

**UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA  
LA MOLINA**

**ESCUELA DE POSGRADO  
MAESTRIA EN CIENCIAS AMBIENTALES**



**“EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN DEL CARBÓN DEL  
MESOCARPIO DEL CACAO (*Theobroma cacao*, L.) MODIFICADO  
POR ULTRASONIDO”**

**Presentada por:  
DIEGO ALONSO SUÁREZ RAMOS**

**TESIS PARA OPTAR EL GRADO DE MAGISTER  
SCIENTIAE EN CIENCIAS AMBIENTALES**

**LIMA – Perú  
2019**

**UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA  
LA MOLINA**

**ESCUELA DE POSGRADO  
MAESTRIA EN CIENCIAS AMBIENTALES**

**“EVALUACIÓN DE LA ADSORCIÓN DEL CARBÓN DEL  
MESOCARPIO DEL CACAO (*Theobroma cacao*, L.) MODIFICADO  
POR ULTRASONIDO”**

**TESIS PARA OPTAR EL GRADO DE MAESTRO MAGISTER  
SCIENTIAE EN CIENCIAS AMBIENTALE**

**Presentada por:**

**DIEGO ALONSO SUÁREZ RAMOS**

**Sustentada y aprobada ante el siguiente jurado:**

Mg.Sc. Rosa Miglio Toledo  
**PRESIDENTE**

Dr. Elvito Villegas Silva  
**PATROCINADOR**

Ph.D. Lisveth Flores del Pino  
**MIEMBRO**

Mg.Sc. Víctor Caro Sánchez Benites  
**MIEMBRO**

# ACTA

## **DEDICATORIA**

Dedico este trabajo a la persona que me trajo al mundo, quien con su ejemplo de responsabilidad, valor, decisión, coraje y perseverancia, me enseñó que no existen imposibles en esta vida. A ti mamá.

También quiero dedicar esta tesis magistral escribiendo unas líneas al hombre que más admiro en el mundo, del cual siempre estaré orgulloso, por tu labor social, capacidad y temple. A ti papá.

A todos aquellos que caminan bajo la luz de los hombres, a todas esas personas de bien que trabajan día a día por el sueño de construir un mejor país, tal como tú lo haces M.L.E.

**Diego Suárez R.**

## **AGRADECIMIENTOS**

**A:**

**Dr. Elvito Villegas Silva**

Por ser un excelente maestro tanto dentro como fuera de las aulas, por todo el apoyo y soporte en cada una de las etapas de la investigación. Pero sobre todo por ser la calidad de persona que es.

**Familia Lanyi Echevarría:**

Por toda la disposición y apoyo brindado en la logística y colección de muestras en cada una de las actividades de campo.

## INDICE GENERAL

I. INTRODUCCIÓN.....	1
II. REVISIÓN DE LITERATURA.....	3
2.1. Theobroma Cacao, L.....	3
2.1.1. Género.....	3
2.1.2. Morfología.....	3
2.1.3. Variedad.....	4
2.1.4. Distribución.....	5
2.2. Jerarquía de acciones para el control de los residuos.....	6
2.2.1. Minimización de residuos.....	7
2.2.2. Valoración de residuos.....	9
2.3 Pirólisis.....	10
2.4. Carbón activado.....	11
2.4.1. Métodos de activación.....	12
2.4.2. Caracterización del carbón activado.....	13
2.5. Fenómenos de superficie.....	13
2.5.1. Energía superficial.....	15
2.5.2. Tensión superficial.....	15
2.5.3. Presión dentro de una burbuja.....	18
2.5.4. Interfase.....	20
2.5.5. Adsorción.....	21
2.5.6. Isotermas de adsorción.....	23
2.5.7. Modelos de isotermas.....	27
2.6. Ondas mecánicas.....	36
2.6.1. Clasificación de ondas.....	37
2.6.2. Parámetros de una onda.....	38
2.6.3. Función de onda.....	39
2.6.4. Derivación de la función de onda.....	40
2.6.1. Ondas Sonoras.....	41
2.6.2. Ultrasonido.....	46
5.6.3. Efectos del ultrasonido.....	48
V. MATERIALES Y MÉTODOS.....	59
5.1. Lugar de ejecución.....	59

5.2. Material precursor.....	59
5.3. Materiales, Equipos y Métodos .....	60
5.3.1. Materiales .....	60
5.3.2. Equipos .....	61
5.4. Metodología.....	61
5.4.1. Acondicionamiento materia prima .....	61
5.4.2. Análisis de humedad, ceniza, materia volátil y carbono fijo.....	61
5.4.3. Análisis de la composición del material precursor.....	63
5.4.3. Pirólisis del material precursor.....	63
5.4.4. Selección del carbón vegetal (selección del blanco) .....	64
5.4.5. Determinación de la cantidad adsorbida de $C_2H_2O_4$ y por unidad de masa de carbón vegetal en 2 horas de agitación.....	64
5.4.6. Tratamiento fisicoquímico (ultrasónico) .....	66
5.4.7. Evaluación de la cinética química .....	67
5.4.8. Determinación de la máxima cantidad adsorbida en el equilibrio.....	67
5.4.9. Determinación del porcentaje de adsorción de azul de metileno .....	68
5.4.10. Estimación de la superficie de adsorción .....	68
5.5. Diseño experimental .....	69
5.5.1. Codificaciones .....	71
VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	73
6.1. Análisis del material precursor.....	73
6.1.1. Análisis de humedad, cenizas, materia volátil y carbono fijo .....	73
6.1.2. Composición del material precursor.....	74
6.2. Rendimiento de carbonización .....	75
6.3. Selección del carbón vegetal óptimo (selección del blanco).....	77
6.4. Cinética química de los tratamientos.....	78
6.5. Forma y clasificación de las isothermas en estudio.....	81
6.6. Cálculo de las cantidades máximas adsorbidas en el equilibrio.....	86
6.7. Evaluación de la eficiencia de los carbones ultrasonicados .....	89
6.8. Cálculo de las variables termodinámicas.....	90
6.9. Calculo de la superficie de adsorción .....	90
6.10. Adsorción de azul de metileno .....	91
VII. CONCLUSIONES.....	94
VIII. RECOMENDACIONES .....	96
IX. REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA .....	97
X. ANEXOS .....	102

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Cuadro 1: Diseño experimental pirolisis</b> .....	700
Cuadro 2: Diseño experimental selección del carbón vegetal óptimo (blanco) .....	71
Cuadro 3: Diseño experimental selección del mejor tratamiento de carbón modificado por activación ultrasónica .....	71
<b>Cuadro 4: Resumen de proximal</b> .....	74
Cuadro 5: Composición del mesocarpio de la drupa del cacao .....	75
Cuadro 6: Rendimiento de carbonización (pirólisis) .....	76
Cuadro 7: Comparación de la cantidad adsorbida de $C_2H_2O_4$ (Y) en los diferentes tratamientos por 2horas .....	77
Cuadro 8: Determinación de la cantidad adsorbida de $C_2H_2O_4$ en función del tiempo para carbones ultrasonicados a 20kHz una amplitud de 20% por 20 min y 40% por 5 min	78
Cuadro 9: Determinación de la cantidad adsorbida de $C_2H_2O_4$ en el equilibrio para carbón vegetal 600°C60' .....	81
Cuadro 10: Determinación de la cantidad adsorbida de $C_2H_2O_4$ en el equilibrio para carbón 600°C60'20%5' .....	82
Cuadro 11: Determinación de la cantidad adsorbida de $C_2H_2O_4$ en el equilibrio para carbón 600°C60'20%10' .....	82
Cuadro 12: Determinación de la cantidad adsorbida de $C_2H_2O_4$ en el equilibrio para carbón 600°C60'20%20' .....	83
Cuadro 13: Determinación de la cantidad adsorbida de $C_2H_2O_4$ en el equilibrio para carbón 600°C60'40%5' .....	84
Cuadro 14: Determinación de la cantidad adsorbida de $C_2H_2O_4$ en el equilibrio para carbón 600°C60'40%10' .....	85
Cuadro 15: Determinación de la cantidad adsorbida de $C_2H_2O_4$ en el equilibrio para carbón 600°C60'40%20' .....	85
Cuadro 16: Máximas cantidades adsorbidas y su relación con el coeficiente de correlación lineal .....	87
Cuadro 17: Temperatura del agua de cada tratamiento expuestas a ultrasonido a diferentes tiempos .....	88
Cuadro 18: Comparación de la variación eficiencia.....	89
Cuadro 19: Variables termodinámicas del fenómeno en estudio .....	90
Cuadro 20: Estimación de la superficie de los diferentes tratamientos expuestos a ultrasonido y el blanco .....	91
Cuadro 21: Porcentaje de adsorción de Azul de metileno entre carbones ultrasonicados y blanco .....	92

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Fruto del árbol <i>Theobroma cacao</i> L. ....	6
Figura 2: Jerarquía de acciones para el control de los residuos.....	7
Figura 3: Estructura propuesta del Grafito .....	11
Figura 4: Estructura propuesta del carbón activado .....	12
Figura 5: Defectos superficiales en un sólido.....	15
Figura 6: Comportamiento de las moléculas de agua en la superficie .....	16
Figura 7: Tensión superficial en un bastidor de alambre.....	17
Figura 8: Tensión en la película superficial de una burbuja.....	19
Figura 9 ..... : Interfaz bidimensional como concepto geométrico e Interfase como región tridimensional .....	21
Figura 10: Fisisorción en una monocapa y en una multicapa.....	22
Figura 11: Clasificación de las isotermas de adsorción.....	24
Figura 12: Principales isotermas de adsorción en sistemas sólido-líquido .....	26
Figura 13: Gráfica de ecuación de Freundlich linealizada .....	27
Figura 14: Gráfica de ecuación de Langmuir linealizada.....	30
Figura 15: Isotherma de Langmuir .....	31
Figura 16: Forma general de la isoterma de BET.....	36
Figura 17: Onda transversal en una cuerda .....	37
Figura 18: Onda longitudinal en un resorte .....	38
Figura 19: Parámetros que caracterizan una onda.....	39
Figura 20: Desplazamiento de una onda sonora en el aire .....	43
Figura 21: Onda propagándose en volumen del medio .....	45
Figura 22: (a) Compresiones y rarefacciones de una onda de sonido en el aire en un instante específico, (b) La variación senoidal de la presión en función del desplazamiento ..	46
Figura 23: Representación de un transductor .....	47
Figura 24: Diagrama de fases $pT$ .....	48
Figura 25 .....: Variación de la presión con el cambio de velocidad a través de una tubería de Venturi.....	49
Figura 26: Variación del esfuerzo de tracción del agua con la temperatura.....	50
Figura 27: Crecimiento y colapso de una burbuja de cavitación.....	52
Figura 28: Erosión causada por la implosión de una burbuja cavitada .....	53
Figura 29: Crecimiento de una cavidad debido a una onda ultrasónica .....	55
Figura 30: Localización del área de estudio .....	60
Figura 31: Gráfica de la ecuación de Langmuir linealizada .....	69
Figura 32: Diagrama de flujo de los tratamientos .....	70

Figura 33: Rendimiento de carbonización.....	76
Figura 34: Cantidad adsorbida por unidad de masa de carbón vegetal en gramos.....	78
Figura 35: Cinética química del tratamiento CUS(A=20%t=20').....	80
Figura 36: Cinética química del tratamiento CUS(A=40%t=5').....	80
Figura 37: Isotermas de adsorción para carbón blanco y carbones ultrasonificados a una amplitud de 40% a diferentes tiempos.....	84
Figura 38: Isotermas de adsorción para carbón blanco y carbones ultrasonificados a una amplitud de 40% a diferentes tiempos.....	86
Figura 39: Comparación de la máxima cantidad adsorbida entre el blanco y los carbones sometidos a ultrasonido. ....	88
Figura 40: Comparación del incremento de la eficiencia entre carbones ultrasonificados....	89
Figura 41 ..... : Comparación de la estimación de área superficiales en los diferentes tratamientos. ....	91
Figura 42 ..... : Porcentaje de adsorción de azul de metileno entre carbones ultrasonificados y blanco .....	93

## ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO 1: DETERMINACIÓN PROXIMAL .....	102
ANEXO 2: RENDIMIENTO .....	104
ANEXO 3: COEFICIENTE DE CORRELACIÓN LINEAL ENTRE LAS VARIABLES $1/Y$ Y $\rho/C$ PARA CARBONES VEGETALES EN UN TIEMPO DE 2 HORAS .....	105
ANEXO 4: COEFICIENTE DE CORRELACIÓN LINEAL ENTRE LAS VARIABLES $1/Y$ Y $\rho/CE$ PARA CARBONES ULTRASONICADOS EN EL EQUILIBRIO. ....	114
ANEXO 5: ABSORBANCIA DE AZUL DE METILENO .....	117
ANEXO 6: CALCULO DE LA VARIACION DE LA ENERGIA LIBRE DE GIBBS.....	118
ANEXO 7: GALERIA FOTOGRAFICA .....	119

## RESUMEN

El presente trabajo innova la manera tradicional de producir carbón activado eliminando el uso de gases de reacción a altas temperaturas y de sustancias químicas corrosivas. Así mismo, la investigación simboliza un aporte a las técnicas de tratamiento de contaminantes por estabilización-solidificación dentro de la ingeniería ambiental.

La investigación propuso usar el mesocarpio del cacao (residuo de la producción de chocolate) como material precursor de carbón vegetal. Este se sometió a temperaturas de 500°C, 600°C y 700 °C por tiempos de 30 min, 60 min y 90 min respectivamente. Adicionalmente, los carbones obtenidos fueron triturados y clasificados según su diámetro en grano fino y grueso. Posteriormente, se evaluó la capacidad de adsorción de cada tratamiento con ácido oxálico ( $C_2H_2O_4$ ) a cinco concentraciones para obtener el carbón vegetal óptimo a usar como blanco. De acuerdo con los resultados, el tratamiento sometido a 600°C, 60 min, grano fino (600°C60°F) presentó la mejor capacidad de adsorción. El carbón seleccionado se sometió a ultrasonido a 20 kHz a diferentes amplitudes de onda (20 y 40%) así como tiempos de exposición (5 min, 10 min y 20 min) con la finalidad que generen cavidades que al implosionar pudieran mejorar su capacidad de adsorción.

La evaluación se hizo a través de parámetros fisicoquímicos tales como cinética y equilibrio químico, isothermas de adsorción con  $C_2H_2O_4$ , porcentaje de adsorción de azul de metileno y estimación de la superficie de adsorción, en comparación con el carbón blanco. Finalmente, los resultados muestran que la exposición al ultrasonido genera un efecto positivo en el incremento de la capacidad de adsorción del carbón vegetal, obteniéndose un aumento de la eficiencia hasta del 41.84% y una superficie de adsorción de 1068.75m<sup>2</sup> para el carbón ultrasonificado a una amplitud de 40% tiempo 5 min (C(US)40%5').

**Palabras Clave:** Mesocarpio de cacao, pirólisis, carbón activado, ultrasonido, isothermas de adsorción, superficie de adsorción.

## ABSTRACT

The present work innovates traditional way of producing activated carbon eliminating the use of reaction gases at high temperatures and corrosive chemicals. Likewise, research symbolizes a contribution to techniques of treatment of pollutants by stabilization-solidification within environmental engineering.

The research proposed using cocoa mesocarp (chocolate production residue) as a precursor material for charcoal. This was subjected to temperatures of 500°C, 600°C and 700°C for times of 30 min, 60 min and 90 min respectively. Additionally, the coals obtained were ground and classified according to their diameter in fine and coarse grains. Subsequently, the adsorption capacity of each treatment with oxalic acid (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) was evaluated at five concentrations to obtain the optimum charcoal to be used as a blank. According to the results, the treatment subjected to 600°C, 60 min, fine grain (600°C/60°F) presented the best adsorption capacity. The selected carbon was subjected to ultrasound at 20 kHz at different wave amplitudes (20% and 40%) as well as exposure times (5 min, 10 min and 20 min) in order to generate new cavities that when imploding could improve their capacity of adsorption.

Evaluation was made through physicochemical parameters such as kinetics and chemical equilibrium, isotherms of adsorption with C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, adsorption percentage of methylene blue and estimation of the adsorption surface, in comparison with the blank charcoal. Finally, the results show that ultrasound exposure generates a positive effect in the increase of the adsorption capacity of the charcoal, obtaining an efficiency increase of up to 41.84% and an adsorption surface of 1068.75m<sup>2</sup> for the ultrasonic charcoal to a amplitude of 40% time 5 min (C (US)40%5').

**Key words:** Cacao mesocarp, pyrolysis, activated carbon, ultrasound, adsorption isotherms, adsorption surface.

## I. INTRODUCCIÓN

En forma general, desde finales del siglo XVIII hasta los tiempos actuales, la primera revolución industrial marcó un punto de inflexión en la humanidad. El cambio de una economía rural basada fundamentalmente en la agricultura y el comercio a una economía industrializada, trajo consigo profundas transformaciones económicas, tecnológicas, sociales, ideológicas y ambientales. Tales cambios se materializaron en la producción de bienes de forma masificada, el consecuente crecimiento poblacional, el incremento del número de fábricas, creación de complejos urbanos y por ende la migración de zonas rurales a urbanas y la dependencia de los combustibles fósiles, por tan solo citar algunos ejemplos. No obstante, tal crecimiento fue desarrollado de una forma no sustentable ocasionando una fuerte presión en los recursos naturales y el desencadenamiento de la contaminación del entorno.

Hoy en día, la preocupación por los niveles de contaminación de la matriz ambiental debido a las emisiones en el aire, efluentes en los cuerpos de agua y residuos como lixiviados en la tierra, han hecho que la comunidad científica busque soluciones basadas en principios fisicoquímicos tangibles capaces de reducir la movilidad de los contaminantes y su toxicidad con el objetivo de disminuir los riesgos a la salud humana.

Con miras a este fin, el presente trabajo de investigación busca generar nuevo conocimiento en el campo del tratamiento de la estabilización-solidificación de contaminantes, específicamente pretende innovar la forma tradicional de producir carbón activado (conocido por su alta porosidad y propiedades superficiales de alta adsorción). Como es sabido, la producción del carbón activado se ha realizado a través de dos rutas principales; una por medio del uso de gases de reacción a altas temperaturas, proceso que también es conocido como activación física, y otra por medio de la impregnación de éste con sustancias corrosivas también conocida activación química.

Así, esta investigación aspira a eliminar el uso de gases de reacción como sustancias químicas de impregnación mediante el uso intenso de ondas ultrasónicas, las cuales al viajar en alta frecuencia a través de un medio líquido generan pequeñas cavidades que se expanden y posteriormente implosionan, creando altas presiones, microcorrientes a chorro y una gran cantidad de calor. Estas extremas condiciones proporcionan un inusual ambiente fisicoquímico el cual podría ser aprovechado en la limpieza los poros e intersticios entre los planos carbonados de la estructura tridimensional del carbón vegetal de tal forma que se logre aumentar su capacidad de adsorción.

El objetivo general de esta investigación fue evaluar el efecto del ultrasonido en la capacidad de adsorción en el carbón vegetal proveniente del mesocarpio del cacao (*Theobroma cacao*, L.). Asimismo, se establecieron como objetivos secundarios determinar el carbón vegetal óptimo a usar como blanco en función capacidad de adsorción y porcentaje de rendimiento de pirólisis; comparar la eficiencia de la capacidad de adsorción de los diferentes tratamientos sometidos a ultrasonido, mediante la evaluación de curvas cinéticas, isoterma de adsorción, estimación de la superficie de adsorción en sistema acuoso ácido oxálico-carbón de cacao, así como el porcentaje de adsorción de azul de metileno.

Finalmente, este trabajo servirá de modelo a otros investigadores cuya preocupación principal sea la búsqueda de soluciones prácticas y novedosas en la carrera incansable de la conservación ambiental, así como la exploración de tratamientos eficaces que reduzcan la movilidad de los contaminantes y la valoración de residuos con potencial aprovechamiento hacia un desarrollo sostenible.

## II . REVISIÓN DE LITERATURA

### 2.1. *Theobroma Cacao*, L

#### 2.1.1. Género

*Theobroma* pertenece a la familia Malvaceae, subfamilia Sterculioideae (antes Sterculiaceae) y comprende 22 especies en seis secciones (De la Cruz et al. 1995). Todas las especies crecen bajo el dosel de bosques tropicales lluviosos. El área de distribución natural se extiende desde la cuenca del Amazonas por el sur hasta la región meridional de México (18°N a 15°S) (Rusconi y Conti 2010). Su centro de diversidad se encuentra en la región amazónica en lo que hoy es Brasil, Perú, Ecuador, Venezuela y Colombia (Hall et al., 2010). Las especies del género *Theobroma* son árboles ramificados con hojas simples y con un fruto indehiscente carnosos (mazorca). El género relacionado *Herrania* forma pequeños árboles no ramificados con hojas palmaticompuestas. Todo el cacao que se cultiva para el mercado mundial se obtiene de formas de la especie *Theobroma cacao* L. Otras especies de *Theobroma* son cultivadas y utilizadas sólo localmente.

#### 2.1.2. Morfología

*Theobroma cacao* es un árbol o arbusto semicaducifolio de hasta 12 a 20 m de altura, y en cultivo se mantienen normalmente a 4 a 8 m (De la Cruz et al. 1995). El tallo es glabro o parcialmente pubescente en ejes jóvenes (Perry et al. 1998). La corteza es oscura, gris-café. Las ramas son cafés y finamente vellosas. Las hojas son coriáceas (o cartáceas) simples, enteras (o ligera e irregularmente sinuadas), angostamente ovadas a obovado-elípticas, ligeramente asimétricas. La base de las hojas es redondeada a ligeramente cordada, ápice largamente apiculado. Los estambres son 10 y lineares; cinco estambres fértiles se alternan con cinco estaminodios.

Todos los estambres están fusionados en la base formando un tubo; los estambres fértiles son de 2,5 a 3 mm de largo y están dispuestos frente a los pétalos; los estaminodios son violeta y 6.5 a 7.5 mm de largo. El ovario es de 2 a 3 mm de largo, angulosoovado,

ligeramente pentagonal y pentámero. El fruto es una baya grande (mazorca), polimorfa, esférico a fusiforme, púrpura o amarillo en la madurez, glabro, 10 a 20 cm de largo y 7 cm ancho, 200 a 1000 g de peso y con 5 a 10 surcos longitudinales. El mesocarpio es de 4 a 8 mm de grosor, duro, carnosos y leñosos. Las semillas son café-rojizas, ovadas, ligeramente comprimidas, 20 a 30 mm de largo, 12 a 16 mm de ancho y 7 a 12 mm de grosor.

### **2.1.3. Variedad**

La especie *Theobroma cacao* comprende una gran variedad de formas y poblaciones muy diferentes (Hall et al. 2010). La especie se origina probablemente en la parte superior del territorio amazónico, incluyendo Perú, pero fue domesticada primero en Mesoamérica (Counet et al. 2004). Para la caracterización de las formas y cultivares se utilizan hoy en día, aparte de características morfológicas (por ejemplo, flores), características agronómicas (por ejemplo, resistencia a enfermedades, forma del fruto y tamaño del grano) y moleculares (isoenzimas), así como también, frecuentemente, marcadores genéticos (Köhler et al. 2010). Las formas de cacao se clasifican tradicionalmente en tres grupos genéticos: Criollo, Forastero y Trinitario. Particularmente, el grupo Forastero abarca una alta variabilidad genética, mientras que las formas Criollo son genéticamente más estrechamente definidas. El grupo Trinitario comprende híbridos entre los dos primeros grupos. La mayoría de las formas de cacao cultivadas mundialmente hoy en día son híbridos de orígenes mixtos que no pueden ser completamente incluidos dentro de esta división clásica. La delimitación clásica de grupos, ya sin base científica, puede resumirse de la siguiente manera:

**Criollo:** probablemente domesticadas primero por los Mayas hace más de 3000 años (Hall et al. 2010). Hasta la mitad del siglo XVIII esta era la forma de cacao más frecuentemente cultivada. El cacao Criollo comprende árboles delgados; los frutos tienen típicamente una cubierta delgada y esculpada y una pigmentación rojiza. Las formas Criollo muestran signos de depresión endogámica y, frecuentemente, más bajos rendimientos y mayor susceptibilidad a plagas. En países de habla hispana de América “Criollo” es frecuentemente traducido como “nativo” y comprende no sólo las formas típicas de Criollo, sino además todos los cultivares tradicionales. El cultivo comercial se desarrolla principalmente en las áreas de origen, en Venezuela, México, Nicaragua, Guatemala y Colombia. El 5 a 10 % de la producción mundial de cacao se origina de las formas Criollo (Rufino 2008).

**Forastero:** son originarias de la cuenca superior del Amazonas y comprenden las formas de cacao que no son Criollo ni de origen híbrido (Hall et al. 2010). Se caracteriza principalmente

por su fruto verde, una cubierta del fruto (pericarpo) gruesa, un mesocarpo fuertemente lignificado, semillas redondeadas y ligeramente aplanadas y cotiledones de color violeta. La mayoría del cacao que se cultiva en Brasil, África Occidental, América Central y el Caribe pertenece a este grupo. Con cerca del 80% de la producción mundial de cacao, el grupo de cultivares Forastero es el grupo comercialmente más importante.

Trinitario: Estas formas de cacao son de origen híbrido entre formas Criollo y Forastero, las que desde mediados del siglo XVIII han surgido en los territorios de cultivo de cacao (Rufino 2008). El grupo es correspondientemente muy heterogéneo genéticamente y, morfológicamente, muy polimorfo, no siendo posible delimitarlo a través de características comunes. Las plantas son normalmente muy robustas con frutos verdes o pigmentados y con semillas violeta claro a violeta oscuro. El 10 a 15 % de la producción mundial de cacao se origina en las formas Trinitario.

El cultivo de cacao en Perú comenzó en el siglo XVIII. En ese tiempo se introdujeron en Perú cultivares desde el Caribe, América Central y Ecuador (Zhang et al. 2011). Hoy en día se cultivan en Perú los cultivares tradicionales e híbridos de formas peruanas de Forastero con cultivares que se introdujeron en la segunda mitad del siglo XX. Estas familias de híbridos se han extendido a varios territorios de cultivo de cacao en Perú. Las formas cultivadas muestran por lo tanto una alta variabilidad genética. Un estudio con 220 productores de cacao en el valle de Huallaga en Perú mostró una alta variabilidad genética dentro de las plantaciones de productores individuales y documentó que las formas utilizadas son híbridos de las formas Trinitario y Forastero de la cuenca superior del Amazonas.

#### **2.1.4. Distribución**

Distribución mundial: el área de distribución natural de *Theobroma cacao* se extiende desde la región de la cuenca del Amazonas y las Guyanas hasta el sur de México (De la Cruz et al. 1995). Después de la llegada de los europeos a América, el cultivo del cacao se ha expandido al Caribe, Asia y África y es hoy día pantropical, principalmente cultivado entre 10°N y 10°S (EcoPort 2008). Los productores más importantes son Costa de Marfil, Ghana e Indonesia.

Distribución en Perú: la ocurrencia de *Theobroma cacao* en Perú se ha documentado para ocho departamentos (Cajamarca, Cuzco, Huánuco, Junín, Loreto, Madre de Dios, Piura y

San Martín) entre los 0 a 500 msnm, aunque es posible que hayan más departamentos implicados que tengan el hábitat adecuado, como Ayacucho, Pasco y Ucayali (Bennet 2003).



Figura 1 : Fruto del árbol *Theobroma cacao* L.

Fuente: GIZ (2013)

## **2.2. Jerarquía de acciones para el control de los residuos**

- Reducción de la generación de residuos en origen.
- Recuperación de los recursos.
- Eliminación o reducción de la peligrosidad de los mismos.
- Depósito o almacenamiento controlado.

### **Reducción en el origen**

Consiste en reducir la cantidad y/o peligrosidad de los residuos que son generados en la actividad. Es la forma más eficaz de reducir la cantidad de residuos a tratar, los impactos ambientales derivados de la existencia de los mismos y el coste asociado a su manipulación.

### **Recuperación de los recursos**

También conocido como valoración, implica la separación y recogida de los materiales residuales contenidos en los residuos industriales para ser transformados dentro de un proceso de producción y ser reutilizados posteriormente para su fin inicial o para otros fines.

### **Eliminación o reducción de la peligrosidad**

Consiste en la alteración física, química y/o biológica de los residuos con el fin de reducir la toxicidad del residuo, pero cuyo destino final es el vertedero.

### **Depósito o almacenamiento controlado**

También conocida como vertido, implica la evacuación controlada de residuos en un emplazamiento adecuado. Aunque es el método más común para la mayoría de países subdesarrollados como disposición final de sus residuos, ocupa el nivel menos deseable en la jerarquía de acciones.

Cabe señalar que las dos primeras acciones dentro de esta jerarquía del control de residuos hacen referencia a las estrategias de prevención como se mencionó con anterioridad. Además, dichas acciones se inscriben dentro del concepto de minimización de residuos tal como se puede apreciar en la Figura 2.

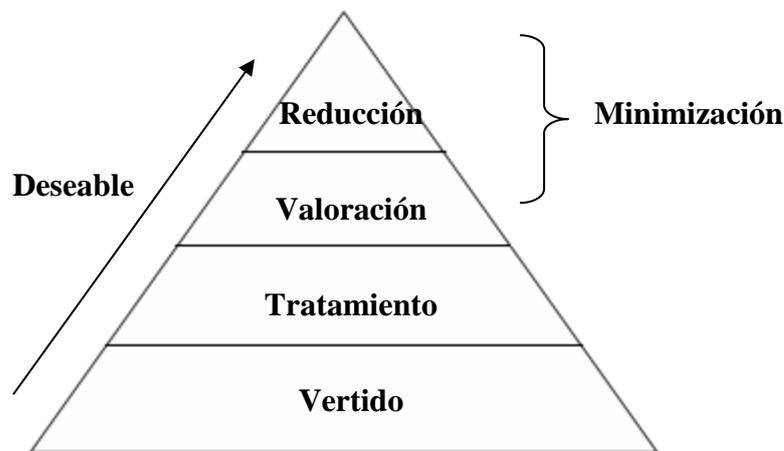


Figura 2 : Jerarquía de acciones para el control de los residuos.

El concepto de minimización y su implicancia en gestión serán descritas a continuación.

#### **2.2.1. Minimización de residuos**

Aguado et al. (1999) definen el concepto de minimización de residuos como el conjunto de estrategias tendentes a reducir el volumen de los mismos, lo que incluye tanto las soluciones orientadas a disminuir la generación en origen como aquellas que pretenden el

aprovechamiento de sus valores potenciales, en forma de materiales recuperables o energía, es decir la valoración de los mismos.

La concepción del término de minimización de residuos surge junto a la evolución de la gestión de los mismos. En un principio, las soluciones que se planteaban al problema de la generación de residuos, consistían simplemente al vertimiento descontrolado, dispersión y dilución de los residuos al medio ambiente. Dicha estrategia se basaba en una supuesta capacidad indefinida del entorno para asimilar cualquier contaminante (Castells 2000).

Posteriormente cuando empezaron a surgir problemas de espacio y se empezó a tener conocimiento de las características persistentes, bioacumulables y tóxicas de los componentes de los residuos en especial los residuos industriales, se consideró la necesidad de controlar dichos contaminantes aplicando métodos de finales de proceso o “end-of-pipe” tales como filtros, depuradoras, vertederos; y métodos de tratamiento de residuos tales como incineradoras, tratamientos físico-químicos etc.

En la actualidad debido a la creciente exigencia principalmente de las reglamentaciones ambientales de los países desarrollados, se están ponderando más las estrategias de prevención de la generación de residuos frente a las de corrección. Esto se traduce en la menor incidencia de tratamientos al final de proceso o “end of pipe”, adopción de tecnologías limpias y la recuperación de los residuos en aquellos procesos donde la producción de residuos sea inevitable.

### **Estrategias de la minimización**

Según Aguado et al. (1999), las principales implicaciones del concepto de minimización son las siguientes:

#### **Reducción de los residuos en la fuente**

- Sustitución de materias primas
- Modificación de procesos
- Reformulación de productos
- Mejora de prácticas de operación

## **Aprovechamiento de los residuos**

- Recuperación, reutilización y reciclado
- Producción de energía

### **2.2.2. Valoración de residuos**

La valoración supone el aprovechamiento de los residuos a través de una serie de técnicas y/o operaciones una vez que la generación del residuo es inevitable.

Si bien el concepto de valoración se encuentra inscrito a las estrategias de la minimización, es necesario ahondar en los términos que derivan de sus implicaciones en la gestión de residuos.

La valoración de los residuos implica llamada vía de las tres “R”:

- La recuperación de todas aquellas materias que puedan volver a usarse.
- El reciclaje por medio de numerosas técnicas existentes y
- La reutilización, directa o indirecta del material.

Aparentemente desde el campo conceptual no resulta sencillo establecer con nitidez una frontera entre estos términos. Algunos autores definen separadamente los tres términos, haciendo énfasis en la diferencia entre el reciclaje y la reutilización. Estos, consideran al reciclaje como el aprovechamiento del residuo o elemento contenido en este, mediante un proceso de transformación para cumplir el mismo u otro fin, mientras la reutilización es definida como la actividad que permite reaprovechar el residuo directamente para el fin que fue elaborado originalmente.

Otros autores como Tchobanoglous et al. (1997) definen al reciclaje de modo que se circunscribe a los otros dos términos, según este autor el reciclaje implica en primer lugar la separación y recogida de materiales residuales (recuperación), en segundo lugar, la preparación de estos para la reutilización, el reprocesamiento, y transformación en nuevos productos y en tercer lugar la reutilización, reprocesamiento, y nueva fabricación de productos.

Del análisis anterior resulta lógico concebir a estos términos como una serie de acciones consecutivas, donde la aparición de una es consecuencia de la realización de la acción que le antecedió. Esto es, si se pretende reaprovechar un residuo como materia prima, la primera acción a realizar es la recuperación de los residuos, posteriormente podemos hablar de reciclaje, puesto que una vez recuperado el material hay que someterlo a una serie de operaciones y/o tratamientos para finalmente volverlo a usar o reutilizar.

Lo que no es muy coherente es que se haga hincapié en el concepto aislado de reutilización, ya que es obvio que si se recicla o recupera algo es para reutilizarlo.

### **2.3 Pirólisis**

El proceso de calentamiento de materiales orgánicos en ausencia de aire se denomina pirólisis o carbonización. Por lo general se utiliza el término pirólisis cuando dicho proceso se enfoca a la obtención de los gases y aceites que se producen y carbonización cuando, como en el caso del carbón vegetal, el proceso se dirige hacia la obtención del producto sólido resultante, carbonizado (Menéndez 2007)

Durante la pirólisis se forma la estructura básica del carbonizado, que se consolida a temperaturas mayores (500-850°C). Simultáneamente durante el proceso de carbonización se presenta la contracción volumétrica de la partícula. Al medir la capacidad de adsorción del carbonizado se encuentran valores muy bajos, lo que se debe a que éste tiene una estructura porosa poco desarrollada ocupada parcialmente por alquitranes condensados durante la carbonización. Las condiciones del proceso de carbonización de la biomasa son fundamentales porque determinan la distribución y características de los productos sólidos (incluyendo su estructura porosa), líquidos y gaseosos generados (Gómez et al. 2010).

Bajas temperaturas de carbonización dan un mayor rendimiento en carbón vegetal, pero que es de baja calidad, es corrosivo, por contener alquitranes ácidos. Una temperatura de 450-500°C ofrece un equilibrio óptimo entre friabilidad y el deseo de un elevado contenido de carbono fijo (FAO 1983).

## 2.4. Carbón activado

El nombre de carbón activado se aplica a una serie de carbones porosos preparados artificialmente para que exhiban un elevado grado de porosidad y una alta superficie interna (Rodríguez 2004).

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 (Bastidas et al. 2010).

Son dos las características fundamentales en las que se basan las aplicaciones del carbón activado: elevada capacidad de eliminación de sustancias y baja selectividad de retención. La elevada capacidad de eliminación de sustancias se debe a la alta superficie interna que posee, si bien porosidad y distribución de tamaño de poros juegan un papel importante. En general, los microporos le confieren la elevada superficie y capacidad de retención. Los mesoporos y macroporos son necesarios para retener moléculas de gran tamaño, como pueden ser colorantes o coloides, y favorecer el acceso y la rápida difusión de las moléculas a la superficie interna del sólido (Universidad de Sevilla, 2009). En la figura 3 podemos apreciar la estructura del carbón luego de la pirólisis, grafito, mientras que en la figura 4 se observa la estructura del carbón activado que es similar a la del grafito, sin embargo los planos no están perfectamente orientados respecto al eje común perpendicular, el desplazamiento angular de una capa con respecto a otra es totalmente al azar y las capas se sobreponen una y otra irregularmente (Hassler 1974).

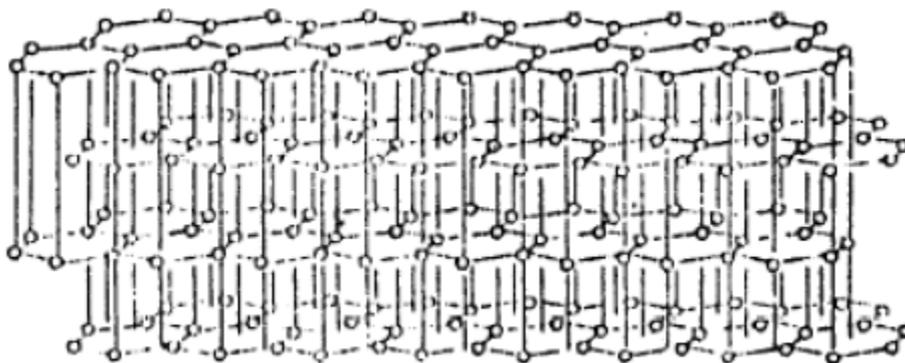


Figura 3 : Estructura propuesta del Grafito

Fuente: Mc Dougall (1980)

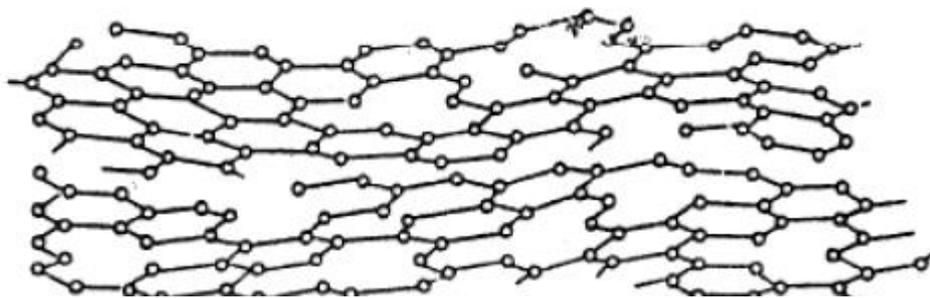


Figura 4 : Estructura propuesta del carbón activado

Fuente: Mc Dougall (1980)

Para la producción de carbón activado se debe partir de una materia prima con propiedades bien definidas tales como abundancia, dureza, estructura inherente de poros, alto contenido de carbono, bajo contenido de ceniza y alto rendimiento en masa durante el proceso de carbonización. Se ha demostrado que materias primas como la madera, el carbón, lignito, mesocarpios y huesos de algunas frutas como el coco y las olivas, presentan buenas propiedades para la activación (Ioannidou y Zabaniotou citados por Bastidas 2010).

La producción de los carbones activados se realiza a través de dos rutas principales: por medio del uso de gases de reacción para el carbono, proceso que también es conocido como activación térmica o física, y por medio de activación química (Gómez et al. 2010).

## **2.4.1. Métodos de activación**

### **2.4.1.1. Activación por el método químico**

La activación física o gasificación parcial es un proceso mediante el cual, el carbonizado reacciona parcialmente con un gas oxidante a temperaturas del orden de 800 a 950°C, donde se eliminan selectivamente átomos de carbono creando una porosidad interna. Los agentes activantes que se suelen usar son: Oxígeno (raramente a escala industrial), aire, vapor de agua (el más usado) y CO<sub>2</sub> (Menéndez 2007).

El proceso estándar a nivel industrial para la producción de carbón activado por medio de activación física incluye una etapa inicial de carbonización de la materia prima en atmósfera inerte seguida de la gasificación parcial del carbonizado. Estas dos etapas del proceso se realizan en reactores del mismo tipo, como hornos rotatorios, o de diferente tipo, como hornos rotatorios para la carbonización y hornos verticales de múltiples etapas (del inglés “multiple-hearth furnace”) para la gasificación parcial. En caso de ser necesario se realiza un proceso de secado de la materia prima en una etapa anterior a la carbonización (Gómez et al. 2010).

#### **2.4.1.2. Activación por el método químico**

El método de activación química se caracteriza porque la carbonización y la activación tienen lugar en una sola etapa, llevada a cabo por la descomposición térmica de la materia prima impregnada con agentes químicos, tales como ácido fosfórico, cloruro de zinc, hidróxido de potasio o tiocianato potásico. La activación química se realiza casi exclusivamente para carbones producidos de materia prima vegetal de origen reciente. Se obtienen rendimientos de hasta un 50%, y la economía del proceso depende, principalmente de la recuperación del agente activante utilizado (Universidad. de Sevilla 2009).

#### **2.4.2. Caracterización del carbón activado**

De acuerdo a la Norma NTP 207.024, existen dos tipos de carbón activado en función a su tamaño:

- Tipo I: Carbones activados en polvo, para fase líquida
- Tipo II: Carbones activados granulados, para fase gaseosa

Los carbones activos pueden clasificarse atendiendo al tamaño de las partículas en carbón activado en polvo (CAP) y carbón activado granular (CAG). Los CAP presentan tamaños menores de 0.18 mm. Los CAG presentan un tamaño medio de partícula entre 1 y 5 mm. Los CAG pueden dividirse en dos categorías: (i) carbón activado troceado y (ii) carbón activado conformado, una forma específica, cilindros, discos, etc. (Menéndez 2007).

### **2.5. Fenómenos de superficie**

Las moléculas en la superficie de una fase están en un ambiente diferente que las que se encuentran en el interior de la fase. La química de superficies se ocupa de los sistemas en los que los efectos superficiales son importantes. Los efectos superficiales son de tremenda

significación industrial y biológica. Muchas reacciones se producen con más presteza sobre la superficie de los catalizadores, y la catálisis heterogénea es importante en la síntesis de productos químicos industriales. Temas como la lubricación, adhesión, corrosión, detergentes y reacciones como en células electroquímicas implican efectos superficiales (Levine 2004).

Una superficie sólida podría parecer homogénea, lisa y por lo tanto se podría pensar que sus propiedades intensivas son constantes en el seno de toda la fase. No obstante Atkins (2008), menciona que una imagen simple de una superficie cristalina perfecta es una bandeja de naranjas en una tienda de comestibles. Entonces podría pensar que una molécula de un gas que colisiona con una superficie botando erráticamente sobre naranjas. La molécula va ir perdiendo energía con cada bote y es probable que escape de la superficie antes que pierda toda su energía cinética como para quedar atrapada. El mismo razonamiento es válido para un sólido cristalino en contacto con una disolución.

Con respecto a la homogeneidad de una superficie, tanto Gómez (2010) como Atkins (2008), mencionan que la superficie de un sólido homogénea es una situación ideal muy difícil de observar en la práctica, en contraste puede estar llena de defectos debido al crecimiento del cristal o bien a procesos sufridos una vez formados.

Un tipo común de defecto superficial es el escalón entre dos capas planas de átomos llamas terrazas. Un defecto de este tipo puede a su vez tener más defectos como las aristas. Según Atkins (2008), cuando un átomo de ubica en una terraza se puede mover a través de ella bajo la influencia del potencial intermolecular, y puede llegar a un borde o al ángulo formado por la arista. Por lo tanto, en vez de interactuar con un solo átomo de la terraza, la molécula ahora actúa con varios, y la interacción puede ser lo suficientemente fuerte como para atraparla. Del mismo modo cuando los iones se depositan desde la solución, la pérdida de interacción de solvatación se compensa con la interacción coulombica fuerte entre los iones que llegan y varios iones en el defecto superficial.

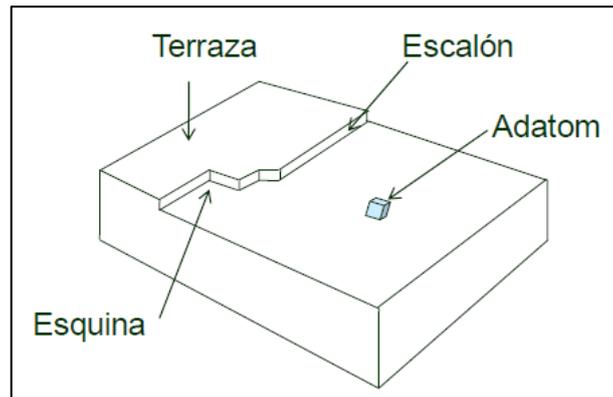


Figura 5 : Defectos superficiales en un sólido

Fuente: Gómez (2010)

En síntesis, si una fase no es homogénea en su superficie, ésta presentará variaciones en sus propiedades intensivas y por lo tanto surgirán efectos superficiales.

### 2.5.1. Energía superficial

Según Castellan (2004), se considera un sólido compuesto por moléculas esféricas ordenadas en un empaquetamiento compacto, las moléculas estarán unidas por medio de una energía cohesiva  $E$  por mol y  $\epsilon = E/N$  por molécula. Cada molécula estará unida a otras doce y la fuerza de enlace será  $\epsilon/12$ . Si la capa superficial también es compacta, una molécula superficial estará unida a solo nueve de sus vecinas. La energía total de enlace de una molécula superficial será  $9\epsilon/12 = 3\epsilon/4$ . Es decir, una molécula superficial estará unida con solo un 75% de la energía de unión de una molécula del interior. Por lo tanto, se puede concluir que la energía de una molécula en la superficie de un sólido es mayor que la de una molécula que se encuentra al interior. De lo anterior se desprende que para llevar una molécula del interior a la superficie del sólido debe suministrársele energía.

### 2.5.2. Tensión superficial

Dentro del seno de un líquido las moléculas experimentan fuerzas de atracción en todas direcciones: para una fuerza aplicada en una dirección siempre encontraremos otra aplicada en la dirección exactamente opuesta. En eso consiste la simetría. Estas fuerzas reciben el nombre de fuerzas de cohesión (Lara-Barragán y Núñez 2007).

Del mismo modo, Hugh y Freedman (2009), menciona que, en un líquido, las moléculas ejercen fuerzas de atracción entre sí; la fuerza neta sobre una molécula dentro del volumen del líquido es 0, pero una molécula en la superficie es atraída hacia el volumen (Figura 6).

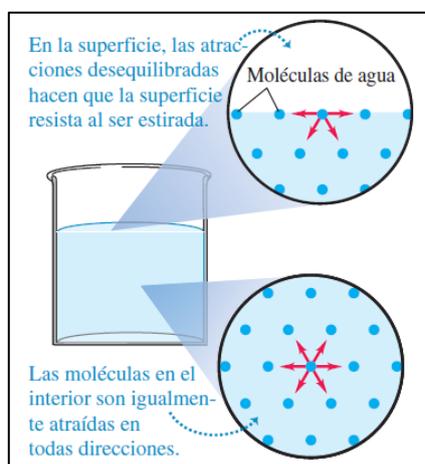


Figura 6 : Comportamiento de las moléculas de agua en la superficie

Fuente: Hugh y Freedman (2009)

En la superficie del líquido se pierde la simetría de las fuerzas de cohesión; una molécula de la superficie del líquido experimenta la fuerza cohesiva neta solamente en dirección hacia abajo y, en consecuencia, presiona las moléculas que se encuentran inmediatamente por debajo de ella. Las moléculas superficiales no se aceleran como pensaríamos, ya que la fuerza cohesiva se encuentra en equilibrio con la reacción que le aplica las moléculas inmediatamente por debajo de ellas, en respuesta a la presión ejercida (Lara-Barragán y Núñez 2007).

Las fuerzas cohesivas, cuya dirección de aplicación está sobre la superficie, impiden la separación de las moléculas, por lo que provocan que la superficie del agua se comporte como si fuera una membrana elástica. Por ello, el líquido tiende a minimizar su área superficial, tal como lo hace una membrana estirada (Hugh y Freedman 2009).

Esta tracción hacia adentro sobre las moléculas superficiales hace que la superficie del líquido se contraiga y se resista a estirarse o romperse. Esta propiedad de todos los líquidos se denomina *tensión superficial*, la que, por tener su origen en las fuerzas de cohesión superficiales, depende también de la anchura de la superficie que se estira (Wilson y Buffa 2007).

Según Núñez (2013), el amontonamiento de las moléculas en la membrana superficial requiere la inversión de un trabajo. Este trabajo es el necesario para traer las moléculas del seno del líquido y colocarlas sobre la capa superficial de mayor densidad. Cuanto mayor sea el área de la membrana formada, mayor será el trabajo invertido.

Asumiendo que se tiene una película de líquido en un bastidor de alambre que posee un lado móvil (ver Figura 7) para aumentar el área de la película en un diferencial  $dA$ , se debe realizar una cantidad proporcional de trabajo. La energía libre de Gibbs de la película aumenta en  $\gamma dA$ , donde  $\gamma$  es la energía libre de Gibbs superficial por unidad de área. El aumento de la energía libre de Gibbs implica que al movimiento del alambre se opone una fuerza  $f$ ; si el alambre se mueve un diferencial de distancia  $dx$ , el trabajo realizado es  $f dx$ . Igualando ambos aumentos de energía:

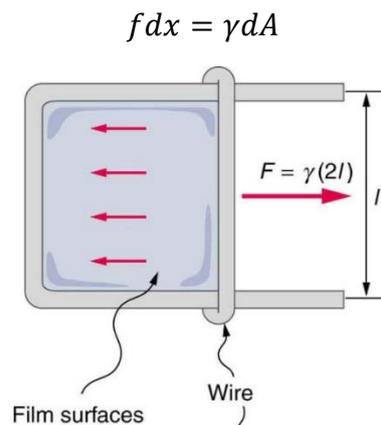


Figura 7 : Tensión superficial en un bastidor de alambre

Fuente: Hugh y Freedman (2009)

Si  $l$  es la longitud de la parte móvil, el aumento del área es  $2(ldx)$ . El factor 2 se debe a que la película tiene ambos lados. Por lo tanto:

$$f dx = \gamma(2l)dx$$

$$f = 2l\gamma$$

Así, la tensión superficial  $\gamma$  en una película se define como la relación entre la fuerza de tensión superficial  $F$  y la longitud  $d$  a lo largo de la cual actúa:

$$\gamma = \frac{f}{2l} \text{ (definición de tensión superficial).}$$

La unidad para la tensión superficial en el SI es el Newton por metro, que es numéricamente igual a la razón del aumento de la energía de Gibbs superficial con el área.

Finalmente, Wilson y Buffa (2007), mencionan que la tensión superficial suele disminuir al aumentar la temperatura. Al aumentar la temperatura, las moléculas de un líquido se mueven con mayor rapidez y las interacciones entre ellas tienen un efecto menor sobre su movimiento, así que la tensión superficial disminuye.

### **2.5.3. Presión dentro de una burbuja**

Según Hugh y Freedman (2009), la tensión superficial causa una diferencia de presión entre el interior y el exterior de una burbuja de jabón o una gota de líquido. La burbuja consiste en dos películas superficiales esféricas con una capa delgada de líquido entre ellas (Figura 8). A causa de la tensión superficial, las películas tienden a contraerse en un intento por minimizar su área superficial, pero al contraerse la burbuja comprime el aire interior, aumentando la presión interior hasta un nivel que impide una mayor contracción.

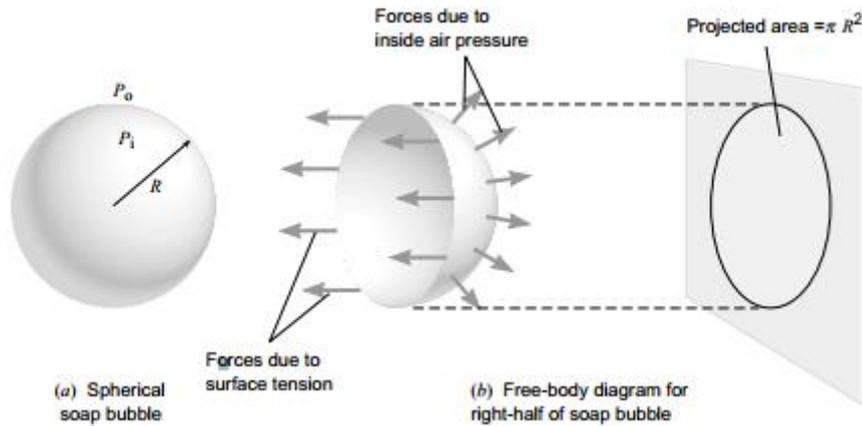


Figura 8 : Tensión en la película superficial de una burbuja

Fuente: Singh y Kaur (2016)

Se puede deducir una expresión para el exceso de presión dentro de una burbuja en términos de su radio  $R$  y de la tensión superficial  $\gamma$  del líquido. Cada mitad de la burbuja está en equilibrio; en la Figura 6 se muestra la mitad derecha. Las fuerzas en la superficie circular plana donde esta mitad se une a la otra mitad izquierda son la fuerza hacia la izquierda de la tensión superficial y la fuerza hacia la derecha debido a la presión del aire en la mitad izquierda. La circunferencia del círculo a lo largo del cual actúa  $\gamma$  es  $2\pi R$ . La fuerza de tensión superficial total para cada superficie (interior y exterior) es  $\gamma(2\pi)$ , para un total de  $(2\gamma)(2\pi)$ . La presión del aire empuja tanto a la derecha como hacia afuera sobre la mitad derecha de la burbuja, pero la fuerza resultante debida a esa presión es sólo hacia la derecha; su magnitud es la presión por  $\pi R^2$ , el área del círculo donde se unen las dos mitades. Para que la suma de fuerzas sea 0, debemos tener:

$$(2\gamma)(2\pi R) = p(\pi R^2),$$

$$p = \frac{4\gamma}{R}$$

En general, la ecuación deducida nos da la diferencia entre la presión interior y la exterior.

$$p_{int} - p_{ext} = \frac{4\gamma}{R}$$

La importancia de esta ecuación radica en la increíble diferencia de presión que puede contener una burbuja en su interior en función de su radio, por ejemplo si consiguiéramos formar una microburbuja de agua cuyo diámetro sea de 0.2 micrómetros,  $p_{int} - p_{ext} = 1.46 \times 10^6 Pa = 14.4 \text{ atmósferas}$

#### 2.5.4. Interfase

En termodinámica se define como fase a una región del espacio con propiedades intensivas (como P, T, c) constantes. Si tenemos dos fases en contacto, deben diferenciarse en algunas de estas propiedades y por lo tanto debe existir una zona de transición donde las propiedades cambien desde su valor en una fase hasta el valor que adquieren en otra (Tuñón et al. 2010).

De hecho, salvo que la fase se encuentre en el vacío, cualquier fase de un sistema está en contacto real con otra. En la frontera que las separa, ocurren ciertos fenómenos debidos a la naturaleza desigual de ambas, fenómenos que no se verifican de manera similar en el interior de cada una (Katz 2017).

Según Levin (2004), se denomina interfase a la región tridimensional de contacto entre dos fases  $\alpha$  y  $\beta$ , en la que sus propiedades varían desde las correspondientes a la fase  $\alpha$  hasta las de la fase  $\beta$ . Por tanto, de una región no homogénea, cuyas propiedades intensivas (en este caso la concentración) cambian con la posición.

Por otro lado, Katz (2017), menciona que, si la superficie de contacto entre las distintas fases es despreciable frente a la masa del sistema, la magnitud de las propiedades superficiales será tan pequeña respecto a la magnitud de las propiedades extensivas de las fases que podrá despreciarse. No obstante, cuando las superficies de las fases en contacto son grandes en relación a la masa del sistema tal como el caso de los sólidos pulverizados o de nieblas, las propiedades superficiales, especialmente las extensivas, se vuelven importantes y hasta el punto que pueden condicionar el comportamiento global del sistema.

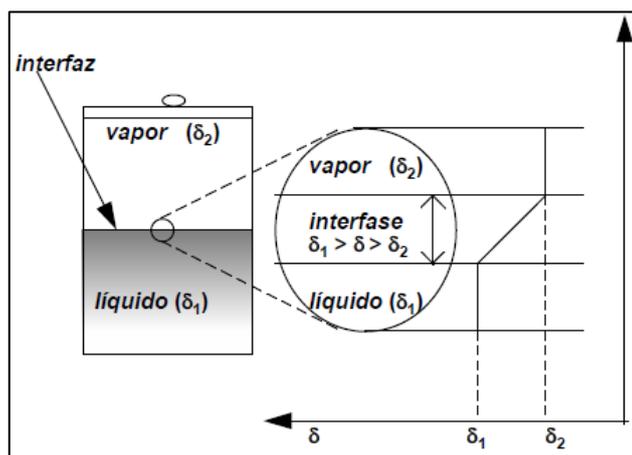


Figura 9 : Interfaz bidimensional como concepto geométrico e Interfase como región tridimensional

Fuente: Katz (2017)

### 2.5.5. Adsorción

Según Atkins (2008), la adhesión de partículas a una superficie se llama adsorción. La sustancia que se fija por adsorción es el adsorbato y el material subyacente que se analizará en las secciones posteriores se llama adsorbato. El fenómeno inverso de la adsorción se le conoce como desorción.

El grado de adsorción o adsorción superficial se expresa normalmente como la fracción de recubrimiento,  $\theta$ :

$$\theta = \frac{\text{número de sitios de adsorción ocupados}}{\text{número de sitios de adsorción disponibles}}$$

La velocidad de adsorción,  $d\theta/dt$ , es la velocidad de cambio del recubrimiento superficial, y se determina por observación del cambio en la fracción de recubrimiento con el tiempo.

#### 2.5.5.1. Fisorción

En la fisorción o adsorción física hay una interacción de van der Waals entre el adsorbato y el sustrato. Las interacciones de van der Waals tienen largo alcance, pero son débiles y la energía liberada cuando una partícula es fisorbida es del mismo orden de magnitud que la

entalpía de condensación. Estas pequeñas energías puede ser adsorbidas como vibraciones de la red y disipadas como movimiento térmico, y una molécula botando sobre la superficie perderá gradualmente su energía y finalmente se adsorberá gradualmente en un proceso llamado acomodación (Atkins 2008).

Según Levine (2004), la fisisorción es un proceso no específico debido a que las fuerzas que intervienen no lo son (fuerzas de van der Waals) y no existe una selectividad marcada entre adsorbato – adsorbente. Asimismo, Levine menciona que los cambios de entalpía que aparecen en la fisisorción normalmente van de -4 a -40 kJ/mol. En contraste con Levine, Gómez (2010), señala que los calores liberados de este proceso exotérmico van de -20 a -40 kJ/mol y que el fenómeno de adsorción puede darse en multicapas. La entalpía de adsorción ( $\Delta H_{ads}$ ) para la primera capa viene determinada por las fuerzas entre el adsorbente (M) y el adsorbato (A), mientras que la adsorción para las capas siguientes depende de las interacciones entre A-A y por lo tanto es similar a la entalpía de condensación (Figura 10).

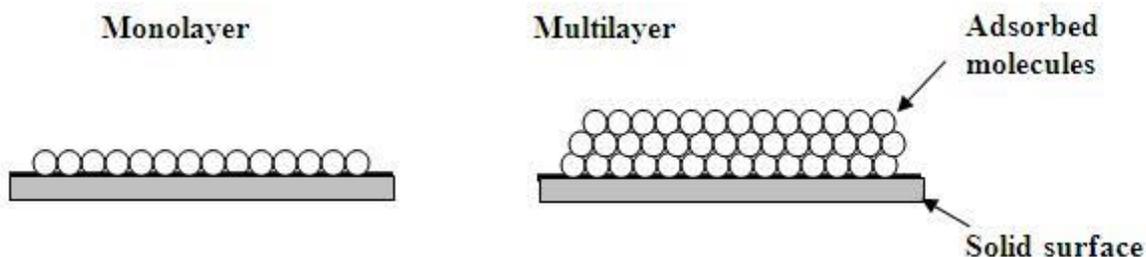


Figura 10 : Fisisorción en una monocapa y en una multicapa

Fuente: Gómez (2010)

Finalmente, Atkins (2008) y Gómez (2010), señalan que las moléculas fisisorbidas mantienen su identidad debido que la energía liberada por el cambio de entalpía es insuficiente para determinar rupturas de enlaces en el adsorbato, aunque su geometría puede estar distorsionada por la presencia de la superficie.

### 2.5.5.2. Quimiosorción

En la quimiosorción o también conocida como adsorción química, las moléculas se adhieren a la superficie formando un enlace químico (generalmente covalente), y prefieren sitios que maximicen su número de coordinación con el adsorbente (Atkins 2008).

La quimiosorción es semejante a las reacciones químicas ordinarias por su elevada especificidad. Por ejemplo, el  $N_2$  queda quimiosorbido a temperatura ambiente sobre Fe, W, Ca y Ti, pero no sobre Ni, Ag, Cu o Pb (Levin 2004).

Por otro lado, Atkins (2008) y Gómez (2010) sostienen que la entalpía de quimiosorción es mucho mayor que la de fisiosorción y los valores típicos están en el orden de  $-200$  kJ/mol. También la distancia entre la superficie y el átomo superficial más cercano del adsorbato es típicamente más corta que en la fisiosorción. Por lo tanto, existe una interacción más fuerte entre el adsorbato y el sustrato.

Una molécula quimisorbida se puede romper debido a la demanda de valencias libres de los átomos superficiales, y la existencia de fragmentos moleculares en la superficie como resultado de la quimiosorción es la razón por la cual las superficies sólidas catalizan las reacciones (Atkins 2008).

Por último, dado que la quimiosorción implica la formación de un enlace entre adsorbato y el adsorbente, el proceso se detiene tras la formación de una monocapa sobre la superficie; aunque sólo una capa puede estar quimisorbida puede producirse adsorción física de nuevas capas de adsorbato sobre la primera (Gómez 2010).

### **2.5.6. Isotermas de adsorción**

En los estudios de adsorción, se mide la cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada en función de la presión  $P$  del gas en equilibrio con el sólido. El recipiente que contiene el adsorbente se sitúa en un baño termostático y se separa el adsorbato gaseoso mediante una llave. El número de moles de gas  $n$  adsorbidas sobre una muestra sólida se puede calcular a partir del cambio que se observa en la presión del gas cuando la muestra entra en contacto con el gas (Levine, 2004).

Repitiendo el experimento a distintas presiones iniciales, se obtienen datos de cantidad de gas adsorbido frente a la presión en equilibrio a una temperatura dada. Estos datos de

cantidad de gas adsorbido frente a la presión de gas que queda en equilibrio tomados a una misma temperatura constituyen la Isoterma de adsorción (Gómez 2010).

### 2.5.6.1. Isotermas de adsorción en sistema sólido-gas

Según Castro (2016), la representación de la cantidad de gas adsorbido frente a la presión relativa a temperatura constante se define como isoterma de adsorción. Ésta se basa en medir la cantidad del gas (adsorbato) adsorbido por un sólido (adsorbente) a una temperatura constante, en función a la presión de equilibrio.

La presión se expresa como la presión relativa ( $P/P_0$ ), siendo  $P_0$  la presión de saturación del gas, y la cantidad adsorbida por unidad de masa de adsorbente se expresa como masa del gas en moles o también en función del volumen adsorbido. Según la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) dependiendo de la forma de las isotermas se pueden clasificar en 6 tipos como se muestra en la Figura 11.

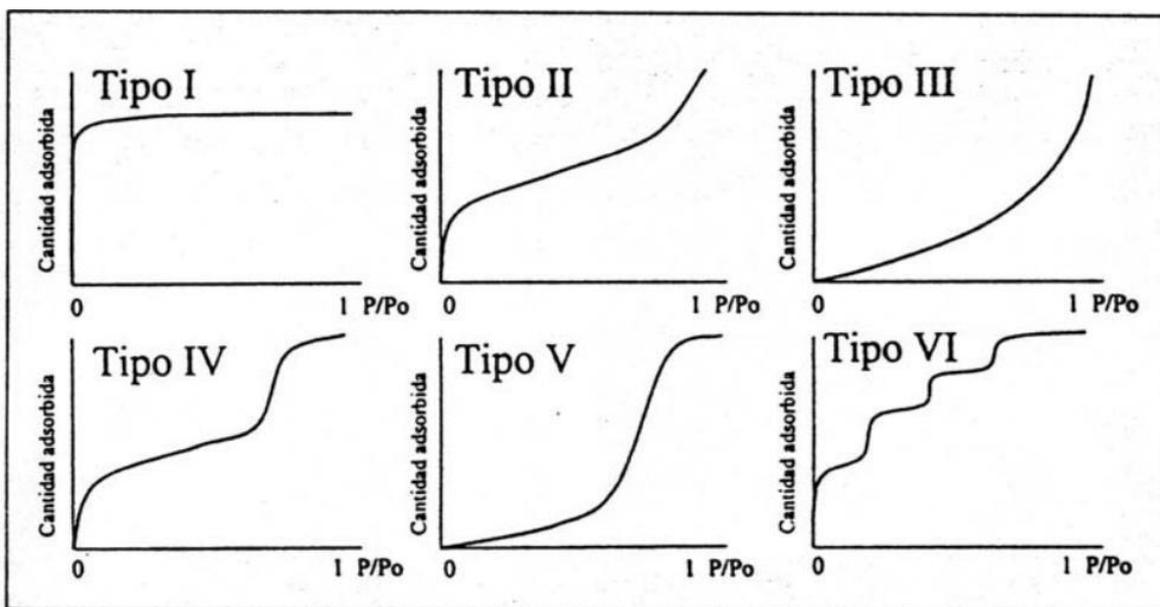


Figura 11 : Clasificación de las isotermas de adsorción

Fuente: Gregg y Sing (1982)

Tipo I: Conocida como tipo Langmuir. Caracteriza a los procesos en los que se efectúa el llenado de microporos (menores a 2 nm). Es el caso más frecuente de los carbones activados.

Tipo II: Es típico de los procesos de adsorción sobre sólidos no porosos o macroporosos (mayor a 50 nm). Representa la adsorción que transcurre desde la monocapa a la multicapa y su estudio está definido mediante el modelo de BET. En este caso, es característico el llamado punto B, que indica el momento en el que se contempla una monocapa.

Tipo III: Es característica de procesos de adsorción en sólidos no porosos, en los que la interacción adsorbente- adsorbato es débil, por lo que no se forma el codo de las isothermas tipo II ni se puede definir el punto B. Su estudio resulta más difícil debido a que no existe prácticamente una interacción superficial sólido-gas.

Tipo IV: Tiene lugar en materiales mesoporosos y presenta ciclos de histéresis. El proceso de adsorción involucra la aparición inicial de una monocapa y al aumentar la presión relativa se genera una multicapa. Su parte inicial se asemeja a la de la isoterma tipo II, pero a presiones moderadas inicia la condensación del gas en los mesoporos. Ejemplos representativos de este tipo de isoterma son los sílices y las alúminas.

Tipo V: Es poco común y también difícil de analizar. La afinidad del adsorbente (poroso en este caso, en contraste con el tipo III) por el adsorbato es baja y la histéresis enlaza con el llenado de los poros. Además, nunca se obtienen superficies específicas ni distribución de tamaños de poros que sean fiables. Es típica de la adsorción de vapor de agua por carbones a temperaturas cercanas a la del ambiente.

Tipo VI: Este tipo de isothermas se caracteriza por presentar adsorción de gases nobles en multicapas sobre superficies uniformes. Las primeras capas, las cuales se adsorberán en cierto rango de presiones sirven de base para el llenado de 2 o más capas. Se trata de procesos de adsorción cooperativos que contribuyen a que una capa actúe positivamente en la formación de la siguiente mediante interacciones laterales de las propias moléculas.

#### **2.5.6.2 Isothermas de adsorción en un sistema sólido líquido**

Según Spark (2003) las isothermas de adsorción dentro de un sistema sólido-líquido se pueden describir mediante cuatro tipos generales de isothermas (S, L, H y C), que se muestran en la Figura 12.

Isoterma de tipo S: La pendiente aumenta inicialmente con la concentración de adsorción, pero eventualmente disminuye y se vuelve cero a medida que se llenan los sitios de adsorción vacantes. Este tipo de isoterma indica que a bajas concentraciones, la superficie tiene una baja afinidad por el adsorbente, que aumenta a concentraciones más altas.

La isoterma en forma de L (Langmuir): Se caracteriza por una pendiente decreciente a medida que aumenta la concentración, ya que los sitios de adsorción vacantes disminuyen a medida que se cubre el adsorbente. Dicho comportamiento de adsorción podría explicarse por la alta afinidad del adsorbente por el adsorbato en bajas concentraciones, que luego disminuye a medida que aumenta la concentración.

La isoterma de tipo H (alta afinidad): Es indicativa de fuertes interacciones adsorbato-adsorción, como los complejos de la esfera interna.

La isoterma de tipo C son indicativas de un mecanismo de partición mediante el cual los iones o moléculas adsorbentes se distribuyen o reparten entre la fase interfacial y la fase de solución global sin ningún enlace específico entre el adsorbente y el adsorbato.

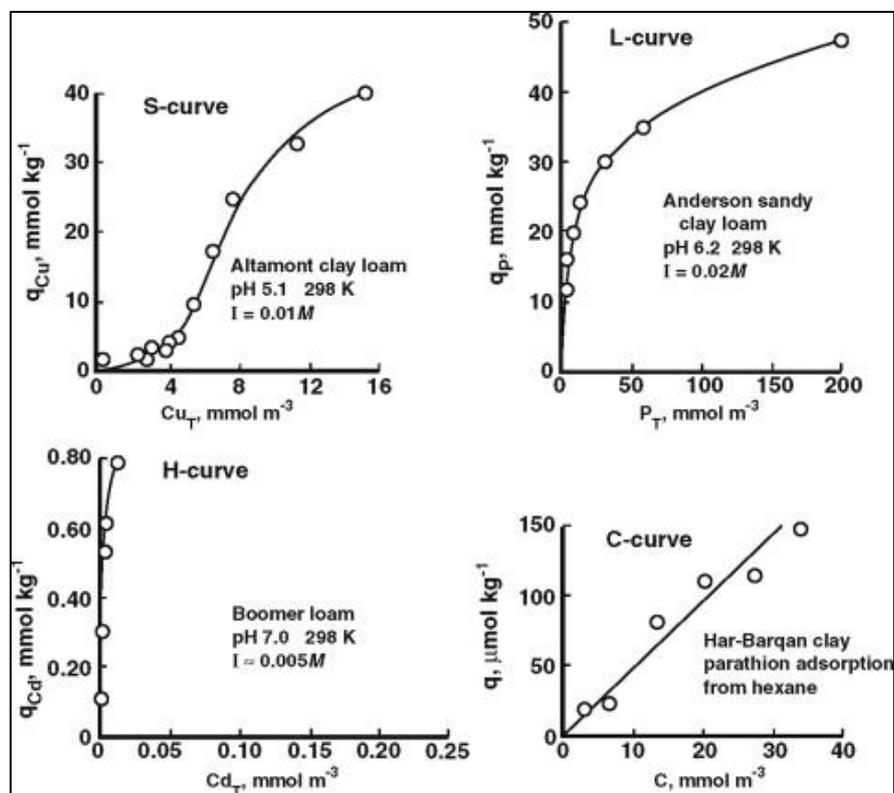


Figura 12 : Principales isotermas de adsorción en sistemas sólido-líquido

Fuente: Spark (2003)

## 2.5.7. Modelos de isotermas

### 2.5.7.1. Isotermas de Freundlich

Según Castellan (2004), la isoterma de Freundlich fue una de las primeras ecuaciones propuestas para relacionar la cantidad adsorbida con la concentración del material en disolución:

$$y = kc^{1/n}$$

Donde  $y$  es la cantidad adsorbida por unidad de masa adsorbente,  $c$  es la concentración y  $k$  y  $n$  son constantes. Otros parámetros de utilidad son:

$x$ : cantidad de adsorbato adsorbida en una cantidad dada de adsorbente

$m'$ : cantidad de adsorbente donde sucede la adsorción

$y = x/m'$ : cantidad adsorbida en unidades mol de adsorbato por masa de adsorbente

$y_{máx}$ : máxima adsorción

Midiendo  $y$  como una función de  $c$  y representando gráficamente  $\log y$  versus  $\log c$ , es posible hallar los valores de  $n$  y  $k$  a partir de la pendiente y la intersección de la línea. La isoterma de Freundlich falla si es muy alta la concentración (o presión) del adsorbato.

$$\log y = \log k + \frac{1}{n} \log c$$

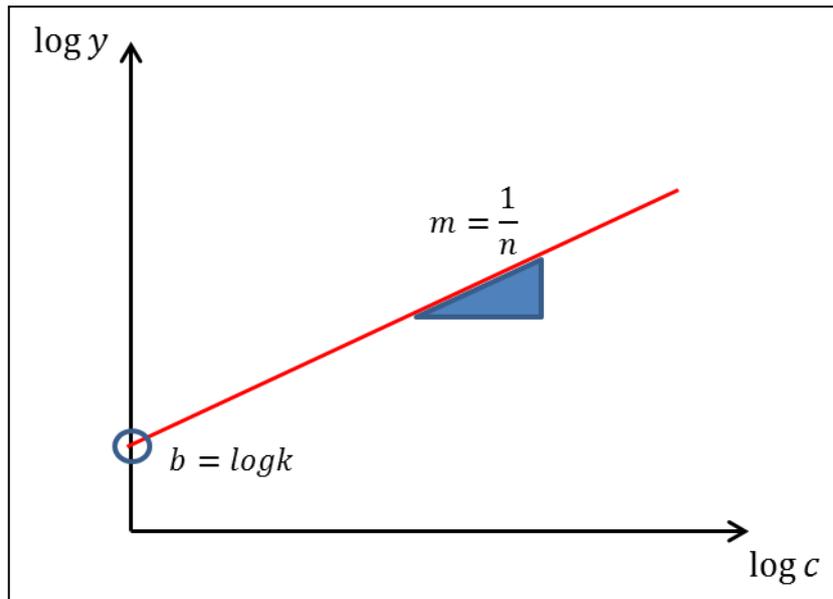


Figura 13 : Gráfica de ecuación de Freundlich linealizada

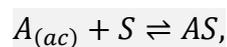
Fuente: Castellan (2004).

### 2.5.7.2. Isoterma de Langmuir

Según Atkins (2008), es la isoterma más simple, físicamente plausible y se basa en tres suposiciones:

- La adsorción no puede extenderse más allá del recubrimiento de una monocapa.
- Todos los sitios son equivalentes y la superficie es uniforme (es decir, la superficie es perfectamente plana en escala microscópica).
- La posibilidad de una molécula de adsorberse en un sitio dado es independiente de la ocupación de los sitios vecinos (es decir, no hay interacciones entre las moléculas adsorbidas)

Según Castellan (2004), se puede representar el proceso de adsorción por medio de una ecuación química. Si el adsorbato es un soluto en medio acuoso, podemos expresar el equilibrio:



Donde  $A$  es el adsorbato acuoso,  $S$  es un lugar desocupado sobre la superficie y  $AS$  representa una molécula de  $A$  adsorbida o un sitio ocupado sobre la superficie. La constante de equilibrio puede expresarse como:

$$K = \frac{x_{AS}}{x_S c},$$

Donde  $x_{AS}$  es la fracción mol de lugares ocupados en la superficie,  $x_S$  es la fracción mol de lugares libres en la superficie y  $c$  es la concentración de la disolución. Es más común usar  $\Theta$  para  $x_{AS}$ . Entonces,  $x_S = (1 - \Theta)$  y la ecuación puede escribirse como

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = Kc,$$

que es la isoterma de Langmuir;  $K$  es la constante de equilibrio para la adsorción. Despejando  $\Theta$ , obtenemos:

$$\theta = \frac{Kc}{1 + Kc}$$

Si definimos  $Y$  como la cantidad de adsorción en unidades de moles de adsorbato por masa de adsorbente,  $Y_{max}$  como la adsorción máxima, entonces:

$$\theta = \frac{y}{y_{max}}$$

Entonces:

$$\frac{y}{y_{max}} = \frac{Kc}{1 + Kc},$$

Luego:

$$y = \frac{Kcy_{max}}{1 + Kc},$$

que si se invierte, resulta

$$\frac{1}{y} = \frac{1}{y_{max}K} \left(\frac{1}{c}\right) + \frac{1}{y_{max}}$$

Representando gráficamente  $1/y$  en función de  $1/c$ , pueden determinarse las constantes  $K$  y  $y_{max}$  a partir de la pendiente y el intercepto con el eje de las ordenadas.

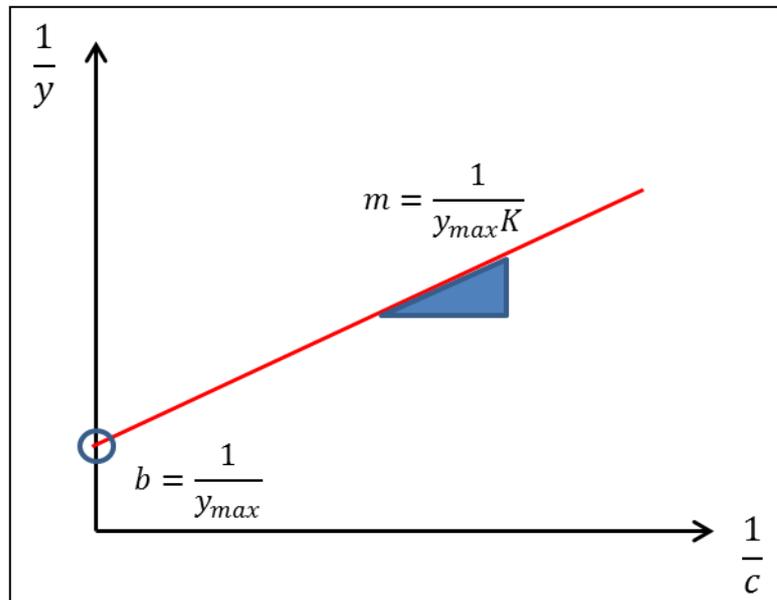


Figura 14 : Gráfica de ecuación de Langmuir linealizada

Fuente: Castellan (2004)

La Figura 15 se muestra la gráfica  $\theta$  en función de la concentración. A concentraciones bajas,  $Kc < 1$  y  $\theta = Kc$ , de modo que  $\theta$  aumenta linealmente con la concentración. A concentraciones altas, la superficie está casi totalmente cubierta con una capa monomolecular, de manera que los cambios en la concentración producen poca variación en la cantidad adsorbida.

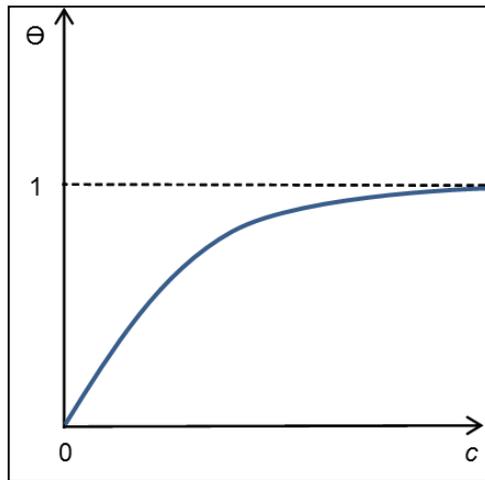


Figura 15 : Isotherma de Langmuir

Fuente: Castellan (2004).

### 2.5.7.3. Isotherma B.E.T.

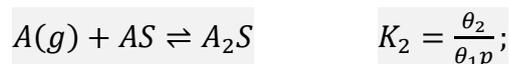
Brunauer, Emmet y Teller desarrollaron un modelo para la adsorción en capas múltiples. Dieron por sentado que la primera etapa de la adsorción es

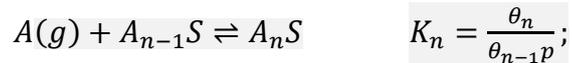


Ecuación (1)

donde  $k_1$  es la constante de equilibrio,  $\theta_1$  es la fracción de sitios de la superficie cubiertos por una sola molécula y  $\theta_v$  es la fracción de sitios vacíos. Si no sucediera nada más, está sería la isoterma de Langmuir.

Después se aceptó que las moléculas adicionales se acomodan una sobre otra para formar diversas capas múltiples. Se interpretó el proceso como una secuencia de reacciones químicas, cada una con una constante de equilibrio apropiada:





donde el símbolo  $A_nS$  indica un sitio en la superficie que contiene tres moléculas de A una sobre otra.  $\theta_i$  es la fracción de sitios en los que la pila de moléculas A tiene  $i$  capas.

La interacción entre la primera molécula de A y el sitio de la superficie es única, dependiendo de la naturaleza particular de la molécula A y de la superficie. Sin embargo, cuando la segunda molécula de A se coloca sobre la primera, la interacción no puede ser muy diferente de la existente entre las dos moléculas de A en el líquido; lo mismo es cierto cuando la tercera molécula se coloca sobre la segunda. Todos los procesos, excepto el primero, pueden considerarse como esencialmente equivalentes a licuefacción, por lo que debe tener la misma constante de equilibrio,  $K$ . En consecuencia el tratamiento BET supone que

$$K_2 = K_3 = K_4 = \dots = K_n = K,$$

Ecuación (2)

donde  $K$  es la constante de equilibrio para la reacción  $A(g) \rightleftharpoons A(\text{líquido})$ . Entonces,

$$K = \frac{1}{p^\circ},$$

Ecuación (3)

donde  $p^\circ$  es la presión de vapor de equilibrio del líquido.

Podemos utilizar las condiciones de equilibrio para calcular los valores de  $\theta_i$ .

Tenemos:

$$\theta_2 = \theta_1 K p, \quad \theta_3 = \theta_2 K p, \quad \theta_4 = \theta_3 K p \dots$$

Ecuación (4)

Combinando las primeras, tenemos

$$\theta_3 = \theta_1(Kp)^{i-1}.$$

Repetiendo la operación, encontramos:

$$\theta_i = \theta_1(Kp)^{i-1}.$$

Ecuación (5)

La suma de todas estas fracciones ha de ser igual a la unidad:

$$1 = \theta_v + \sum_{i=1} \theta_i = \theta_v + \sum_i \theta_1(Kp)^{i-1}$$

En la segunda escritura hemos reemplazado  $\theta_i$  por su igual de la ecuación (5). Si temporalmente hacemos que  $Kp = x$ , esto se convierte en

$$1 = \theta_v + \theta_1(1 + x + x^2 + x^3 + \dots)$$

Si ahora suponemos que el proceso prosigue indefinidamente, entonces  $n \rightarrow \infty$  y la serie no es más que el desarrollo de  $1/(1-x) = 1 + x + x^2 + x^3 + \dots$ . Por lo tanto,

$$1 = \theta_v + \frac{\theta_1}{1-x}$$

Ecuación (6)

Utilizando la condición de equilibrio para la primera adsorción, encontramos que  $\theta_v = \theta_1/K_1p$ . Definimos una nueva constante,  $c = K_1/K$ , y entonces

$$\theta_v \frac{\theta_1}{cx}$$

y la ecuación (6) resulta:

$$1 = \theta_1 \left( \frac{1}{cx} + \frac{1}{1-x} \right)$$

$$\theta_1 = \frac{cx(1-x)}{1+(c-1)x}$$

Ecuación (7)

Sea  $N$  el número total de moléculas adsorbidas por unidad de masa de adsorbente y  $c_s$  es el número total de sitios en la superficie por unidad de masa. Entonces,  $c_s\theta_1$  es el número de sitios que contiene una molécula,  $c_s\theta_2$  es el número de sitios que contienen dos moléculas, y así sucesivamente. Por tanto,

$$N = c_s(1\theta_1 + 2\theta_2 + 3\theta_3 + \dots) = c_s \sum_i i\theta_i$$

De la ecuación (5), tenemos  $\theta_i = \theta_1(Kp)^{i-1}$ , lo cual da a  $N$  la forma

$$N = c_s\theta_1 = \sum_{i=1}^{\infty} ix^{i-1} = c_s\theta_1(1 + 2x + 3x^2 + \dots)$$

Reconocemos esta serie como la derivada anterior:

$$1 + 2x + 3x^2 + \dots = \frac{d}{dx}(1 + x + x^2 + x^3 + \dots)$$

$$= \frac{d}{dx} \left( \frac{1}{1-x} \right) = \frac{1}{(1-x)^2}$$

Utilizando este resultado en la expresión para  $N$ , obtenemos

$$N = \frac{c_s\theta_1}{(1-x)^2}$$

Si la superficie completa estuviera cubierta con una monocapa, entonces se adsorberían  $K_m = c_s$  y

$$N = \frac{N_m \theta_1}{(1 - x)^2}$$

Empleando el valor de  $\theta_1$  de la ecuación (7), está se convierte en:

$$N = \frac{N_m c x}{(1 - x)[1 + (c - 1)x]}$$

Ecuación (8)

La cantidad adsorbida se presenta generalmente como el volumen de gas adsorbido, medido a STP. El volumen es, por supuesto, proporcional a  $N$ , de la forma que tenemos  $N/K_m = v/v_m$ , o también:

$$v = \frac{v_m c x}{(1 - x)[1 + (c - 1)x]}$$

Ecuación (9)

Recordando que  $x = K_p$  y que  $K = 1/p^\circ$ , tenemos finalmente la isoterma BET:

$$v = \frac{v_m c p}{(p^\circ - p)[1 + (c - 1)(p/p^\circ)]}$$

Ecuación (10)

El volumen,  $v$ , se mide como una función de  $p$ . A partir de los datos podemos obtener el valor de  $v_m$  y  $c$ . Obsérvese que cuando  $p = p^\circ$ , la ecuación tiene una singularidad y  $v \rightarrow \infty$ . Esto explica la brusca subida de la isoterma (Figura 16) a medida que la presión se aproxima a  $p^\circ$ .

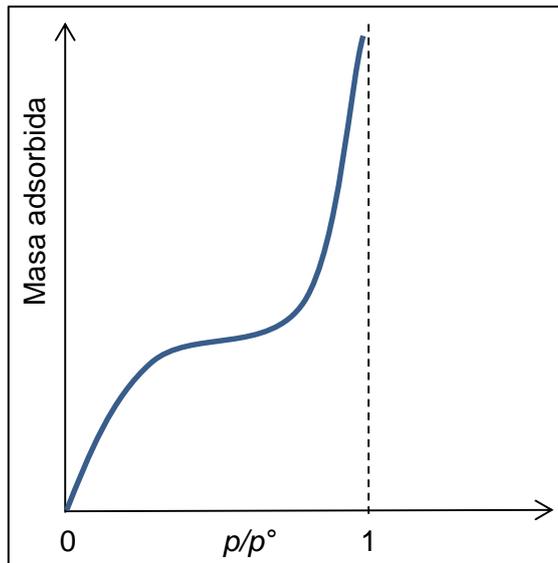


Figura 16 : Forma general de la isoterma de BET

Fuente: Castellan (2004).

Para obtener las constantes  $c$  y  $v_m$ , multiplicamos ambos miembros de la ecuación (10) por  $(p^\circ - p)/p$ :

Después tomamos el recíproco de ambos miembros

$$\frac{p}{v(p^\circ - p)} = \frac{1}{v_m c} + \left(\frac{c - 1}{v_m c}\right)\left(\frac{p}{p^\circ}\right)$$

Ecuación (11)

## 2.6. Ondas mecánicas

Según Hugh y Freedman (2009) una onda mecánica es una perturbación que viaja por un material o una sustancia que es el medio de la onda. Al viajar la onda por el medio, las partículas que constituyen el medio sufren desplazamientos de varios tipos, dependiendo de la naturaleza de la onda.

Giancoli (2008), menciona que las ondas se pueden desplazar a través de grandes distancias, pero el medio en sí sólo tiene un movimiento limitado y oscila en torno a un

punto de equilibrio como en el movimiento armónico simple. Por ende, aunque una onda no es materia, el patrón de onda puede viajar en la materia. Además, menciona, que portan energía de un lugar a otro.

Serway y Jewett (2008) menciona que todas las ondas mecánicas requieren 1) alguna fuente de perturbación, 2) un medio que contenga elementos que sean factibles de perturbación y 3) algún mecanismo físico a partir del cual los elementos del medio puedan influirse mutuamente.

### 2.6.1. Clasificación de ondas

Por otro lado, Tippens (2011), señala que las ondas se clasifican de acuerdo con el tipo de movimiento que generan en una parte determinada del medio en el cual se producen, respecto a la dirección en la que se propaga la onda.

Un tipo de onda es la onda transversal. En ella, la vibración de las partículas individuales del medio es perpendicular a la dirección de la propagación de la onda. Por ejemplo, Al sacudir el extremo de la cuerda una vez, se crea un pulso en ella, (ver figura 17). Si se moviera el extremo de la cuerda hacia arriba y hacia abajo repetidamente, se crearía una onda viajera con las características que no tiene un pulso. A medida que viaja el pulso, cada elemento perturbado de la cuerda se mueve en una dirección perpendicular a la dirección de propagación.

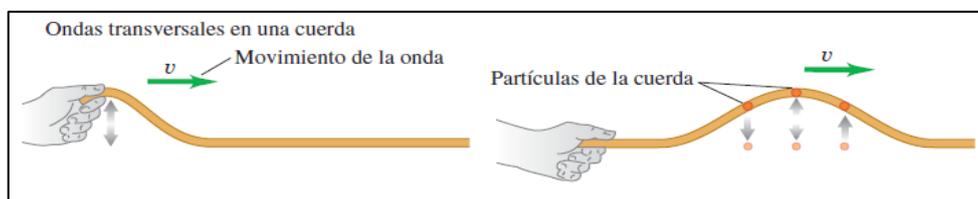


Figura 17 : Onda transversal en una cuerda

Fuente: Hugh y Freedman (2009)

Otro tipo de onda, es la onda longitudinal. Este tipo de onda las partículas del resorte se desplazan en la misma dirección en la que avanza la perturbación. Si por ejemplo generamos una perturbación en un resorte en espiral (Figura 18), las espiras cercanas al extremo

izquierdo se comprimen formando una condensación. Cuando cesa la fuerza de distorsión, un pulso de condensación se propaga a lo largo del resorte. Ninguna parte del resorte se mueve mucho respecto a su posición de equilibrio, pero el pulso continúa recorriendo el resorte. Si las espiras del resorte fueran forzadas a separarse hacia la izquierda, se generaría una rarefacción. Después de que cese la fuerza perturbadora, se propagara un pulso de rarefacción a lo largo del resorte. En general, una onda longitudinal consiste en una serie de condensaciones y rarefacciones que se desplazan en determinada dirección.

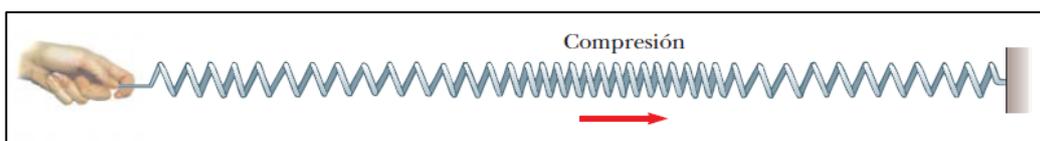


Figura 18 : Onda longitudinal en un resorte

Fuente: Serway y Jewett (2008)

Adicionalmente, Giancoli (2008) menciona que toda onda continua o periódica, tiene como su fuente una perturbación que es continua y oscilatoria; esto es, la fuente es una vibración u oscilación. Así, la fuente de cualquier onda es una vibración. Si la fuente vibra de forma sinusoidal con movimiento armónico simple (MAS), entonces la onda en sí —cuando el medio es perfectamente elástico— tendrá una forma sinusoidal tanto en el espacio como en el tiempo.

### 2.6.2. Parámetros de una onda

La Figura 19 muestra algunas de las cantidades importantes usadas para describir una onda sinusoidal periódica. Los puntos altos en una onda se llaman *crestas*; los puntos bajos, *valles*. La **amplitud**,  $A$ , es la altura máxima de una cresta, o la profundidad de un valle, en relación con el nivel normal (o de equilibrio). El balanceo total de una cresta a un valle es el doble de la amplitud. La distancia entre dos crestas sucesivas se llama **longitud de onda**,  $\lambda$ . La longitud de onda también es igual a la distancia entre cualesquiera dos puntos idénticos sucesivos en la onda. La **frecuencia**,  $f$ , es el número de crestas o ciclos completos que pasan por un punto dado por unidad de tiempo. El **periodo**,  $T$ , es igual a  $1/f$  y es el tiempo transcurrido entre dos crestas sucesivas que pasan por el mismo punto en el espacio.

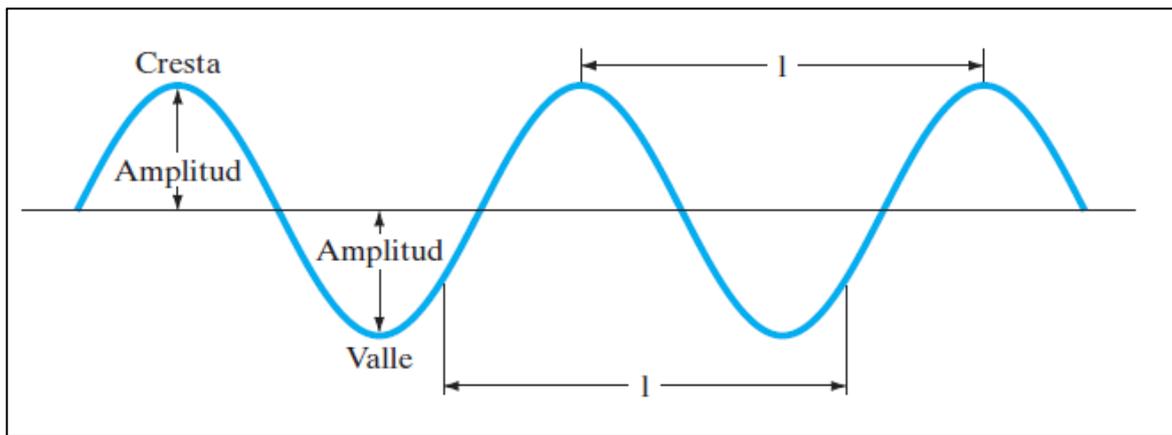


Figura 19 : Parámetros que caracterizan una onda

Fuente: Giancoli (2008)

### 2.6.3. Función de onda

El desplazamiento de una onda sinusoidal que viaja a lo largo del eje  $x$  hacia la derecha se puede representar matemáticamente por la siguiente ecuación:

$$D(x, t) = A \operatorname{sen} \left[ \frac{2\pi}{\lambda} (x - vt) \right]$$

La función  $D(x, t)$  describe una curva que representa la forma real de la onda en el espacio en el tiempo  $t$ . Dado que  $v = \lambda f$ , podemos escribir la ecuación anterior en otras formas convenientes:

$$D(x, t) = A \operatorname{sen} \left( \frac{2\pi x}{\lambda} - \frac{2\pi t}{T} \right)$$

donde  $T = 1/f = \lambda/v$  es el periodo; y

$$D(x, t) = A \operatorname{sen}(kx - \omega t)$$

donde  $\omega = 2\pi f = 2\pi/T$  es la frecuencia angular y  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  se llama número de onda.

La cantidad  $(kx - \omega t)$ , y su equivalente en las otras dos ecuaciones, se llama fase de la onda. La velocidad  $v$  de la onda a menudo se llama velocidad de fase, pues describe la velocidad de la fase (o forma) de la onda y se puede escribir en términos de  $v$  y  $k$ :

$$v = \lambda f = \left(\frac{2\pi}{k}\right) \left(\frac{\omega}{2\pi}\right) = \frac{\omega}{k}$$

#### 2.6.4. Derivación de la función de onda

La velocidad de las partículas en una onda sinusoidal en una posición determinada “ $x$ ” está dada por la primera derivada parcial respecto al tiempo  $\frac{\partial}{\partial t}$  de la función onda:

$$v_D(x, t) = \frac{\partial D(x, t)}{\partial t} = \omega A \cos\left(\omega t - \omega \frac{x}{v}\right)$$

La aceleración de la partícula en una onda sinusoidal en una posición determinada “ $x$ ” está dada por la segunda parcial respecto al tiempo  $\frac{\partial^2}{\partial^2 t}$  de la función onda:

$$a_D(x, t) = \frac{\partial^2 D(x, t)}{\partial^2 t} = -\omega^2 A \operatorname{sen}\left(\omega t - \omega \frac{x}{v}\right)$$

Por otro lado, si derivamos la función onda  $D(x, t)$  respecto a la posición  $\frac{\partial}{\partial x}$  para un instante  $t$  en el tiempo, obtendremos la pendiente de la “*cuerda*” o “*hilo*”:

$$\frac{\partial D(x, t)}{\partial x} = -\frac{\omega}{v} A \cos\left(\omega t - \omega \frac{x}{v}\right)$$

Si aplicamos una segunda derivada a la función onda  $D(x, t)$  respecto a la posición  $\frac{\partial^2}{\partial^2 x}$  para un instante  $t$  en el tiempo, obtendremos la “*curvatura o concavidad de la cuerda*”:

$$\frac{\partial^2 D(x, t)}{\partial^2 x} = -\frac{\omega^2}{v^2} A \sin\left(\omega t - \omega \frac{x}{v}\right)$$

Finalmente, muchos tipos de onda reales satisfacen una ecuación que es equivalente de la segunda ley de Newton del movimiento para partículas. Esta ecuación de movimiento para una onda se le conoce como ecuación de onda, la cual resulta al igualar el término  $A \sin\left(\omega t - \omega \frac{x}{v}\right)$  de la ecuación para la aceleración de la partícula y la concavidad de la cuerda:

$$\frac{\partial^2 D(x, t)}{\partial^2 t} - v^2 \frac{\partial^2 D(x, t)}{\partial^2 x} = 0$$

Ésta es la ecuación de onda unidimensional y puede describir no sólo ondas de amplitud pequeña en una cuerda estirada, sino también ondas longitudinales de amplitud pequeña (como las ondas sonoras) en gases, líquidos y sólidos elásticos, en cuyo caso  $D$  se refiere a las variaciones de presión.

### 2.6.1. Ondas Sonoras

En relación a la definición de sonido, Tippens (2011), señala El sonido es una onda mecánica longitudinal que se propaga por un medio elástico, el cual se producirá siempre y cuando existan dos factores: una fuente de vibración mecánica y un medio elástico por el que se propague la perturbación. De forma complementaria, Giancoli (2008), señala que se pueden distinguir Primero, debe haber una *fuentes* del sonido; como con cualquier onda mecánica, la fuente de una onda sonora es un objeto en vibración. Segundo, la energía se transfiere desde

la fuente en forma de *ondas* sonoras longitudinales. Y tercero, el sonido es *detectado* por el oído o por un micrófono.

Según Hugh y Freedman (2009), las ondas sonoras más sencillas son las senoidales, las cuales tienen la frecuencia, la amplitud y la longitud de onda completamente especificadas. Por otro lado, Serway y Jewett (2008), las ondas sonoras se dividen en tres categorías que cubren diferentes intervalos de frecuencia:

1) Las *ondas audibles* se encuentran dentro del intervalo de sensibilidad del oído humano. Es posible generarlas en una variedad de formas, como de instrumentos musicales, voces humanas o bocinas.

2) Las *ondas infrasonicas* tienen frecuencias por abajo del intervalo audible. Los elefantes usan ondas infrasonicas para comunicarse mutuamente, aun cuando estén separados por varios kilómetros.

3) Las *ondas ultrasónicas* tienen frecuencias por arriba del alcance audible.

#### **2.6.1.1. Función de ondas Sonoras**

Hugh y Freedman (2009), afirman que las ondas sonoras suelen dispersarse en todas direcciones a partir de la fuente sonido, con una amplitud que depende de la dirección y la distancia a la fuente. Idealmente, una onda sonora que se propaga sólo en la dirección  $+x$  dicha onda se describe con una función de onda  $D(x, t)$ , que da el desplazamiento instantáneo y de una partícula en el medio, en la posición  $x$  y en el instante  $t$ . Si la onda es senoidal, podemos expresarla usando la ecuación

$$D(x, t) = A \text{sen}(kx - \omega t)$$

Finalmente, La Figura 20 muestra  $D(x, t)$  y  $p(x, t)$  para una onda senoidal en  $t=0$ . También muestra cómo partículas individuales de la onda se desplazan en ese instante. Si bien  $D(x, t)$  y  $p(x, t)$  describen la misma onda, estas funciones están desfasadas un cuarto de ciclo; en un instante dado, el desplazamiento es máximo donde la fluctuación de presión es cero, y

viceversa. En particular, se puede observar que las compresiones (puntos de máxima presión y densidad) y las expansiones o rarefacciones (puntos de mínima presión y densidad) son puntos de *zero* desplazamiento.

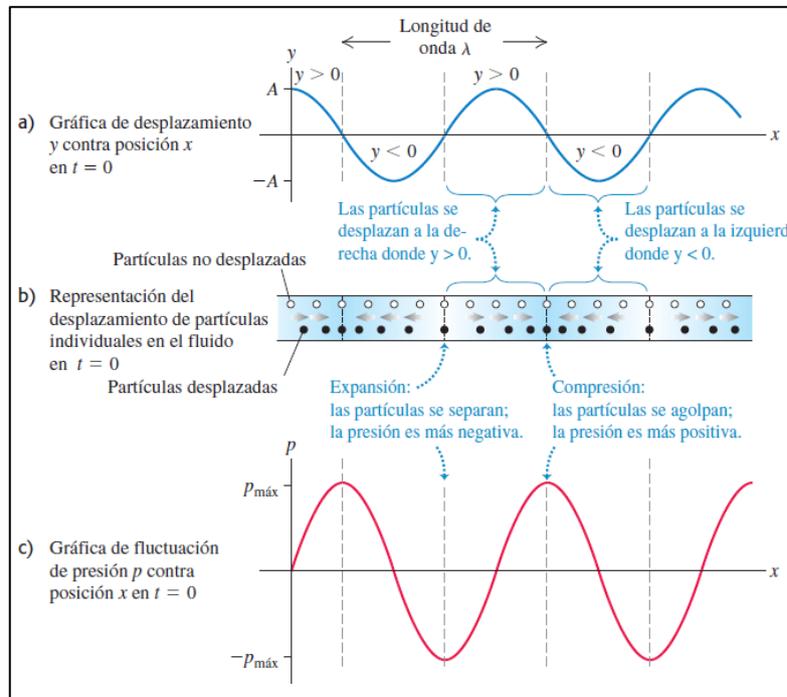


Figura 20 : Desplazamiento de una onda sonora en el aire

Fuente: Hugh y Freedman (2009)

### 2.6.1.2. Velocidad de una onda Sonora

Según Giaconli (2008), una expresión matemática para modelar la velocidad del sonido y en general a cualquier onda longitudinal:

$$v = \sqrt{\frac{\text{Factor de fuerza elástica}}{\text{Factor de inercia}}}$$

En particular para una onda, para las ondas sonoras que viajan en un líquido o gas

$$v = \sqrt{\frac{B}{\rho}}$$

donde  $B$  es el módulo volumétrico y  $\rho$  la densidad del aire.

### 2.6.1.3. Energía, potencia e intensidad de propagación de una onda Sonora

Para cualquier sistema oscilatorio que experimente un movimiento armónico simple (MAS), es decir que la partícula se desplace una distancia  $-A$  a  $+A$ , pasando por una posición de equilibrio, tal como una onda longitudinal, se puede derivar una expresión matemática para representar la energía entregada por dicha onda

Debido a que MAS puede ocurrir sólo cuando no hay fricción, por lo que la energía mecánica total  $E$  permanece constante.

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}kx^2$$

Como la masa oscila de atrás hacia adelante alternadamente, la energía cambia continuamente de energía potencial a energía cinética, y de nuevo a energía potencial. En los puntos extremos  $x = -A$  y  $x = +A$ , toda la energía está almacenada como energía potencial. En esos puntos extremos, la masa se detiene momentáneamente cuando cambia el sentido de su movimiento, por lo que  $v=0$  y:

$$E = \frac{1}{2}m(0)^2 + \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}kA^2$$

donde  $A$  es el máximo desplazamiento (amplitud) y  $k$  es la constante de resorte asociada al movimiento armónico simple de una onda longitudinal. Asimismo, podemos escribir  $k$  en términos de la velocidad angular asociada al MAS:

$$\omega^2 = \frac{k}{m}$$

Por lo tanto:

$$k = \omega^2 m = \left(\frac{2\pi}{T}\right)^2 m = 4\pi^2 m f^2$$

Reemplazando en la ecuación de la conservación de la energía mecánica tenemos:

$$E = 2\pi^2 m f^2 A^2$$

Para ondas tridimensionales que viajan en un medio elástico, la masa  $m = \rho V$ , donde  $\rho$  es la densidad del medio y  $V$  es el volumen de una pequeña rebanada del medio. El volumen  $V = Sl$ , donde  $S$  es el área transversal a través de la que viaja la onda (Figura 21), y podemos escribir  $l$  como la distancia que recorre la onda en un tiempo  $t$  como  $l = vt$ , donde  $v$  es la rapidez de la onda. Por lo tanto,  $m = \rho V = \rho Sl = \rho Svt$  y

$$E = 2\pi^2 \rho Svt f^2 A^2$$

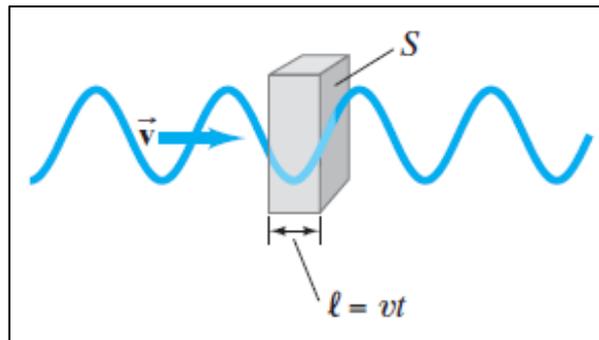


Figura 21 : Onda propagándose en volumen del medio

Fuente: Giancoli (2008)

A partir de esta ecuación se tiene el importante resultado de que la energía transportada por una onda es proporcional al cuadrado de la amplitud y al cuadrado de la frecuencia.

La *tasa* promedio de energía transferida es la potencia promedio  $P$ :

$$P = \frac{E}{t} = 2\pi^2 \rho S v f^2 A^2$$

Finalmente, la **intensidad**,  $I$ , de una onda se define como la potencia promedio transferida a través de una área unitaria perpendicular a la dirección del flujo de energía:

$$I = \frac{P}{S} = 2\pi^2 \rho v f^2 A^2$$

### 2.6.2. Ultrasonido

Según Vargas et al. (2008), el ultrasonido se define como una serie de ondas mecánicas, generalmente longitudinales, originadas por la vibración de un cuerpo elástico (tal como el uso cristal piezoeléctrico) y propagadas por un medio material cuya frecuencia supera a la del sonido audible por el humano: 20,000 ciclos/segundo o 20 kilohertzios (20 KHz). Estas ondas sonoras corresponden básicamente a la rarefacción y compresión periódica del medio en el cual se desplazan.

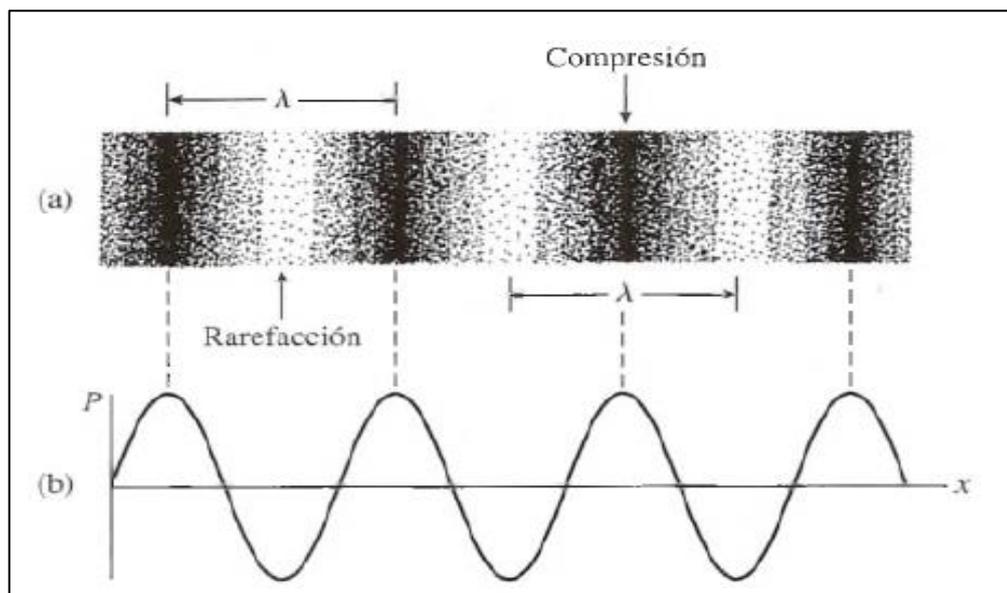


Figura 22 : (a) Compresiones y rarefacciones de una onda de sonido en el aire en un instante específico, (b) La variación sinusoidal de la presión en función del desplazamiento

Fuente: Tippens (2011).

La energía ultrasónica se genera en el transductor, que contiene a los cristales piezoeléctricos, éstos poseen la capacidad de transformar la energía eléctrica en sonido y viceversa, de tal manera que el transductor o sonda actúa como emisor y receptor de ultrasonidos (Figura 23). La circonita de titanio de plomo es la cerámica usada como cristal piezoeléctrico y que constituye el alma del transductor. Existen cuatro tipos básicos de transductores: Sectoriales, anulares, de arreglo radial y los lineales; difieren sólo en la manera en que están dispuestos sus componentes. Los transductores lineales son los más frecuentemente empleados en ecografía musculoesquelética, se componen de un número variable de cristales piezoeléctricos de forma rectangular que se sitúan, uno frente al otro, funcionan en grupos, de modo que al ser estimulados producen o emiten simultáneamente un haz ultrasónico. La velocidad de transmisión del sonido varía dependiendo del tipo de material por el que atraviese. Los factores que determinan la velocidad del sonido a través de una sustancia son la densidad y la compresibilidad, así tenemos que los materiales con mayor densidad y menor compresibilidad transmitirán el sonido a una mayor velocidad.

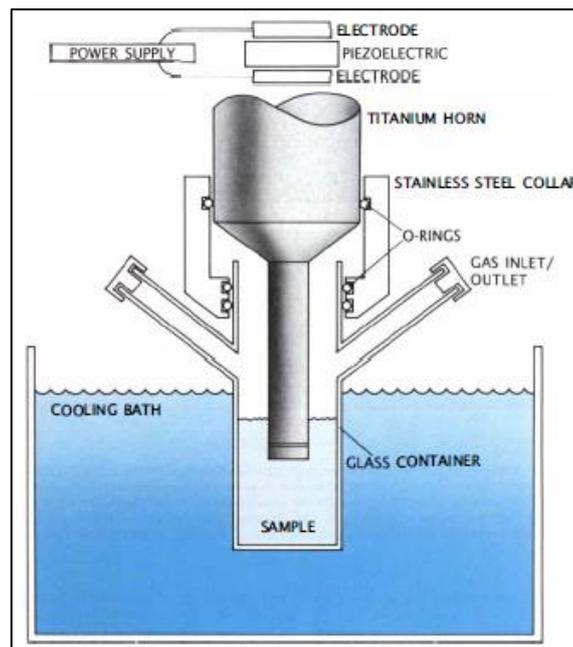


Figura 23 : Representación de un transductor

Fuente: Suslick (1989).



Por ejemplo, a la presión  $p_a$  y la temperatura inicial  $T_b$  la materia se encuentra en estado líquido. Si quisiéramos transformarla a vapor manteniendo la presión constante, tendríamos que desplazarnos horizontalmente hacia la derecha sobre la línea de presión  $p_a$  hasta la temperatura  $T_c$ . Esto implicaría un aumento de la temperatura a presión constante. No obstante, la evaporación de un líquido también se puede conseguir si por ejemplo mantenemos constante la temperatura inicial  $T_b$  y reducimos la presión  $p_a$  bajando en línea recta hasta  $p_s$ , en este nuevo punto nos encontramos en la fase de vapor. Por lo tanto, en el caso del fluido agua, se puede condensar y/o evaporar, si hacemos un cambio en la presión. Un líquido se dice cavitado cuando las burbujas de vapor se forman y crecen como consecuencia de una reducción de la presión. Cuando la fase de transición resulta de un cambio en la presión hidrodinámica, aparece un flujo compuesto de dos fases (una parte líquida y su vapor) llamado flujo cavitante (Eisenberg 1969).

Los flujos cavitantes pueden ser estudiados a través del tubo Venturi. Éste consiste en un tubo con una sección central corta y estrecha llamada garganta, mientras que los extremos de la tubería son anchos. De acuerdo con la ecuación de Bernoulli, cuando la velocidad del flujo se incrementa, la presión decrece. A velocidades de flujo suficientemente altas, el en el cuello de garganta de una tubería de Venturi empezará a vaporizarse debido que en esta sección la velocidad es más alta y la presión circundante del flujo será menor que la presión de vapor del líquido (Figura 25).

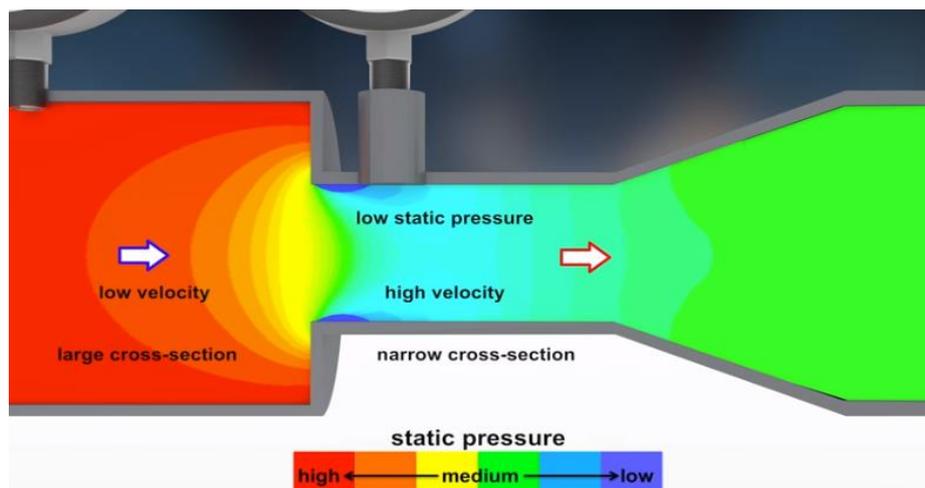


Figura 25 : Variación de la presión con el cambio de velocidad a través de una tubería de Venturi

Figura 26 Fuente: Institute for Energy Technology at HSR University of Applied Sciences Rapperswil in Switzerland (2016)

La cavitación por lo tanto, implica la formación de burbujas en las zonas donde la presión local del fluido es menor que la presión de vapor del mismo ( $p_{Local} < p_{vapor}$ ). Mientras las burbujas se mantengan en la zona de baja presión crecerán rápidamente a un tamaño miles de veces superior que en su estado líquido. Posteriormente, las burbujas colapsarán tan pronto alcancen una región con la presión por encima de la presión de vapor. Debido a que el agua de las burbujas de vapor ocupa miles de veces menos volumen luego de haberse condensado a su estado líquido, el colapso de cada burbuja es un espectacular evento que emite ondas de choque y por ende ruido.

El proceso de inicio de la cavitación se llama "inceptión de cavitación". Marchegiani (2006) menciona que a fin de producir una cavidad en líquido, este primero debe ser estirado y posteriormente desgarrado (esfuerzo de tracción). La facultad de un líquido de soportar un esfuerzo de tracción es llamada "esfuerzo de tracción" y está dado por la capacidad del líquido para soportar presiones negativas antes de pasar a la fase gaseosa. La Figura 26 muestra la capacidad del agua en relación al esfuerzo de tracción y la temperatura.

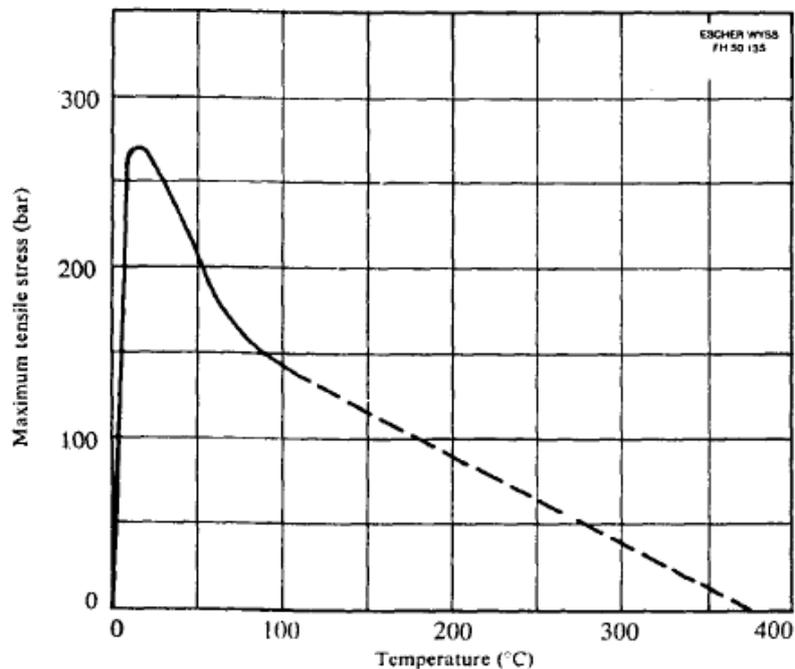


Figura 27 : Variación del esfuerzo de tracción del agua con la temperatura

Fuente: Carlton (2007).

De igual manera, Carlton (2007), menciona que el agua pura puede resistir una baja presión considerable (es decir, tensión negativa) sin sufrir cavitación. El hecho de que las tensiones de tracción antes mencionadas, y que el comienzo de la cavitación se produzca con el arribo a la tensión de vapor, conduce a la suposición que las impurezas deben de estar presentes en el líquido. Por lo tanto, una condición necesaria para su inicio es la presencia de puntos débiles en el agua o impurezas, los cuales romperán los enlaces entre las moléculas de la misma. Estos puntos conocidos como “núcleos” son generalmente diminutas burbujas de gases adheridas a materiales sólidos presentes en los líquidos.

Durante el ciclo de crecimiento y colapso de una burbuja de cavitación, hay un período breve y débilmente inestable durante la fase inicial de crecimiento que puede causar una pequeña rugosidad de la superficie de la burbuja (Brennen 1995). Pero, mucho más importante, es la fase de rebote al final del colapso cuando la compresión del contenido de la burbuja causa que  $d^2R/dt^2$  (variación de la velocidad de crecimiento del radio de burbuja) cambie de los valores negativos pequeños a inicios del colapso a valores positivos muy grandes cuando la burbuja está cerca de su tamaño mínimo.

Esta fuerte inestabilidad durante la fase de rebote parece tener varias consecuencias diferentes. Cuando el entorno de la burbuja es fuertemente asimétrico, por ejemplo, la burbuja está cerca de una pared sólida o una superficie libre, la perturbación dominante que se desarrolla es un chorro reentrante (microjet). La superficie de la burbuja más alejada de la pared acelera hacia adentro más rápidamente que el lado cercano a la pared y esto da como resultado un microjet reentrante de alta velocidad que penetra en la burbuja y puede alcanzar velocidades muy altas (Figura 27).



Figura 28 : Crecimiento y colapso de una burbuja de cavitación

Fuente: Institute for Energy Technology at HSR University of Applied Sciences  
Rapperswil in Switzerland (2016)

### 5.6.3.2. El micro chorro o *micro-jet*

El colapso de la burbuja de cavitación es un proceso violento que genera ondas de choque altamente localizadas, de gran amplitud y microjets. Cuando este colapso ocurre cerca de una superficie sólida, estas perturbaciones intensas generan tensiones superficiales altamente localizadas y transitorias. Con materiales más blandos, las microfisuras individuales causadas por el colapso de las burbujas son a menudo observadas. No obstante, con los materiales más duros utilizados en la mayoría de las aplicaciones, es la repetición de la carga debido a repetidos colapsos la que causa fatiga en la superficie local y el posterior desprendimiento de piezas de material (Figura 28).

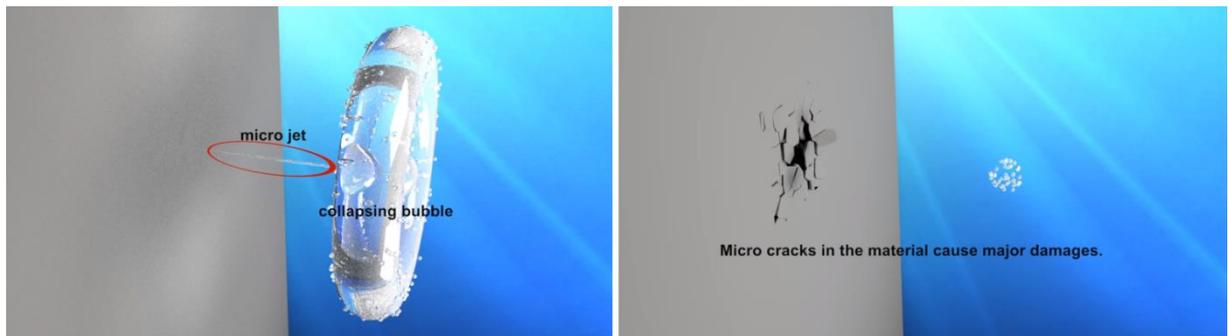


Figura 29 : Erosión causada por la implosión de una burbuja cavitada

Fuente: Institute for Energy Technology at HSR University of Applied Sciences  
Rapperswil in Switzerland (2016)

### 5.6.3.3. Sonoquímica

Tipos de cavitación

Según Balcazar (2013), existen dos clases de cavitación, uno con flujo y otro con líquido estático:

- a) Cavitación por flujo
- b) Cavitación por ondas

Como se describió en los párrafos anteriores, la cavitación por flujo se da en tuberías donde la presión estática del fluido alcanza valores próximos a la presión de vapor del mismo, tal como ocurre en la garganta de un tubo de Venturi. En cuanto a la cavitación por ondas, se manifiesta cuando se propagan ondas ultrasónicas a través de un líquido en estado de reposo, denominándose cavitación acústica.

Según Suslick (1989), los químicos generalmente inducen la cavitación no mediante la aplicación de presión mecánica, sino más bien al generar ondas de sonido intensas en un líquido. Dichas ondas crean regiones alternas de compresión y expansión que pueden formar burbujas de 100 micras de diámetro. Las burbujas implosionan violentamente en menos de un microsegundo, calentando su contenido a 5.500 grados centígrados, aproximadamente la temperatura de la superficie del sol.

El estudio de los efectos inusuales de las ondas intensas de sonido viajando a través de un líquido se conoce como sonoquímica. Es necesario recalcar que solo se puede observar los efectos de la sonoquímica usando ondas sonoras que estén por encima de 16 kHz o 16 ciclos por segundo (ultrasonido). Estos efectos químicos del ultrasonido derivan de los procesos físicos de cavitación, el cual como se mencionó anteriormente, crean, agrandan e implosionan cavidades gaseosas y vaporosas en un líquido.

Al igual que cualquier onda sonora, las ondas ultrasónicas consisten en ciclos de compresión y expansión. Los ciclos de compresión ejercen una presión positiva sobre el líquido, empujando las moléculas a juntarse; en contraste, los ciclos de expansión ejercen una presión negativa, separando las moléculas entre sí. Durante el ciclo de expansión, una onda de sonido de suficiente intensidad puede generar cavidades. Un líquido se mantiene unido por fuerzas atractivas, que determinan la resistencia a la tracción de un líquido. Para que se forme una cavidad, se necesita una gran presión negativa asociada con el ciclo de expansión de la onda de sonido para superar la resistencia a la tracción del líquido.

La cantidad de presión negativa necesaria depende del tipo y la pureza del líquido. Para líquidos verdaderamente puros, las resistencias a la tracción son tan grandes que los generadores de ultrasonidos disponibles no pueden producir suficiente presión negativa para generar cavidades. Suslick (1989), menciona que en agua pura, se necesitarían más de 1000 atmósferas de presión negativa, sin embargo, los generadores de ultrasonidos más potentes producen solo alrededor de 50 atmósferas de presión negativa. No obstante, la resistencia a la tracción de los líquidos se ve reducida por el gas atrapado en las grietas de pequeñas partículas sólidas.

Cuando una grieta llena de gas está expuesta a una presión negativa del ciclo de una onda de sonido, la reducción la presión hace que el gas en la grieta se expanda hasta que se lanza una pequeña burbuja en solución. La mayoría de los líquidos están suficientemente contaminados por pequeñas partículas para iniciar la cavitación. En el agua del grifo, las presiones negativas de solo unos pocos las atmósferas formarán burbujas.

Según Sulick (1989), una burbuja en un líquido es intrínsecamente inestable. Si la burbuja es grande, lo hará flotar y estallar en una superficie; si es pequeña, se volverá a disolver en el líquido. Una burbuja irradiada con ultrasonido, sin embargo, absorbe continuamente

energía de la compresión alterna y ciclos de expansión de la onda de sonido. Esto causa que las burbujas crezcan y contraigan, generando un equilibrio dinámico entre el vapor dentro de la burbuja y el líquido afuera. En algunos casos en que las ondas ultrasónicas se mantendrán una burbuja que simplemente oscila en tamaño. En otros casos, el tamaño promedio de la burbuja aumentará. El crecimiento de la cavidad depende de la intensidad de sonido. Ultrasonido de alta intensidad puede expandir la cavidad tan rápidamente durante el ciclo de presión negativa que la cavidad no tendrá la oportunidad de encogerse durante la presión positiva ciclo. En este proceso, por lo tanto, las cavidades pueden crecer rápidamente en el curso de un solo ciclo de sonido.

Para ondas ultrasónicas de baja intensidad, el tamaño de la cavidad oscila en fase con la expansión y compresión ciclos. El área de superficie de una cavidad producida por ultrasonido de baja intensidad es ligeramente mayor durante los ciclos de expansión que durante los ciclos de compresión. Dado que la cantidad de gas que se difunde dentro o fuera de la cavidad depende del área de la superficie, la difusión dentro de la cavidad durante los ciclos de expansión será ligeramente mayor que la difusión durante los ciclos de compresión.

Para cada ciclo de sonido, entonces, la cavidad se expande un poco más de lo que se encoge. Durante muchos ciclos las cavidades crecerán lentamente (ver Figura 29).

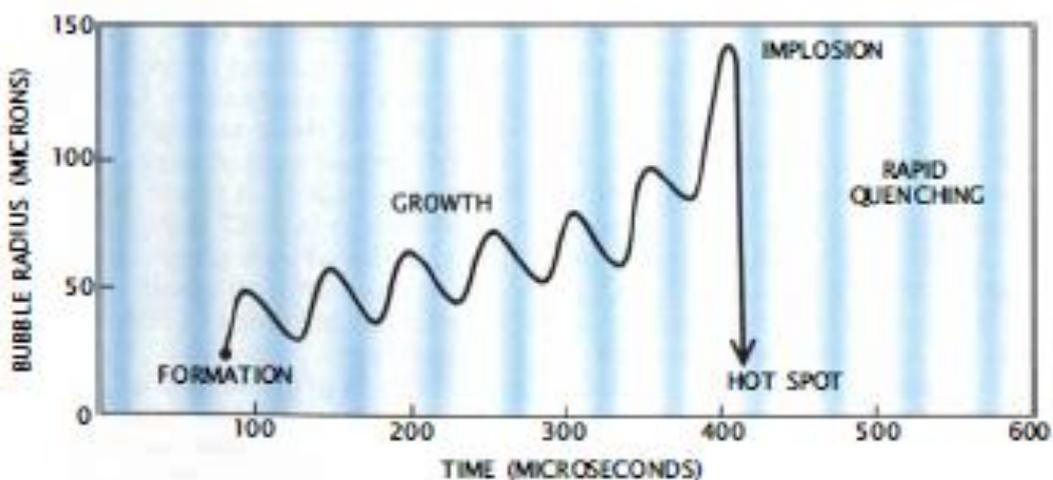


Figura 30 : Crecimiento de una cavidad debido a una onda ultrasónica

Fuente: Suslick (1989)

La cavidad creciente puede alcanzar eventualmente un tamaño crítico donde absorberá la energía de manera más eficiente a partir del ultrasonido. El tamaño crítico depende de la frecuencia de la onda de ultrasonido. A 20kHz, por ejemplo, el tamaño crítico, es una cavidad de aproximadamente 170 micrones de diámetro. En este punto, la cavidad puede crecer rápidamente en el transcurso de un solo ciclo de sonido (Suslick 1989).

Una vez que una cavidad ha experimentado un crecimiento muy rápido causado por un ultrasonido de baja intensidad o de alta intensidad, ya no puede absorber la energía de la misma manera que las ondas de sonido. Sin este aporte de energía, la cavidad ya no puede sostenerse por sí misma. El líquido entra y la cavidad implosiona.

La implosión de las cavidades establece un entorno inusual para las reacciones químicas. Los gases y vapores dentro de la cavidad se comprimen, generando un calor intenso que aumenta la temperatura del líquido que rodea la cavidad y crea un punto caliente local. Aunque la temperatura de esta región es extraordinariamente alta, la región es tan pequeña que el calor se disipa rápidamente.

Las temperaturas y presiones exactas generadas durante la implosión de la cavidad son difíciles tanto para calcular teóricamente como para determinar de forma experimental

Sin embargo, estas cantidades son fundamentales para describir el potencial de la sonoquímica (Luoisnard y González-García 2011). Se han propuesto modelos teóricos que aproximan la dinámica de la implosión de la cavidad en varios niveles de precisión. Todos tienen dificultad para describir con precisión la dinámica de la cavidad durante las últimas etapas de la implosión. Los modelos más sofisticados dan temperaturas de miles de grados Celsius, presiones de cientos a miles de atmósferas y tiempos de calentamiento de menos de un microsegundo (Luoisnard y González-García 2011).

Por otro lado, Suslick (1989), mencionó que la temperatura de la implosión de una cavidad no se puede medir con un termómetro físico porque el calor se disipa demasiado rápido para registrarse. No obstante, encontró una alternativa que permite verificar los resultados teóricos de manera experimental. Una forma de medir la temperatura es observar la velocidad a la que se producen las reacciones químicas familiares. Más precisamente, la

temperatura está relacionada con el logaritmo inverso negativo de la velocidad de la reacción. Si se miden las velocidades de varias reacciones diferentes en un entorno de ultrasonido, se puede calcular la temperatura a partir de la implosión de la cavidad.

Hammerton (citado por Carlton 2007) descubrió dos regiones de temperatura distintas asociadas con la implosión de la cavidad. En la fase gaseosa del contenido de la cavidad, alcanzó temperaturas de aproximadamente  $5500\text{C}^\circ$ , mientras que el líquido que rodeaba inmediatamente la cavidad alcanzó los  $2100\text{C}^\circ$ .

Por otro lado, las presiones logradas durante la implosión de la cavidad son más difíciles de determinar experimentalmente que la temperatura, las dos cantidades están correlacionadas. Por lo tanto, se puede estimar que la presión máxima es de 500 atmósferas.

A pesar de que las condiciones locales de temperatura y presión creadas por la implosión de la cavidad son extremas, los químicos logran tener un buen control sobre las reacciones sonoquímicas. La intensidad de la implosión de la cavidad, y por lo tanto la naturaleza de la reacción, puede ser fácilmente alterada por factores tales como la frecuencia e intensidad acústica, temperatura ambiente, presión estática, elección del líquido y elección del gas ambiental. La forma en que estos factores alteran la sonoquímica a menudo desafía las intuiciones básicas sobre la química.

A continuación Suslick (1989) cita como afectan estos factores en la sonoquímica:

En primer lugar, a diferencia de prácticamente todas las reacciones químicas, la mayoría de las reacciones sonoquímicas disminuyen a medida que aumenta la temperatura ambiente, es decir, la temperatura fuera de la cavidad. Cuanto mayor es la temperatura ambiente, más vapor habrá dentro de la cavidad. El vapor adicional amortigua la implosión de la cavidad y reduce la temperatura de implosión. Por lo tanto, las reacciones sonoquímicas avanzan más lentamente a medida que aumenta la temperatura ambiente.

En segundo lugar, a diferencia de los eventos químicos impulsados por la luz, las reacciones sonoquímicas no dependen en gran medida de la frecuencia. El principal efecto de la frecuencia es cambiar el tamaño crítico de una cavidad antes de la implosión, lo que no cambia significativamente el proceso de cavitación.

En tercer lugar, a diferencia de muchas reacciones químicas en solución, el gas ambiental que se disuelve en el líquido es bastante importante. Si el xenón llena una cavidad, la temperatura máxima alcanzada durante la implosión de la cavidad será alta porque el xenón conduce el calor pobremente y retiene el calor de la cavidad colapsada. El helio, por otro lado, conduce el calor tan bien que prácticamente puede cortar las reacciones sonoquímicas.

## V. MATERIALES Y MÉTODOS

La investigación usó el mesocarpio del cacao como material precursor para la obtención de carbón vegetal. Se procedió a caracterizar las muestras determinando su composición proximal y contenido de lignina, celulosa y hemicelulosa. En una primera fase, el material precursor se sometió a temperaturas de 500°C, 600°C y 700°C por tiempos de 30, 60 y 90 minutos. Los carbones obtenidos fueron triturados y clasificados según su diámetro en grano fino y grueso. Posteriormente, se evaluó la capacidad de adsorción de cada tratamiento con ácido oxálico (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) para determinar el carbón vegetal óptimo a usar como blanco en la segunda fase. El carbón blanco fue sometido a ultrasonido a 20kHz a diferentes amplitudes de onda (20% y 40%) así como tiempos de exposición de 5, 10 y 20 minutos con el objetivo de mejorar su capacidad de adsorción. Finalmente, se evaluó la cinética química y capacidad de adsorción de cada uno de los nuevos tratamientos con ácido oxálico (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), así como la estimación de la superficie de adsorción.

### 5.1. Lugar de ejecución

El presente trabajo de investigación se llevó a cabo en las instalaciones del laboratorio del Centro de Investigación en Química, Toxicología y Biotecnología Ambiental de la Universidad Nacional Agraria La Molina, así como en el laboratorio de enseñanza Q-1 de la UNALM.

### 5.2. Material precursor

El material precursor usado en la investigación fue el mesocarpio (drupa) que cubre a la mazorca de cacao (*Theobroma cacao L.*) de la variedad “criollo”. Las muestras de las drupas de cacao se recolectaron, en el departamento de Junín, en chacras aledañas a la carretera central en el límite de la provincia de Satipo y Chanchamayo, sector del río Perené colindante con la comunidad nativa Ipoki Maunari (ver figura 30).

En total se recolectaron 40 drupas de cacao criollo de los árboles frutales de cacao, haciendo un total de 26.3 kg. La selección se realizó considerando grado de madurez del fruto, tamaño y color. Posteriormente, los frutos fueron enviados a Lima con destino al laboratorio.

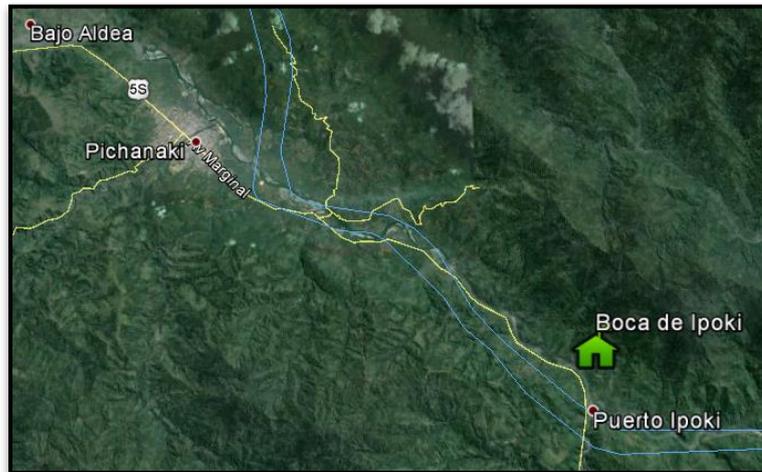


Figura 31 : Localización del área de estudio

### 5.3. Materiales, Equipos y Métodos

#### 5.3.1. Materiales

- Reloj
- Crisoles de porcelana con tapa 100 mL
- Espátulas
- Materiales de vidrio:  
baguetas, buretas, embudos, pipetas, probetas, matraces y vaso de precipitado
- Termómetro digital infrarrojo 1200 °C
- Potenciómetro
- Papel filtro N 42, marca Whatman .
- Termómetro radial 500 °C
- Mortero
- Bolsas Ziploc
- Guantes aislantes de cuero
- Azul de metileno
- Ácido oxálico
- Solución de permanganato de potasio

### 5.3.2. Equipos

- Potenciómetro: 0-100°C, marca Sargent-Welch, modelo PBL.
- Estufa Eléctrica: 0-200°C, marca Isotem.
- Mufla de 50-1000°C, marca Karl Kolb modelo D-6072.
- Espectrofotómetro, marca Bausch, modelo Spectronic 20
- Molino mortero, marca Mhule, modelo LEGO2
- Baño maría: 20-100°C, marca Memert, modelo 350-r
- Clasificador vibratorio, marca Endecott, modelo EFL-2MK-II
- Balanza analítica, marca Sartorius, modelo S-1000
- Horno carbonizador: 50-800°C, marca Intimetel HF-800, capacidad 2kg
- Inmersor de cuerno Ultrasónico CV505 Ultrasonic de 20kHz

## 5.4. Metodología

### 5.4.1. Acondicionamiento materia prima

35 de las 40 drupas de cacao fueron lavadas, seccionadas por la mitad, y se les extrajo los granos de cacao para ser puestas en bandejas de metal dentro de la estufa por 24 horas a 80°C con el objetivo de evitar la putrefacción de las mismas.

### 5.4.2. Análisis de humedad, ceniza, materia volátil y carbono fijo

02 de las 05 drupas sobrantes fueron lavadas y trozadas en pedazos de tamaño de 2cm x 2cm para posteriormente ser sometidas a la determinación proximal en crisoles de 100mL.

#### 5.4.2.1 Porcentaje de humedad

El material precursor trozado se introdujo en crisoles de 100mL y fue pesado. La muestra se colocó a estufa a 110°C por un tiempo de 1 hora; inmediatamente después se dejó enfriar a temperatura ambiente y después se colocó en un desecador antes de ser pesado.

El porcentaje de humedad se determinó de acuerdo a la Norma ASTM D3173-03 (Standard Test Method for Moisture in Analysis Sample of Coal and Coke) y se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Humedad} = \frac{(A - B)}{A} \times 100\%$$

Donde: A= peso del material precursor inicial (húmedo), g

B= peso de material precursor final (seco), g

#### 5.4.2.2. Porcentaje de cenizas

El material precursor trozado se introdujo en crisoles de 100 mL y se pesó; seguidamente fue introducido en una mufla a una temperatura de 700°C durante 1 hora. Posteriormente, se dejó enfriar la muestra hasta peso constante en un desecador para luego ser pesado.

El porcentaje de cenizas se determinó de acuerdo a la Norma ASTM D3174-04 (Standard Test Method for Ash in Analysis Sample of Coal and Coke) y se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Ceniza} = \frac{(A - B)}{C} \times 100\%$$

Donde: A= peso de la cápsula y residuo de ceniza, g

B= peso de la cápsula vacía, g

C= peso inicial del material precursor, g

#### 5.4.2.2. Porcentaje de materia volátil

El material precursor trozado se introdujo en crisoles de 100 mL y fue pesado previamente; Luego fue introducido en una mufla a una temperatura de 700°C durante 15 minutos. Posteriormente, se dejó enfriar la muestra hasta peso constante en un desecador para luego ser pesada.

El porcentaje de materia volátil se determinó de acuerdo a la Norma ASTM D3175-02 (Standard Test Method for Volatile Matter in Analysis Sample of Coal and Coke) y se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Peso perdido} = \frac{(A - B)}{C} \times 100\%$$

Donde: A= peso de la muestra inicial (seco), g

B= peso de la muestra luego de calcinar, g

$$\% \text{ Materia volátil} = C - D$$

Donde: C= porcentaje de peso perdido, %

D= porcentaje de humedad, %

#### **5.4.3. Análisis de la composición del material precursor**

Las 03 drupas sobrantes se llevaron al laboratorio de servicios de análisis químico del departamento de química de la Universidad Nacional Agraria La Molina, donde se realizaron los siguientes ensayos: Determinación de lignina, celulosa y hemicelulosa, proteína cruda, fibra cruda y pectinas por la norma AOAC, “Fiber (Acid Detergent) and Lignin in Animal Feed. (973.18).

#### **5.4.3. Pirólisis del material precursor**

Se pesó aproximadamente 200g del mesocarpio de cacao (masa seca) por cada tratamiento, se trozó en pedazos de un tamaño aproximado de 1cm<sup>2</sup>. y se distribuyó en 04 cápsulas de porcelana de 100 mL (aproximadamente 50g por cápsula). Posteriormente se introdujeron dentro de la mufla y se sometieron a diferentes temperaturas de pirólisis (500°C, 600°C y 700°C) durante tiempos (30', 60' y 90') para cada tratamiento. Luego de la pirolisis, se dejó enfriar las cápsulas unos minutos a temperatura ambiente y se continuó dentro de un desecador por 24 h.

A continuación, se descargó el carbón obtenido de cada tratamiento, para finalmente determinar la masa del carbón seco (CS) para los diferentes tratamientos.

Se determinó el rendimiento del proceso: rendimiento de la pirolisis (%R) mediante la siguiente fórmula

$$\%R = \frac{CS}{MS} \times 100\%$$

Donde: %R= Rendimiento, %

CS= Masa de carbón, g

MS:= Masa seca del mesocarpio del cacao, g

#### **5.4.4. Selección del carbón vegetal (selección del blanco)**

Del proceso de carbonización se obtuvieron 09 prototipos de carbón vegetal los cuales fueron sometidos a molienda y posteriormente clasificados en 2 tipos de fracciones granulométricas en función al diámetro de sus partículas.

Para ello cada prototipo se introdujo a un molino de manivela y el material saliente fue tamizado. En la clasificación se empleó un juego de tamices número 10, 50, y 100 ASTM los cuales corresponden a 2.00mm, 0.3mm y 0.125mm, respectivamente. De esta manera se obtuvieron dos fracciones:

Fracción gruesa: 10/50 (diámetro de partículas 2-0,3 mm)

Fracción fina: 50/100 (diámetro partículas 0,3-0,125 mm)

Así, el número de tratamientos aumento a 18 (9x2), debiéndose escoger el prototipo más idóneo para ser usado como blanco para comparar el efecto producido en la adsorción causado por la exposición al ultrasonido dentro de la segunda fase de la investigación (exposición ultrasónica). Dicho lo anterior, se evaluó cada uno de los prototipos tomando como criterio su capacidad de adsorción de ácido oxálico ( $C_2H_2O_4$ ) y el porcentaje de rendimiento de la pirólisis.

Finalmente, los 18 tratamientos de carbón vegetal fueron colocados en bolsas de plástico ziploc y se guardaron en un desecador hasta la evaluación de sus propiedades de adsorción.

#### **5.4.5. Determinación de la cantidad adsorbida de $C_2H_2O_4$ y por unidad de masa de carbón vegetal en 2 horas de agitación**

Este procedimiento se basa en determinar la cantidad adsorbida del analito ácido oxálico ( $C_2H_2O_4$ ) en solución acuosa por la superficie sólida de carbón.

Para ello se conoce la concentración inicial de  $C_2H_2O_4$  y posteriormente se mide la concentración final  $C_2H_2O_4$  luego de la adsorción por valoración con una solución de permanganato de potasio ( $KMnO_4$ ). La diferencia de ambas concentraciones será la cantidad adsorbida por unidad de masa de carbón.

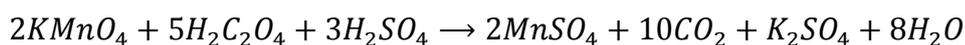
Para ello, se preparó una disolución de ácido oxálico de concentración 0.1N. Luego se tomó una alícuota de 10 mL de esta disolución y se mezcló con 40 mL de agua destilada en un matraz de 200 mL de tal forma que se obtuvo una mezcla de ácido oxálico-agua en una proporción de 10:40. De igual manera, se alistó 04 matraces adicionales con sus respectivos tapones y se preparó mezclas en las siguientes proporciones 20:30; 30:20; 40:10 y 50:0 respectivamente. Al final se obtuvieron 05 matraces conteniendo 50mL a diferentes concentraciones.

Posteriormente, se pesó  $1.0 \pm 0,0015$  g de carbón vegetal y se agregó a cada una de las cinco soluciones preparadas. Se taparon y colocaron en un agitador orbital por 2 horas.

Al término de la agitación, se filtró cada solución en un nuevo juego de matraces utilizando embudos con papel filtro N°42. Luego se añadieron 15 mL de ácido sulfúrico 2N a cada matraz y se calentaron por 10 minutos en una cocina a temperatura de  $80^\circ C$  para valorarse con permanganato de potasio al 0.1N. El punto final de la titulación se identificó por el característico tono de color rosado pálido propio de la reducción del manganeso de +7 a +2.

Se determinó la concentración de ácido oxálico en la fase acuosa y las cantidades adsorbidas del mismo en cada uno de los 18 tratamientos a través de las siguientes ecuaciones:

Ecuación global redox:



Concentración de ácido oxálico en la fase acuosa

$$C_e = \frac{N_{KMnO_4} \times V_{KMnO_4}}{V_{sol}}$$

Cantidad de ácido oxálico adsorbido (y)

$$y = \frac{x}{m} = \frac{c_0 - c_e \times 50 \times 126}{1000 \times m_{\text{carbón}}}$$

$$y = \frac{x}{m} = \frac{c_0 - c_e \times 6.3}{m_{\text{carbón}}}$$

Posteriormente, los resultados obtenidos de las 05 valoraciones por tratamiento, se graficaron usando las inversas de las variables Y y C, verificándose el grado de asociación con la isoterma de adsorción del modelo de Langmuir a través del coeficiente de correlación de Pearson.

Finalmente, con las ecuaciones obtenidas de la regresión lineal simple se hallaron las máximas cantidades adsorbidas de cada uno de los tratamientos para el tiempo de contacto de 2 horas.

De esta manera y con los resultados del porcentaje del rendimiento de la pirolisis, se escogió el carbón vegetal óptimo a ser usado como blanco.

#### **5.4.6. Tratamiento fisicoquímico (ultrasónico)**

En esta parte el carbón vegetal seleccionado fue sometido a ondas ultrasónicas proporcionadas por una sonda ultrasónica programada previamente por el procesador modelo VC 505 Sonics & Materials Inc. Se pesaron 20g de carbón vegetal (sin lavar) y se transfirieron a un recipiente de reacción (vaso ultrasónico) de 250mL. Luego el recipiente se llenó con un volumen de 200mL de agua destilada, de modo que parte de las impurezas se solubilicen. Enseguida, se enroscó el cabezal de la sonda ultrasónica y se programó la frecuencia de la onda a 20kHz. A continuación se sometió la suspensión de carbón vegetal óptimo en agua a 02 amplitudes de onda (20% y 40%) durante 03 tiempos (5 min, 10 min y 20 min).

#### **5.4.7. Evaluación de la cinética química**

Para la cinética química se procedió a seleccionar al azar 02 tratamientos del total de los carbones sometidos a ultrasonido. Luego, se procedió a alistar 8 matraces de 200 mL por cada tratamiento, y se colocó aproximadamente  $1.0 \pm 0,0015$  g de carbón ultrasonificado a cada uno. Posteriormente se preparó una disolución de  $C_2H_2O_4$  al 0.5N, y se adicionó a cada matraz 50 mL de la solución. Estos, fueron tapados y colocados en el agitador orbital a una velocidad de 120rpm por tiempo indefinido.

Posteriormente, se evaluó la variación de la concentración del  $C_2H_2O_4$  en función del tiempo, retirando cada cierto tiempo un matraz del agitador, filtrándolo y valorando la solución filtrada con una disolución de permanganato de potasio ( $KMnO_4$ ) 0.5N en medio ácido (permanganometría).

#### **5.4.8. Determinación de la máxima cantidad adsorbida en el equilibrio**

Se procedió a preparar un número de 8 disoluciones de ácido oxálico con un rango de 0.0625N a 1N en fioles de 50mL. Las disoluciones se trasvasaron en 8 matraces de 200mL, los cuales contenían previamente  $1.0 \pm 0,0015$  g de carbón ultrasonificado. Luego, fueron tapados y colocado en agitación por 120 horas (5 días, según los resultados de la cinética química del apartado 6.4) a una velocidad de 120rpm para que se alcance el equilibrio. Todos los carbones ultrasonificados incluyendo el carbón blanco fueron sometidos a este proceso. Posteriormente se repitió el procedimiento mostrado en el apartado 5.5.5

Se calcularon las concentraciones en el equilibrio de ácido oxálico en la fase acuosa y las cantidades adsorbidas del mismo en cada uno de los 07 tratamientos (06 tratamientos ultrasonificados y 01 blanco)

Los valores obtenidos de las titulaciones se graficaron usando las inversas de las variables  $Y$  y  $C_e$ , y se verificó el grado de asociación con la isoterma de adsorción del modelo de Langmuir a través del coeficiente de correlación de Pearson.

Finalmente, con las ecuaciones obtenidas de la regresión lineal simple se hallaron las máximas cantidades adsorbidas de cada uno de los tratamientos en el equilibrio.

#### 5.4.9. Determinación del porcentaje de adsorción de azul de metileno

Procedimiento:

Se preparó una disolución de azul de metileno a una concentración de 100ppm, se vertió 50mL de esta disolución a 07 matraces de 200 mL (uno por cada tratamiento ultrasonificado más el blanco).

Anteriormente, se pesó aproximadamente  $1,0 \pm 0,05$  g de carbón procedente de tratamientos ultrasonificados y blanco, y se colocó en cada uno de los matraces.

Posteriormente, se taparon los matraces y se llevaron a agitación por un tiempo de 3 horas a 120rpm. Seguidamente, se procedió a filtrar las disoluciones y se almacenaron hasta su lectura en el espectrofotómetro.

Finalmente se hizo una curva de calibración con concentraciones de azul de metileno de 0.2ppm, 1 ppm, 5 ppm, y 10 ppm. Las soluciones filtradas fueron trasladadas a una columna de cuarzo (2cc) y medidas en el espectrofotómetro a una longitud de onda de 664nm.

#### 5.4.10. Estimación de la superficie de adsorción

A partir de la ecuación linealizada de Langmuir (Figura 1) se estimó la superficie de adsorción multiplicando la inversa del término independiente por el área transversal de la molécula de adsorbida ( $C_2H_2O_4$ ), por el número de Avogadro, dividido entre su masa molar.

$$\frac{1}{y} = \frac{1}{y_{max}K} \left( \frac{1}{c} \right) + \frac{1}{y_{max}}$$

$$\text{Área} = \frac{y_{m\acute{a}x} \times N_A \times A_{C_2H_2O_4}}{\mu_{C_2H_2O_4}}$$

Donde:

$y_{m\acute{a}x}$  = máxima cantidad adsorbida

$N_A$  = Número de Avogadro

$A_{C_2H_2O_4}$  = área transversal del  $C_2H_2O_4$

$\mu_{C_2H_2O_4}$  = masa molar del  $C_2H_2O_4$

Cabe señalar que se escogió el  $C_2H_2O_4$  como adsorbato debido a que esta molécula es polar y tiene un tamaño relativamente pequeño -área trasversal  $0.256 \text{ nm}^2$  o  $25.6 \text{ \AA}^2$ - (Rideal, 1926).

Además, este forma enlaces con facilidad por tratarse de un quelato favoreciendo la fisisorción y quimiosorción.

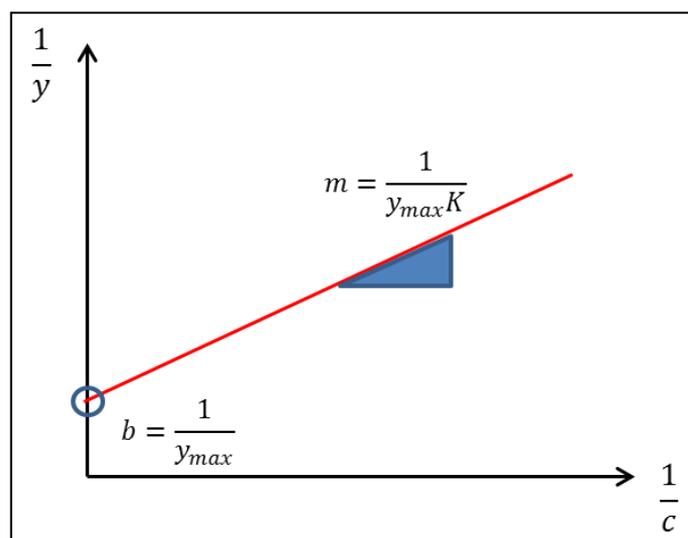


Figura 32 : Gráfica de la ecuación de Langmuir linealizada

Fuente: Castellan (2004)

Este método es útil para determinar el área de la superficie de un sólido finamente dividido en un sistema sólido-líquido.

## 5.5. Diseño experimental

A continuación en la figura 32 se muestra el diagrama de flujo de los tratamientos y evaluaciones que se ejecutaron:

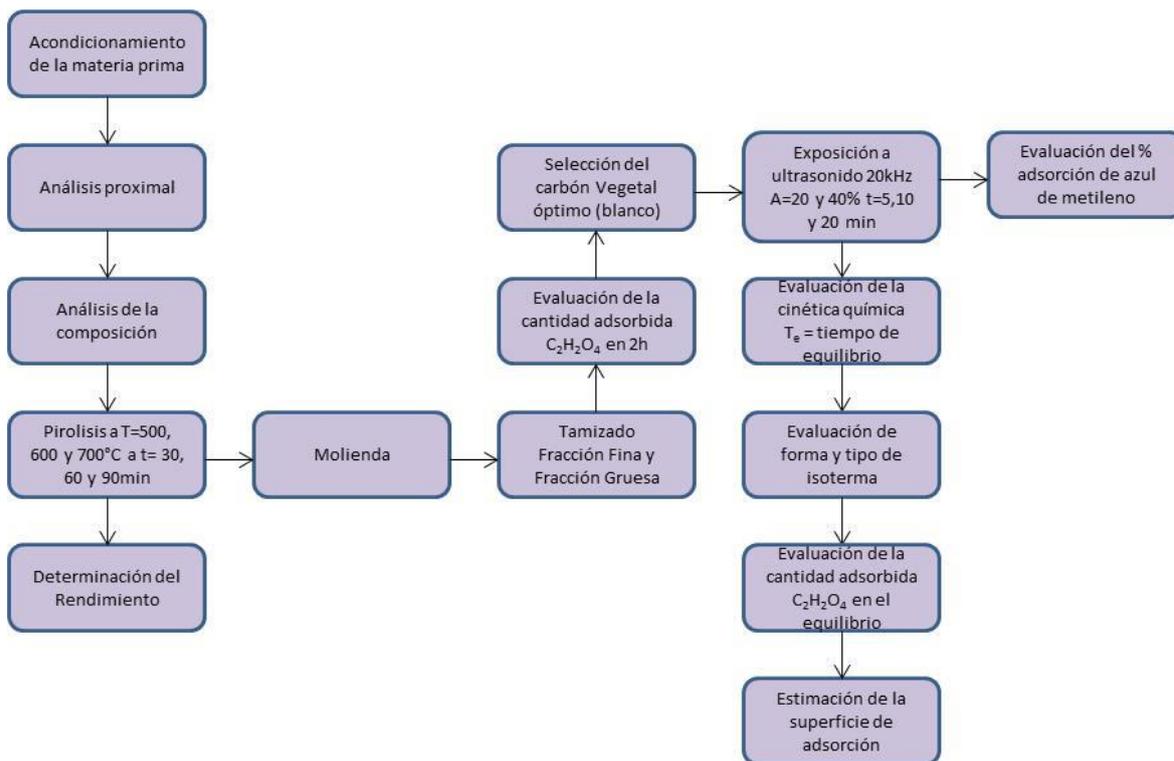


Figura 33 : Diagrama de flujo de los tratamientos

El presente trabajo cuenta con un arreglo factorial de 3x3 para la pirólisis tal como se muestra en el Cuadro 1; mientras que la selección del carbón vegetal óptimo cuenta con un arreglo factorial de 2x3x2 como se puede apreciar en el cuadro 2.

Por otro lado, el diseño experimental para evaluar los efectos del ultrasonido cuenta con un factorial 2x3 tal como se muestra en el cuadro 3. Adicionalmente se hicieron 3 repeticiones para cada una de las submuestras.

**Cuadro 1 : Diseño experimental pirólisis**

Temperatura (°C)	Tiempo (minutos)	Código de muestra	Porcentaje de carbonización (%)
500	30	500°C30'(#1,#2,#3)	
	60	500°C60'(#1,#2,#3)	
	90	500°C90'(#1,#2,#3)	
600	30	600°C30'(#1,#2,#3)	
	60	600°C30'(#1,#2,#3)	
	90	600°C30'(#1,#2,#3)	
700	30	700°C30'(#1,#2,#3)	
	60	700°C60'(#1,#2,#3)	
	90	700°C90'(#1,#2,#3)	

**Cuadro 2 : Diseño experimental selección del carbón vegetal óptimo (blanco)**

Tamaño de grano	Código de repeticiones	Cantidad adsorbida de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g) /carbón (g)	Rendimiento de carbonización (%)
Fino 100/50	500°C30'F(#1,#2,#3)		Seleccionar el mejor tratamiento
	500°C60'F(#1,#2,#3)		
	500°C90'F(#1,#2,#3)		
	600°C30'F(#1,#2,#3)		
	600°C30'F(#1,#2,#3)		
	600°C30'F(#1,#2,#3)		
	700°C30'F(#1,#2,#3)		
	700°C60'F(#1,#2,#3)		
700°C90'F(#1,#2,#3)			
Grueso 50/100	500°C30'G(#1,#2,#3)		
	500°C60'G(#1,#2,#3)		
	500°C90'G(#1,#2,#3)		
	600°C30'G(#1,#2,#3)		
	600°C30'G(#1,#2,#3)		
	600°C30'G(#1,#2,#3)		
	700°C30'G(#1,#2,#3)		
	700°C60'G(#1,#2,#3)		
700°C90'G(#1,#2,#3)			

**Cuadro 3 : Diseño experimental selección del mejor tratamiento de carbón modificado por activación ultrasónica**

Frecuencia (kHz)	Tamaño de grano	Amplitud de onda (%)	Tiempo de exposición (minutos)	Código	Cantidad adsorbida de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g) /carbón (g)	Porcentaje de adsorción Azul de Metileno (%)	Superficie de adsorción (m <sup>2</sup> /g)
20	Fino 100/50 o Grueso 50/100	20	5	C(US)20%t5'		Seleccionar el mejor tratamiento	Seleccionar el mejor tratamiento
			10	C(US)20%t10'			
			15	C(US)20%t20'			
		40	5	C(US)40%t5'			
			10	C(US)40%t10'			
			15	C(US)40%t20'			

### 5.5.1. Codificaciones

A continuación se presenta las codificaciones para cada uno de los carbones obtenidos por etapas:

#### Pirólisis

- 500°C30'(#1,#2,#3) Carbón sometido a 500°C por 30 min. (tres repeticiones)
- 500°C60'(#1,#2,#3) Carbón sometido a 500°C por 60 min. (tres repeticiones)
- 500°C90'(#1,#2,#3) Carbón sometido a 500°C por 90 min. (tres repeticiones)
- 600°C30'(#1,#2,#3) Carbón sometido a 600°C por 30 min. (tres repeticiones)
- 600°C60'(#1,#2,#3) Carbón sometido a 600°C por 60 min. (tres repeticiones)
- 600°C90'(#1,#2,#3) Carbón sometido a 600°C por 90 min. (tres repeticiones)
- 700°C30'(#1,#2,#3) Carbón sometido a 700°C por 30 min. (tres repeticiones)

700°C60'(#1,#2,#3) Carbón sometido a 700°C por 30 min. (tres repeticiones)  
700°C90'(#1,#2,#3) Carbón sometido a 700°C por 30 min. (tres repeticiones)

#### Selección del carbón vegetal

500°C30'F(#1,#2,#3) Carbón sometido a 500°C por 30 min. de Grano fino (tres repeticiones)  
500°C60'F(#1,#2,#3) Carbón sometido a 500°C por 60 min. de Grano fino (tres repeticiones)  
500°C90'F(#1,#2,#3) Carbón sometido a 500°C por 90 min. de Grano fino (tres repeticiones)  
600°C30'F(#1,#2,#3) Carbón sometido a 600°C por 30 min. de Grano fino (tres repeticiones)  
600°C30'F (#1,#2,#3) Carbón sometido a 600°C por 60 min. de Grano fino (tres repeticiones)  
600°C30'F (#1,#2,#3) Carbón sometido a 600°C por 90 min. de Grano fino (tres repeticiones)  
700°C30'F (#1,#2,#3) Carbón sometido a 700°C por 30 min. de Grano fino (tres repeticiones)  
700°C60'F (#1,#2,#3) Carbón sometido a 700°C por 30 min. de Grano fino (tres repeticiones)  
700°C90'F (#1,#2,#3) Carbón sometido a 700°C por 30 min. de Grano fino (tres repeticiones)  
500°C30'G (#1,#2,#3) Carbón sometido a 500°C por 30 min. de Grano grueso (tres repeticiones)  
500°C60'G (#1,#2,#3) Carbón sometido a 500°C por 60 min. de Grano grueso (tres repeticiones)  
500°C90'G (#1,#2,#3) Carbón sometido a 500°C por 90 min. de Grano grueso (tres repeticiones)  
600°C30'G (#1,#2,#3) Carbón sometido a 600°C por 30 min. de Grano grueso (tres repeticiones)  
600°C30'G (#1,#2,#3) Carbón sometido a 600°C por 60 min. de Grano grueso (tres repeticiones)  
600°C30'G (#1,#2,#3) Carbón sometido a 600°C por 90 min. de Grano grueso (tres repeticiones)  
700°C30'G (#1,#2,#3) Carbón sometido a 700°C por 30 min. de Grano grueso (tres repeticiones)  
700°C60'G (#1,#2,#3) Carbón sometido a 700°C por 30 min. de Grano grueso (tres repeticiones)  
700°C90'G (#1,#2,#3) Carbón sometido a 700°C por 30 min. de Grano grueso (tres repeticiones)

#### Modificación por ultrasonido

C(US)20%t5' Carbón ultrasonificado a una amplitud de 20% por 5 min.  
C(US)20%t10' Carbón ultrasonificado a una amplitud de 20% por 10 min.  
C(US)20%t20' Carbón ultrasonificado a una amplitud de 20% por 20 min.  
C(US)40%t5' Carbón ultrasonificado a una amplitud de 40% por 5 min.  
C(US)40%t10' Carbón ultrasonificado a una amplitud de 40% por 10 min.  
C(US)40%t20' Carbón ultrasonificado a una amplitud de 40% por 20 min.

## **VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **6.1. Análisis del material precursor**

#### **6.1.1. Análisis de humedad, cenizas, materia volátil y carbono fijo**

Se utilizó al mesocarpio de la drupa de cacao como material precursor en la obtención de un carbón que sirva como blanco para determinar los efectos de las ondas ultrasónicas en relación al mejoramiento de la capacidad de adsorción del mismo. Este material una vez seco fue de textura dura, de aroma agradable y resistente al fraccionamiento.

Los valores promedio del porcentaje de humedad, cenizas, materia volátil y carbono fijo se presentan en el Cuadro 6 y fueron calculados de acuerdo a lo señalado en el apartado 5.4.2.1. En el Anexo 1 se muestran los cálculos y resultados detallados de la determinación proximal.

El mesocarpio de la drupa del cacao presenta un elevado porcentaje de humedad (63.49%) comparado con otras materias primas tales como la semilla de aguaje, la cáscara de coco y semilla de aceituna cuyos valores se encuentran entre 8.4%, 7.9% y 12.9%, respectivamente. Esto implica que el contenido de agua en el material precursor es elevado y por lo tanto debe ser reducido antes de entrar al proceso de pirólisis, de otra forma requerirá un mayor tiempo en mufla y por ende mayor gasto de energía.

El porcentaje de ceniza obtenido corresponden al 2.24%, valor que se encuentra por debajo de la semilla de aguaje (2.5%) pero por encima de la cáscara de coco (1.1%) y semilla de aceituna (0.73%). Debido a que las cenizas constituyen el residuo inorgánico (óxidos, sales y/o minerales) que quedan al pirolizar el material precursor y es recomendable que tenga valores bajos porque podrían interferir en posibles procesos y aplicaciones industriales del material precursor.

En cuanto al porcentaje de materia volátil el valor encontrado en le mesocarpio del cacao fue de 33.67%, valor muy por debajo de las otras materias usadas como precursores de carbón activo, semilla de aguaje (81.6%), cáscara de coco (72.5%) y semilla de aceituna (80.9%). Lo que implica un bajo contenido de componentes gaseosos (hidrógenos, óxidos de carbono, metano e hidrocarburos de bajo peso molecular) al someter a la drupa de cacao a altas temperaturas. Por lo tanto, se obtiene un carbón seguro, el cual difícilmente provocará igniciones espontaneas.

Finalmente, el porcentaje de carbono fijo, el cual hace referencia al contenido de materia orgánica que se convierte en carbón, es relativamente bajo (0.6%) comparado a con los otros precursores. Esto se debe a que gran parte de la materia es agua (63.49%) distribuyéndose el resto (36.51%) en cenizas, materia volátil. Al eliminar la humedad, el porcentaje de carbono fijo asciende a 1.65%.

**Cuadro 4: Resumen de proximal**

% Humedad	63.49
% Cenizas	2.24
% materia Volátil	33.67
% Carbono Fijo	0.6
Total	100

En resumen, se puede establecer que el endocarpio de la drupa de cacao tiene un alto contenido de humedad, moderada cantidad de material volátil, bajo contenido de cenizas y carbono fijo.

### **6.1.2. Composición del material precursor**

En el cuadro 5 se detalla la composición del mesocarpio de la drupa de cacao. En el mismo se resalta el porcentaje de celulosa, hemicelulosa y lignina, los cuales toman valores de 35%, 10.8% y 14.6% respectivamente.

Por otro lado, según Bailey (1948) la madera posee valores de celulosa entre 42-45% y de lignina entre 20-23%, valores que no distan mucho de los encontrados en composición de la drupa de cacao.

De los resultados anteriores se desprende que el residuo crudo de la drupa de cacao no es atractivo para la obtención de carbón vegetal desde una perspectiva económica. No obstante, si previamente es secado sin incurrir en un consumo elevado de energía, por ejemplo usando tecnologías tales como secadores solares, podría ser un recurso potencial para la obtención de carbón activado debido su alto contenido de celulosa y lignina y baja cantidad de cenizas, además de materia volátil.

**Cuadro 5: Composición del mesocarpio de la drupa del cacao**

Composición	g.kg <sup>-1</sup> materia seca	Porcentaje (%)
Celulosa	350	35
Hemicelulosa	108	10.8
Lignina	146	14.6
Pectina	68	6.8
Fibra Cruda	236	23.6
Proteína cruda	69	6.9
Cenizas	23	2.3
Total	1000	100

## 6.2. Rendimiento de carbonización

El material precursor seco fue sometido a diferentes temperaturas y tiempos de carbonización con el objetivo de evaluar posteriormente el mejor carbón vegetal a usar como blanco para comparar sus capacidades de adsorción antes y después de someterlo a ondas ultrasónicas a 20kHz a diferentes amplitudes de onda y tiempos de exposición a las mismas.

Los valores obtenidos de los rendimientos de la pirólisis se presentan en el Cuadro 8. Además, los detalles en relación a los cálculos y obtención de los mismos, se encuentran en el Anexo 2.

Los carbones sometidos a la temperatura de 500°C de pirolisis presentan mayor cantidad de masa residual y por ende mayor rendimiento que los carbones que fueron sometidos a 700°C. Simultáneamente, los carbones que se sometieron a mayor tiempo de exposición de pirolisis

a temperatura constante presentan menor rendimiento. Esto debido a que a mayor temperatura y tiempo de exposición se acentúa la pérdida de material volátil.

Asimismo, los valores de porcentaje de rendimiento para los diferentes tratamientos se encuentran en el intervalo de 30 a 36 por ciento tal como se puede apreciar en la Figura 33. Estos valores se encuentran dentro del promedio de las materias que se usan como precursores del carbón activado tal como se muestra en el estudio comparativo realizado por Medina et al. (2002).

**Cuadro 6: Rendimiento de carbonización (pirólisis)**

Ensayo	Masa del precursor (g)	Masa del Residuo Carbonizado (g)	% Rendimiento
500°C30'	53.1161	19.2651	36.27
500°C60'	49.3346	17.6328	35.74
500°C90'	41.2731	14.4429	34.99
600°C30'	54.1612	18.4227	34.01
600°C60'	55.1001	18.4617	33.51
600°C90'	48.3093	15.4332	31.95
700°C30'	45.9801	14.9696	32.56
700°C60'	46.5772	15.0204	32.25
700°C90'	53.0365	16.0147	30.20

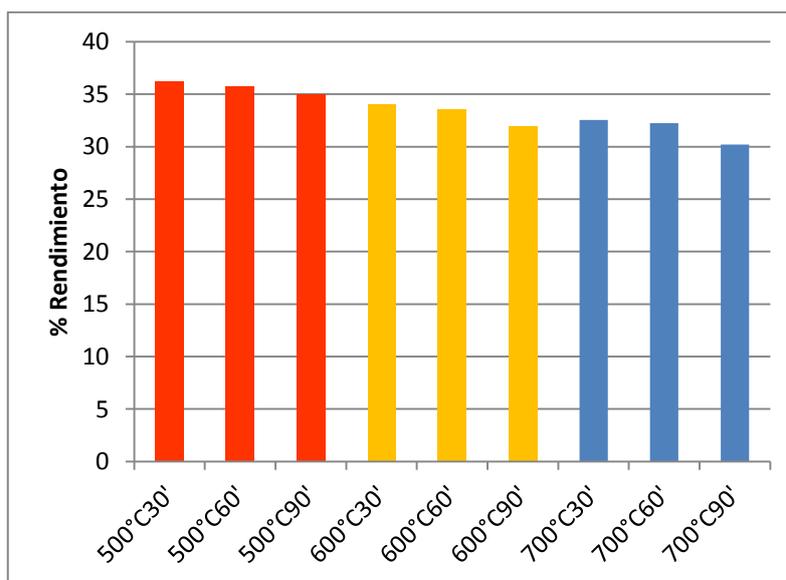


Figura 34 : Rendimiento de carbonización

### 6.3. Selección del carbón vegetal óptimo (selección del blanco)

El criterio con el que se seleccionó al carbón vegetal óptimo se basó en tomar aquel tratamiento que posea la mayor capacidad de adsorción y que presentase un rendimiento de carbonización medio.

Posteriormente, se procedió según el apartado 5.5.5 determinándose la concentración final y cantidad adsorbida para un tiempo de 2 horas.

El resumen de los resultados obtenidos se aprecia en el Cuadro 7, mientras que el detalle de los datos recabados de la permanganometría entre el  $C_2H_2O_4$  y el  $KMnO_4$  así como las relaciones entre las inversas de las cantidades adsorbidas como de las concentraciones, se encuentran en el Anexo 3.

**Cuadro 7: Comparación de la cantidad adsorbida de  $C_2H_2O_4$  (Y) en los diferentes tratamientos por 2horas**

Ensayo	b	Y	R <sup>2</sup>	R
500°C30'F	4.8158	0.2076	0.9954	0.9977
500°C30'G	4.8972	0.2042	0.9953	0.9976
500°C60'F	3.1327	0.3192	0.9938	0.9969
500°C60'G	5.1856	0.1928	0.9991	0.9995
500°C90'F	4.0154	0.2490	0.9881	0.9940
500°C90'G	4.1816	0.2391	0.9786	0.9892
600°C30'F	4.7062	0.2125	0.9989	0.9994
600°C30'G	4.9687	0.2013	0.9989	0.9994
600°C60'F	1.7002	0.5882	0.9991	0.9995
600°C60'G	3.4558	0.2894	0.9925	0.9962
600°C90'F	1.8713	0.5344	0.9932	0.9966
600°C90'G	4.3198	0.2315	0.9956	0.9978
700°C30'F	3.6911	0.2709	0.9873	0.9936
700°C30'G	3.8148	0.2621	0.9891	0.9945
700°C60'F	2.0359	0.4912	0.9980	0.9990
700°C60'G	2.4681	0.4052	0.9943	0.9971
700°C90'F	2.4706	0.4048	0.9872	0.9936
700°C90'G	2.5612	0.3904	0.9922	0.9961

Como se puede notar en el Cuadro 7 todos los tratamientos poseen un coeficiente de correlación de Pearson cercano a la unidad, esto quiere decir que existe una relación directa

entre la inversa de la cantidad adsorbida y la inversa de concentración final, haciendo que los datos sean confiables y que la isoterma sea asimilable a Langmuir.

La Figura 34 se puede observar la influencia de la temperatura y tiempo de pirólisis en relación a cantidad adsorbida por los adsorbatos. Al aumentar la temperatura de pirólisis se da una contracción volumétrica de las partículas eliminándose la materia volátil y en consecuencia se crean estructuras porosas poco desarrolladas tal como lo menciona Gómez el al. (2010). Asimismo, si se mantienen temperaturas altas por tiempos prolongados el material precursor se hace más inestable destruyéndose la estructura interna.

La Figura 34 también muestra que el tratamiento que posee la mejor capacidad de adsorción para el tiempo de agitación de 2 horas es el carbón pirolizado a una temperatura de 600°C por 1 hora de fracción de diámetro correspondiente al grano fino (600°C60’F). Adicionalmente, este tratamiento presenta un porcentaje rendimiento de carbonización medio, lo cual hace que cumpla con los criterios para ser usado como blanco.

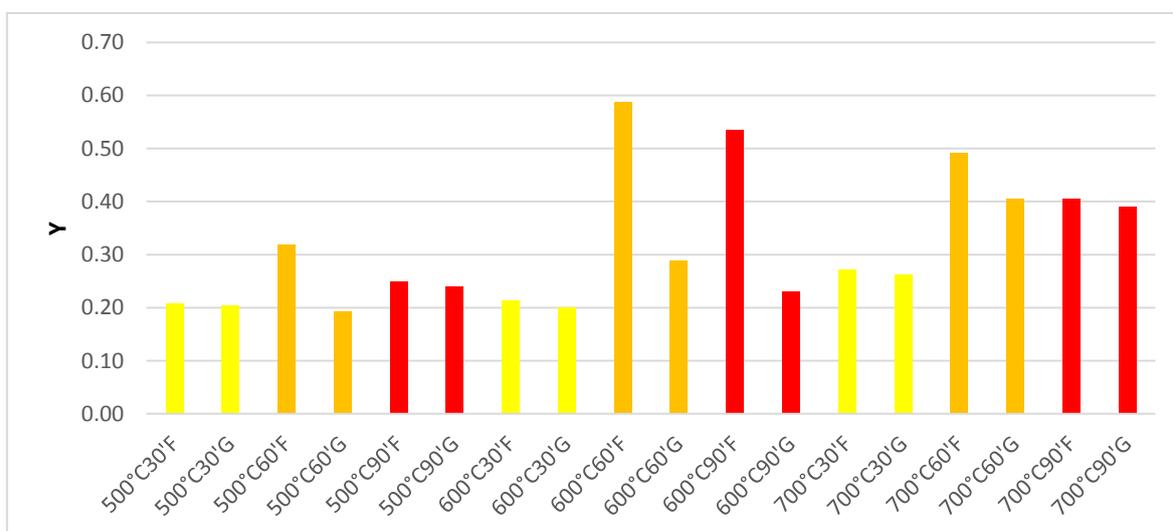


Figura 35 : Cantidad adsorbida por unidad de masa de carbón vegetal en gramos

#### 6.4. Cinética química de los tratamientos

A continuación se muestran los resultados de la cinética química donde se evaluó la variación de la concentración respecto al tiempo, tal como se muestra en el Cuadro 8 y 9.

**Cuadro 8: Determinación de la cantidad adsorbida de  $C_2H_2O_4$  en función del tiempo para carbones ultrasonicados a 20kHz una amplitud de 20% por 20 min y 40% por 5 min**

Ensayo	20%20'			40%5'		
Tiempo (h)	Volumen Gastado $KMnO_4$ (mL)	Ce concenc. en equilibrio (N)	x cantidad adsorbida (g)	Volumen Gastado $KMnO_4$ (mL)	Ce concenc. en equilibrio (N)	x (cantidad adsorbida) (g)
0	25	0.5	0.00	25	0.5	0.00
6	20.4	0.408	0.29	19.75	0.395	0.33
9	20.3	0.406	0.30	19.7	0.394	0.33
16	19.85	0.397	0.32	19.2	0.384	0.37
33	19.75	0.395	0.33	18.7	0.374	0.40
46	19.6	0.392	0.34	18.2	0.364	0.43
57	19.15	0.383	0.37	18.05	0.361	0.44
66	19.1	0.382	0.37	17.65	0.353	0.46
81	18.7	0.374	0.40	17.2	0.344	0.49

Las Figuras 35 y 36 muestran la cinética química de los carbones ultrasonicados a 20kHz a 20% de amplitud de onda por 20 minutos y 40% de amplitud de onda por 5 minutos respectivamente. Para ambos tratamientos se puede apreciar que el tiempo que tarda el fenómeno de adsorción del  $C_2H_2O_4$  en llegar al equilibrio es aproximadamente superior a las 90 horas de agitación. Por lo tanto, para poder determinar la máxima cantidad adsorbida de  $C_2H_2O_4$  por unidad de masa de carbón ( $Y_{m\acute{a}x}$ ) así como las variables termodinámicas tales como constante de equilibrio ( $K_{eq}$ ) y la variación de la energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), fue necesario colocar todos los tratamientos ultrasonicados a un tiempo de agitación superior a las 90 horas.

De esta manera, para asegurar la calidad de los resultados se tomó la decisión de colocar los tratamientos por un tiempo de agitación de 5 días (120 horas). Sin embargo, con fines comerciales y aplicativos, podríamos establecer un tiempo de contacto de 24 horas en, debido a que en vista de los resultados no existen diferencias muy significativas cuando se extiende el proceso a 90 horas.

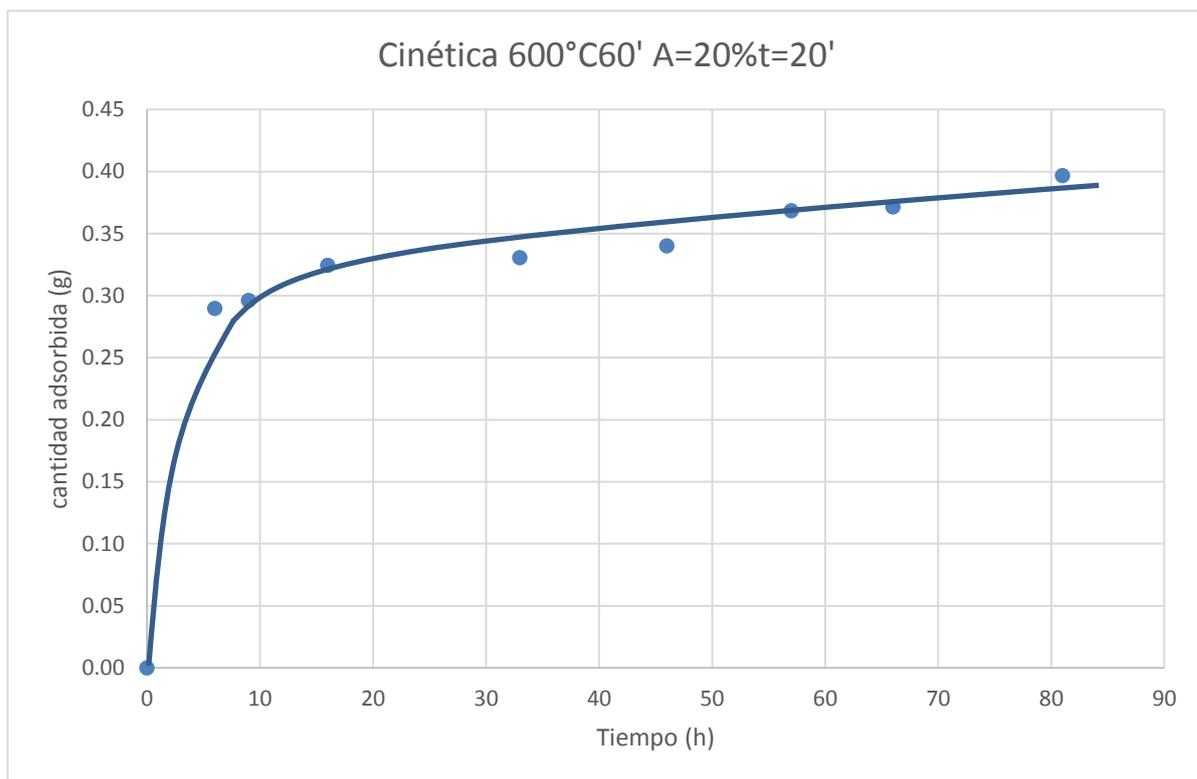


Figura 36 : Cinética química del tratamiento CUS(A=20%t=20')

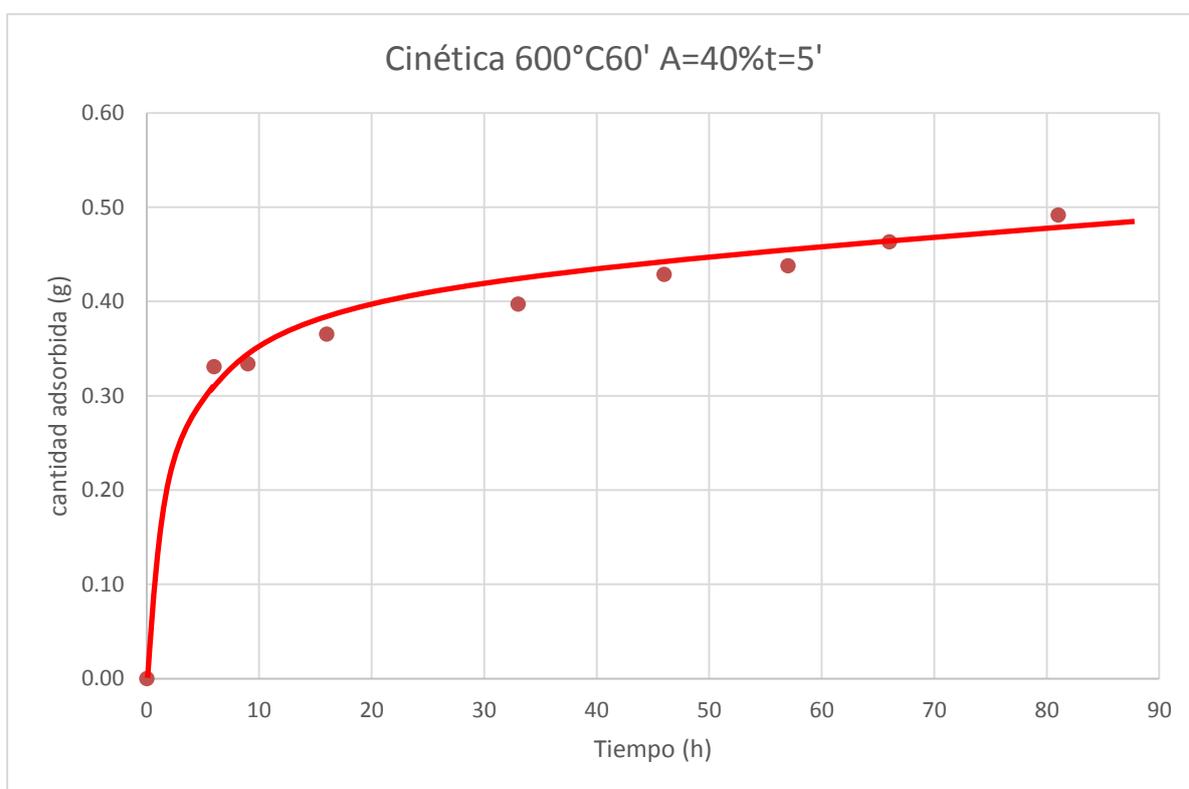


Figura 37 : Cinética química del tratamiento CUS(A=40%t=5')

## 6.5. Forma y clasificación de las isotermas en estudio

Como menciona Lyklema (1995), conocer la forma de la isoterma es una herramienta fundamental de diagnóstico para entender la naturaleza del fenómeno de adsorción específico en estudio.

Se procedió a preparar un número de 8 disoluciones de ácido oxálico con un rango de 0.0625N a 1N. A cada una de las disoluciones se les adicionó 1g de carbón y se colocaron en agitación por 120 horas (5 días) para que se alcance el equilibrio. Lo anterior se hizo con la finalidad de tener una imagen clara de la forma de la isoterma, así poderla clasificar y correlacionarla de manera que se pueda obtener un valor teórico representativo de la máxima cantidad adsorbida por unidad de masa de carbón.

Todos los carbones ultrasonificados incluyendo el carbón blanco fueron sometidos a este proceso. El Cuadro 9 muestra las cantidades adsorbidas de  $C_2H_2O_4$  correspondiente al carbón vegetal sin ultrasonificar (carbón blanco), mientras los Cuadros 10, 11 y 12 muestran las cantidades adsorbidas correspondiente a los carbones ultrasonificados a la amplitud de onda de 20% a tiempos de exposición de 5, 10 y 20 minutos respectivamente. Asimismo, los Cuadros 13, 14 y 15 muestran las cantidades adsorbidas correspondiente a los carbones ultrasonificados a la amplitud de onda de 40% a tiempos de exposición de 5, 10 y 20 minutos respectivamente.

**Cuadro 9: Determinación de la cantidad adsorbida de  $C_2H_2O_4$  en el equilibrio para carbón vegetal 600°C60'**

Ensayo	Co concenc. Inicial (N)	Volumen Gastado $KMnO_4$ (mL)	Ce concenc. en equilibrio (N)	x cantidad adsorbida (g)	x/m = Y cantidad adsorbida / masa de carbón	1/Y	1/Ce
600°C 60' Grano Fino Carbón vegetal	0	0	0	0.0000	0.0000	---	---
	0.0625	1.7	0.034	0.0898	0.0898	11.1	29.4
	0.125	3.5	0.07	0.1733	0.1733	5.8	14.3
	0.1875	5.9	0.118	0.2189	0.2189	4.6	8.5
	0.3125	10.9	0.218	0.2977	0.2977	3.4	4.6
	0.4375	16.35	0.327	0.3481	0.3481	2.9	3.1
	0.8125	32.6	0.652	0.5056	0.5056	2.0	1.5
	0.875	35.5	0.71	0.5198	0.5198	1.9	1.4
	1	41.6	0.832	0.5292	0.5292	1.9	1.2

**Cuadro10: Determinación de la cantidad adsorbida de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en el equilibrio para carbón 600°C60'20%5'**

Ensayo	Co concenc. Inicial (N)	Volumen Gastado KMnO <sub>4</sub> (mL)	Ce concenc. en equilibrio (N)	x cantidad adsorbida (g)	x/m = Y cantidad adsorbida / masa de carbón	1/Y	1/Ce
600°C60'20%5'	0	0	0	0.0000	0.0000	---	---
	0.0625	1.2	0.024	0.1213	0.1213	8.2	41.7
	0.125	2.3	0.046	0.2489	0.2489	4.0	21.7
	0.1875	4.1	0.082	0.3323	0.3323	3.0	12.2
	0.3125	9.55	0.191	0.3827	0.3827	2.6	5.2
	0.4375	14.85	0.297	0.4426	0.4426	2.3	3.4
	0.8125	30.75	0.615	0.6221	0.6221	1.6	1.6
	0.875	33.6	0.672	0.6395	0.6395	1.6	1.5
	1	39.1	0.782	0.6867	0.6867	1.5	1.3

**Cuadro 11: Determinación de la cantidad adsorbida de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en el equilibrio para carbón 600°C60'20%10'**

Ensayo	Co concenc. Inicial (N)	Volumen Gastado KMnO <sub>4</sub> (mL)	Ce concenc. en equilibrio (N)	x cantidad adsorbida (g)	x/m = Y cantidad adsorbida / masa de carbón	1/Y	1/Ce
600°C60'20%10'	0	0	0	0	0	---	---
	0.0625	1.35	0.027	0.111825	0.111825	8.9	37.0
	0.125	2.8	0.056	0.21735	0.21735	4.6	17.9
	0.1875	5.1	0.102	0.269325	0.269325	3.7	9.8
	0.3125	10.4	0.208	0.329175	0.329175	3.0	4.8
	0.4375	15.65	0.313	0.392175	0.392175	2.5	3.2
	0.8125	31.6	0.632	0.568575	0.568575	1.8	1.6
	0.875	34	0.68	0.61425	0.61425	1.6	1.5
	1	39.5	0.79	0.6615	0.6615	1.5	1.3

**Cuadro 12: Determinación de la cantidad adsorbida de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en el equilibrio para carbón 600°C60'20%20'**

Ensayo	Co concenc. Inicial (N)	Volumen Gastado KMnO <sub>4</sub> (mL)	Ce concenc. en equilibrio (N)	x cantidad adsorbida (g)	x/m = Y cantidad adsorbida / masa de carbón	1/Y	1/Ce
600°C60'20%20'	0	0	0	0.0000	0.0000	---	---
	0.0625	1.65	0.033	0.0929	0.0929	10.8	30.3
	0.125	3.5	0.07	0.1733	0.1733	5.8	14.3
	0.1875	5.8	0.116	0.2252	0.2252	4.4	8.6
	0.3125	11	0.22	0.2914	0.2914	3.4	4.5
	0.4375	16.4	0.328	0.3449	0.3449	2.9	3.0
	0.8125	32.45	0.649	0.5150	0.5150	1.9	1.5
	0.875	34.6	0.692	0.5765	0.5765	1.7	1.4
	1	40.1	0.802	0.6237	0.6237	1.6	1.2

Tanto la Figura 35 como la Figura 36 muestran que a concentraciones bajas de equilibrio la cantidad adsorbida se incrementa rápidamente mientras que a concentraciones de equilibrio altas la cantidad adsorbida disminuye. En otras palabras, la pendiente decrece a medida que aumenta la concentración, debido a que los sitios de adsorción disponibles disminuyen a medida que se cubre el carbón.

Este comportamiento de adsorción coincide con lo expuesto por Sparks (2003), el cual podría explicarse por la alta afinidad del adsorbente por el adsorbente en bajas concentraciones, que luego disminuye a medida que aumenta la concentración, siendo esta una isoterma tipo L (una de las cuatro tipos generales de isothermas para sistemas sólido-líquido).

Según Lyklema (1995), el tipo de isoterma L (también conocida como tipo de Langmuir ocurre incluso cuando las premisas de la teoría de Langmuir no están satisfechas y son típicas de superficies heterogéneas. Este tipo de isothermas de alta afinidad se caracterizan por un aumento inicial muy pronunciado, seguido de una pseudo meseta.

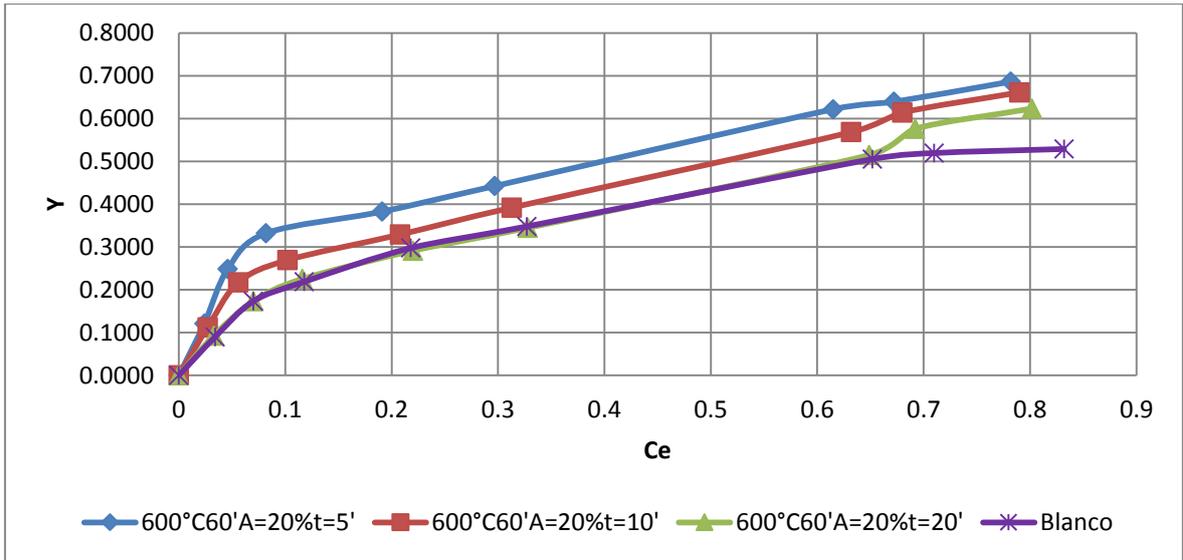


Figura 38 : Isothermas de adsorción para carbón blanco y carbones ultrasonificados a una amplitud de 20% a diferentes tiempos

**Cuadro 13: Determinación de la cantidad adsorbida de  $C_2H_2O_4$  en el equilibrio para carbón  $600^\circ C 60' 40\% 5'$**

Ensayo	Co concenc. Inicial (N)	Volumen Gastado $KMnO_4$ (mL)	Ce concenc. en equilibrio (N)	x cantidad adsorbida (g)	x/m = Y cantidad adsorbida / masa de carbón	1/Y	1/Ce
600°C60'40%5'	0	0	0	0.0000	0.0000	---	---
	0.0625	1.2	0.024	0.1213	0.1213	8.2	41.7
	0.125	2.1	0.042	0.2615	0.2615	3.8	23.8
	0.1875	3.6	0.072	0.3638	0.3638	2.7	13.9
	0.3125	8.8	0.176	0.4300	0.4300	2.3	5.7
	0.4375	14	0.28	0.4961	0.4961	2.0	3.6
	0.8125	30.2	0.604	0.6568	0.6568	1.5	1.7
	0.875	33	0.66	0.6773	0.6773	1.5	1.5
	1	38.5	0.77	0.7245	0.7245	1.4	1.3

**Cuadro 14: Determinación de la cantidad adsorbida de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en el equilibrio para carbón 600°C60'40%10'**

Ensayo	Co concenc. Inicial (N)	Volumen Gastado KMnO <sub>4</sub> (mL)	Ce concenc. en equilibrio (N)	x cantidad adsorbida (g)	x/m = Y cantidad adsorbida / masa de carbón	1/Y	1/Ce
600°C60'40%10'	0	0	0	0.0000	0.0000	---	---
	0.0625	1.35	0.027	0.1118	0.1118	8.9	37.0
	0.125	2.4	0.048	0.2426	0.2426	4.1	20.8
	0.1875	4.1	0.082	0.3323	0.3323	3.0	12.2
	0.3125	9.2	0.184	0.4048	0.4048	2.5	5.4
	0.4375	14.7	0.294	0.4520	0.4520	2.2	3.4
	0.8125	30.7	0.614	0.6253	0.6253	1.6	1.6
	0.875	33.4	0.668	0.6521	0.6521	1.5	1.5
	1	38.9	0.778	0.6993	0.6993	1.4	1.3

**Cuadro 15: Determinación de la cantidad adsorbida de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en el equilibrio para carbón 600°C60'40%20'**

Ensayo	Co concenc. Inicial (N)	Volumen Gastado KMnO <sub>4</sub> (mL)	Ce concenc. en equilibrio (N)	x cantidad adsorbida (g)	x/m = Y cantidad adsorbida / masa de carbón	1/Y	1/Ce
600°C60'40%20'	0	0	0	0.0000	0.0000	---	---
	0.0625	1.35	0.027	0.1118	0.1118	8.9	37.0
	0.125	2.6	0.052	0.2300	0.2300	4.3	19.2
	0.1875	4.2	0.084	0.3260	0.3260	3.1	11.9
	0.3125	9.3	0.186	0.3985	0.3985	2.5	5.4
	0.4375	14.6	0.292	0.4583	0.4583	2.2	3.4
	0.8125	30.95	0.619	0.6095	0.6095	1.6	1.6
	0.875	33.8	0.676	0.6269	0.6269	1.6	1.5
	1	39.2	0.784	0.6804	0.6804	1.5	1.3

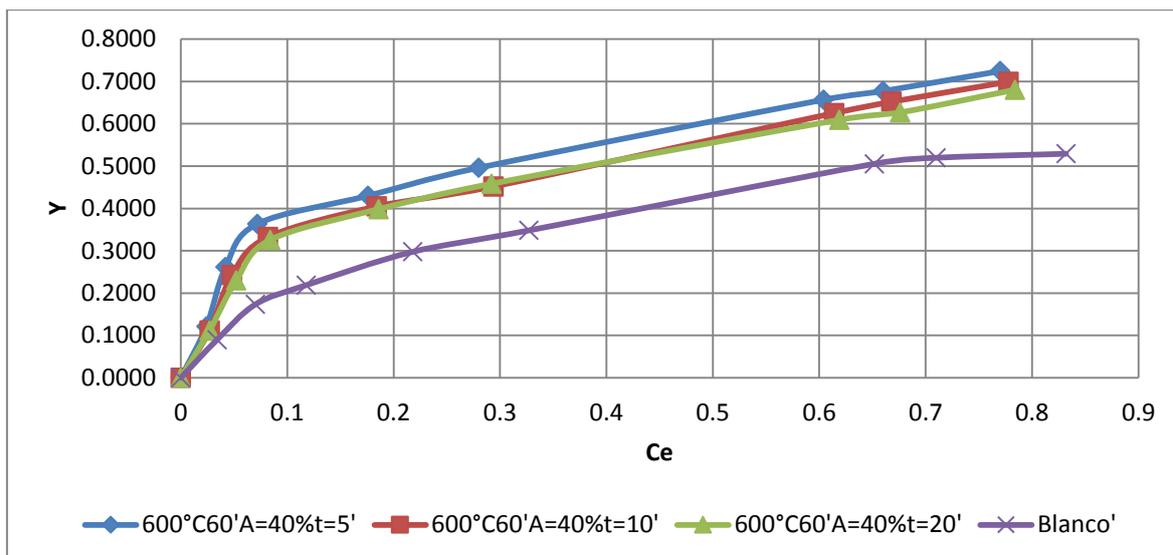


Figura 39 : Isotermas de adsorción para carbón blanco y carbonos ultrasonificados a una amplitud de 40% a diferentes tiempos

### 6.6. Cálculo de las cantidades máximas adsorbidas en el equilibrio

Se determinó la máxima cantidad de adsorción de cada uno de los tratamientos verificando sus coeficientes de correlación con el método descrito en el apartado de 5.5.8., haciendo asimilable las isotermas determinadas experimentalmente con la isoterma de Langmuir.

Con este fin se correlacionó la inversa de las cantidades adsorbidas ( $1/y$ ) en función de la inversa de las concentraciones en el equilibrio ( $1/C_e$ ) a partir de una representación gráfica, donde el intercepto en el eje de las ordenadas representa la inversa de la cantidad máxima adsorbida ( $Y_{m\acute{a}x}$ ), y la pendiente representa la inversa del producto de la constante de estabilidad multiplicado por la cantidad máxima adsorbida ( $1/Y_{m\acute{a}x} \cdot K$ ).

El Cuadro 18 muestra el resumen de las cantidades adsorbidas máximas como los coeficientes de correlación lineal. En este, se observa que el grado de asociación existente entre la inversa la variable “ $1/Y$ ” y la variable “ $1/C_e$ ” cercana a la unidad y por ende existe una correlación perfecta positiva. Las gráficas de las correlaciones lineales se muestran en el Anexo 4

**Cuadro 16: Máximas cantidades adsorbidas y su relación con el coeficiente de correlación lineal**

Ensayo	b	Y máx	m	R <sup>2</sup>	R
C(US)20%5'	1.3720	0.7289	0.1557	0.9693	0.9845
C(US)20%10'	1.5818	0.6322	0.1959	0.9801	0.9900
C(US)20%20'	1.6030	0.6238	0.3038	0.9898	0.9949
C(US)40%5'	1.1479	0.8712	0.1542	0.9470	0.9731
C(US)40%10'	1.1658	0.8578	0.1920	0.9538	0.9766
C(US)40%20'	1.2007	0.8328	0.1976	0.9772	0.9885
Blanco	1.6282	0.6142	0.3201	0.9935	0.9967

Asimismo, en la Figura 39 se observa que todos los carbones ultrasonificados poseen una mayor cantidad adsorbida de ácido oxálico que el blanco. No obstante, los carbones sometidos a ultrasonido con una amplitud de onda de 20% muestran diferencias poco marcadas en relación al blanco, mientras que los carbones ultrasonificados de la serie de 40% de amplitud se distancian marcadamente del mismo.

Este comportamiento se puede explicar reconociendo que la energía transportada por las ondas sonoras es directamente proporcional al cuadrado de la amplitud (Giancoli, 2008). Los carbones sometidos a amplitudes de onda de 40% recibieron mayor cantidad de energía por unidad de área transversal que los carbones a sometidos 20% de la amplitud para un tiempo constante. En otras palabras, en los carbones con 40% de amplitud incidió una onda ultrasónica de mayor intensidad que los que estuvieron con la amplitud de 20%.

Por otro lado, Suslick (1989) menciona que una onda ultrasónica de alta intensidad puede expandir una cavidad tan rápidamente durante el ciclo de presión negativa que la cavidad no tendrá la oportunidad de encogerse durante el ciclo de presión positiva, mientras que una onda ultrasónica de baja intensidad el tamaño de la cavidad oscila oscila en fase con los ciclos de expansión y compresión de la onda. Esto significa que las cavidades en una onda ultrasónica de alta intensidad llegan en menos tiempo a su tamaño crítico que en las ondas de baja intensidad, implosionando en la superficie del carbón vegetal a una tasa mayor.

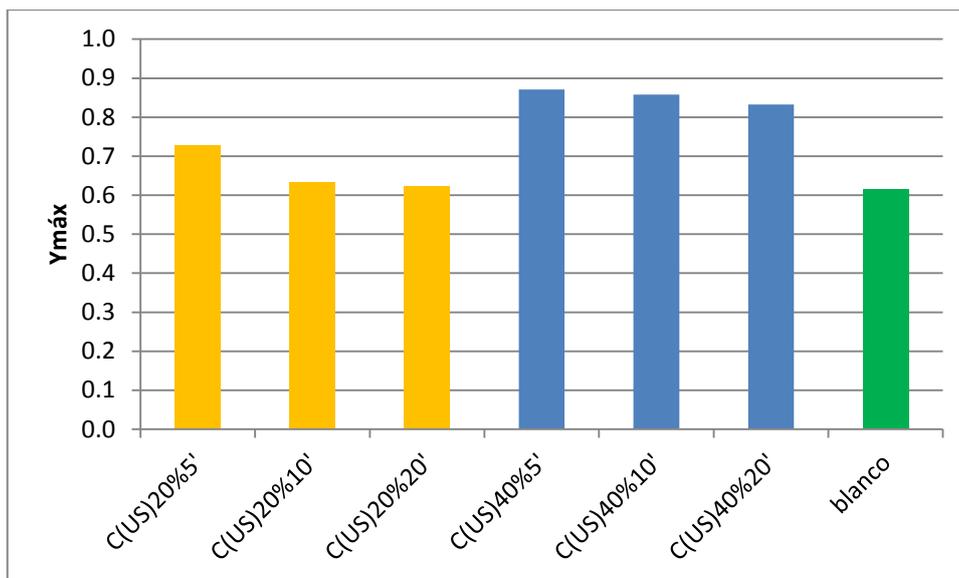


Figura 40 : Comparación de la máxima cantidad adsorbida entre el blanco y los carbones sometidos a ultrasonido.

Por otro lado, en la Figura 39 también se observa que la capacidad de adsorción disminuye al prolongarse el tiempo de exposición al ultrasonido para cada una amplitud de la onda constante. Esto puede explicarse con el efecto secundario de la implosión de las cavitaciones. Según Brennen (1995), menciona que la implosión de las cavidades genera un calor intenso que aumenta la temperatura del líquido que rodea la cavidad, creando puntos calientes locales (*hot-spots*). Aunque la temperatura en estos puntos es extraordinariamente alta (aprox. 5500°C), las regiones son tan pequeñas que el calor se disipa rápidamente. No obstante, en forma neta, la temperatura del fluido sometido a ultrasonido se incrementa gradualmente a medida que se prolonga el tiempo de exposición de las ondas, tal como se puede apreciar en el Cuadro 19.

**Cuadro17: Temperatura del agua de cada tratamiento expuestas a ultrasonido a diferentes tiempos**

Ensayo	T (C°)
C(US)20%5'	30.2°C
C(US)20%10'	40.1°C
C(US)20%20'	59.5°C
C(US)40%5'	32.3°C
C(US)40%10'	41.2°C
C(US)40%20'	60.2°C

Es el incremento de la temperatura del medio (temperatura fuera de la cavidad) la que reduce los efectos de las reacciones sonoquímicas. Según Suslick (1989), cuanto mayor sea la temperatura del medio, más vapor habrá dentro de la cavidad. El vapor adicional amortigua la implosión de la cavidad.

### 6.7. Evaluación de la eficiencia de los carbones ultrasonificados

En el Cuadro 18 se muestra el incremento en la eficiencia de la capacidad de adsorción de los carbones sometidos al ultrasonido en relación al carbón blanco. En este, se observa que el carbón sometido a una amplitud de 40% de la onda a un tiempo de 5 minutos tiene un incremento de la eficiencia de 41.84%, mientras que el carbón sometido a una amplitud de la onda de 20% con un tiempo de exposición de 20 minutos presenta el valor más bajo correspondiente al 1.57%.

**Cuadro 18: Comparación de la variación eficiencia**

Ensayos	Y máx	Incremento de eficiencia (%)
C(US)20%5'	0.7289	18.67
C(US)20%10'	0.6322	2.93
C(US)20%20'	0.6238	1.57
C(US)40%5'	0.8712	41.84
C(US)40%10'	0.8578	39.66
C(US)40%20'	0.8328	35.60
Blanco	0.6142	---

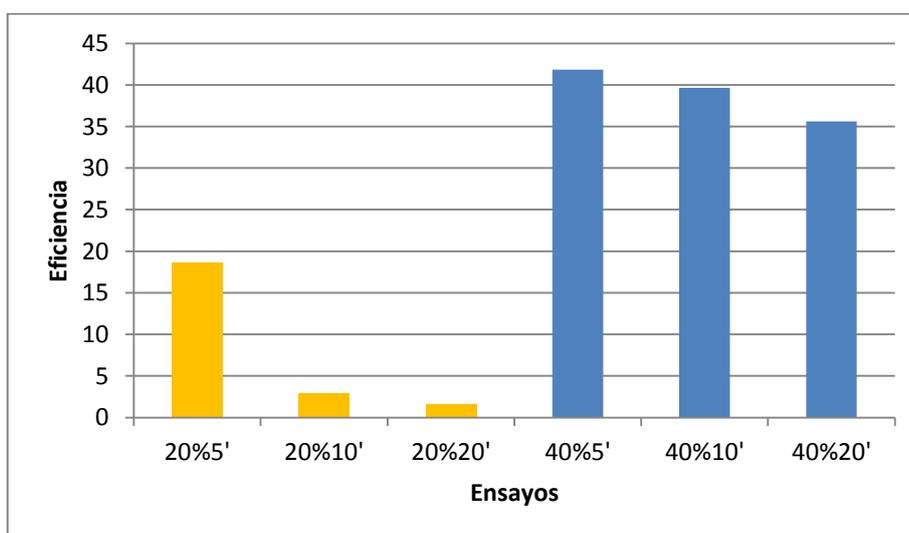


Figura 41 : Comparación del incremento de la eficiencia entre carbones ultrasonificados

## 6.8. Cálculo de las variables termodinámicas

En cuanto a las variables termodinámicas, estas fueron calculadas a partir del intercepto y pendiente obtenidas de la correlación lineal de los datos experimentales y el tipo de isoterma con forma de F.

Como se puede apreciar en el Cuadro 21, en todos los tratamientos la variación de la energía de Gibbs estándar tiene signo negativo, lo que indica que los fenómenos de adsorción son del tipo espontáneos. Adicionalmente, el Cuadro muestra las constantes de equilibrio de cada uno de los tratamientos cuyos valores están por encima de la unidad. Esto significa que el equilibrio descansa al lado derecho de la ecuación de equilibrio –en el lado de los productos– favoreciendo así el fenómeno de adsorción entre el adsorbente y adsorbato.

**Cuadro 19: Variables termodinámicas del fenómeno en estudio**

Ensayo	b	Y máx	m	Keq	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)
C(US)20%5'	1.3720	0.7289	0.1557	8.8118	-5.3944
C(US)20%10'	1.5818	0.6322	0.1959	8.0745	-5.1778
C(US)20%20'	1.6030	0.6238	0.3038	5.2765	-4.1232
C(US)40%5'	1.1479	0.8712	0.1542	7.4442	-4.9764
C(US)40%10'	1.1658	0.8578	0.1920	6.0719	-4.4712
C(US)40%20'	1.2007	0.8328	0.1976	6.0764	-4.4731
Blanco	1.6282	0.6142	0.3201	5.0865	-4.0323

## 6.9. Cálculo de la superficie de adsorción

En relación al cálculo de la superficie de adsorción se consideró el procedimiento descrito en el ítem 5.5.6.

Tanto en el Cuadro 22 como la Figura 39 se observa que el área superficial estimada de los carbones ultrasonificados a la amplitud de 40% presentan valores por encima de 1000 m<sup>2</sup>, mientras que los carbones ultrasonificados a la amplitud de 20% muestran valores ligeramente por encima del blanco (753.48 m<sup>2</sup>).

**Cuadro 20: Estimación de la superficie de los diferentes tratamientos expuestos a ultra sonido y el blanco**

Ensayo	Y máx	N°moles adsorbidas	N°moléculas adsorbidas	Área (m <sup>2</sup> /g)
C(US)20%5'	0.7289	0.005781	3.48157E+21	894.18
C(US)20%10'	0.6322	0.005015	3.01979E+21	775.58
C(US)20%20'	0.6238	0.004948	2.97986E+21	765.32
C(US)40%5'	0.8712	0.006910	4.16126E+21	1068.75
C(US)40%10'	0.8578	0.006804	4.09737E+21	1052.34
C(US)40%20'	0.8328	0.006606	3.97827E+21	1021.75
Blanco	0.6142	0.004872	2.93374E+21	753.48

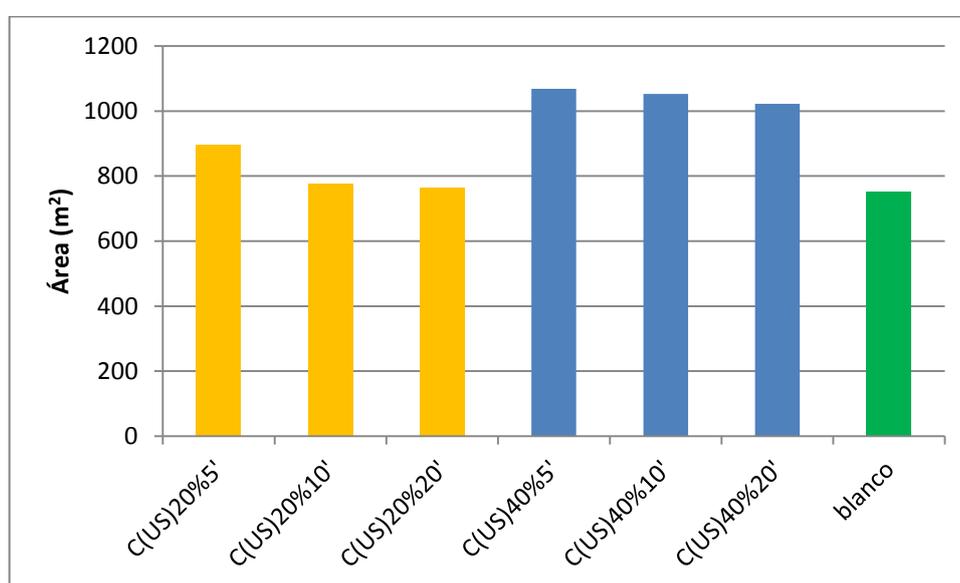


Figura 42 : Comparación de la estimación de área superficiales en los diferentes tratamientos.

### 6.10. Adsorción de azul de metileno

Con el fin de contrastar los resultados obtenidos en las etapas anteriores con las isotermas de adsorción entre el ácido oxálico y los carbones sometidos al ultrasonido, se decidió evaluar la eficiencia de remoción de los mismos con otro adsorbato diferente al anterior.

Se escogió la molécula del azul de metileno debido a que esta molécula no sólo ha sido usada en muchos investigadores que desean evaluar la eficiencia de remoción de sólidos sino porque también sirve de modelo para la eliminación de sustancias orgánicas y colorantes en soluciones acuosas.

Se evaluó la capacidad de adsorción del azul de metileno para cada uno de los tratamientos a partir de una concentración inicial de 100 ppm a un tiempo de agitación de 3 horas por triplicado. El procedimiento detallado se encuentra en el apartado 5.5.9. mientras que los valores de absorbancia por triplicado como la curva de calibración se muestran en el Anexo 5.

Como se puede observar en el Cuadro 23 todos los tratamientos ultrasonificados están por encima del 94% de adsorción, incluso el carbón blanco supera el 90%. Esto corrobora el adecuado proceso de selección del carbón vegetal óptimo (blanco) así como el efecto positivo de las ondas ultrasónicas en mejorar la capacidad de adsorción del carbón vegetal.

**Cuadro 21: Porcentaje de adsorción de Azul de metileno entre carbones ultrasonificados y blanco**

Ensayo	Absorbancia	[A] <sub>o</sub> (conc. inicial, ppm)	[A] <sub>f</sub> (conc. final, ppm)	[ ] <sub>ads</sub> (conc. adsorbida, ppm)	% Adsorción
C(US)20%5'	0.421	100.00	3.00	97.00	97.00
C(US)20%10'	0.803	100.00	5.70	94.30	94.30
C(US)20%20'	0.823	100.00	5.85	94.15	94.15
C(US)40%5'	0.582	100.00	4.14	95.86	95.86
C(US)40%10'	0.801	100.00	5.69	94.31	94.31
C(US)40%20'	0.812	100.00	5.77	94.23	94.23
blanco	1.272	100.00	9.03	90.97	90.97

Además, podemos visualizar una variación en el patrón de la capacidad de adsorción del ácido oxálico en relación al azul de metileno (ver Figura 40).

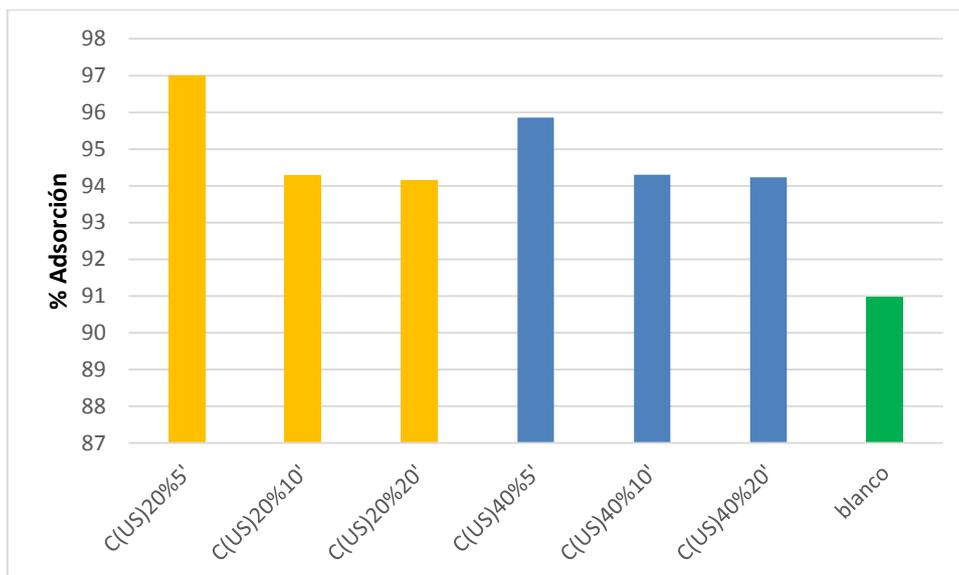


Figura 43 : Porcentaje de adsorción de azul de metileno entre carbones ultrasonicados y blanco

A diferencia del ácido oxálico el tratamiento que posee una mayor capacidad de adsorción en relación al azul de metileno fue el expuesto a una amplitud de 20% por un tiempo de 5 minutos, seguido del tratamiento a 40% de amplitud tiempo 5 minutos. No obstante, los tratamientos con tiempos superiores a 5 minutos presentan valores similares entre sí.

La diferencia este comportamiento con el anterior se debe a que a pesar que tanto el ácido oxálico como el azul de metileno son compuestos orgánicos polares, la molécula de azul de metileno es varias veces más grande que el ácido oxálico. Esta molécula tiene más afinidad por los carbones con mayor cantidad de mesoporos y una menor afinidad con carbones ricos en microporos debido a su tamaño.

## VII. CONCLUSIONES

- 1) Se descarta el uso de bajas temperaturas de pirólisis así como la fracción de diámetro grueso en la obtención de un carbón vegetal óptimo a partir del mesocarpio del cacao.
- 2) El carbón vegetal óptimo (blanco) se obtuvo del material precursor pirolizado sometido a temperatura de 600°C por un tiempo de 1 hora cuya fracción de diámetro correspondiente a la de grano fino (600°C60°F).
- 3) La cinética química demuestra que el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio dentro sistema binario específico (ácido oxálico-carbón de mesocarpio de cacao) es aproximadamente 90 horas.
- 4) Los datos experimentales de las cantidades adsorbidas de  $C_2H_2O_4$  por unidad de masa de carbón ultrasonicado demuestran que las isothermas obtenidas son de la forma tipo “L”, además los coeficientes de correlación de Pearson demuestran que la isoterma se ajusta al modelo de Langmuir.
- 5) Las isothermas muestran que los carbones ultrasonicados poseen una mayor cantidad adsorbida en el equilibrio que el blanco, siendo la serie de 40 % de amplitud onda la que presenta los valores más altos.
- 6) En relación al incremento de la eficiencia el carbón sometido a una amplitud de 40% de la onda a un tiempo de 5 minutos (C(US)40%5') muestra el valor más alto con 41.84%, mientras que el carbón sometido a una amplitud de la onda de 20% a un tiempo de 20 minutos (C(US)20%20') presenta el valor más bajo correspondiente al 1.57%.

- 7) De acuerdo con las variables termodinámicas calculadas, los fenómenos de adsorción para los tratamientos con ultrasonido son espontáneos, además de presentar una elevada estabilidad entre adsorbente y el adsorbato.
- 8) El área superficial estimada de los carbones ultrasonificados a una amplitud de 40% de la onda presentan valores por encima de 1000 m<sup>2</sup>, alcanzando el valor máximo el tratamiento C(US)40%5' con 1068.75 m<sup>2</sup> mientras que los carbones ultrasonificados a la amplitud de 20% muestran valores ligeramente por encima del blanco (753.48 m<sup>2</sup>).
- 9) Con respecto al porcentaje de adsorción de azul de metileno, los tratamientos ultrasonificados superan el 94% de adsorción, alcanzando un valor máximo de 97% el tratamiento C(US)20%5'.

## VIII. RECOMENDACIONES

- 1) A pesar de su alto contenido de celulosa y lignina; el alto contenido de humedad y el limitado contenido de carbono fijo hacen poco recomendable el uso directo de la drupa de cacao como material precursor para la elaboración comercial a gran escala de carbón activado. No obstante, podría ser viable en la medida que se adapten tecnologías limpias en el secado de la materia sin incurrir a un elevado costo energético.
- 2) Para fines prácticos se puede considerar un tiempo de equilibrio de 24 horas para el sistema de adsorción ácido oxálico-carbón de drupa de cacao, debido que en base a la evidencia no hay diferencias significativas al extender el proceso.
- 3) Evaluar los efectos de las ondas ultrasónicas en relación a la capacidad de adsorción de otros precursores de carbón activado, de preferencia residuos cuyo contenido de lignina y celulosa sean altos.
- 4) Evaluar los efectos de las ondas ultrasónicas en suspensiones de carbón en agua a diferentes temperaturas e impurezas.

## **IX. REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA**

- Aguado, J., Alonso, A., Andrés, A., Galán, B., García, C., Gonzáles, V., Ibáñez, R., Ortiz, I., Urtiaga A., Viguri, J. 1999. Residuos Peligrosos; Caracterización, tratamiento y gestión. Madrid, Síntesis, S.A. 367 p.
- Altig, J. 2010. Physical Chemistry Laboratory: The Langmuir Adsorption Isotherm. 2ª Edición. New Mexico, USA, New Mexico Tech. 105 p
- Atkins, P. 2008. Química física, 8ª Edición, Massachusetts, USA, Addison-Wesley Iberoamericana. 1096 p.
- Balcazar, F. 2013. Análisis de las variables de la cavitación en bombas centrífugas horizontales. Tesis Ing. Ciudad de México, México, ESIME. 102 p.
- Bastidas, M., Buelvas, M., Márquez, M. y Rodríguez, K. 2010. Producción de Carbón Activado a partir de Precursores carbonosos del Departamento del Cesar, Colombia. Información Tecnológica. 21(3): 87-96
- Bennett, A. 2003. Out of the Amazon: Theobroma cacao enters the genomic era. Trends in Plant Science. 8(12): 561-563
- Brennen, C. 1995. Cavitation and bubble dynamics. New York, USA, Oxford University Press. 294 p.
- Carlton, J. 2007. Marine propellers and propulsion. 2ª Edición, Oxford, UK, Elsevier Ltd. 533 p.
- Castells, X. 2000. Reciclaje de residuos industriales. 2ª Edición, Madrid, Díaz de Santos. 1320 p.

- Castellan, G. 2004. Fisicoquímica, 3ª Edición, Menlo Park, USA, Addison Wesley Logman. 1045 p.
- Counet, C., Oowerx, C., Rosoux, D., Collin, S. 2004. Relationship between Procyanidin and Flavor Contents of Cocoa Liquors from Different Origins. J. Agric. Food Chem. 52(20): 43-62
- De la Cruz, M., Whitkus, R., Gómez-Pompa, A., Mota-Bravo, L. 1995. Origins of cacao cultivation. Nature. Nature Publishing Group. 89: 380-386.
- EcoPort. 2008. Unassigned EcoPort Record - Theobroma cacao L.
- Eisenberg, P. 1969. Cavitation. Chicago (film). Education Development Center. Chicago, USA, Encyclopaedia Britannica Educational. 1 reel, 32 min: sound, color; 16 mm. (8). With Film notes.
- FAO. 1983. Métodos simples para fabricar carbón vegetal. Cómo la madera se transforma en carbón, Roma, Italia. 41 p.
- Giancoli. D. 2008, Física para ciencias e ingeniería, 4a Edición, Atlacomulco, México, Pearson educación. 558 p.
- GIZ. 2013. Proyecto Perúbiodiverso: Promoviendo el biocomercio en el Perú. Cooperación Alemana al Desarrollo sustentable en Perú (GIZ), Lima, Perú.
- Gómez, A., Rincón, S., Klose, W. 2010. Carbón activado con cuescos de palma: Estudio de termogravimetría y estructura. Universidad de Kassel. Alemania. 123 p.
- Gregg, S., Sing, K. 1982. Adsorption, surface area and porosity, 2da edición academic press London. 957p
- Hall, H., Yuncong, Li., Comerford, N., Arévalo, E., Zuniga, L., Baligar, V., Popenoe, H. 2010. Cover crops alter phosphorus soil fractions and organic matter accumulation in a Peruvian cacao agroforestry system. Agroforestry Systems 80(3):447-455

- Hassler, J. Active carbón. 1974. The modern purifier. Ed. Githens. Primera edición. USA. 120 p.
- Hugh, Y., Freedman, R. 2009. Física universitaria, 12ª Edición, Atlacomulco, México, Pearson educación. 707 p.
- IET (Institute for Energy Technology). 2016. Cavitation – Easily explain (en línea). Rapperswil, Switzerland. 10 min. 11 seg. Consultado 8 Dic. 2018. Disponible en: <https://www.youtube.com/watch?v=U-uUYCFDTrc>
- Katz, M. 2017. Temas de Química Física, Buenos Aires, Argentina, Asociación química argentina. 700 p.
- Köhler M, Schwendenmann L, Hölscher D. 2010. Throughfall reduction in a cacao agroforest: tree water use and soil water budgeting. Agricultural and Forest Meteorology. Agricultural and Forest Meteorology 150(7):1079-1089.
- Lara-Barragán, A., Núñez, H. 2007. Atlacomulco, México, Pearson Educación. 216 p.
- Levine, I. 2004. Fisicoquímica, 5ª Edición, Madrid, España, McGraw-Hill-Interamericana de España. 537 p.
- Louisnard, O., González-García, J. 2011. Ultrasound technologies for food and Bioprocessing. New York, USA, Springer. 140 p.
- Marchengiani, A. 2006. Cavitación. 2ª Edición. Buenos Aires, Argentina, UNCo. 27 p.
- Mc Dougall, H. 1980. Activated carbon Minerals Science engineering. 12(2): 85-99.
- Menéndez, J. 2007. El carbón en la vida cotidiana. Instituto Nacional del Carbón. Oviedo, España. 150 p.

- Núñez, I. 2013. Física 2: Gotas y burbujas. Universidad de la República, Montevideo, Uruguay. 5p.
- Perry M., Davey M., Power J., Lowe K., Bligh J., Roach P., Jones C. 1998. Analysis of genetic diversity in cocoa using amplified fragment length polymorphism (AFLP). Editorial Tree Biotechnology: Towards the Millennium, Nottingham, UK. 232 p.
- Rideal, E.1926. An introduction to surface chemistry. Cambridge university press, London. UK. 50p.
- Rodríguez, F. 2004. Carbón activado: Estructura, preparación y aplicaciones. Universidad de Alicante. España.
- Rufino, L. 2008. Fortalecimiento de la cadena productiva de cacao, en las provincias de San Ignacio, Jaén y Celendín. Expediente técnico. Cajamarca, Perú. 106 p.
- Rusconi, M., Conti, A. 2010. Theobroma cacao L. The Food of the Gods: A scientific approach beyond myths and claims. Pharmacological Research. MEDLINE, 61(1):5-1
- Serway, R., Jewett, J. 2008. Física para ciencias e ingeniería, 7a Edición, Santa Fe, México, Cengage Learning. 640 p.
- Singh, L., Kaur, M. 2016. Physics: Science for Tenth Class, 2da Edición, New Delhi, India, S. Chand School. 360 p.
- Sparks, D. 2003. Environmental Soil Chemistry. 2da Edición. Amsterdam, Países Bajos, Academic Press. 352p.
- Suslick, KS. 1989. The chemical effects of ultrasound. Scientific American 63(5): 80-86.
- Tchobanoglous, G., Theisen H., Vigil, S. 1997. Gestión Integral de Residuos sólidos, Madrid, España McGraw–Hill, 357p.

- Tippens, P. 2011. Física: Concepto y aplicaciones, 7a Edición, Santa Fe, México, McGraw-Hill Educación. 782 p.
- Tuñon, I., Ortí, E., Gómez, C., Pascual-Ahuir, J., Salvador, I. 2010, Fisicoquímica avanzada. Valencia, España, UV. 437p.
- Universidad de Sevilla. 2009. Manual de Carbón activo. Escuela U. Politécnica. España.
- Vargas, A; Amescua-Guerra, LM; Bernal, MA; Pineda, C. 2008. Principios físicos básicos del ultrasonido, sonoanatomía del sistema muscoesquelético y artefactos ecográficos. Medigraphics 22(6): 361-373.
- Wilson, J., Buffa, A. 2007. Física, 6a Edición. Santa Fe, México, Pearson Educación. 416 p.
- Zhang, D, Windson, J., Johnson E., Somarriba, E., Phillips-Mora, W., Astorga C., Mischke, S., Meinhardt, L. 2011. Genetic diversity and spatial structure in a new distinct *Theobroma cacao* L. population in Bolivia, Genetic Resources and Crop Evolution, 59(2): 239.

## X. ANEXOS

### ANEXO 1 : DETERMINACIÓN PROXIMAL

**Cuadro A1: Porcentaje de Humedad**

Masa de Crisol (g)	Masa del precursor (g)	Masa de crisol + Residuo (g)	Masa de residuo (g)	% Humedad
48.6160	5.4449	50.631	2.0150	62.99
61.5862	5.4809	63.4705	1.8841	65.62
55.1586	5.4254	57.2289	2.0703	61.84
			Promedio	63.49

**Cuadro A2: Porcentaje de Cenizas**

Masa de Crisol (g)	Masa del precursor (g)	Masa de crisol + Residuo (g)	Masa de residuo (g)	% Cenizas
48.3336	5.1362	48.4537	0.1201	2.34
85.572	5.9839	85.705	0.133	2.22
60.1615	5.1223	60.2724	0.1109	2.17
			Promedio	2.24

**Cuadro A3: Porcentaje de peso perdido**

Masa de Crisol (g)	Masa del precursor (g)	Masa de crisol + Residuo (g)	Masa de residuo (g)	% Peso perdido
84.5321	4.379	84.644	0.1119	97.44
81.3959	4.4308	81.5365	0.1406	96.83
84.9804	4.3975	85.0929	0.1235	97.19
			Promedio	97.15

**Cuadro A4: Porcentaje de materia volátil**

% Peso perdido	% Humedad	% materia Volátil
97.44	62.99	34.45
96.83	65.62	31.20
97.19	61.84	35.35
	Promedio	33.67

**Cuadro A5: Porcentaje de Carbono Fijo**

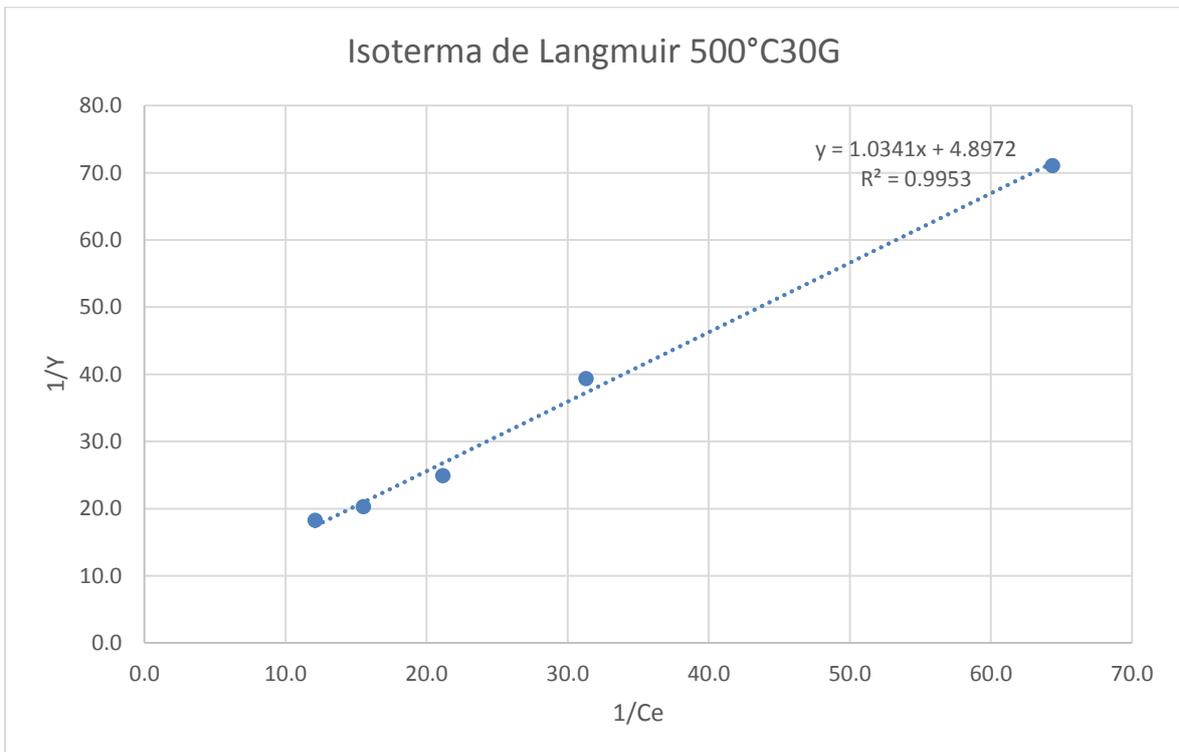
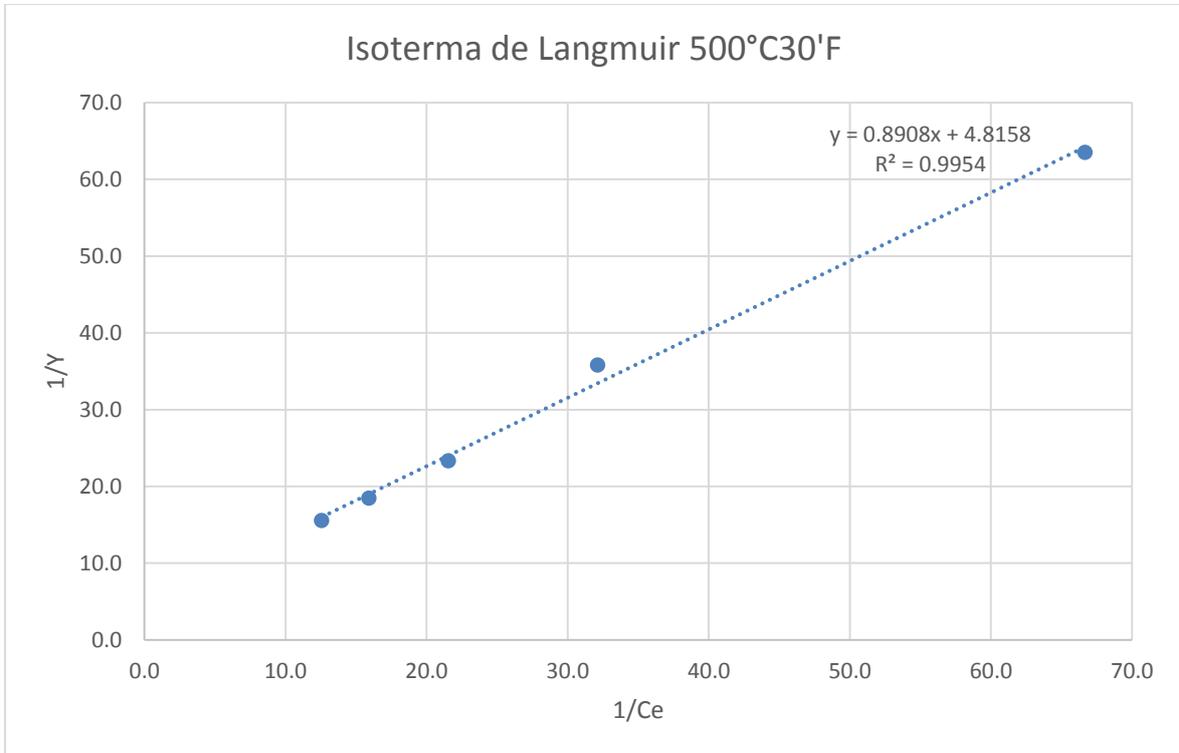
% Peso perdido	% Cenizas	% Carbono Fijo
97.44	2.34	0.22
96.83	2.22	0.95
97.19	2.17	0.64
	Promedio	0.60

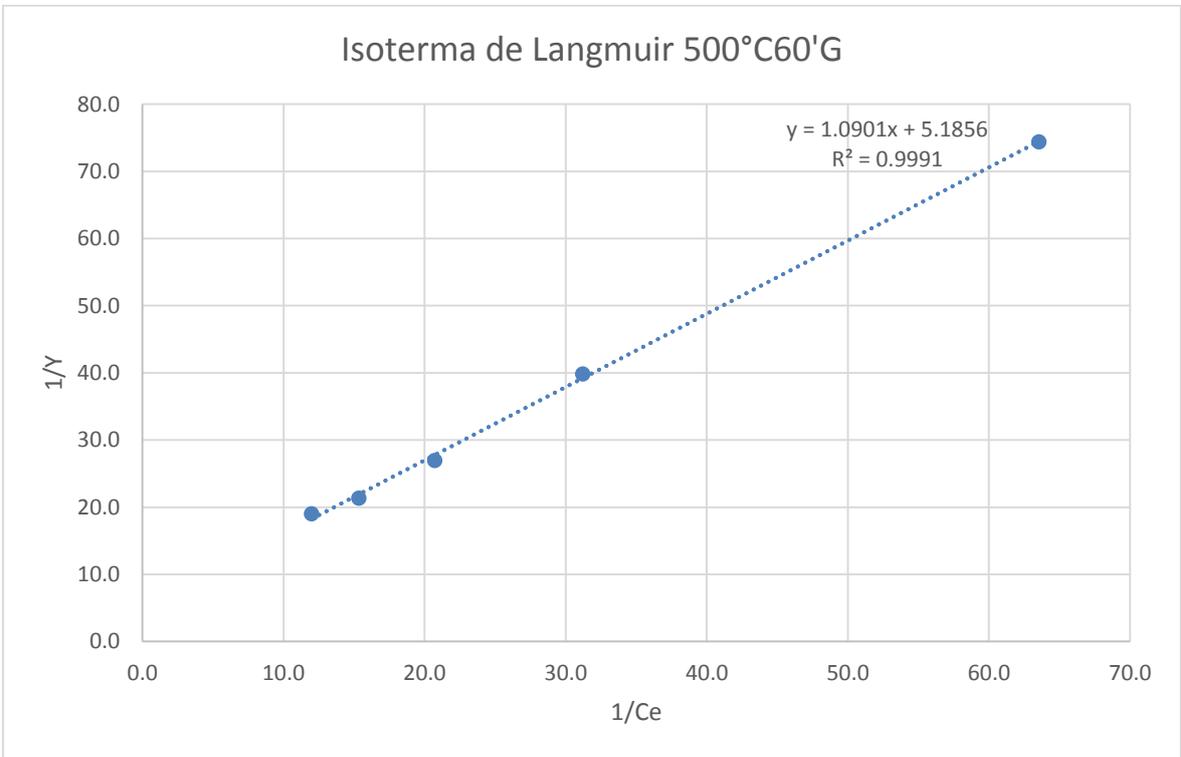
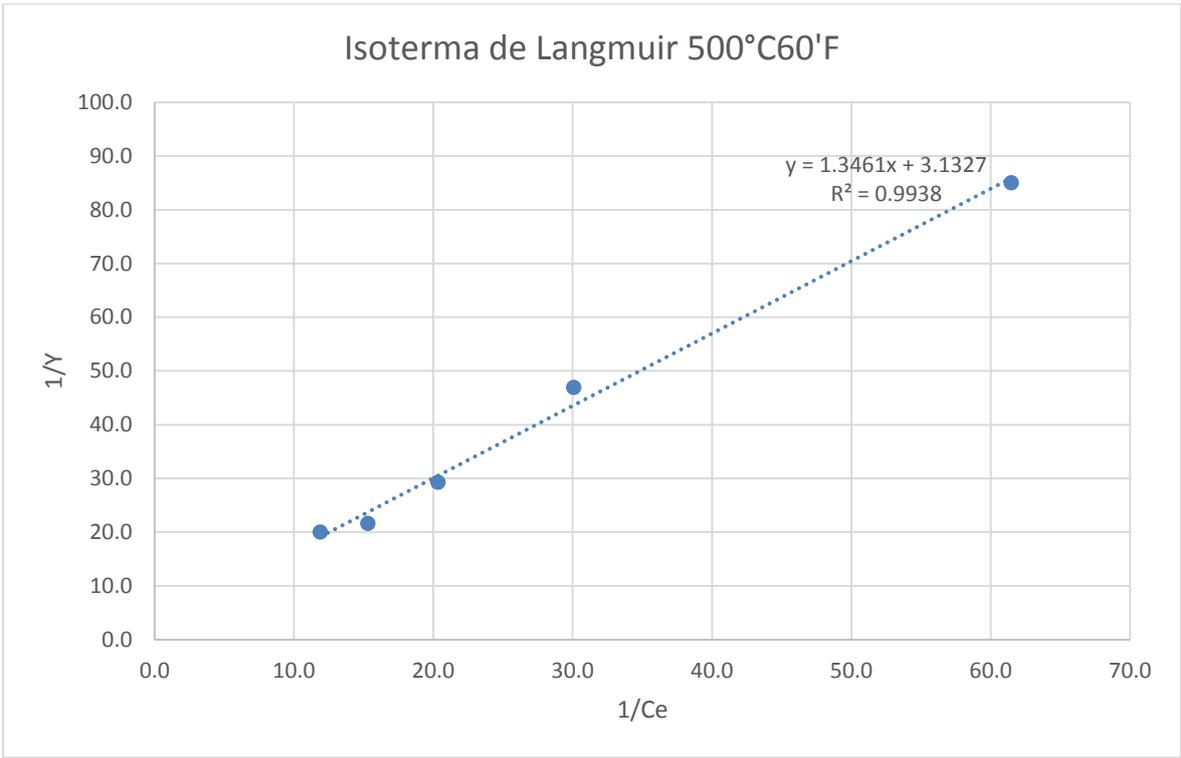
## ANEXO 2 : RENDIMIENTO

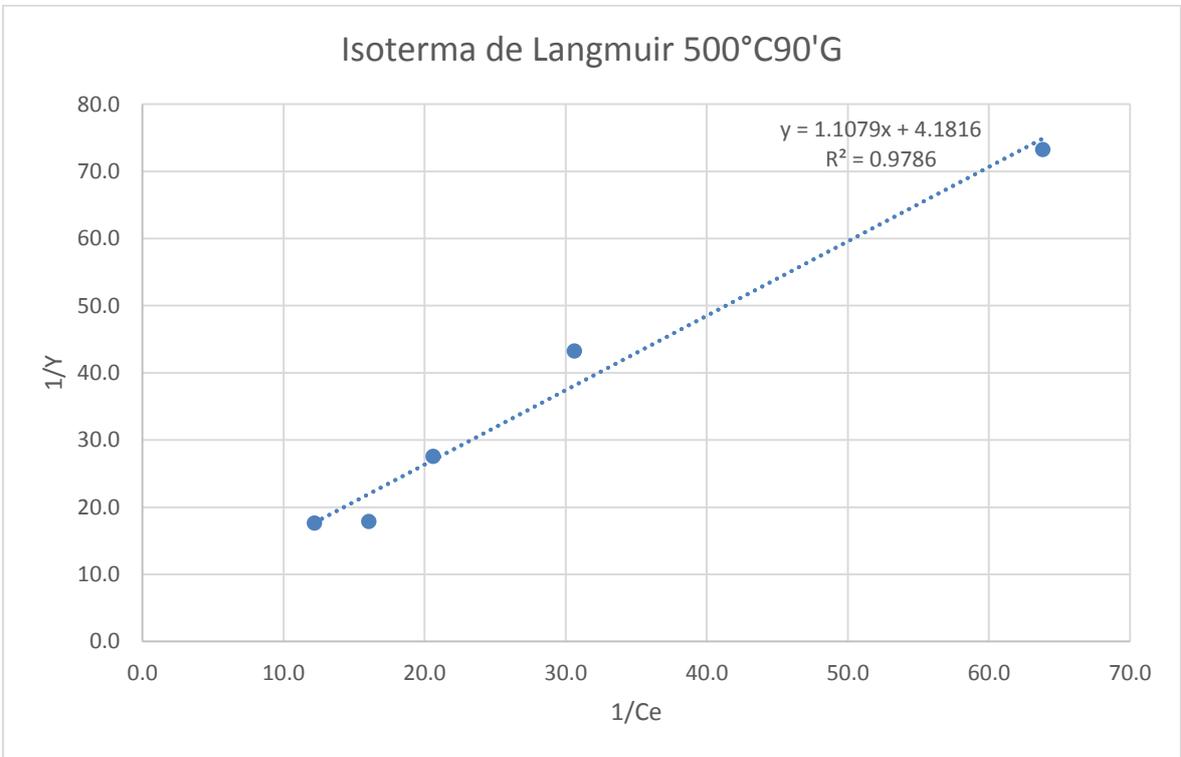
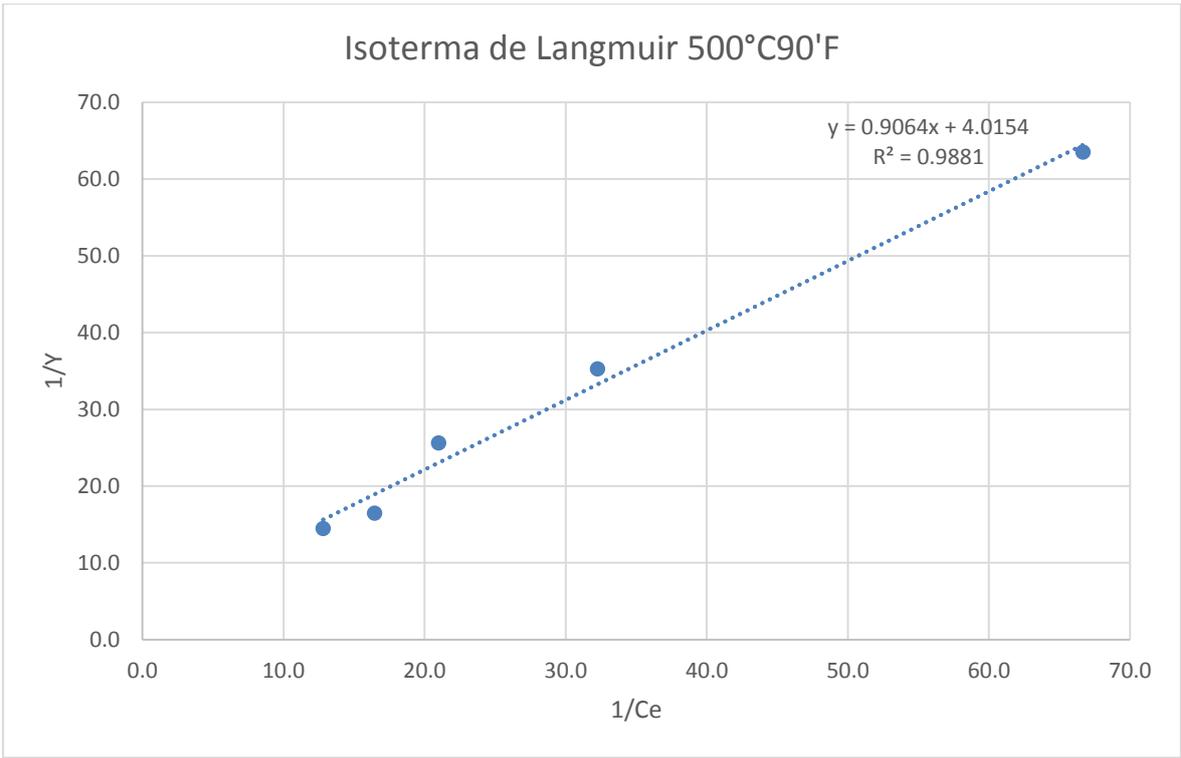
**Cuadro 6A: Rendimiento**

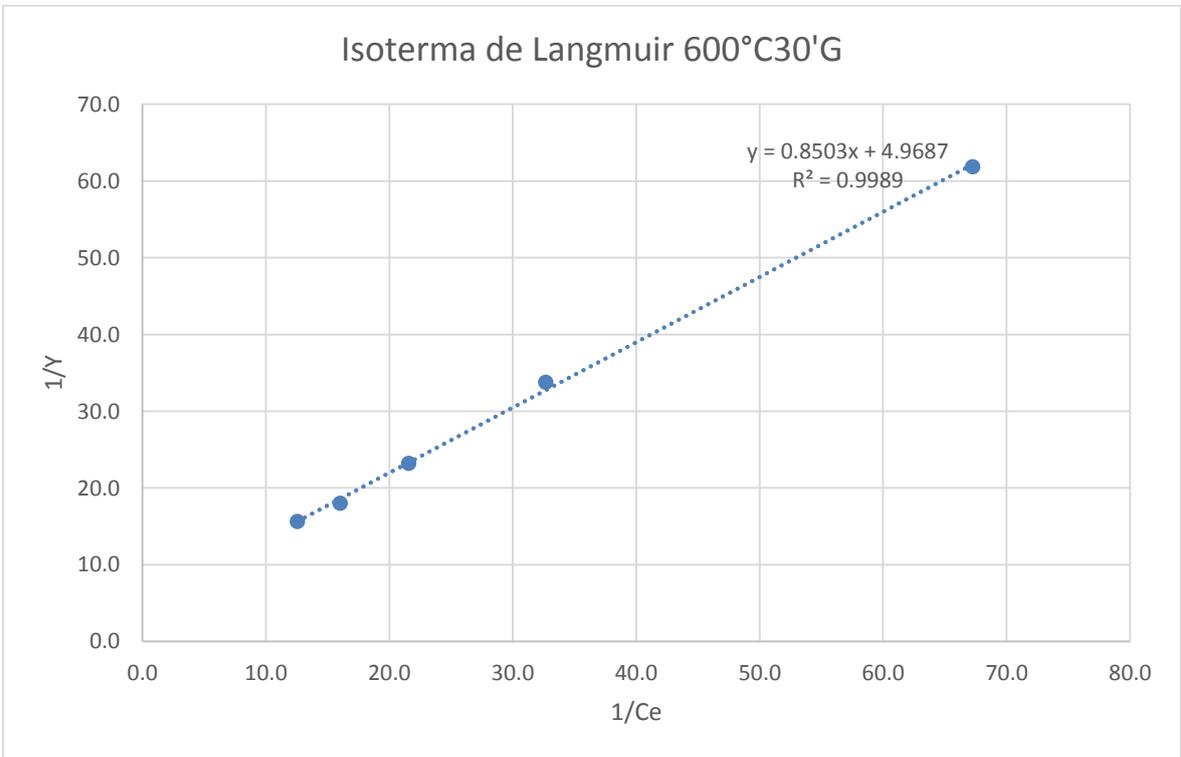
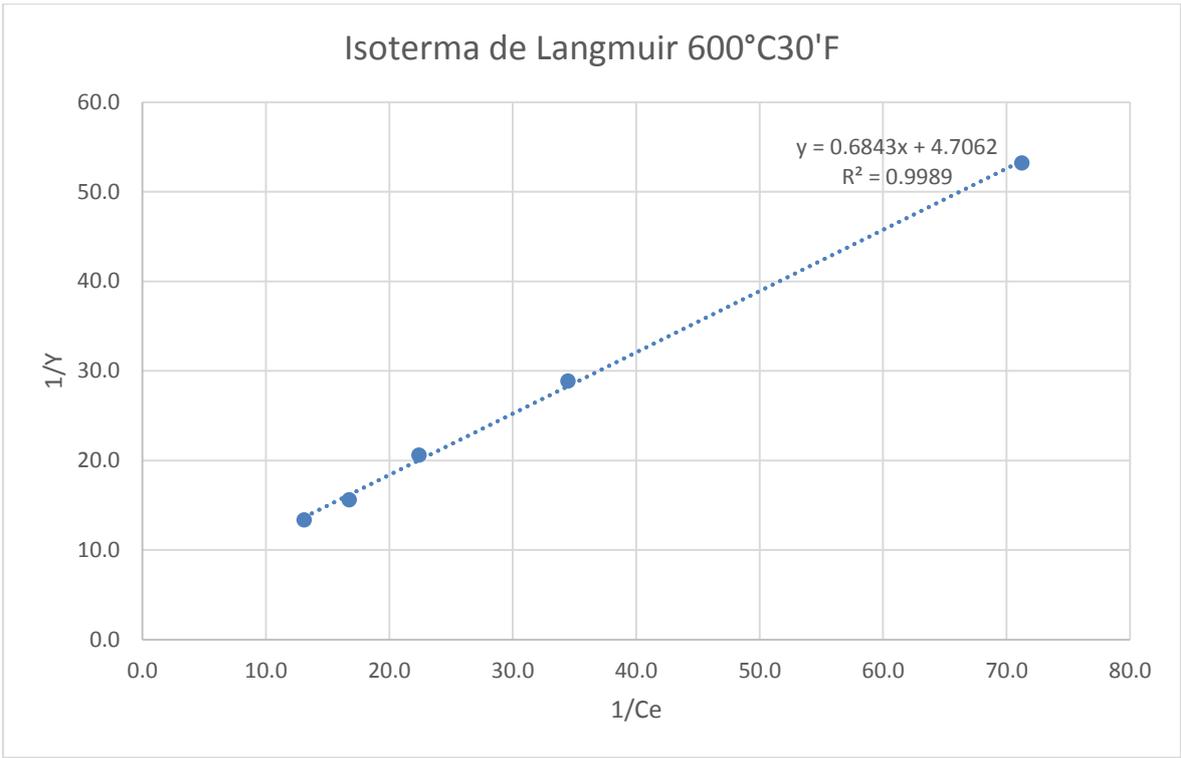
Ensayo	Masa de Crisol (g)	Masa del precursor (g)	Masa de crisol + Residuo Carbonizado (g)	% Rendimiento
500°C30'	81.3919	53.1161	100.6570	36.27
500°C60'	84.5279	49.3346	102.1607	35.74
500°C90'	85.5731	41.2731	100.0160	34.99
600°C30'	84.9804	54.1612	103.4031	34.01
600°C60'	85.5685	55.1001	104.0302	33.51
600°C90'	83.1229	48.3093	98.5561	31.95
700°C30'	83.1293	45.9801	98.0989	32.56
700°C60'	87.3816	46.5772	102.4020	32.25
700°C90'	89.3202	53.0365	105.3349	30.20

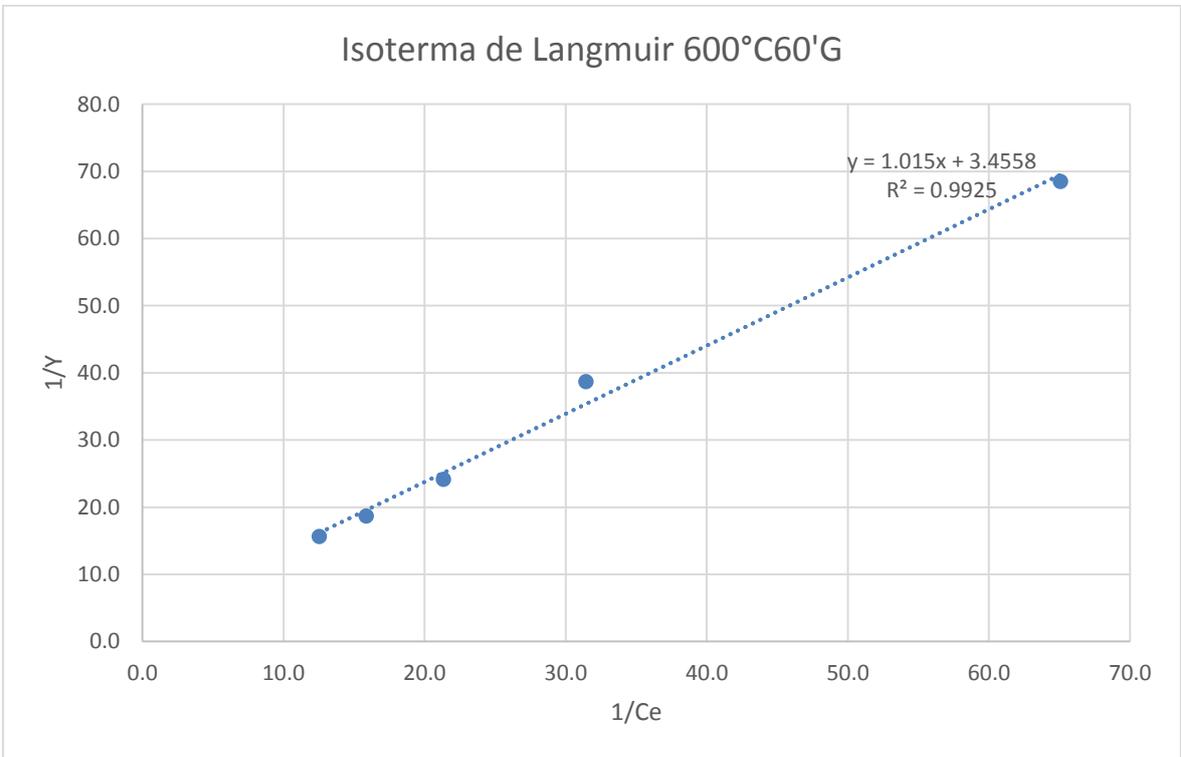
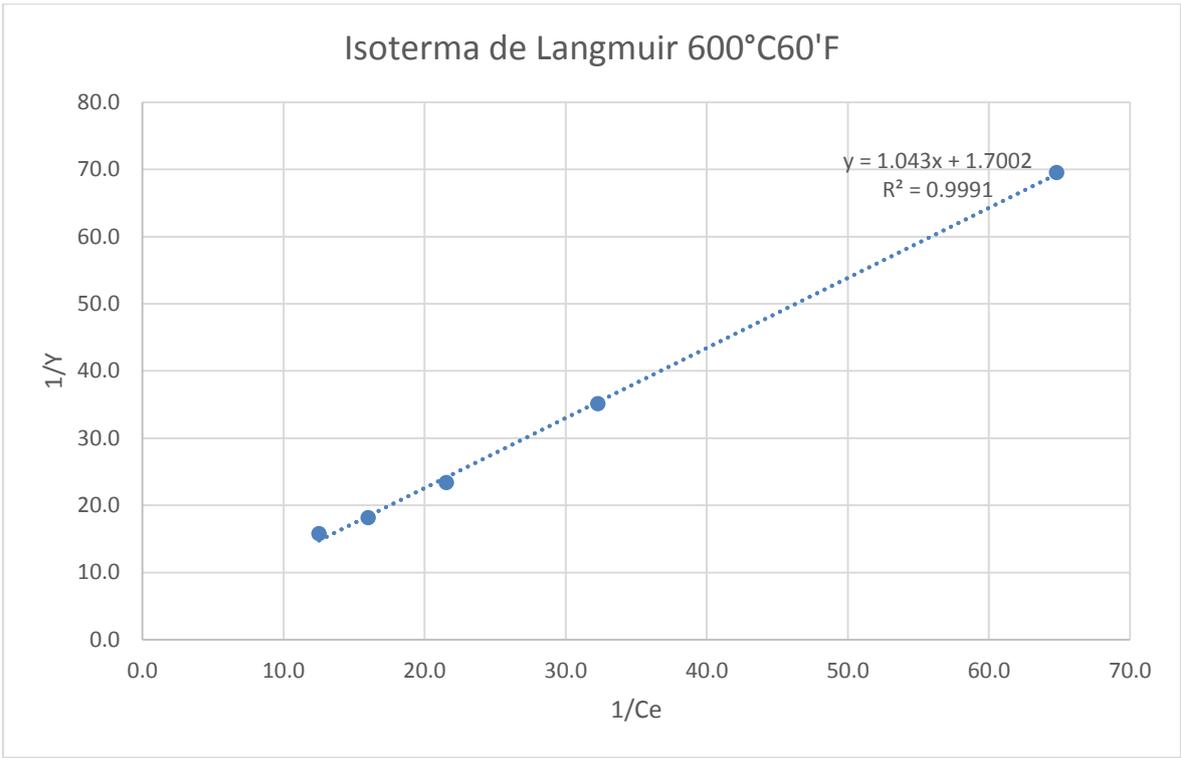
**ANEXO 3 : COEFICIENTE DE CORRELACIÓN LINEAL ENTRE LAS  
INVERSAS DE LAS VARIABLES 1/Y y 1/C PARA CARBONES VEGETALES  
EN UN TIEMPO DE 2 HORAS**

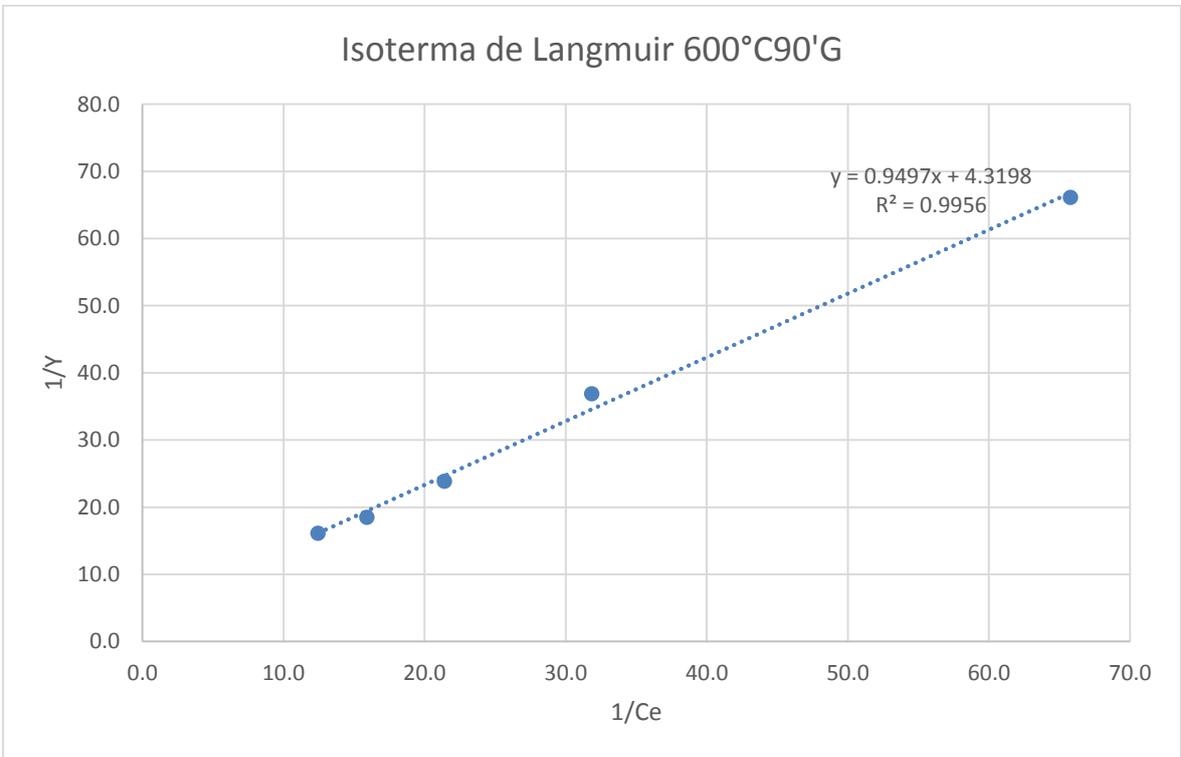
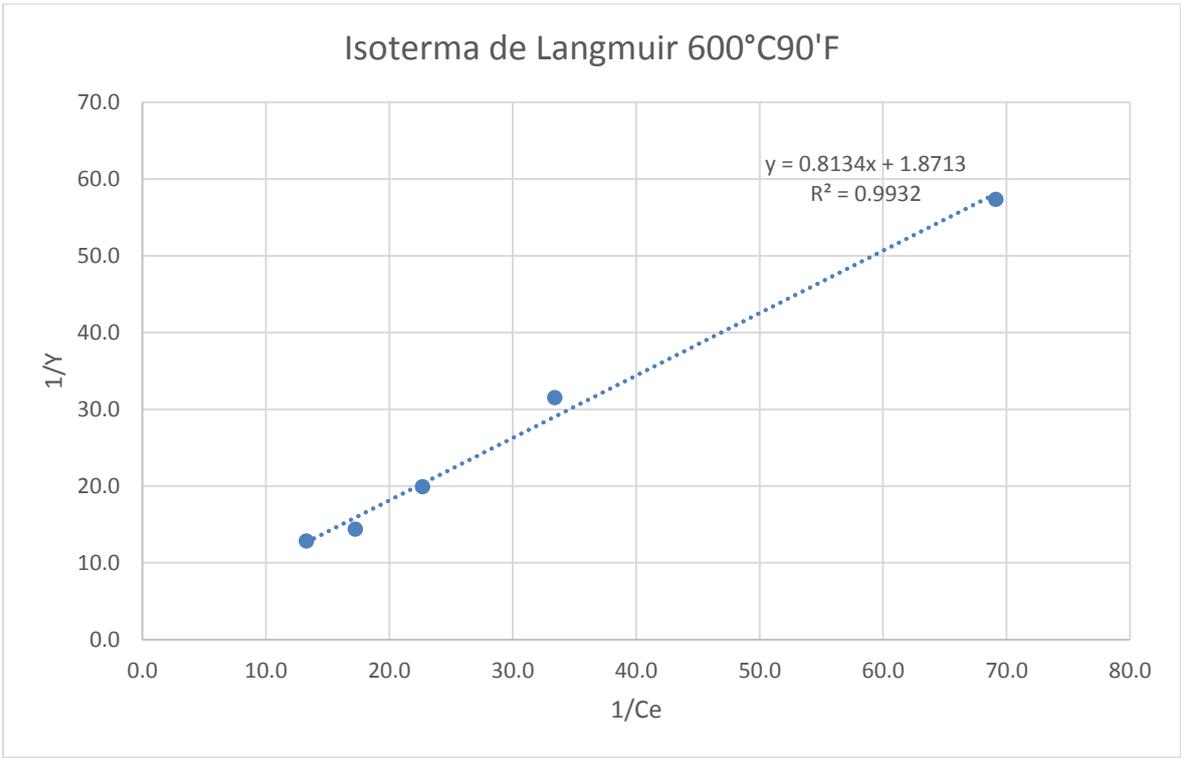


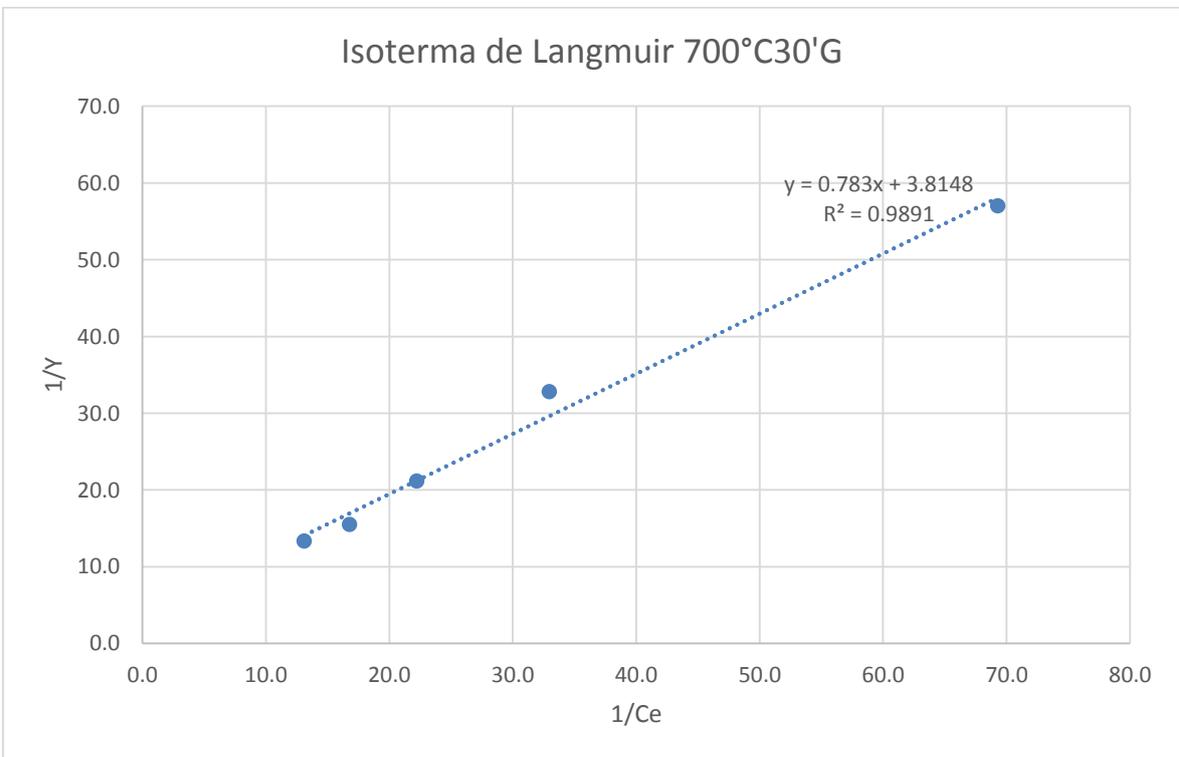
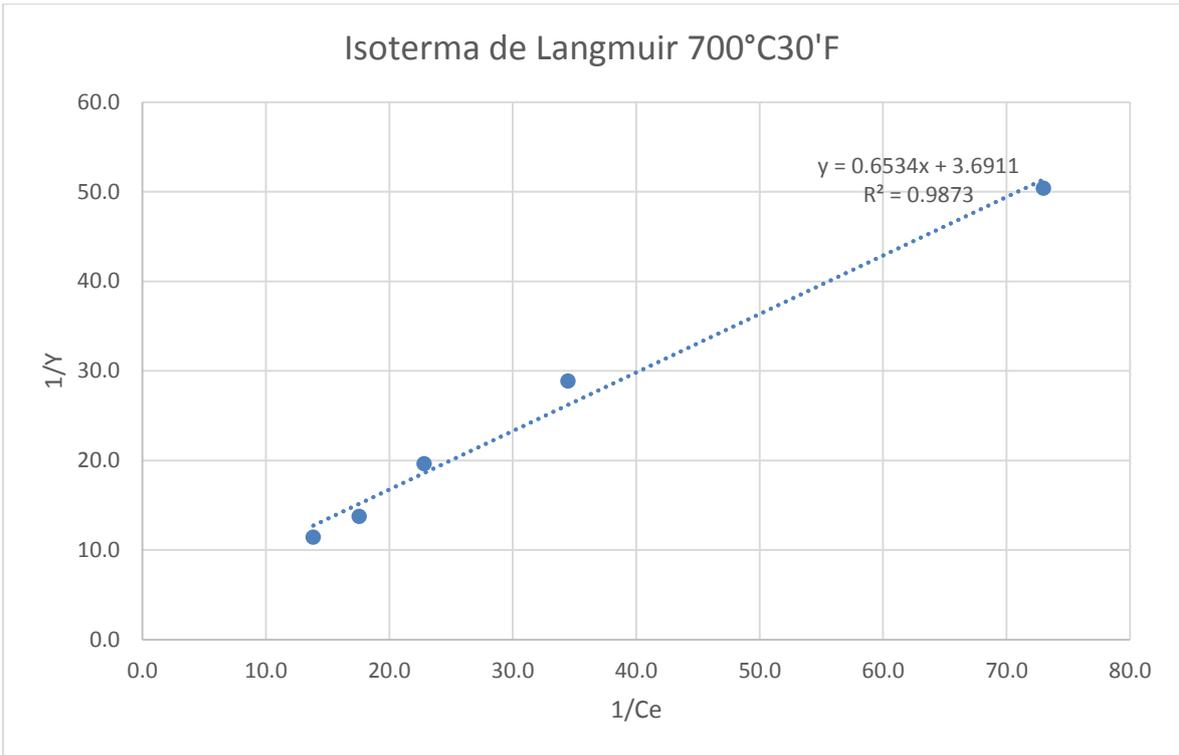


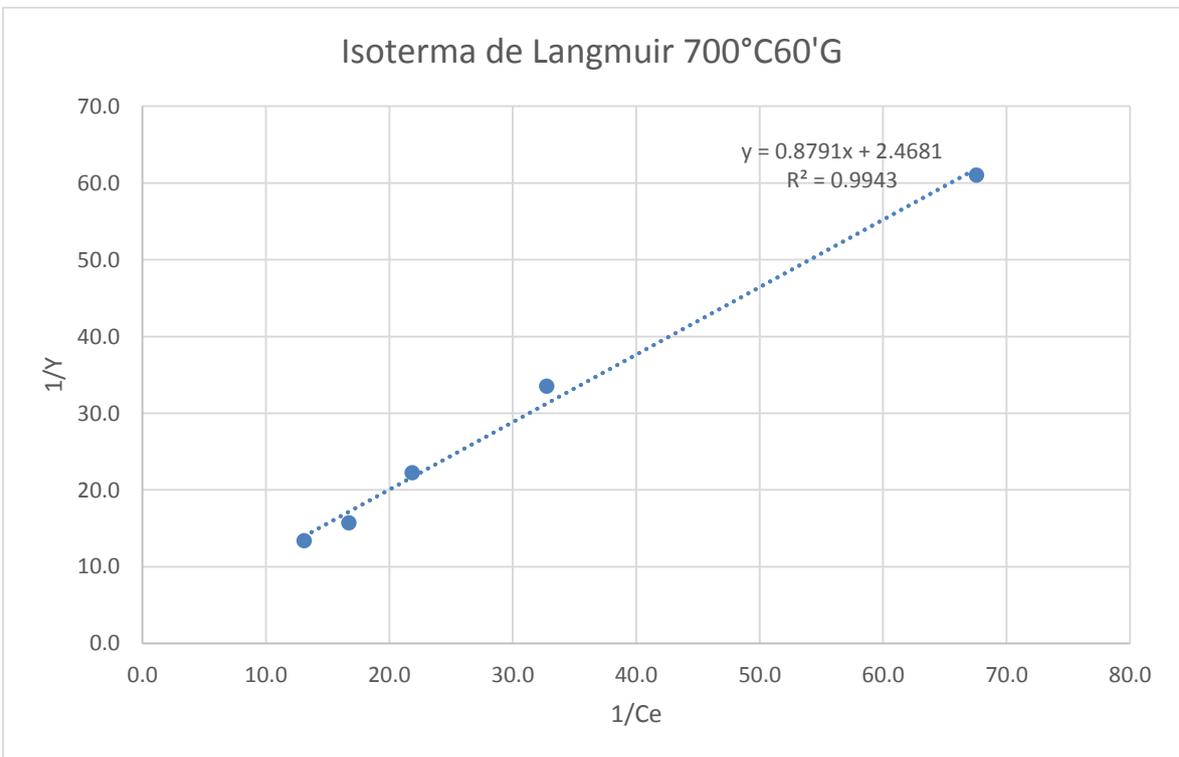
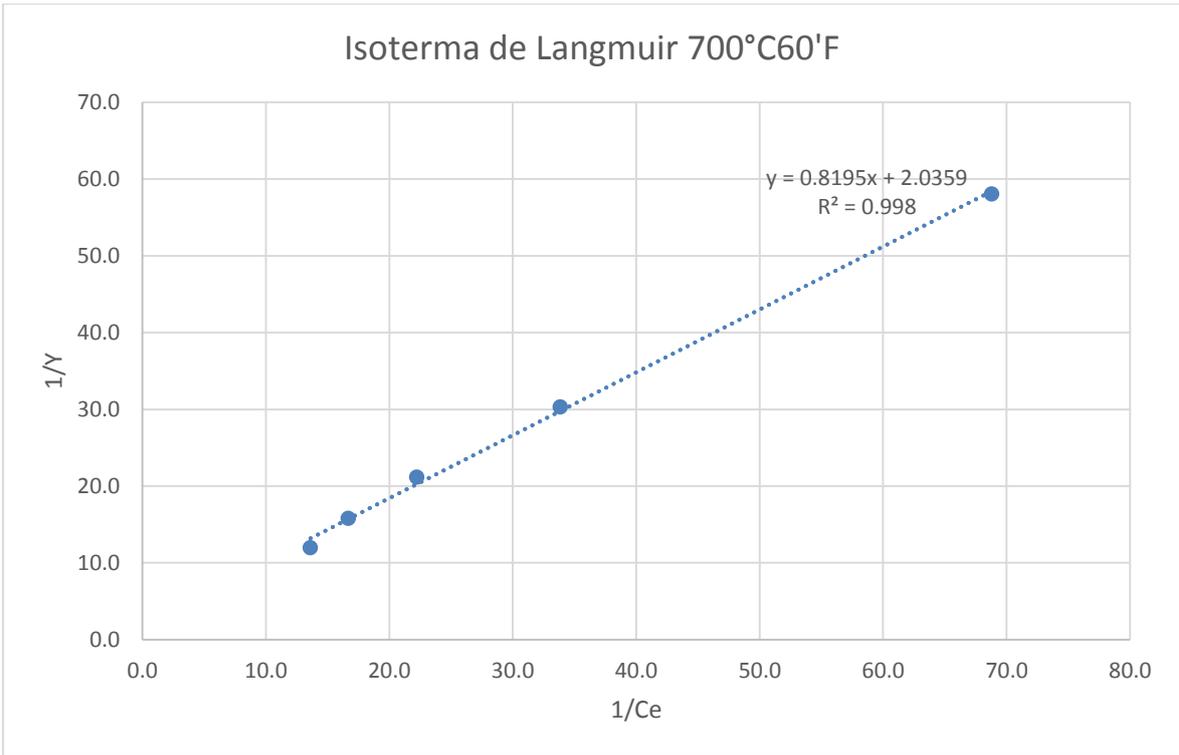


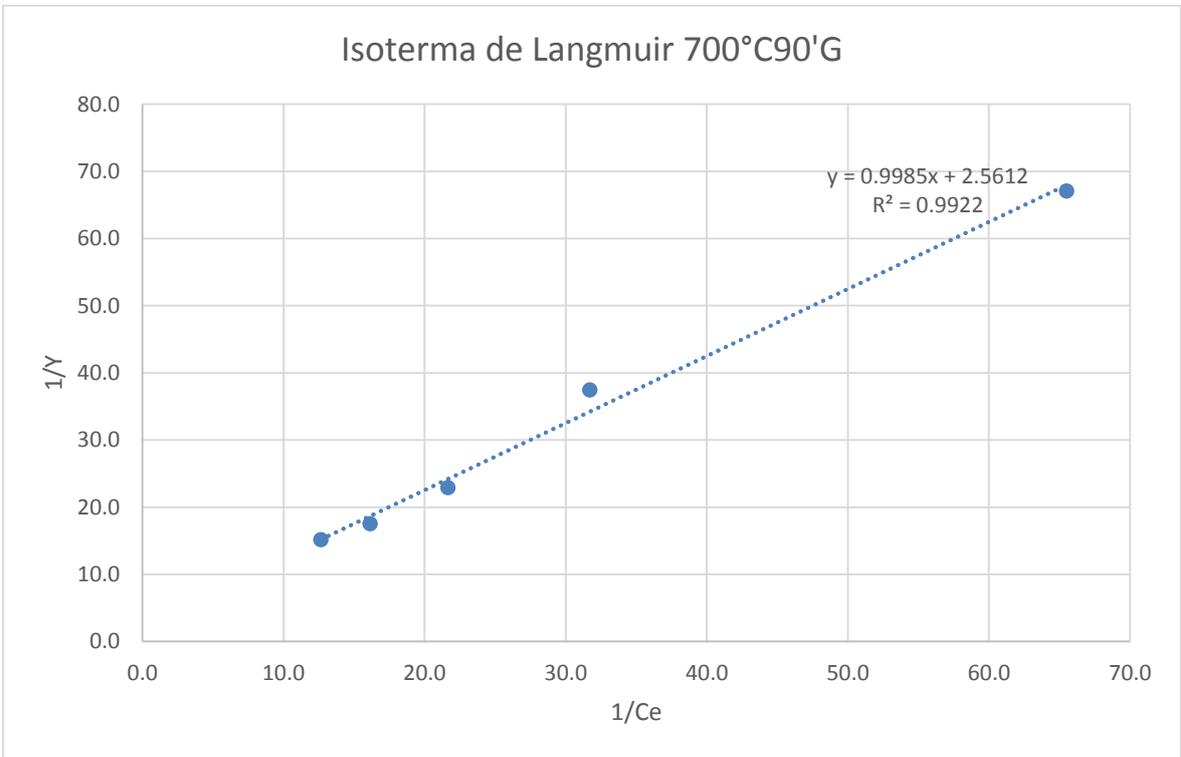
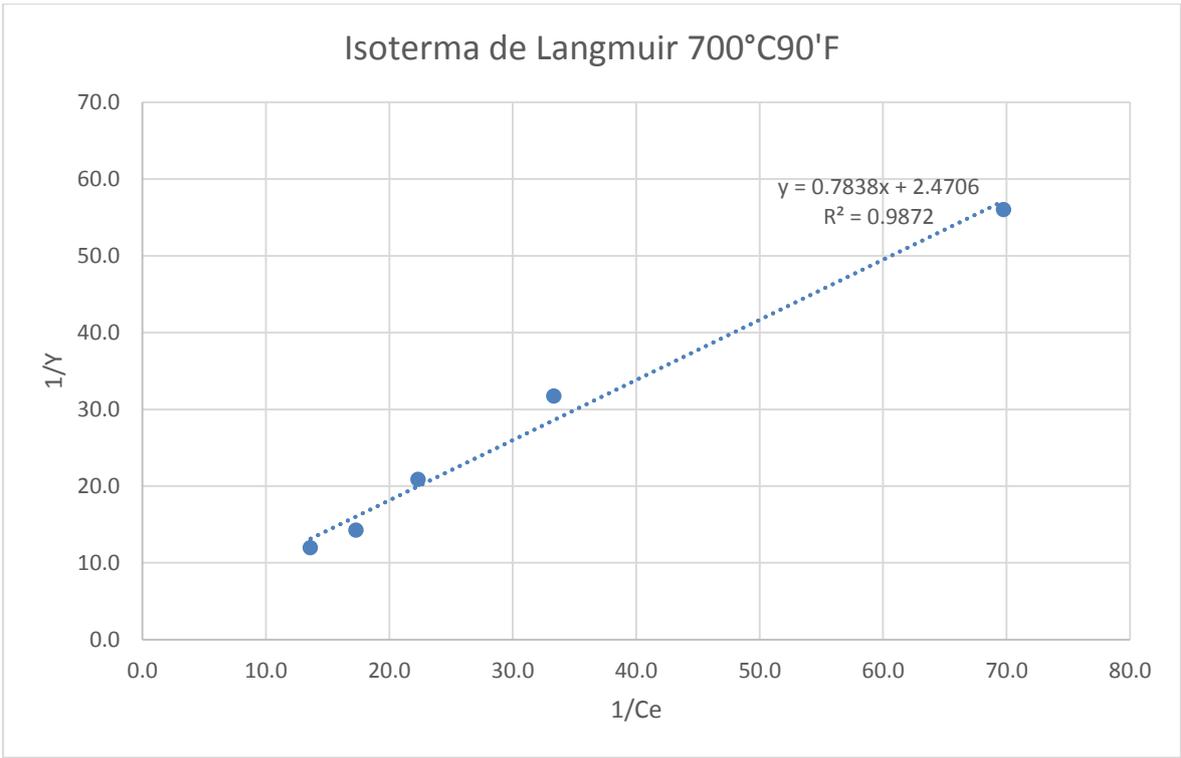




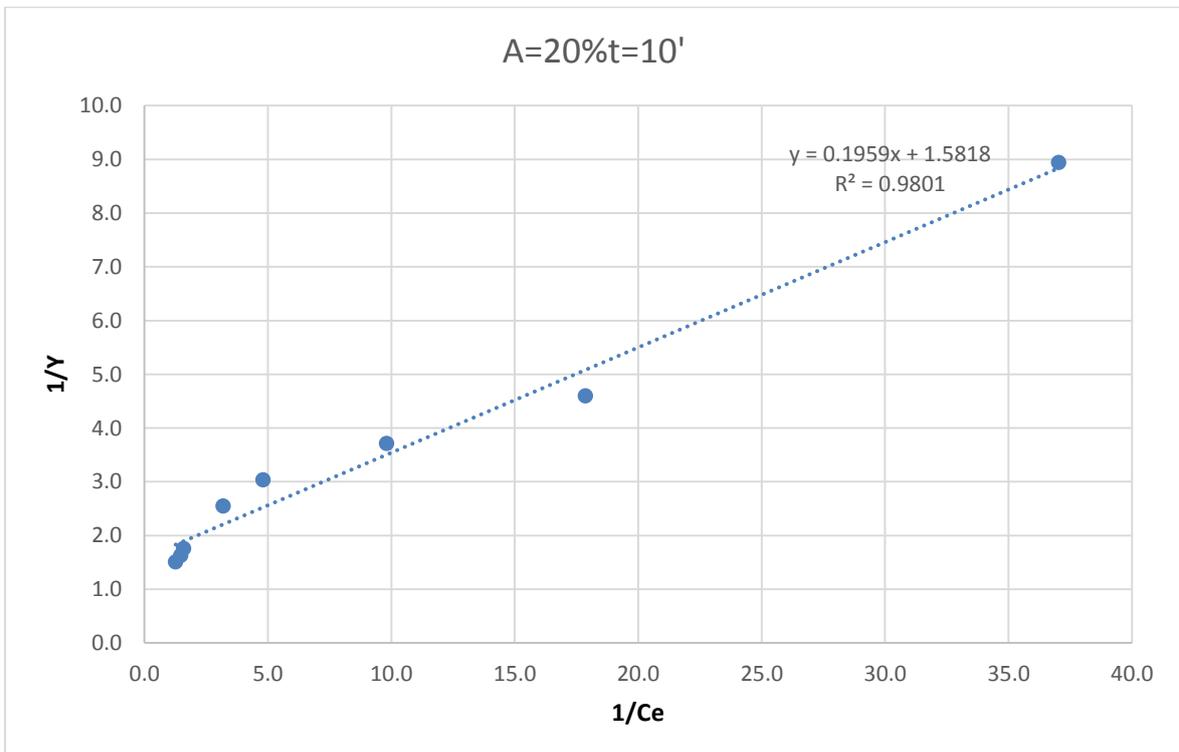
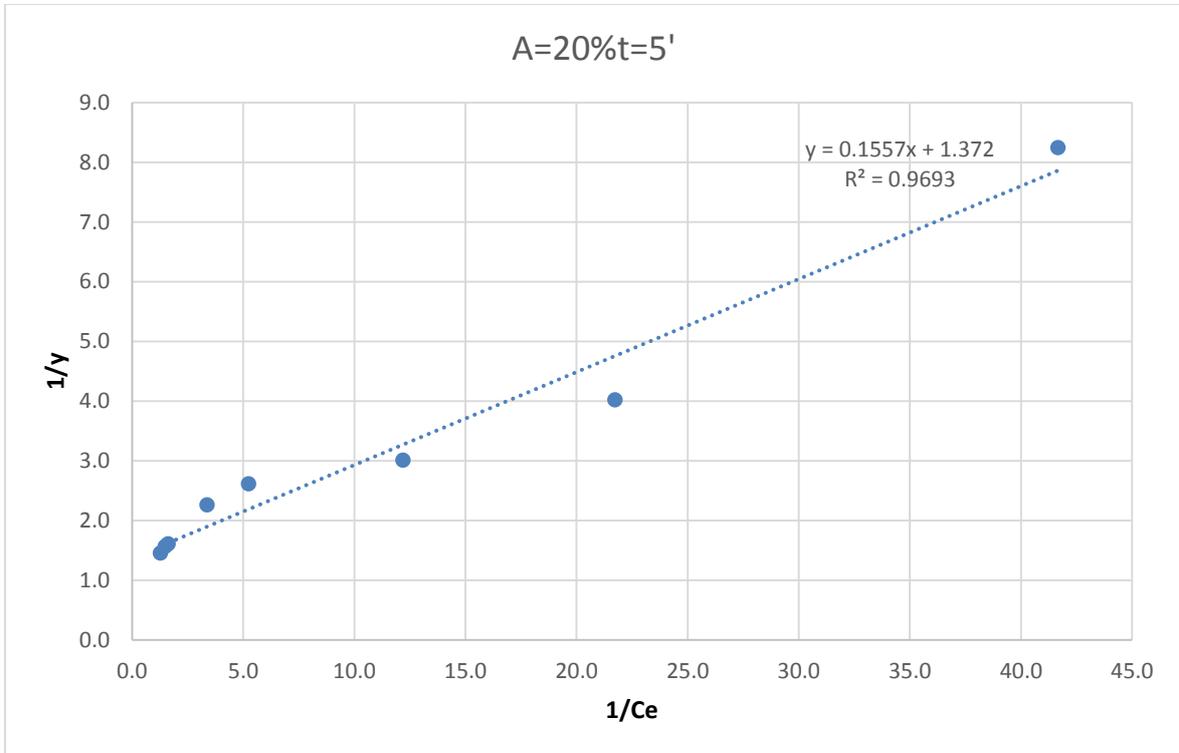


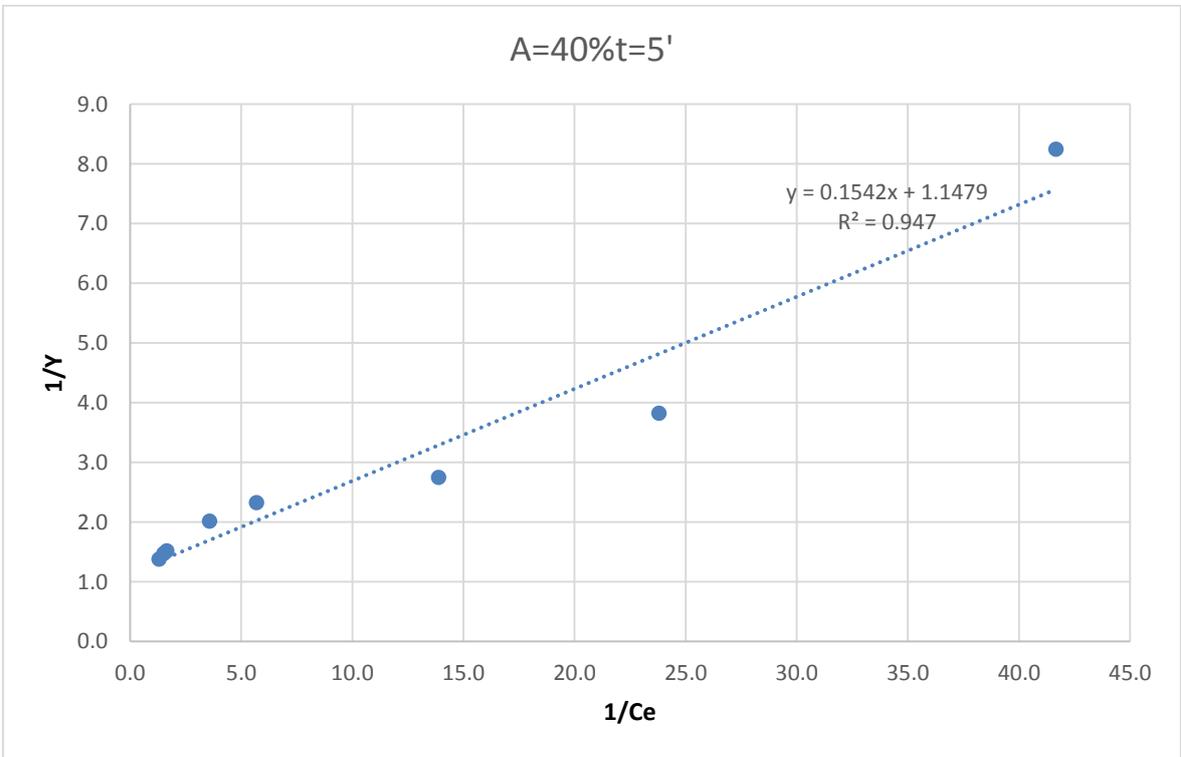
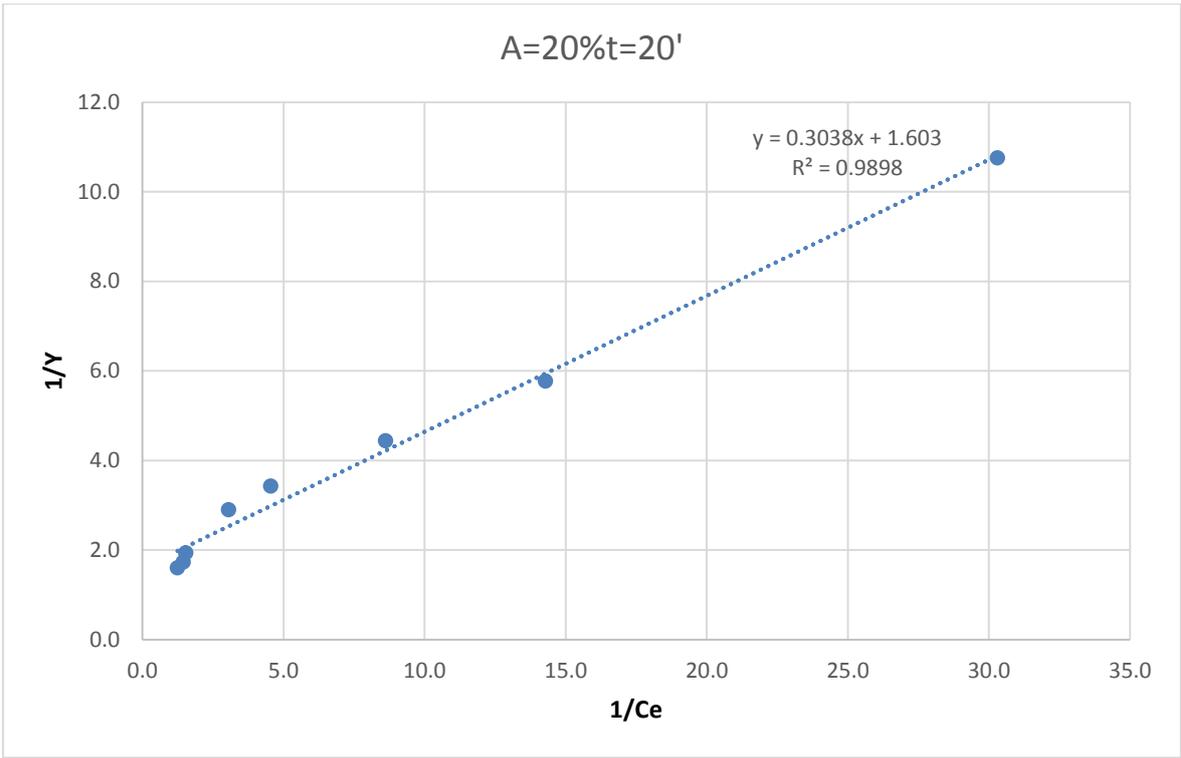


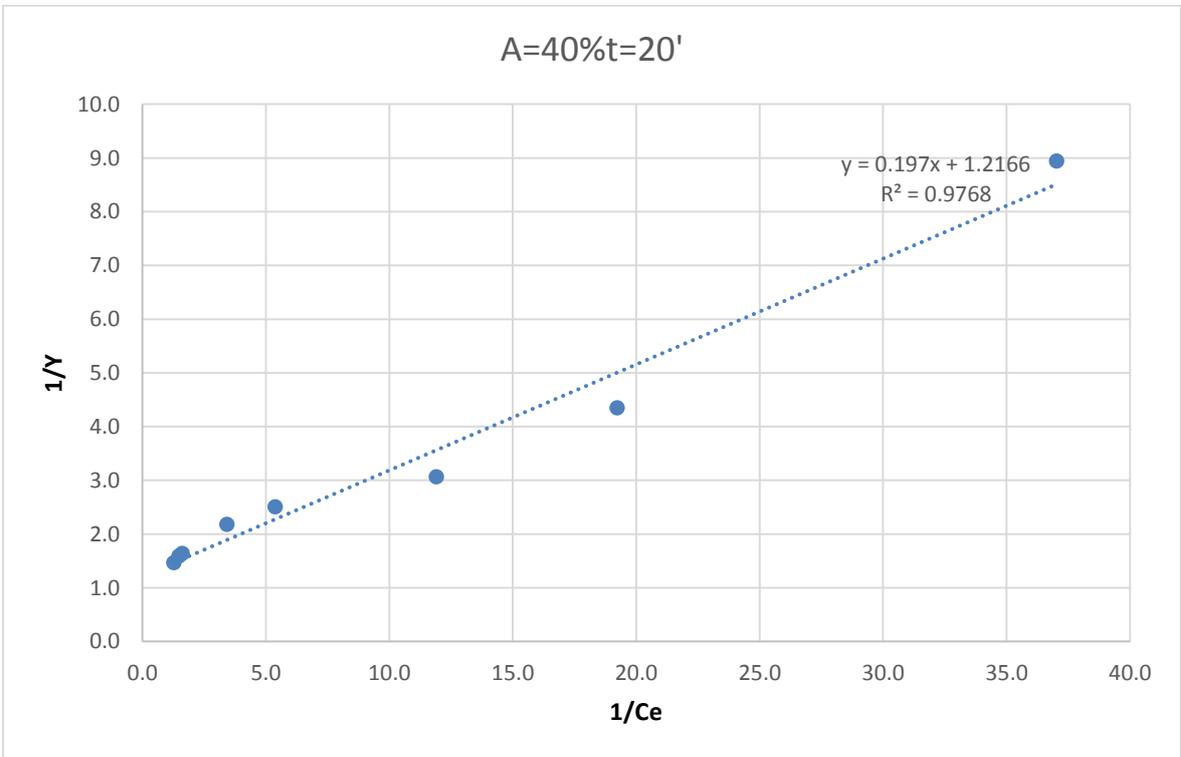
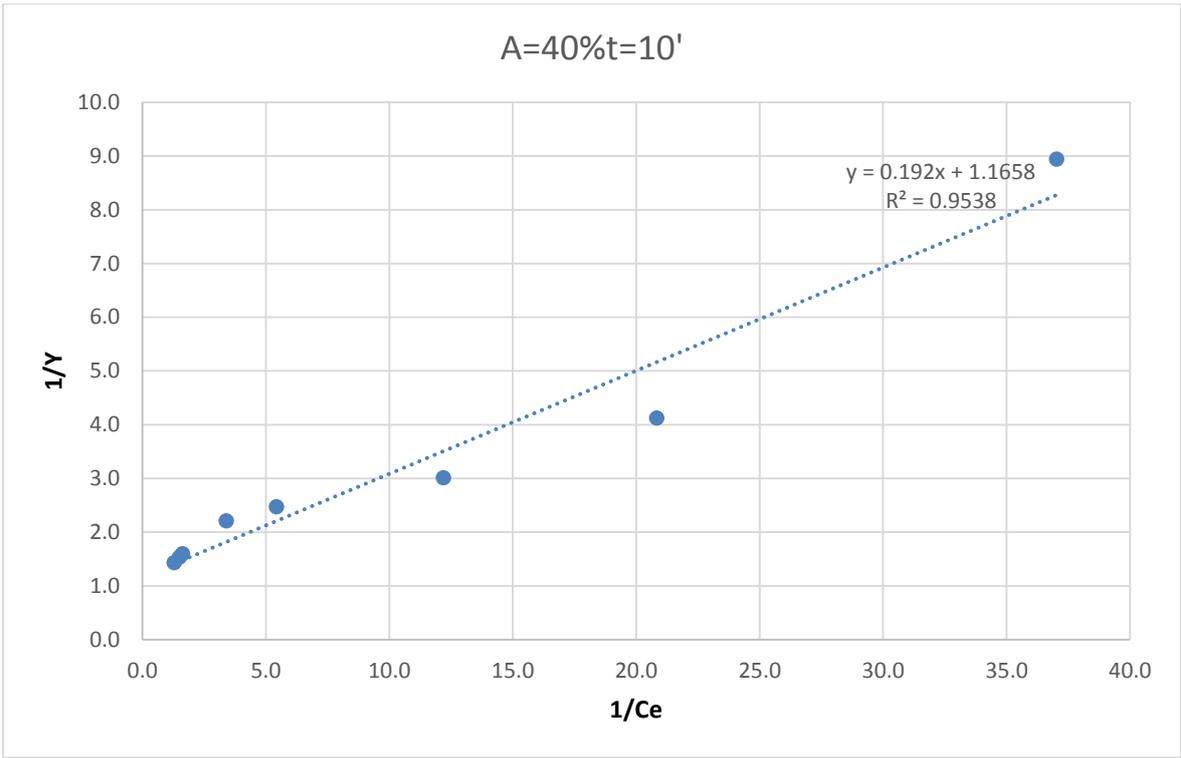




**ANEXO 4 : COEFICIENTE DE CORRELACIÓN LINEAL ENTRE LAS  
INVERSAS DE LAS VARIABLES 1/Y y 1/CE PARA CARBONES  
ULTRASONICADOS EN EL EQUILIBRIO.**

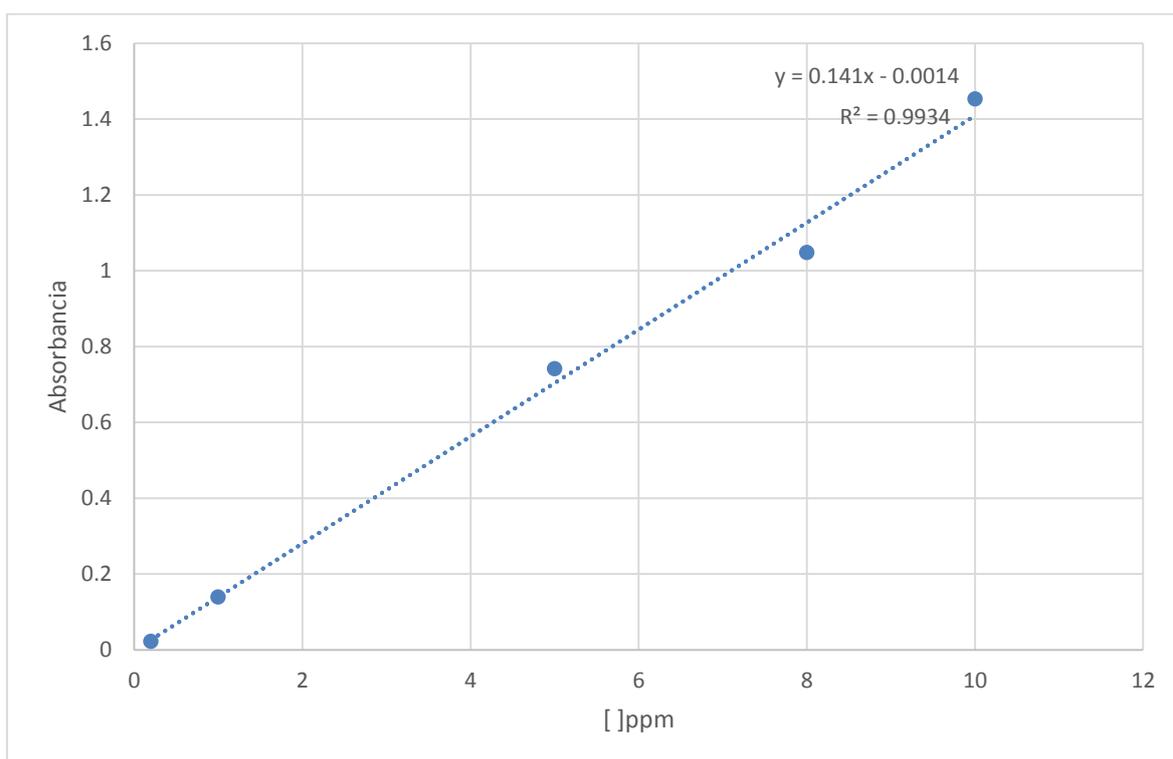






## ANEXO 5 : ABSORBANCIA DE AZUL DE METILENO

[A] ppm	Absorbancia
0.2	0.023
1	0.14
5	0.742
8	1.048
10	1.453



Ensayos	Absorbancia 1	Absorbancia 2	Absorbancia 3	Ads. Prom.
C(US)20%5'	0.571	0.585	0.591	0.582
C(US)20%10'	0.801	0.803	0.804	0.803
C(US)20%20'	0.825	0.822	0.823	0.823
C(US)40%5'	0.419	0.421	0.423	0.421
C(US)40%10'	0.799	0.802	0.803	0.801
C(US)40%20'	0.811	0.809	0.815	0.812
blanco	1.268	1.274	1.273	1.272

## ANEXO 6 : CÁLCULO DE LA VARIACIÓN DE LA ENERGÍA LIBRE DE GIBBS

De la isoterma de Langmuir se obtiene el intercepto “b” y la pendiente “m”.

Donde:

$$b = \frac{1}{Y_{m\acute{a}x}} \quad \text{ecu. (1)}$$

$$m = \frac{1}{Y_{m\acute{a}x}} \left( \frac{1}{K_{eq}} \right) \quad \text{ecu. (2)}$$

Despejando  $K_{eq}$  de la ecu. (2) y reemplazando (1) en (2)

$$K_{eq} = \frac{1}{Y_{m\acute{a}x}} \left( \frac{1}{m} \right)$$

$$K_{eq} = b \left( \frac{1}{m} \right) \quad \text{ecu. (3)}$$

Finalmente, reemplazando el valor de la ecu. (3) en la ecuación (4), se obtiene la variación de la energía libre de Gibbs estándar (T=298K y R=8.314J/K.mol).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \quad \text{ecu. (4)}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left[ b \left( \frac{1}{m} \right) \right]$$

## ANEXO 7 : GALERÍA FOTOGRÁFICA

### Acondicionamiento de la drupa de cacao



### Evaluación Proximal



## Pirólisis de la drupa de cacao



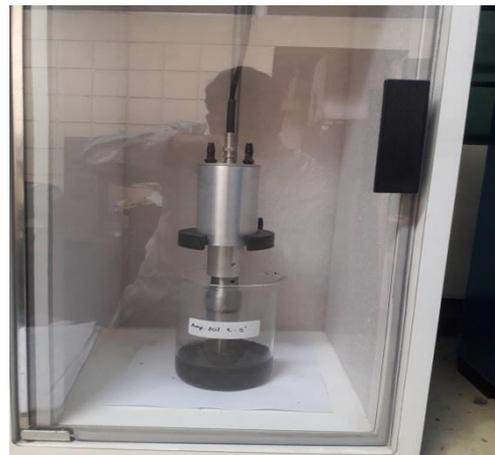
## Molienda y tamizado



## Determinación de la cantidad adsorbida de $C_2H_2O_4$



## Tratamiento por ultrasonido



## Adsorción de azul de metileno

