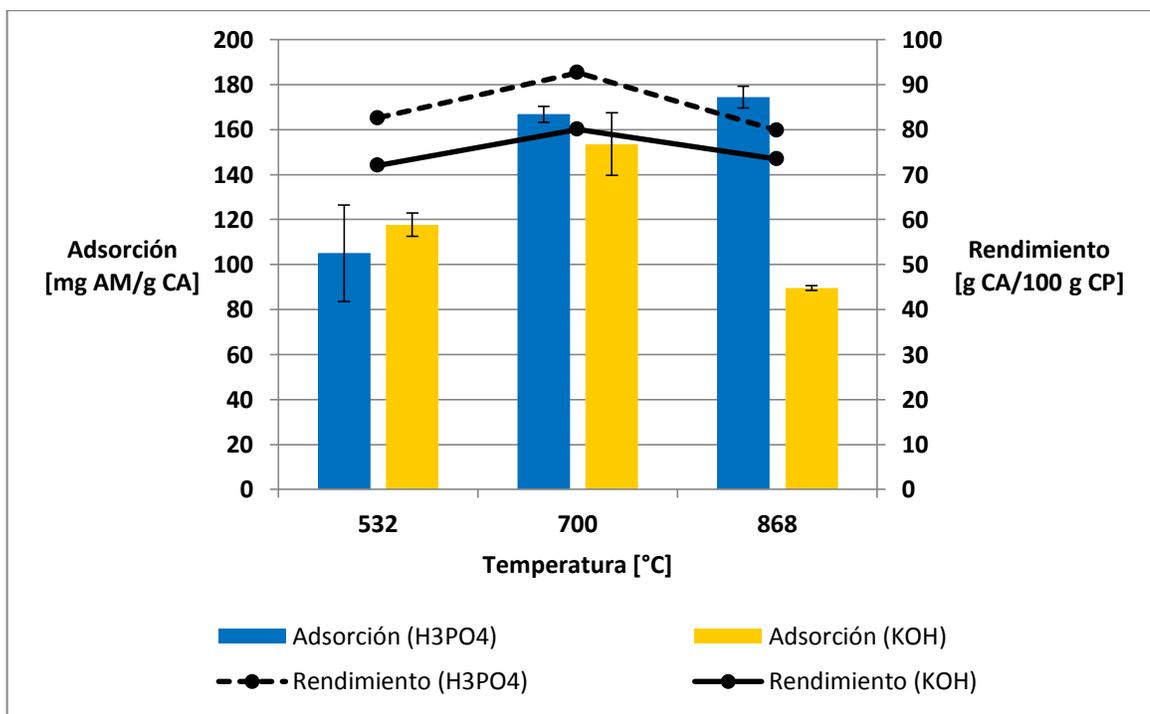
### 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

#### 3.1. ETAPA I: EVALUACIÓN DE LAS CONDICIONES DE ACTIVACIÓN

En el anexo G se muestran los rendimientos y las capacidades de adsorción de azul de metileno obtenidas para los carbones activados a distintas condiciones de activación a partir de la muestra de carbón pirolítico seleccionada. Como puede observarse, se obtienen rendimientos entre 54 y 97%, con valores más altos para los carbones activados con  $H_3PO_4$ . Esto es debido a que en la activación con  $H_3PO_4$ , el fósforo puede quedar incluido como metafosfatos en la estructura carbonosa, lo que se refleja en valores mayores de rendimiento [12]. Estos valores son similares a los reportados por algunos autores en la literatura [11, 21]. Los datos obtenidos pueden ser analizados en detalle en las secciones siguientes.

**3.1.1. Influencia de la temperatura** La figura 4 muestra el comportamiento tanto del rendimiento como de la capacidad de adsorción de azul de metileno para los dos tipos de agente activante en función de la temperatura, a tiempo de activación y relación de impregnación constante. Se observa que el aumento en la temperatura de activación incrementa la capacidad de adsorción de azul de metileno tal como reportan algunos autores en la literatura [23]. Sin embargo, la capacidad de adsorción de los carbones activados con KOH presenta un máximo a 700°C luego de lo cual disminuye en un 41,7%. Al comparar los resultados obtenidos al pasar de 700 a 868°C se puede observar que la capacidad de adsorción para los carbones activados con  $H_3PO_4$  aumenta en un 4,6%, el cual no es un aumento significativo, por lo que se considera que 700°C es suficiente para lograr la mayor capacidad de adsorción.

**Figura 4. Influencia de la temperatura sobre el rendimiento y la adsorción de azul de metileno. Condiciones de activación: t=90 min R=1,5 g AA/g CP**



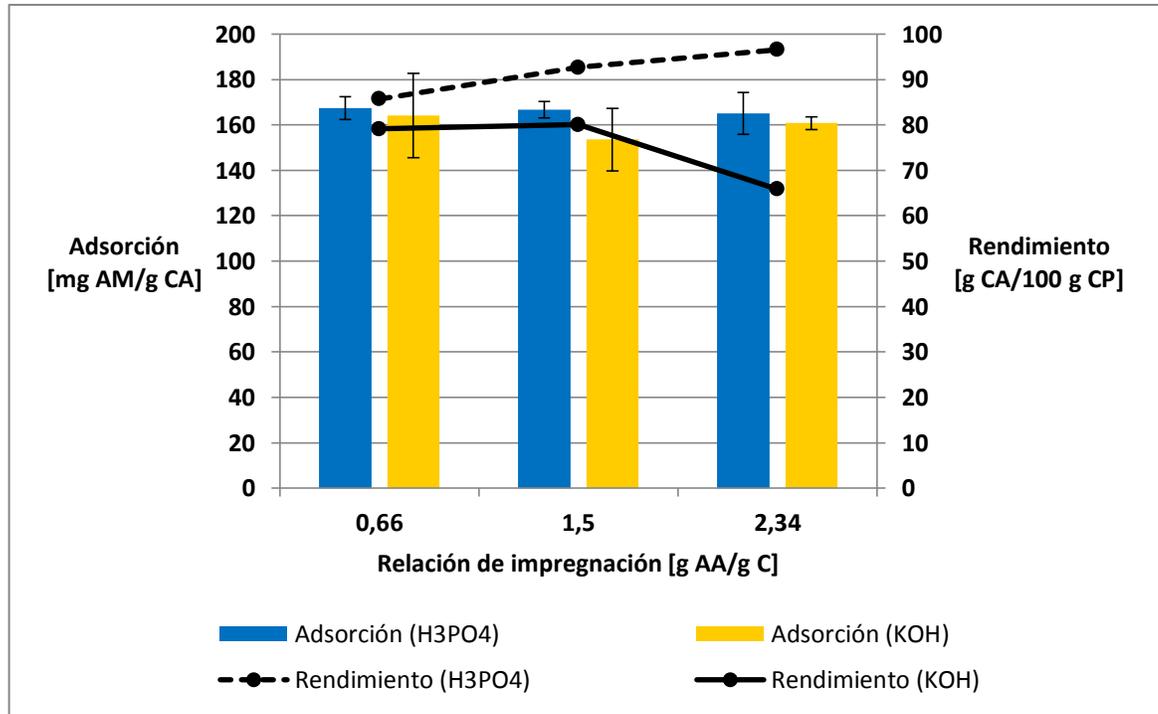
Fuente: Autores

Al aumentar la temperatura de 532 a 700°C se evidencia un aumento en el rendimiento para los carbones activados con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y con KOH de 12,2% y 11,1% respectivamente, luego de lo cual disminuye. Esto evidencia que a 700°C se obtiene el mayor rendimiento durante la activación para los dos tipos de agente activante.

**3.1.2. Influencia de la relación de impregnación** La figura 5 muestra la influencia de la relación de impregnación sobre el rendimiento y la capacidad de adsorción de azul de metileno para los dos tipos de agente activante, a temperatura y tiempo de activación constante. Como se puede observar en la figura, la capacidad de adsorción de azul de metileno no presenta ningún cambio significativo cuando se varía la relación de impregnación para los carbones activados con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. De igual forma, no se evidencian grandes cambios en el

rendimiento obtenido al aumentar la relación de impregnación de 0,66 a 1,5 g AA/g CP, sin embargo a relaciones de impregnación mayores el rendimiento para el KOH disminuye en un 17,8%.

**Figura 5. Influencia de la relación de impregnación sobre el rendimiento y la adsorción de azul de metileno. Condiciones de activación: T=700 °C t=90 min**

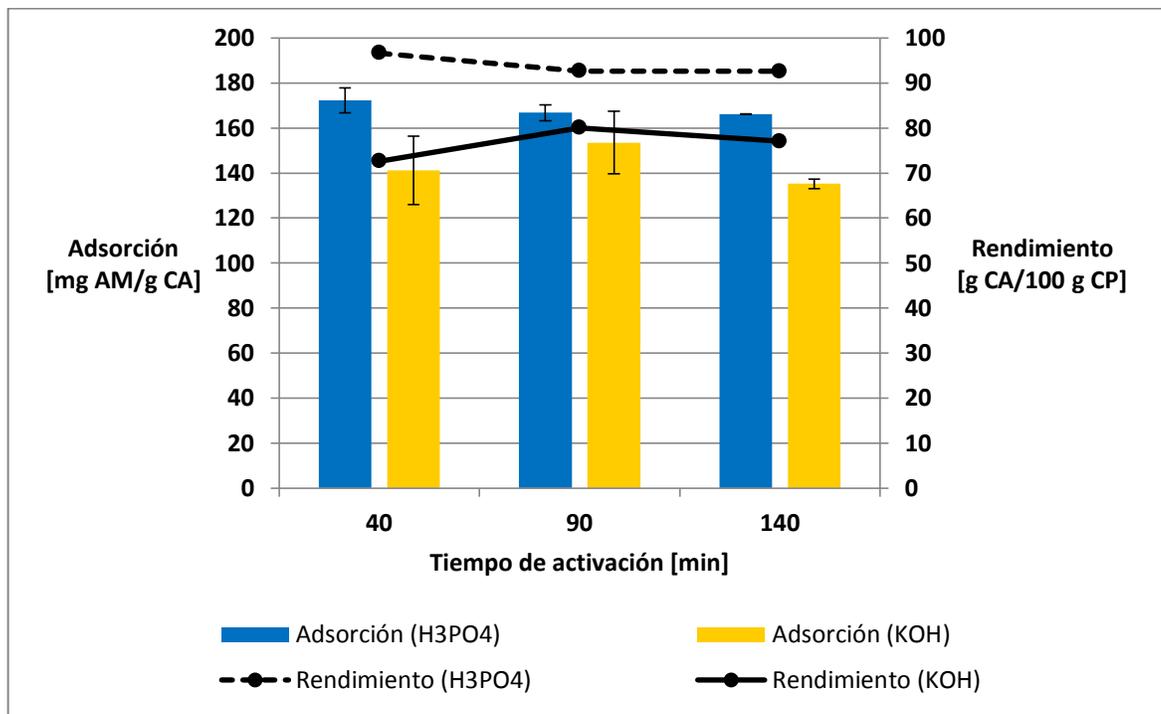


Fuente: Autores

**3.1.3. Influencia del tiempo de activación** La figura 6 muestra la influencia del tiempo de activación sobre el rendimiento y la adsorción de azul de metileno para los dos agentes activantes, a temperatura y relación de impregnación constante. Se aprecia que para los carbones activados con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> la capacidad de adsorción de azul de metileno no está influenciada por el tiempo de activación ya que la variación entre los resultados obtenidos a 40 y 90 min es de 3,20%, mientras que en los resultados obtenidos a 90 y 140 min es de 0,36%. Por el contrario, se observan variaciones en la capacidad de adsorción para los carbones activados con KOH. Si se comparan los resultados obtenidos a 40 y 90 min de activación, se

puede apreciar que la adsorción para el KOH aumenta en un 8,79% mientras que a 90 y 140 min la capacidad de adsorción disminuye en un 11,94%. De acuerdo a lo anterior, se considera que 40 min de activación son suficientes para lograr el mayor rendimiento así como la mayor capacidad de adsorción de azul de metileno para los carbones activados con  $H_3PO_4$ .

**Figura 6. Influencia del tiempo de activación sobre el rendimiento y la adsorción de azul de metileno. Condiciones de activación: R=1,5 g AA/g CP T = 700 °C**



Fuente: Autores

En general, se obtienen rendimientos más altos y capacidades de adsorción de azul de metileno ligeramente mayores para los carbones activados con  $H_3PO_4$ , donde las condiciones de activación más adecuadas se encuentran alrededor de 700°C, 40 min de activación y relación de impregnación de 1,5 g AA/g CP.

**3.1.4. Análisis de varianza anova** El análisis de varianza ANOVA tiene como objetivo determinar la influencia de las variables del proceso de activación sobre el rendimiento y la capacidad de adsorción de azul de metileno. Para ello se utilizó el software Statgraphics Centurion. Las tablas 5 y 6 presentan un resumen de los resultados del ANOVA para las variables relación de impregnación, temperatura y tiempo de activación sobre los modelos de rendimiento y adsorción respectivamente. En el anexo H se encuentran los resultados completos del ANOVA así como las ecuaciones que definen los modelos.

**Tabla 5. Análisis de varianza ANOVA para el rendimiento.**

<i>Fuente</i>	<i>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></i>		<i>KOH</i>	
	<i>Valor-p</i>	<i>Suma cuadrados</i>	<i>Valor-p</i>	<i>Suma cuadrados</i>
R	0,0784	55,4192	0,1228	226,299
T	0,0015	328,782	0,2213	130,79
t	0,0281	99,4925	0,2249	128,493
R*T	0,2755	18,271	0,1283	218,328
R*t	0,0957	48,3636	0,2092	138,91
T*t	0,0142	137,2	0,2313	124,55
R*R	0,5239	5,87431	0,3661	67,0929
T*T	0,0037	237,116	0,5807	23,9209
t*t	0,6488	2,95576	0,5461	28,7277

Fuente: Autores

Los resultados del ANOVA obtenidos para el modelo de rendimiento de los carbones activados con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> indican que la variable que más influye sobre éste es la temperatura, seguido del tiempo de activación, ya que sus valores-p bajos de 0,0015 y 0,0281 satisfacen el nivel de confianza del 95% y rechazan la hipótesis nula. La variable que menos influencia el modelo es la relación de impregnación, ya que su valor-p de 0,0784 no satisface el nivel de confianza del 95% y no

rechaza la hipótesis nula en el intervalo seleccionado. Para el modelo de rendimiento de los carbones activados con KOH se descarta la influencia de las 3 variables sobre éste, para los intervalos estudiados, ya que el ANOVA reporta valores-p altos.

**Tabla 6. Análisis de varianza ANOVA para la adsorción.**

<i>Fuente</i>	<i>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></i>		<i>KOH</i>	
	<i>Valor-p</i>	<i>Suma cuadrados</i>	<i>Valor-p</i>	<i>Suma cuadrados</i>
R	0,1035	821,21	0,0111	4421,53
T	0,0094	2946,21	0,6980	55,9987
t	0,6973	38,54	0,0366	2422,93
R*T	0,0394	1497,44	0,0141	3951,73
R*t	0,1820	514,964	0,0111	4432,72
T*t	0,4562	145,872	0,0290	2754,93
R*R	0,5858	76,4823	0,3521	343,623
T*T	0,0341	1617,83	0,0316	2626,81
t*t	0,7447	26,9307	0,5962	105,645

Fuente: Autores

Al analizar los resultados del ANOVA obtenidos para el modelo de adsorción de azul de metileno, se puede apreciar que, para los carbones activados con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, la variable que influye sobre éste corresponde a la temperatura, puesto que su bajo valor-p de 0,0094 indica que satisface el nivel de confianza del 95% y rechaza la hipótesis nula. Las variables relación de impregnación y tiempo de activación no influyen en el modelo de adsorción en los intervalos estudiados ya que sus valores-p son mayores a 0,05 lo cual indica que no hay una relación estadísticamente significativa entre la adsorción y estas variables. Para los carbones activados con KOH se observa que la variable que más influye sobre éste es la relación de impregnación, seguido del tiempo de activación, ya que sus

valores-p bajos de 0,0111 y 0,0366 satisfacen el nivel de confianza del 95% y rechazan la hipótesis nula. La variable que menos influencia el modelo es la temperatura, debido a su alto valor-p de 0,6980.

### **3.2. ETAPA II: EVALUACIÓN DE LAS CONDICIONES DE PIRÓLISIS**

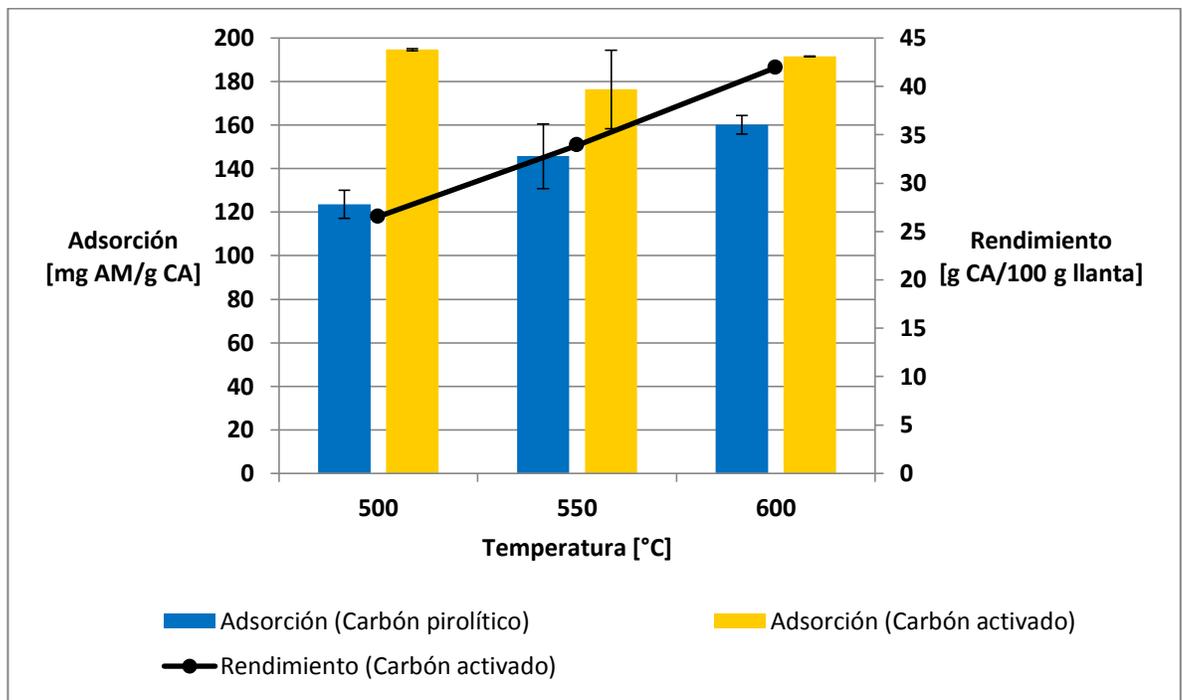
En el anexo G (Tabla 3) se muestran los rendimientos y las capacidades de adsorción de azul de metileno obtenidas para los carbones activados a las mejores condiciones de activación obtenidas de la etapa I (700°C, 40 min, 1,5 g AA/g CP), a partir de las 11 muestras de carbón pirolítico. Así mismo, se presentan las capacidades de adsorción de las 11 muestras de carbón pirolítico sin ser sometidas al proceso de activación. Se puede observar que se obtienen rendimientos entre 62,09 y 91,75%; así mismo, el proceso de activación química con  $H_3PO_4$  aumenta la capacidad de adsorción de azul de metileno hasta en un 57,4%.

**3.2.1. Influencia de la temperatura de pirólisis** La figura 7 muestra el comportamiento tanto del rendimiento como de la capacidad de adsorción de azul de metileno, en función de la temperatura de pirólisis, a tiempo de reacción y tamaño de partícula constante.

Se observa que la capacidad de adsorción de azul de metileno de los carbones pirolíticos, es decir, los que no fueron sometidos al proceso de activación, aumenta un 30% al pasar de 500 a 600°C. Esto se debe a que al aumentar la temperatura de pirólisis aumenta el contenido de carbono fijo y disminuye la cantidad de volátiles en los carbones pirolíticos [22] lo cual se ve reflejado en un aumento en la capacidad de adsorción de azul de metileno. Sin embargo, la capacidad de adsorción de los carbones activados varía sólo 1,6% al pasar de 500 a 600°C, lo que indica que el tratamiento químico con  $H_3PO_4$  es suficiente para

eliminar el contenido de volátiles remanente por lo que no se evidencian grandes variaciones en la capacidad de adsorción de los carbones activados. Se observa que el rendimiento después de las dos etapas aumenta con la temperatura de pirólisis debido a que a menor cantidad de compuestos volátiles en los carbones pirolíticos se obtiene un mayor rendimiento después de la activación.

**Figura 7. Influencia de la temperatura de pirólisis sobre el rendimiento y la adsorción de azul de metileno. Condiciones de pirólisis: t=100 min tp=0,925 mm**



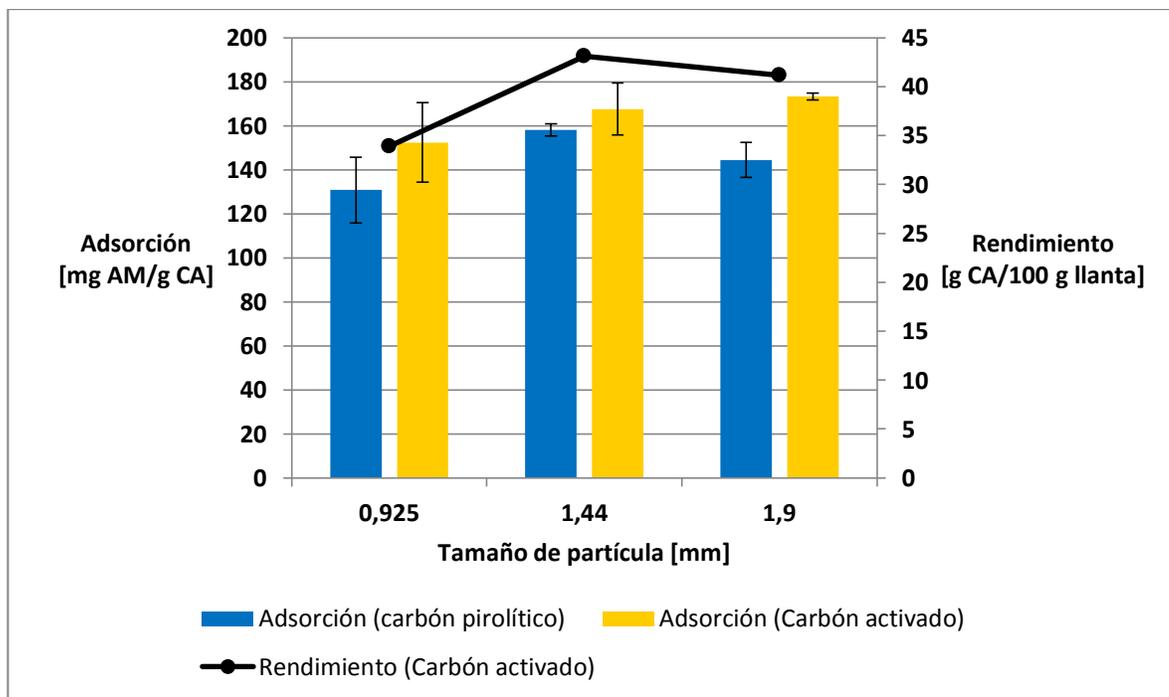
Fuente: Autores

**3.2.2. Influencia del tamaño de partícula** La figura 8 muestra la influencia del tamaño de partícula sobre el rendimiento y la capacidad de adsorción de azul de metileno, a temperatura y tiempo de reacción constante.

Se puede observar que a mayor tamaño de partícula de llanta triturada se favorece el desarrollo del área superficial de los carbones pirolíticos [22], el cual a

su vez favorece el desarrollo del área superficial de los carbones activados. Como se puede observar en la figura, el aumento en el tamaño de partícula de la llanta triturada favorece tanto la capacidad de adsorción de azul de metileno de los carbones activados como su rendimiento. Sin embargo, no se evidencia un aumento significativo al pasar de 1,44 a 1,9 mm, ya que el aumento de la capacidad de adsorción es de 3,3% y el aumento en el rendimiento es de 2,5%. Por lo anterior se consideran adecuados tamaños de partícula de llanta triturada de alrededor de 1,44 mm.

**Figura 8. Influencia del tamaño de partícula de la llanta sobre el rendimiento y la adsorción de azul de metileno. Condiciones de pirólisis: t=100 min T=550 °C**

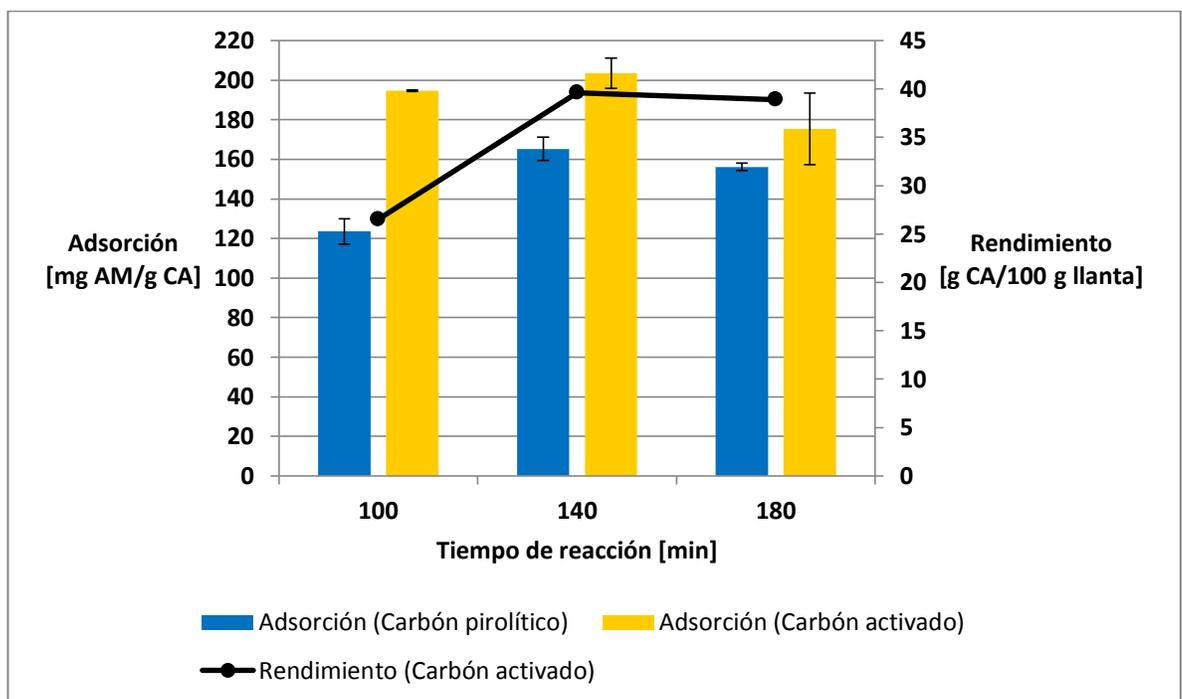


Fuente: Autores

**3.2.3. Influencia del tiempo de reacción** La figura 9 muestra la influencia del tiempo de reacción sobre el rendimiento y la capacidad de adsorción de azul de metileno, a temperatura y tamaño de partícula constante.

Se aprecia que la capacidad de adsorción de azul de metileno alcanza un máximo a 140 min de reacción tanto para los carbones pirolíticos como para los carbones activados. Esto se debe a que a 140 min de reacción se obtienen altos valores de área superficial de los carbones pirolíticos [22] lo que favorece el desarrollo del área superficial de los carbones activados y, por tanto, su capacidad de adsorción. Se presenta un comportamiento similar para el rendimiento de los carbones activados. Por la anterior se considera que el tiempo de reacción que más favorece la capacidad de adsorción de azul de metileno y el rendimiento de los carbones activados es de 140 min.

**Figura 9. Influencia del tiempo de reacción sobre el rendimiento y la adsorción de azul de metileno. Condiciones de pirólisis: T=500°C tp=0,925 mm**



Fuente: Autores

En general, se observa que la capacidad de adsorción de azul de metileno después de la activación para los carbones activados obtenidos a partir de las

muestras de carbón pirolítico, es mayor para aquellos carbones activados cuyo precursor contenía mayor cantidad de compuestos volátiles originalmente, mientras que para los carbones activados preparados a partir de carbones pirolíticos con bajo contenido en volátiles no se evidenció un aumento considerable en su capacidad de adsorción.

### 3.3. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL

La Tabla 7 presenta la capacidad de adsorción y las características texturales de las muestras de carbón activado que presentaron mayores rendimientos y capacidad de adsorción.

**Tabla 7. Características texturales de los carbones activados.**

<i>Condiciones de activación</i>			<i>Agente activante</i>	<i>Capacidad adsorción [mg AM/g CA]</i>	<i>Área superficial BET [m<sup>2</sup>/g]</i>	<i>Volumen microporos [cm<sup>3</sup>/g]</i>	<i>Volumen mesoporos [cm<sup>3</sup>/g]</i>
<i>T [°C]</i>	<i>R [g AA/g CP]</i>	<i>t [min]</i>					
700	1,5	40	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	172,3	53,18	0,00520	0,37348
600	2	120	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	181,4	54,98	0,00561	0,39529
800	1	120	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	173,8	63,89	0,00714	0,42516
600	1	60	KOH	162,2	118,85	0,02053	0,49914
800	1	120	KOH	177,2	171,21	0,03913	0,57979
800	2	60	KOH	174,6	325,53	0,08433	0,64664

Fuente: Autores

Para los carbones activados con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> se obtienen sólidos mesoporosos con áreas superficiales entre 53,2 y 63,9 m<sup>2</sup>/g. Para los carbones activados con KOH se obtienen sólidos mesoporosos con valores mayores de área superficial entre 118,9 y 325,5 m<sup>2</sup>/g. Estos resultados son comparables a los obtenidos por Cantillo

[18] para carbones activados obtenidos a partir de llantas por activación química con diferentes concentraciones de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y  $\text{KOH}$  en el que obtienen sólidos mesoporosos con áreas superficiales entre 41,3 y 71,2  $\text{m}^2/\text{g}$  usando  $\text{H}_3\text{PO}_4$  como agente activante y sólidos con áreas superficiales entre 149 y 157  $\text{m}^2/\text{g}$  usando  $\text{KOH}$  como agente activante. Los carbones activados con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  presentan bajos volúmenes de microporos, por lo que se considera que este agente activante no favorece el desarrollo de la microporosidad en los carbones activados obtenidos a partir de carbón pirolítico de llantas usadas. Los carbones activados con  $\text{KOH}$  presentan volúmenes de microporos más altos, sin embargo, son inferiores a los reportados por la literatura [9, 19, 20]. Por otra parte, el volumen de mesoporos de los carbones activados es más alto que los valores reportados por la literatura [18, 19, 20] tanto para los carbones activados con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  como para los carbones activados con  $\text{KOH}$ . Lo cual indica que la activación química de los carbones pirólíticos de llantas usadas genera carbones activados mesoporosos.

Se encontró que el  $\text{KOH}$  es un agente activante más efectivo que el  $\text{H}_3\text{PO}_4$  para el desarrollo de la porosidad ya que los carbones activados con  $\text{KOH}$  obtienen valores más altos de área superficial así como mayores volúmenes de microporos y mesoporos. El mayor volumen de área superficial de los carbones activados con  $\text{KOH}$  se debe a su mayor volumen de microporos que es en promedio 8 veces el volumen de microporos de los carbones activados con  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Sin embargo, el mayor volumen de microporos no implica una mayor capacidad de adsorción de azul de metileno ya que esta molécula tiene un diámetro mínimo de alrededor de 0,8 nm, lo que lleva a que los resultados de su adsorción generalmente se relacionen con los macroporos y mesoporos de la estructura del carbón activado [24]. Esto explica por qué los carbones activados con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y  $\text{KOH}$  obtienen capacidades de adsorción de azul de metileno similares a pesar de la diferencia en el área superficial obtenida.

#### 4. CONCLUSIONES

En la activación química de carbones pirolíticos obtenidos a partir de llantas usadas, la temperatura es la variable influyente sobre el rendimiento y la capacidad de adsorción de azul de metileno, mientras que el tiempo de activación y la relación de impregnación no tienen una influencia significativa. A temperaturas alrededor de 700°C utilizando  $H_3PO_4$  como agente activante, se logra maximizar el rendimiento y la capacidad de adsorción, a tiempos de activación de 40 min y relación de impregnación de 1,5 g AA/g CP.

Los carbones activados obtenidos contienen áreas superficiales entre 53,2 y 325,5  $m^2/g$ , volúmenes de microporos de 0,0052 a 0,0843  $cm^3/g$  y volúmenes de mesoporos de 0,3735 a 0,6466  $cm^3/g$ , con valores más altos para los carbones activados con KOH. También muestran una moderada capacidad de adsorción de azul de metileno, con valores de hasta 204 mg AM/g CA. De acuerdo a los resultados obtenidos, las llantas usadas son buenos precursores para la obtención de carbones activados mesoporosos, con desarrollos de áreas superficiales moderadas.

El uso de carbones pirolíticos obtenidos a partir de llantas usadas para la producción de carbones activados es una alternativa útil para la valorización del residuo carbonoso procedente de la pirólisis, contribuyendo a la minimización de los residuos de las llantas y su correspondiente valorización tanto química como económica, demostrando que los carbones activados obtenidos son eficientes para la adsorción de moléculas como el azul de metileno.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Galvagno, S., Casu, S., Casabianca, T., Calabrese, A., Cornacchia, G. (2002). Pyrolysis process for the treatment of scrap tyres: preliminary experimental results. *Waste Management*, 22, 917–923.
- [2] J. Cancino. (2011). Informe de la Gestión de Residuos Posconsumo. Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. República de Colombia.  
[http://www.andesco.org.co/site/assets/media/camara/ambiental/Feb\\_2011\\_MAVDT.pdf](http://www.andesco.org.co/site/assets/media/camara/ambiental/Feb_2011_MAVDT.pdf).
- [3] López, M., Olazar, M., Artetxe, M., & Amutio, G. (2009). Steam activation of pyrolytic tyre char at different temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85, 539–543.
- [4] Cano Serrano, E., Cerezo García, L., & Urbina Fraile, M. (2007). *Valorización material y energética de neumáticos fuera de uso*. Madrid.
- [5] San Miguel, G., Fowler, G., & Sollars, C. (2002). The leaching of inorganic species from activated carbons. *Water Research*, 36, 1939–1946.
- [6] Mui, E. L. (2004). Production of active carbons from waste tyres—a review. *Carbon*, 42, 2790-2805.
- [7] Helleur, R., Popovic, N., Ikura, M., & Stanc, M. (2001). Characterization and potential applications of pyrolytic char from ablative pyrolysis of used tires. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 58-59, 813-824.
- [8] Allen, J. L., Gatza, J. L., & Eklunda, P. C. (1999). Applications for activated carbons from used tires: butane working capacity. *Carbon*, 37, 1485–1489.
- [9] Sun, J., Brady, T. A., Rood, M. J., Lehmann, C. M., Rostam-Abadi, M., & Lizzio, A. A. (1997). Adsorbed Natural Gas Storage with Activated Carbons made from Illinois Coals and Scrap Tires. *Energy & Fuels*, 11, 316-322.

- [10] Troca-Torradoa, C., Alexandre-Franco, M., Fernández-González, C., Alfaro-Domínguez, M., & Gómez-Serranoa, V. (2011). Development of adsorbents from used tire rubber: Their use in the adsorption of organic and inorganic solutes in aqueous solution. *Fuel Processing Technology*, 92, 206–212.
- [11] San Miguel, G., Fowler, G. D., & Sollars, C. J. (2003). A study of the characteristics of activated carbons produced by steam and carbon dioxide activation of waste tyre rubber. *Carbon*, 41, 1009-1016.
- [12] Cantillo Castrillón, M., Giraldo, L., & Moreno, J. C. (2011). Preparación de carbones activados a partir de residuos de llanta. Activación física y química. *Revista Colombiana de Química*, 40 (2), 269-282.
- [13] Seidelt, S., Muller-Hagedorn, M., & Bockhorn, H. (2006). Description of tire pyrolysis by thermal degradation behaviour of main components. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 75, 11-18.
- [14] Teng, H., Serio, M. A., Whjtowicz, M. A., Bassilakis, R., & Solomon, P. R. (1995). Reprocessing of Used Tires into Activated Carbon and Other Products. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34, 3102-3111.
- [15] San Miguel, G., Fowler, G. D., & Sollars, C. J. (1998). Pyrolysis of Tire Rubber: Porosity and Adsorption Characteristics of the Pyrolytic Chars. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37 (97), 2430-2435.
- [16] Lehmann, C. M. (1998). Activated carbon adsorbents from waste tires for air quality applications. *PhD- thesis. University of Illinois at Urbana-Champaign*, 5.
- [17] Gonzáles, M. T., Rodriguez - Reinoso, F., & Molina - Sabio, M. (1995). The use of steam and CO<sub>2</sub> as activating agents in the preparation of activated carbons. *Carbon*, 33 (1), 15-23.
- [18] Cantillo Castrillon, M. Y. (2012). Preparación de materiales porosos a partir de residuos de llantas por activación química y térmica. Comparación de sus propiedades fisicoquímicas y su capacidad de adsorción. *Tesis de Maestría en Ciencias-Química -Universidad Nacional de Colombia*.

- [19] Teng, H., Lin, Y.-C., & Hsu, L.-Y. H. (2000). Production of Activated Carbons from Pyrolysis of Waste Tires. *Journal of the Air & Waste Management* , 50, 1940-1946.
- [20] Hofman, M., & Pietrzak, R. (2011). Adsorbents obtained from waste tires for NO<sub>2</sub> removal under dry conditions at. *Chemical Engineering Journal* , 170, 202-208.
- [21] Lin, Y.-C., Teng, H. (2002). Mesoporous carbons from waste tire char and their application in wastewater discoloration. *Microporous and Mesoporous Materials*, 54, 167-174.
- [22] Moncada Díaz, S. J. (2013). Análisis de la producción de aceite y char por pirólisis intermedia del caucho proveniente de llantas usadas. *Tesis de Pregrado. Universidad Industrial de Santander* .
- [23] Delgadillo Gamboa, Ana G. A. (2009). Obtención de carbones activados mediante activación química con KOH y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, a partir de pepas de níspero (*Mespilus communi*) para la adsorción de azul de Metileno. *Universidad Nacional de Callao* .
- [24] S.S. Barton. (1987). The adsorption of methylene blue by activated carbon. *Carbon*, 25, 343-350.

## BIBLIOGRAFÍA

Allen, J. L., Gatza, J. L., & Eklunda, P. C. (1999). Applications for activated carbons from used tires: butane working capacity. *Carbon* , 37, 1485–1489.

Cano Serrano, E., Cerezo García, L., & Urbina Fraile, M. (2007). *Valorización material y energética de neumáticos fuera de uso*. Madrid.

Cantillo Castrillon, M. Y. (2012). Preparación de materiales porosos a partir de residuos de llantas por activación química y térmica. Comparación de sus propiedades fisicoquímicas y su capacidad de adsorción. *Tesis de Maestría en Ciencias-Química -Universidad Nacional de Colombia* .

Cantillo Castrillón, M., Giraldo, L., & Moreno, J. C. (2011). Preparación de carbones activados a partir de residuos de llanta. Activación física y química. *Revista Colombiana de Química* , 40 (2), 269-282.

Delgadillo Gamboa, Ana G. A. (2009). Obtención de carbones activados mediante activación química con KOH y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, a partir de pepas de níspero (*Mespilus communi*) para la adsorción de azul de Metileno. *Universidad Nacional de Callao* .

Galvagno, S., Casu, S., Casabianca, T., Calabrese, A., Cornacchia, G. (2002). Pyrolysis process for the treatment of scrap tyres: preliminary experimental results. *Waste Management*, 22, 917–923.

González, M. T., Rodríguez - Reinoso, F., & Molina - Sabio, M. (1995). The use of steam and CO<sub>2</sub> as activating agents in the preparation of activated carbons. *Carbon* , 33 (1), 15-23.

Helleur, R., Popovic, N., Ikura, M., & Stanc, M. (2001). Characterization and potential applications of pyrolytic char from ablative pyrolysis of used tires. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* , 58-59, 813-824.

Hofman, M., & Pietrzak, R. (2011). Adsorbents obtained from waste tires for NO<sub>2</sub> removal under dry conditions at. *Chemical Engineering Journal* , 170, 202-208.

J. Cancino. (2011). Informe de la Gestión de Residuos Posconsumo. Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. República de Colombia. [http://www.andesco.org.co/site/assets/media/camara/ambiental/Feb\\_2011\\_MAVDT.pdf](http://www.andesco.org.co/site/assets/media/camara/ambiental/Feb_2011_MAVDT.pdf).

Lehmann, C. M. (1998). Activated carbon adsorbents from waste tires for air quality applications. *PhD- thesis. University of Illinois at Urbana-Champaign* , 5.

Lin, Y.-C., Teng, H. (2002). Mesoporous carbons from waste tire char and their application in wastewater discoloration. *Microporous and Mesoporous Materials*, 54, 167-174.

López, M., Olazar, M., Artetxe, M., & Amutio, G. (2009). Steam activation of pyrolytic tyre char at different temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* , 85, 539–543.

Moncada Díaz, S. J. (2013). Análisis de la producción de aceite y char por pirólisis intermedia del caucho proveniente de llantas usadas. *Tesis de Pregrado. Universidad Industrial de Santander* .

Mui, E. L. (2004). Production of active carbons from waste tyres—a review. *Carbon, 42*, 2790-2805.

S.S. Barton. (1987). The adsorption of methylene blue by activated carbon. *Carbon, 25*, 343-350.

San Miguel, G., Fowler, G. D., & Sollars, C. J. (1998). Pyrolysis of Tire Rubber: Porosity and Adsorption Characteristics of the Pyrolytic Chars. *Industrial & Engineering Chemistry Research* , 37 (97), 2430-2435.

San Miguel, G., Fowler, G. D., & Sollars, C. J. (2003). A study of the characteristics of activated carbons produced by steam and carbon dioxide activation of waste tyre rubber. *Carbon* , 41, 1009-1016.

San Miguel, G., Fowler, G., & Sollars, C. (2002). The leaching of inorganic species from activated carbons. *Water Research* , 36, 1939–1946.

Seidelt, S., Muller-Hagedorn, M., & Bockhorn, H. (2006). Description of tire pyrolysis by thermal degradation behaviour of main components. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* , 75, 11-18.

Sun, J., Brady, T. A., Rood, M. J., Lehmann, C. M., Rostam-Abadi, M., & Lizzio, A. A. (1997). Adsorbed Natural Gas Storage with Activated Carbons made from Illinois Coals and Scrap Tires. *Energy & Fuels* , 11, 316-322.

Teng, H., Lin, Y.-C., & Hsu, L.-Y. H. (2000). Production of Activated Carbons from Pyrolysis of Waste Tires. *Journal of the Air & Waste Management* , 50, 1940-1946.

Teng, H., Serio, M. A., Whjtowicz, M. A., Bassilakis, R., & Solomon, P. R. (1995). Reprocessing of Used Tires into Activated Carbon and Other Products. *Industrial & Engineering Chemistry Research* , 34, 3102-3111.

Troca-Torradoa, C., Alexandre-Franco, M., Fernández-González, C., Alfaro-Domínguez, M., & Gómez-Serranoa, V. (2011). Development of adsorbents from used tire rubber: Their use in the adsorption of organic and inorganic solutes in aqueous solution. *Fuel Processing Technology*, 92, 206–212.

## ANEXOS

### ANEXO A. CARACTERIZACIÓN DE LA LLANTA TRITURADA

**Tabla 1 – Anexo A.** Densidad aparente y granulometría de la llanta triturada [22].

<i>Tamaño de Partícula [mm]</i>	<i>Densidad Aparente [g/mL]</i>
0,85 – 1,00	0,3477±0,0007
1,00 – 1,18	0,3734±0,0008
1,18 – 1,70	0,3462±0,0014
>1,70	0,3435±0,0010

**Tabla 2 – Anexo A.** Análisis de la llanta triturada [22].

<i>Análisis Próximo</i>		<i>Análisis Elemental</i>	
<i>Componente</i>	<i>%p/p</i>	<i>Componente</i>	<i>%p/p</i>
Humedad	1,197	C	80,84
Volátiles	65,41	H	7,52
Carbono Fijo	27,31	S	1,41
Cenizas	6,082	O	2,82
		N	1,41
		Cenizas	6,00

## ANEXO B. CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN PIROLÍTICO

**Tabla 1 – Anexo B.** Análisis elemental del carbón pirolítico SP3 [22].

<i>Análisis Elemental</i>	
<i>Componente</i>	<i>%p/p</i>
C	78,92
H	0,047
N	1,54
S	1,94
O	17,55

**Tabla 2 – Anexo B.** Resultados del análisis próximo del carbón pirolítico producido [22].

<i>Prueba</i>	<i>Condiciones</i>			<i>Composición [%p/p]</i>		
	<i>T [°C]</i>	<i>tp [mm]</i>	<i>t [min]</i>	<i>Carbono Fijo</i>	<i>volátiles</i>	<i>Cenizas</i>
SP1	500	0,925	180	78,23	9,45	12,32
SP2	535	1,09	140	78,43	7,43	14,14
SP3	570	1,44	100	78,97	6,94	14,09
SP4	600	1,9	60	76,68	5,29	18,03
SP5	637	2,3	20	75,95	5,87	18,18
SP6	500	0,925	140	78,38	8,02	13,6
SP7	500	0,925	100	61,58	29,64	8,78
SP8	600	0,925	100	78,55	6,75	14,71
SP9	550	0,925	100	73,27	14,46	12,28
SP10	550	1,9	100	75,31	8,09	16,59
SP11	550	1,44	100	77,74	8,79	13,47

**Tabla 3 – Anexo B.** Densidad aparente y propiedades estructurales del carbón pirolítico [22].

<i>Prueba</i>	<i>Densidad Aparente [g/cm<sup>3</sup>]</i>	<i>Área Superficial [m<sup>2</sup>/g]</i>
SP1	0,3617±0,015	46,86
SP2	0,4045±0,001	70,62
SP3	0,3718±0,002	59,25
SP4	0,3505±0,005	80,09
SP5	0,2842±0,026	74,08
SP6	0,3585±0,013	73,94
SP7	0,5173±0,028	23,01
SP8	0,3437±0,011	85,16
SP9	0,3901±0,048	44,40
SP10	0,3579±0,002	77,35
SP11	0,3386±0,017	68,06

## ANEXO C. CONDICIONES DE ACTIVACIÓN

**Tabla 1 – Anexo C.** Condiciones de activación para las muestras impregnadas con  $H_3PO_4$ .

<i>MUESTRA</i>	<i>Condiciones de activación</i>		
	<i>Relación de impregnación [g AA/g CP]</i>	<i>Temperatura [°C]</i>	<i>Tiempo de activación [min]</i>
CAA1	1	800	60
CAA2	1	800	120
CAA3	1	600	60
CAA4	1	600	120
CAA5	2	800	60
CAA6	2	600	120
CAA7	2	600	60
CAA8	2	800	120
CAA9	1,5	700	90
CAA10	1,5	700	90
CAA11	1,5	700	40
CAA12	1,5	700	140
CAA13	1,5	868	90
CAA14	1,5	532	90
CAA15	0,66	700	90
CAA16	2,34	700	90
CAA17	1,5	700	90

**Tabla 2 – Anexo C.** Condiciones de activación para las muestras impregnadas con KOH.

<i>MUESTRA</i>	<i>Condiciones de activación</i>		
	<i>Relación de impregnación [g AA/g CP]</i>	<i>Temperatura [°C]</i>	<i>Tiempo de activación [min]</i>
CAK1	1	800	120
CAK2	1	600	60
CAK3	1	800	60
CAK4	1	600	120
CAK5	1,5	700	90
CAK6	1,5	700	90
CAK7	1,5	700	40
CAK8	1,5	700	140
CAK9	1,5	532	90
CAK10	1,5	868	90
CAK11	2	600	60
CAK12	2	800	120
CAK13	2	600	120
CAK14	2	800	60
CAK15	0,66	700	90
CAK16	2,34	700	90
CAK17	1,5	700	90

## ANEXO D. PROTOCOLOS DE OPERACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO

### PROTOCOLO DE IMPREGNACIÓN

- i. Pesar en un crisol 2,6 g de muestra a impregnar y tapar el crisol con su respectiva tapa con el fin de evitar pérdidas o contaminación.
- ii. Calcular y medir el volumen de ácido necesario para impregnar la muestra de acuerdo con la siguiente expresión:

$$V_{H_3PO_4} = \frac{R * m_{m1}}{\rho_{H_3PO_4}} * \frac{1}{[H_3PO_4]}$$

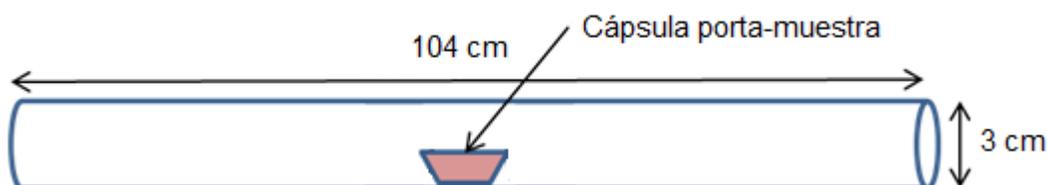
Donde,  $m_{m1}$  es la cantidad de muestra a impregnar [g],  $V_{H_3PO_4}$  es el volumen de ácido fosfórico [mL],  $R$  es la relación de impregnación a usar en la prueba [g de ácido/g de muestra],  $\rho_{H_3PO_4}$  es la densidad del ácido fosfórico [1,685 g/cm<sup>3</sup>] y  $[H_3PO_4]$  es la concentración de ácido fosfórico [0.85 mL ácido/mL disolución].

- iii. En un vaso de precipitado, mezclar el ácido medido con una pequeña cantidad de agua destilada. Posteriormente, mezclar uniformemente esta solución con la muestra que se encuentra en el crisol utilizando una espátula metálica pequeña y taparla.
- iv. Llevar el crisol a una estufa de calentamiento, destaparlo y dejar secar durante 14 horas a una temperatura de 105 °C.

- v. Lavar adecuadamente la cápsula porta-muestra con agua y jabón, luego con agua destilada. Ponerla a secar junto al crisol por el mismo periodo de tiempo para remover humedad.

### PROTOCOLO DE CARGA

- i. Sacar la cápsula porta-muestra y el crisol de la estufa de calentamiento, y dejar enfriar en un desecador.
- ii. Pesar la cápsula porta-muestra y el crisol con la muestra impregnada. Posteriormente, traspasar a la cápsula porta-muestra la muestra impregnada a usar en la prueba de activación y volver a pesar.
- iii. Cargar el tubo de acero inoxidable con la cápsula porta-muestra.



- iv. Montar el tubo de cuarzo en el horno de modo que la cápsula quede ubicada en la parte central de este, marcar el tubo con una referencia para conocer la posición horizontal de la muestra y sellar herméticamente los extremos a la salida y entrada del gas de arrastre.

### PROTOCOLO DE ARRANQUE Y PARADA

Establecidas las condiciones de operación a las cuales se debe llevar a cabo la prueba: Temperatura (T), tiempo de activación (t) y relación de impregnación másica (R), se procede de la siguiente manera:

- i. Abrir la válvula de Nitrógeno y ajustar la presión en 1 bar.
- ii. Estabilizar el flujo de N<sub>2</sub> en 150 mL/min ajustando la altura del rotámetro previamente calibrado en 120 mm.
- iii. Realizar una prueba de fugas con agua-jabón a través de toda la tubería.
- iv. Encender el horno y programarlo con las condiciones de operación establecidas (Temperatura (T), tiempo de activación (t) y rampa de calentamiento) e iniciar el programa.
- v. Una vez terminada la reacción se finaliza el programa, y comienza el enfriamiento del horno.
- vi. Cuando la temperatura desciende a 100°C o menos se apaga el horno y se cierra la válvula de N<sub>2</sub>.

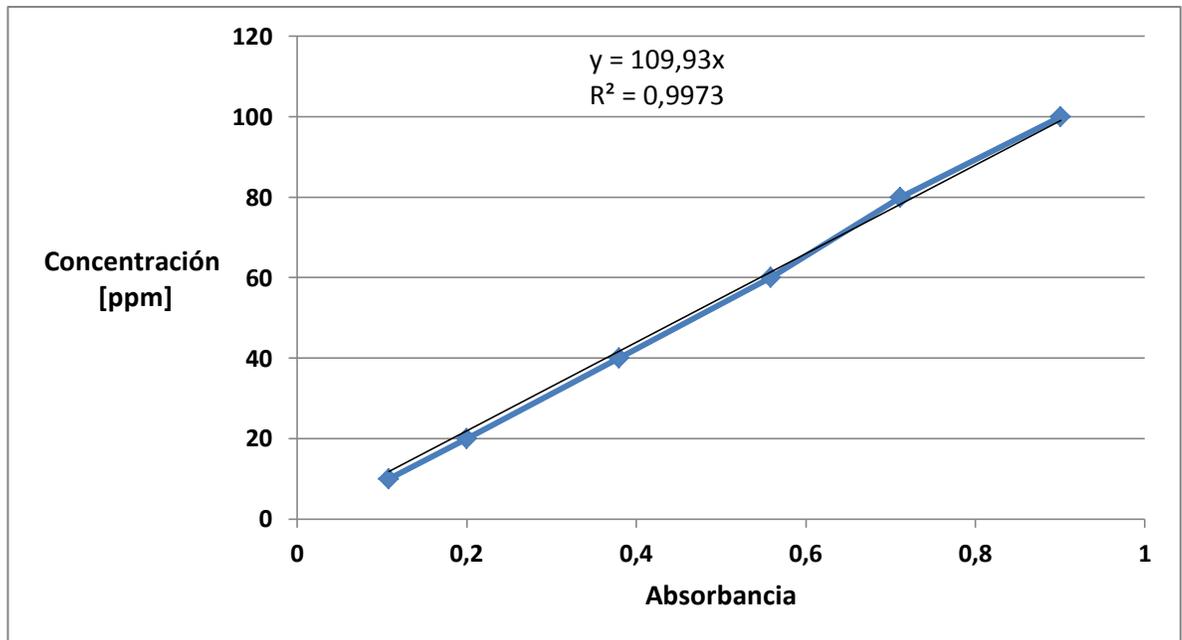
### **PROTOCOLO DE DESCARGA**

La descarga del reactor se puede realizar cuando la temperatura sea menor o igual a 100°C. El protocolo de descarga contempla los siguientes pasos:

- i. Retirar cuidadosamente las tapas a la entrada y salida del tubo de cuarzo.
- ii. Desmontar el tubo del soporte del horno en forma horizontal, procurar no inclinar el tubo para evitar pérdidas de carbón activado.
- iii. Retirar cuidadosamente la cápsula porta-muestra e introducirla en el desecador mientras enfría.
- iv. Pesar la cápsula porta-muestra con el carbón activado.

## ANEXO E. CURVA DE CALIBRACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE AZUL DE METILENO

Figura 1 – Anexo E. Curva de calibración de la solución patrón de azul de metileno.



## ANEXO F. CONDICIONES DE PIRÓLISIS

**Tabla 1 – Anexo F.** Condiciones para la obtención de las diferentes muestras de carbón pirolítico.

<i>Muestra</i>	<i>Condiciones de pirólisis</i>		
	<i>Temperatura [°C]</i>	<i>Promedio tamaño partícula [mm]</i>	<i>Tiempo de reacción [min]</i>
SP1	500	0,925	180
SP2	535	1,9	140
SP3	570	1,44	100
SP4	600	1,9	60
SP5	637	2,3	20
SP6	500	0,925	140
SP7	500	0,925	100
SP8	600	0,925	100
SP9	550	0,925	100
SP10	550	1,9	100
SP11	550	1,44	100

## ANEXO G. RENDIMIENTO Y CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO

**Tabla 1 – Anexo G.** Rendimiento y capacidad de adsorción de carbones activados con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

<i>Muestra</i>	<i>Condiciones de activación</i>			<i>Rendimiento [g CA/100 g CP]</i>	<i>Capacidad de adsorción [mg AM/g CA]</i>
	<i>Relación de impregnación [g AA/g CP]</i>	<i>Temperatura [°C]</i>	<i>Tiempo de activación [min]</i>		
CAA1	1	800	60	87,8	164,6
CAA2	1	800	120	88,4	173,8
CAA3	1	600	60	82,3	105,6
CAA4	1	600	120	88,4	103,9
CAA5	2	800	60	96,9	155,3
CAA6	2	600	120	93,8	181,4
CAA7	2	600	60	86,5	123,1
CAA8	2	800	120	76,7	168,6
CAA9	1,5	700	90	90,9	166,1
CAA10	1,5	700	90	93,3	170,4
CAA11	1,5	700	40	96,7	172,3
CAA12	1,5	700	140	92,6	166,2
CAA13	1,5	868	90	77,8	174,4
CAA14	1,5	532	90	82,6	105,0
CAA15	0,66	700	90	85,7	167,4
CAA16	2,34	700	90	96,6	165,1
CAA17	1,5	700	90	93,8	163,8

<i>Réplicas</i>	<i>CAA9</i>	<i>CAA10</i>	<i>CAA17</i>
<i>Rendimiento [g CA/100 g CP]</i>	90,9	93,3	93,8
<i>Promedio</i>	92,7		
<i>Desviación</i>	1,6		

<i>Réplicas</i>	<i>CAA9</i>	<i>CAA10</i>	<i>CAA17</i>
<i>Adsorción [mg AM/g CA]</i>	166,1	170,4	163,8
<i>Promedio</i>	166,8		
<i>Desviación</i>	3,4		

**Tabla 2 – Anexo G.** Rendimiento y capacidad de adsorción de carbones activados con KOH.

<i>Muestra</i>	<i>Condiciones de activación</i>			<i>Rendimiento [g CA/100 g CP]</i>	<i>Capacidad de adsorción [mg AM/g CA]</i>
	<i>Relación de impregnación [g AA/g CP]</i>	<i>Temperatura [°C]</i>	<i>Tiempo de activación [min]</i>		
CAK1	1	800	120	65,9	177,2
CAK2	1	600	60	75,1	162,2
CAK3	1	800	60	71,5	159,2
CAK4	1	600	120	82,9	133,8
CAK5	1,5	700	90	81,3	154,6
CAK6	1,5	700	90	79,7	149,5
CAK7	1,5	700	40	72,7	141,1
CAK8	1,5	700	140	77,1	135,2
CAK9	1,5	532	90	72,1	117,7
CAK10	1,5	868	90	78,5	89,6
CAK11	2	600	60	87,1	84,8
CAK12	2	800	120	76,4	105,3
CAK13	2	600	120	86,5	157,3
CAK14	2	800	60	53,9	174,6
CAK15	0,66	700	90	79,1	164,1
CAK16	2,34	700	90	65,8	160,8
CAK17	1,5	700	90	79,1	156,5

<i>Réplicas</i>	<i>CAK5</i>	<i>CAK6</i>	<i>CAK17</i>
<i>Rendimiento [g CA/100 g CP]</i>	81,3	79,7	79,1
<i>Promedio</i>	79,1		
<i>Desviación</i>	1,1		

<i>Réplicas</i>	<i>CAK5</i>	<i>CAK6</i>	<i>CAK17</i>
<i>Adsorción [mg AM/g CA]</i>	154,6	149,5	156,5
<i>Promedio</i>	156,5		
<i>Desviación</i>	3,6		

**Tabla 3 – Anexo G.** Rendimiento y capacidad de adsorción de carbones antes y después de la activación a 700°C, 40 min y 1,5 g AA/g CP.

<i>Muestra</i>	<i>Condiciones de pirólisis</i>			<i>Carbón activado</i>		<i>Carbón pirolítico</i>
	<i>Temperatura [°C]</i>	<i>Promedio tamaño partícula [mm]</i>	<i>Tiempo de reacción [min]</i>	<i>Rendimiento [g CA/100 g llanta]</i>	<i>Capacidad de adsorción [mg AM/g CA]</i>	<i>Capacidad de adsorción [mg AM/g CA]</i>
SP1	500	0,925	180	38,9	175,3	156,2
SP2	535	1,9	140	38,8	186,9	156,9
SP3	570	1,44	100	41,0	173,0	160,3
SP4	600	1,9	60	40,2	184,5	167,7
SP5	637	2,3	20	40,0	195,3	164,3
SP6	500	0,925	140	39,6	203,6	165,3
SP7	500	0,925	100	26,6	194,6	123,6
SP8	600	0,925	100	42,0	191,5	160,2
SP9	550	0,925	100	33,9	152,4	145,7
SP10	550	1,9	100	41,2	173,2	152,4
SP11	550	1,44	100	43,1	167,6	160,9

## ANEXO H. ANÁLISIS DE VARIANZA ANOVA

### I. ANÁLISIS DE VARIANZA PARA EL RENDIMIENTO DEL CARBÓN ACTIVADO CON H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Número de variables dependientes: 1

Número de factores categóricos 0

Número de factores cuantitativos: 3

**Tabla 1 – Anexo H.** Análisis de varianza para el rendimiento del carbón activado con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

<i>Fuente</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Df</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>Prueba - F</i>	<i>Valor-p</i>
Modelo	549,844	9	61,0937	4,68	0,0271
Residual	91,4262	7	13,0609		
Total	641,27	16			

**Tabla 2 – Anexo H.** Suma de cuadrados tipo III.

<i>Fuente</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Df</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>Prueba - F</i>	<i>Valor-p</i>
R	55,4192	1	55,4192	4,24	0,0784
T	328,782	1	328,782	25,17	0,0015
t	99,4925	1	99,4925	7,62	0,0281
R*T	18,271	1	18,271	1,40	0,2755
R*t	48,3636	1	48,3636	3,70	0,0957
T*t	137,2	1	137,2	10,50	0,0142
R <sup>2</sup>	5,87431	1	5,87431	0,45	0,5239
T <sup>2</sup>	237,116	1	237,116	18,15	0,0037
t <sup>2</sup>	2,95576	1	2,95576	0,23	0,6488
Residual	91,4262	7	13,0609		
Total	641,27	16			

**Tabla 3 – Anexo H. Cuadrados medios esperados.**

<i>Fuente</i>	<i>EMS</i>
R	(10)+Q1
T	(10)+Q2
t	(10)+Q3
R*T	(10)+Q4
R*t	(10)+Q5
T*t	(10)+Q6
R <sup>2</sup>	(10)+Q7
T <sup>2</sup>	(10)+Q8
t <sup>2</sup>	(10)+Q9
Residual	(10)

**Tabla 4 – Anexo H. Prueba - F**

<i>Fuente</i>	<i>Df</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>Denominador</i>
R	7,00	13,0609	(10)
T	7,00	13,0609	(10)
t	7,00	13,0609	(10)
R*T	7,00	13,0609	(10)
R*t	7,00	13,0609	(10)
T*t	7,00	13,0609	(10)
R <sup>2</sup>	7,00	13,0609	(10)
T <sup>2</sup>	7,00	13,0609	(10)
t <sup>2</sup>	7,00	13,0609	(10)

**Tabla 5 – Anexo H. Componentes varianza.**

Fuente	Estimado
Residual	13,0609

Cuadrado - R = 85,7429%

Cuadrado - R (ajustado por d.f.) = 67,4124%

Error estándar de la estimación. = 3,61398

Error absoluto medio = 1,9689

Estadística Durbin-Watson = 1,34613 (P=0,2558)

**Tabla 6 – Anexo H.** Intervalos de confianza del 95,0% de los coeficientes estimados.

		<i>Estándar</i>	<i>T</i>	
<i>Parámetro</i>	<i>Estimado</i>	<i>Error</i>	<i>estadístico</i>	<i>Valores-p</i>
Constante	-272,777	71,2095	-3,83063	0,0065
R	48,2833	23,4398	2,05989	0,0784
T	0,80499	0,160444	5,01728	0,0015
t	1,07823	0,390663	2,76	0,0281
R*T	-0,030225	0,0255547	-1,18276	0,2755
R*t	-0,163917	0,0851824	-1,9243	0,0957
T*t	-0,00138042	0,000425912	-3,24108	0,0142
R <sup>2</sup>	-2,88742	4,30544	-0,670644	0,5239
T <sup>2</sup>	-	0,000107637	-4,26083	0,0037
	0,000458621			
t <sup>2</sup>	0,000568935	0,00119595	0,475716	0,6488

Esta tabla muestra los intervalos de confianza del 95,0% de los coeficientes del modelo. La ecuación que define el modelo es:

$$\begin{aligned}
 \text{Rendimiento (} g \text{ CA} \\
 \text{100 g CP)} = & -272,777 + 48,2833R + 0,80499T + \\
 & 1,07823t - 0,030225(R * T) - 0,163917(R * t) - \\
 & 0,00138042(T * t) - 2,88742R^2 - 0,000458621T^2 + \\
 & 0,000568935t^2
 \end{aligned}$$

## II. ANÁLISIS DE VARIANZA PARA LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO CON H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Número de variables dependientes: 1

Número de factores categóricos 0

Número de factores cuantitativos: 3

**Tabla 7 – Anexo H.** Análisis de varianza para la capacidad de adsorción del carbón activado con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

<i>Fuente</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Df</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>Prueba - F</i>	<i>Valor-p</i>
Modelo	9746,07	9	1082,9	4,62	0,0281
Residual	1641,93	7	234,562		
Total	11388,0	16			

**Tabla 8 – Anexo H.** Suma de cuadrados tipo III.

<i>Fuente</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Df</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>Prueba - F</i>	<i>Valor-p</i>
R	821,21	1	821,21	3,50	0,1035
T	2946,21	1	2946,21	12,56	0,0094
t	38,54	1	38,54	0,16	0,6973
R*T	1497,44	1	1497,44	6,38	0,0394
R*t	514,964	1	514,964	2,20	0,1820
T*t	145,872	1	145,872	0,62	0,4562
R <sup>2</sup>	76,4823	1	76,4823	0,33	0,5858
T <sup>2</sup>	1617,83	1	1617,83	6,90	0,0341
t <sup>2</sup>	26,9307	1	26,9307	0,11	0,7447
Residual	1641,93	7	234,562		
Total	11388,0	16			

**Tabla 9 – Anexo H.** Cuadrados

medios esperados.

<i>Fuente</i>	<i>EMS</i>
R	(10)+Q1
T	(10)+Q2
t	(10)+Q3
R*T	(10)+Q4
R*t	(10)+Q5
T*t	(10)+Q6
R <sup>2</sup>	(10)+Q7
T <sup>2</sup>	(10)+Q8
t <sup>2</sup>	(10)+Q9
Residual	(10)

**Tabla 10 – Anexo H.** Prueba - F

<i>Fuente</i>	<i>Df</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>Denominador</i>
R	7,00	234,562	(10)
T	7,00	234,562	(10)
t	7,00	234,562	(10)
R*T	7,00	234,562	(10)
R*t	7,00	234,562	(10)
T*t	7,00	234,562	(10)
R <sup>2</sup>	7,00	234,562	(10)
T <sup>2</sup>	7,00	234,562	(10)
t <sup>2</sup>	7,00	234,562	(10)

**Tabla 11 – Anexo H. Componentes varianza**

Fuente	Estimado
Residual	234,562

Cuadrado - R = 85,5819%

Cuadrado - R (ajustado por d.f.) = 67,0444%

Error estándar de la estimación. = 15,3154

Error absoluto medio = 7,75668

Estadística Durbin-Watson = 1,36962 (P=0,2720)

**Tabla 12 – Anexo H. Intervalos de confianza del 95,0% de los coeficientes estimados.**

		<i>Estándar</i>	<i>T</i>	
<i>Parámetro</i>	<i>Estimado</i>	<i>Error</i>	<i>estadístico</i>	<i>Valore-p</i>
Constante	-929,395	301,773	-3,07978	0,0178
R	185,864	99,3334	1,87111	0,1035
T	2,40973	0,679931	3,54408	0,0094
t	0,671076	1,65556	0,405347	0,6973
R*T	-0,273627	0,108296	-2,52666	0,0394
R*t	0,534875	0,360988	1,4817	0,1820
T*t	-0,00142338	0,00180494	-0,7886	0,4562
R <sup>2</sup>	-10,4187	18,2457	-0,571021	0,5858
T <sup>2</sup>	-0,00119795	0,000456144	-2,62626	0,0341
t <sup>2</sup>	-0,00171732	0,00506824	-0,338841	0,7447

Esta tabla muestra los intervalos de confianza del 95,0% de los coeficientes del modelo. La ecuación que define el modelo es:

$$\begin{aligned}
 \text{Adsorción } \frac{\text{mg AM}}{\text{g CA}} = & -929,395 + 185,864R + 2,40973T + 0,671076t - \\
 & 0,273627 R * T + 0,534875 R * t - 0,00142338 T * \\
 & t - 10,4187R^2 - 0,00119795T^2 - 0,00171732t^2
 \end{aligned}$$

### III. ANÁLISIS DE VARIANZA PARA EL RENDIMIENTO DEL CARBÓN ACTIVADO CON KOH

Número de variables dependientes: 1

Número de factores categóricos 0

Número de factores cuantitativos: 3

**Tabla 13 – Anexo H.** Análisis de varianza para el rendimiento del carbón activado con KOH.

<i>Fuente</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Df</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>Prueba - F</i>	<i>Valor-p</i>
Modelo	662,396	10	66,2396	0,94	0,5555
Residual	421,373	6	70,2288		
Total	1083,77	16			

**Tabla 14 – Anexo H.** Suma de cuadrados tipo III.

<i>Fuente</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Df</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>Prueba - F</i>	<i>Valor-p</i>
R	226,299	1	226,299	3,22	0,1228
T	130,79	1	130,79	1,86	0,2213
t	128,493	1	128,493	1,83	0,2249
R*T	218,328	1	218,328	3,11	0,1283
R*t	138,91	1	138,91	1,98	0,2092
T*t	124,55	1	124,55	1,77	0,2313
R <sup>2</sup>	67,0929	1	67,0929	0,96	0,3661
T <sup>2</sup>	23,9209	1	23,9209	0,34	0,5807
t <sup>2</sup>	28,7277	1	28,7277	0,41	0,5461
R*T*t	166,44	1	166,44	2,37	0,1746
Residual	421,373	6	70,2288		
Total	1083,77	16			

**Tabla 15 – Anexo H. Cuadrados**

medios esperados.

<i>Fuente</i>	<i>EMS</i>
R	(11)+Q1
T	(11)+Q2
t	(11)+Q3
R*T	(11)+Q4
R*t	(11)+Q5
T*t	(11)+Q6
R <sup>2</sup>	(11)+Q7
T <sup>2</sup>	(11)+Q8
t <sup>2</sup>	(11)+Q9
R*T*t	(11)+Q10
Residual	(11)

**Tabla 16 – Anexo H. Prueba - F**

<i>Fuente</i>	<i>Df</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>Denominador</i>
R	6,00	70,2288	(11)
T	6,00	70,2288	(11)
T	6,00	70,2288	(11)
R*T	6,00	70,2288	(11)
R*t	6,00	70,2288	(11)
T*t	6,00	70,2288	(11)
R <sup>2</sup>	6,00	70,2288	(11)
T <sup>2</sup>	6,00	70,2288	(11)
t <sup>2</sup>	6,00	70,2288	(11)
R*T*t	6,00	70,2288	(11)

**Tabla 17 – Anexo H. Componentes varianza.**

Fuente	Estimado
Residual	70,2288

Cuadrado - R = 61,1197%

Cuadrado - R (ajustado por d.f.) = 0,0%

Error estándar de la estimación. = 8,38026

Error absoluto medio = 3,992

Estadística Durbin-Watson = 1,47764 (P=0,2706)

**Tabla 18 – Anexo H.** Intervalos de confianza del 95,0% de los coeficientes estimados.

		<i>Estándar</i>	<i>T</i>	
<i>Parámetro</i>	<i>Estimado</i>	<i>Error</i>	<i>estadístico</i>	<i>Valores-p</i>
Constante	-303,962	249,215	-1,21968	0,2684
R	243,759	135,793	1,79508	0,1228
T	0,624663	0,457737	1,36468	0,2213
t	3,06131	2,26322	1,35264	0,2249
R*T	-0,3304	0,187388	-1,76318	0,1283
R*t	-1,96433	1,39671	-1,4064	0,2092
T*t	-0,00415917	0,00312314	-1,33173	0,2313
R <sup>2</sup>	-9,75819	9,98364	-0,977419	0,3661
T <sup>2</sup>	-	0,000249592	-0,583622	0,5807
	0,000145668			
t <sup>2</sup>	-0,00177369	0,00277323	-0,639577	0,5461
R*T*t	0,00304083	0,00197525	1,53947	0,1746

Esta tabla muestra los intervalos de confianza del 95,0% de los coeficientes del modelo. La ecuación que define el modelo es:

$$\begin{aligned}
 \text{Rendimiento } g_{CA} / 100 \text{ g}_{CP} = & -303,962 + 243,759R + 0,624663T + \\
 & 3,06131t - 0,3304 * (R * T) - 1,96433 * (R * t) - \\
 & 0,00415917 * (T * t) - 9,75819R^2 - 0,000145668T^2 - 0,00177369t^2 + \\
 & 0,00304083 * (R * T * t)
 \end{aligned}$$

#### IV. ANÁLISIS DE VARIANZA PARA LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO CON KOH

Número de variables dependientes: 1

Número de factores categóricos 0

Número de factores cuantitativos: 3

**Tabla 19 – Anexo H.** Análisis de varianza para la capacidad de adsorción del carbón activado con KOH.

<i>Fuente</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Df</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>Prueba - F</i>	<i>Valor-p</i>
Modelo	10546,5	10	1054,65	3,12	0,0882
Residual	2026,64	6	337,773		
Total	12573,1	16			

**Tabla 20 – Anexo H.** Suma de cuadrados tipo III.

<i>Fuente</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Df</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>Prueba - F</i>	<i>Valor-p</i>
R	4421,53	1	4421,53	13,09	0,0111
T	55,9987	1	55,9987	0,17	0,6980
t	2422,93	1	2422,93	7,17	0,0366
R*T	3951,73	1	3951,73	11,70	0,0141
R*t	4432,72	1	4432,72	13,12	0,0111
T*t	2754,93	1	2754,93	8,16	0,0290
R <sup>2</sup>	343,623	1	343,623	1,02	0,3521
T <sup>2</sup>	2626,81	1	2626,81	7,78	0,0316
t <sup>2</sup>	105,645	1	105,645	0,31	0,5962
R*T*t	4430,6	1	4430,6	13,12	0,0111
Residual	2026,64	6	337,773		
Total	12573,1	16			

**Tabla 21 – Anexo H. Cuadrados**

medios esperados.

<i>Fuente</i>	<i>EMS</i>
R	(11)+Q1
T	(11)+Q2
t	(11)+Q3
R*T	(11)+Q4
R*t	(11)+Q5
T*t	(11)+Q6
R <sup>2</sup>	(11)+Q7
T <sup>2</sup>	(11)+Q8
t <sup>2</sup>	(11)+Q9
R*T*t	(11)+Q10
Residual	(11)

**Tabla 22 – Anexo H. Prueba - F**

<i>Fuente</i>	<i>Df</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>Denominador</i>
R	6,00	337,773	(11)
T	6,00	337,773	(11)
t	6,00	337,773	(11)
R*T	6,00	337,773	(11)
R*t	6,00	337,773	(11)
T*t	6,00	337,773	(11)
R <sup>2</sup>	6,00	337,773	(11)
T <sup>2</sup>	6,00	337,773	(11)
t <sup>2</sup>	6,00	337,773	(11)
R*T*t	6,00	337,773	(11)

**Tabla 23 – Anexo H. Componentes varianza.**

Fuente	Estimado
Residual	337,773

Cuadrado - R = 83,8812 %

Cuadrado - R (ajustado por d.f.) = 57,0166 %

Error estándar de la estimación. = 18,3786

Error absoluto medio = 8,82728

Estadística Durbin-Watson = 1,53855 (P=0,3128)

**Tabla 24 – Anexo H.** Intervalos de confianza del 95,0% de los coeficientes estimados.

		<i>Estándar</i>	<i>T</i>	
<i>Parámetro</i>	<i>Estimado</i>	<i>Error</i>	<i>estadístico</i>	<i>Valores-p</i>
Constante	681,489	546,548	1,2469	0,2589
R	-1077,47	297,805	-3,61804	0,0111
T	0,40874	1,00385	0,407171	0,6980
t	-13,2935	4,96341	-2,67829	0,0366
R*T	1,40565	0,410958	3,42044	0,0141
R*t	11,0964	3,0631	3,62262	0,0111
T*t	0,0195609	0,0068493	2,8559	0,0290
R <sup>2</sup>	22,0837	21,8949	1,00862	0,3521
T <sup>2</sup>	-0,00152647	0,000547376	-2,7887	0,0316
t <sup>2</sup>	-0,00340136	0,00608192	-0,559259	0,5962
R*T*t	-0,015689	0,00433187	-3,62176	0,0111

Esta tabla muestra los intervalos de confianza del 95,0% de los coeficientes del modelo. La ecuación que define el modelo es:

$$\begin{aligned}
 \text{Adsorción } \frac{mg AM}{g CA} = & 681,489 - 1077,47R + 0,40874T - 13,2935t + \\
 & 1,40565 R * T + 11,0964 R * t + 0,0195609 T * t + \\
 & 22,0837R^2 - 0,00152647T^2 - 0,00340136t^2 - 0,015689(R * \\
 & T * t)
 \end{aligned}$$