

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingenierías

**Optimización del proceso de carbonización hidrotérmica
de cascarilla de arroz para la producción de materiales
adsorbentes**

Jhosué Alejandro Naranjo Mena

Ingeniería Química

Trabajo de fin de carrera presentado como requisito para la obtención
del título de
INGENIERO QUÍMICO

Quito, 15 de mayo de 2024

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingenierías

HOJA DE CALIFICACIÓN DE TRABAJO DE FIN DE CARRERA

**Optimización del proceso de carbonización hidrotérmica de
cascarilla de arroz para la producción de materiales adsorbentes**

Jhosué Alejandro Naranjo Mena

**Nombre del profesor, Título académico Herman Murillo Romero, Ph. D.
Diego Sebastián Ponce Cahuasqui, Ph. D.**

Quito, 15 de mayo de 2024

© DERECHOS DE AUTOR

Por medio del presente documento certifico que he leído todas las Políticas y Manuales de la Universidad San Francisco de Quito USFQ, incluyendo la Política de Propiedad Intelectual USFQ, y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo quedan sujetos a lo dispuesto en esas políticas.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en la Ley Orgánica de Educación Superior del Ecuador.

Nombres y apellidos: Jhosué Alejandro Naranjo Mena

Código: 00213730

Cédula de identidad: 1727478784

Lugar y fecha: Quito, 7 de mayo de 2024

ACLARACIÓN PARA PUBLICACIÓN

Nota: El presente trabajo, en su totalidad o cualquiera de sus partes, no debe ser considerado como una publicación, incluso a pesar de estar disponible sin restricciones a través de un repositorio institucional. Esta declaración se alinea con las prácticas y recomendaciones presentadas por el Committee on Publication Ethics COPE descritas por Barbour et al. (2017) Discussion document on best practice for issues around theses publishing, disponible en <http://bit.ly/COPETHeses>.

UNPUBLISHED DOCUMENT

Note: The following capstone project is available through Universidad San Francisco de Quito USFQ institutional repository. Nonetheless, this project – in whole or in part – should not be considered a publication. This statement follows the recommendations presented by the Committee on Publication Ethics COPE described by Barbour et al. (2017) Discussion document on best practice for issues around theses publishing available on <http://bit.ly/COPETHeses>.

RESUMEN

La carbonización hidrotérmica del (HTC) de la cascarilla de arroz se optimizó en términos de la capacidad de adsorción en el equilibrio (q_e) y el rendimiento másico del hidrocarbón (RM). Las variables estudiadas fueron temperatura de reacción, tiempo de residencia y relación biomasa/agua mediante la metodología de superficies de respuesta. En ambos casos, la temperatura de reacción resultó ser el parámetro más significativo que promovía valores altos de q_e a temperaturas más altas cuando se trataba el azul de metileno como contaminante objetivo. Sin embargo, el RM fue bajo (~40%) cuando se centró en una posible aplicación industrial. Por lo tanto, maximizar q_e y RM simultáneamente mediante la optimización de respuestas múltiples surge como una solución prometedora para mejorar valores de RM (>60%) sin diferencias significativas con respecto a la respuesta q_e . Además, se realizó una activación adicional en hidrocarbones óptimos para investigar más a fondo la mejora de q_e . Como resultado, no se observaron diferencias estadísticas entre los hidrocarbones no modificados y activados para q_e ; sin embargo, la constante de pseudo segundo orden (k_2) pareció aumentar después de la activación alcalina, principalmente debido a una mayor superficie. Los hidrocarbones activados y no modificados se caracterizaron mediante: SEM, FTIR, DRX, y BET, lo que resultó en dos efectos significativos que contribuyen a la adsorción de azul de metileno: mayor área superficial, y porosidad del hidrocarbón funcionalizado. En consecuencia, este trabajo proporciona información valiosa sobre la aplicación posterior de este esquema de optimización de carbonización hidrotérmica a escala industrial.

Palabras clave: carbonización hidrotérmica; cascarilla de arroz; optimización; adsorbentes; activación alcalina.

ABSTRACT

Hydrothermal carbonization (HTC) of rice husk was optimized in terms of equilibrium adsorption capacity (q_e) and hydrochar mass yield (RM). The variables studied were reaction temperature, residence time and biomass/water ratio using the response surface methodology. In both cases, the reaction temperature was found to be the most significant parameter promoting high q_e values at higher temperatures when methylene blue was treated as the target contaminant. However, the RM was low (~40%) when focusing on a possible industrial application. Therefore, maximizing q_e and RM simultaneously through multiple response optimization emerges as a promising solution to improve RM values (>60%) without significant differences with respect to the q_e response. Also, additional activation was performed on optimal hydrocarbons to further investigate the enhancement of q_e . No statistical differences were observed between unmodified and activated hydrocarbons for q_e ; however, the pseudo-second-order constant (k_2) appeared to increase after alkaline activation, mainly due to increased surface area. The activated and unmodified hydrocarbons were characterized by: SEM, FTIR, XRD, and BET, which resulted in two significant effects that improve the adsorption of methylene blue: greater surface area, and porosity of the functionalized hydrocarbon. Consequently, this work provides valuable information on the further application of this hydrothermal carbonization optimization scheme on an industrial scale.

Keywords: hydrothermal carbonization; rice husk; optimization; adsorbents; alkaline activation.

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	11
2. METODOLOGÍA.....	14
2.1. Preparación de hidrocarbón	14
2.2. Optimización del Proceso de carbonización hidrotérmica	16
2.3. Activación y caracterización de hidrocarbones óptimos	18
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	20
3.1. Experimentos de adsorción.....	20
3.2. Análisis estadístico	21
3.2.1. <i>Respuestas del diseño experimental central compuesto.....</i>	<i>21</i>
3.2.2. <i>Análisis ANOVA.....</i>	<i>22</i>
3.2.3. <i>Superficies de respuesta</i>	<i>24</i>
3.3. Caracterización de muestras	27
3.3.1. <i>Análisis por microscopía electrónica de barrido</i>	<i>27</i>
3.3.2. <i>Espectroscopía y difracción de rayos X</i>	<i>28</i>
3.3.3. <i>Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier</i>	<i>30</i>
3.4. Comparación de tendencia de adsorción	32
4. CONCLUSIÓN	34
5. REFERENCIAS.....	36
6. ANEXOS	40
Anexo A. ANOVA para modelo lineal.....	40
Anexo B. ANOVA para modelo cuadrático reducido.....	41
Anexo C. Gráfico normal de residuos para RM.....	42

Anexo D. Gráfico de residuos versus valores predichos para RM.....43

Anexo E. Gráfico normal de residuos para q_e44

Anexo F. Gráfico de residuos versus valores predichos para q_e45

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Rangos y niveles para el diseño central compuesto (DCC).....	16
Tabla 2. Matriz del diseño central compuesto (DCC) completa.....	21
Tabla 3. ANOVA.....	23
Tabla 4. Factores y respuestas de optimización simple para q_e y múltiple.	24
Tabla 5. Área superficial de los hidrocarbones óptimos y activados.....	28

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ejemplificación de la preparación del hidrocarbón	14
Figura 2. Representación de las pruebas experimentales de adsorción	14
Figura 3. Adsorción de azul de metileno en el tiempo (q_t vs. t) y gráfico de pseudo segundo orden (gráfico insertado: t/q_t vs. t)	20
Figura 4. Gráficas de superficie de respuestas de optimización y contornos de deseabilidad: (a) Para RM: Temperatura-Tiempo, (b) Para q_e : Temperatura-Tiempo, (c) Deseabilidad de respuestas múltiples Temperatura-Tiempo	25
Figura 5. Formación de hidrocarbón y una eficiente activación álcali. (Jain et al., 2016)	26
Figuras 6. Imágenes SEM de las muestras: a) H1, b) H2, c) H1-K, d) H2-K.	27
Figura 7. Espectro EDS del contenido de materiales en los hidrocarbones.	29
Figura 8. Patrones DRX de los hidrocarbones óptimos y activados.	30
Figura 9. Espectro FTIR de los hidrocarbones	31
Figura 10. Capacidad adsorbente en el equilibrio (q_e), y constante de pseudo segundo orden (k_2) de los hidrocarbones óptimos y modificados.	32

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el mundo está sufriendo un problema muy importante a tomar en cuenta: la producción excesiva de residuos. En este caso, la cascarilla de arroz bordea el 20% de la producción en peso de una planta procesadora; además, el contenido de biopolímeros como celulosa y lignina bordea el 50%, lo cual apunta que la descomposición natural de la cascarilla conlleva de mucho tiempo, y es por ello que, una gran parte de este residuo agrícola es incinerado (Hossain et al., 2018). En Ecuador, según el Instituto Nacional de Estadísticas y Censos (INEC) – ESPAC (2018) y el Ministerio de Agricultura y Ganadería (2020), el arroz se posiciona como el cuarto cultivo más producido en Ecuador, con aproximadamente 2,1 millones de toneladas de cascarilla obtenida en la cosecha anual. Del mismo modo, debido al alto contenido de cenizas, principalmente silicio que contiene la cascarilla de arroz 18-20% y 15-20%, respectivamente (Syarif, et al., 2016), no es empleada en otras actividades agrícolas, siendo incinerada de manera no controlada, o depositada en vertederos (Proaños et al., 2014).

De forma paralela, Hoque et al. (2021) alude que, “la demanda mundial de energía ha aumentado drásticamente con el desarrollo industrial y la civilización”, y al ser dependientes de fuentes no renovables, es momento de ser más eficientes en los procesos que dependan de requerimientos energéticos. Además, tal como alude Hossain et al. (2018), la única manera de eliminar o solventar la necesidad de energía, es utilizar los residuos agrícolas en diferentes corrientes de producción con grandes niveles de demanda energética.

Por tales motivos, la utilización de residuos agrícolas se ha convertido en una estrategia cada vez más importante para la obtención de materiales bio-basados que se pueden emplear en diferentes aplicaciones. En este contexto, la cascarilla de arroz ha

captado la atención debido a sus ventajas como fuente de energía renovable (Hossain et al., 2018). Adicionalmente, esta biomasa se ha empleado como combustible en calderas y gasificadores para la producción de energía, debido a sus propiedades caloríficas (Hoque et al., 2021). Además, sus características físicas y químicas hacen de este residuo, un pasivo ambiental interesante para su posterior valorización, como en este caso, la remediación ambiental, por ejemplo, aplicado a la adsorción de colorantes.

En este aspecto en particular, se pronostica que el uso continuo a gran escala de tintes y colorantes incrementará la cantidad de aguas residuales nocivas, y que exceden la capacidad de auto purificación del medio ambiente. Entre estos colorantes se encuentra el azul de metileno, que según Jiang et al, (2015) es peligroso para la salud humana ya que puede causar reacciones alérgicas, vómitos e incluso puede acelerar la conversión de hemoglobina de la sangre en metahemoglobina, causando hipoxia tisular (Haouzi et al., 2020). A nivel local, la contaminación en los afluentes del río Patate en el cantón Pelileo (Ambato, Ecuador) provienen de la industria textil (El Telégrafo, 2009). Los últimos registros reportan una demanda bioquímica de oxígeno de 450 mg L^{-1} , demanda química de oxígeno de 880 mg L^{-1} , y una intensa coloración azul (El Telégrafo, 2009); esto, debido a la producción textil de la zona y la demanda de agua aplicada en esta industria. Particularmente, hasta la fecha, en Ecuador se han implementado escasos y módicos métodos para la remediación del agua contaminada; por ejemplo, en Punta Carnero, Salinas, se utilizan piscinas de tratamiento biológico con bacterias y algas, bajo condiciones específicas de tiempo de retención hidráulica y temperatura (Cabrera et al., 2022). Sin embargo, aún no se han promovido medidas de remediación a gran escala para el agua contaminada por colorantes textiles.

Por estos motivos, se ha optado por utilizar un proceso de carbonización hidrotérmica (HTC, por sus siglas en inglés) a la cascarilla de arroz. Ya que, este procedimiento ha

surgido como una alternativa energética prometedora debido a su rango de temperatura relativamente bajo que ronda entre 180-250 °C (Heidari et al., 2019) en comparación con otros procesos termoquímicos como la pirólisis que trabaja entre 550-700 °C (Hidayat et al., 2023). Así también, existen estudios similares donde se obtienen materiales adsorbentes para la remoción de colorantes como menciona Li et al. (2021), en el cual se realiza una comparativa entre el cloruro de polivinilo y el bambú tras una carbonización hidrotérmica. Del mismo modo, el estudio de Shamsollahi & Partovinia (2019), indica una buena tendencia de la cascarilla de arroz como material adsorbente de distintos contaminantes de aguas residuales, y se explican métodos de regeneración del material. Por último, el artículo de Ronix et al. (2017), realiza una optimización de rendimiento másico y capacidad adsorbente de la cáscara de arroz tras una carbonización hidrotérmica. No obstante, todavía no se ha llegado a una cuantificación para obtener resultados sobresalientes sobre la cascarilla de arroz.

Es de esta manera, que la presente investigación tiene como objetivo general optimizar el proceso de carbonización hidrotérmica de cascarilla de arroz aplicado a la adsorción del azul de metileno. Para lograrlo, se buscarán condiciones óptimas de las variables de entrada, las cuales son: temperatura, tiempo de reacción y relación biomasa/agua; para maximizar las variables de salida: rendimiento másico, y la capacidad adsorbente del hidrocarbón. Además, se pretende optimizar de forma simultánea el rendimiento másico del hidrocarbón y la capacidad adsorbente sobre el azul de metileno; y finalmente, evaluar el efecto de la activación alcalina sobre los hidrocarbones óptimos en la capacidad adsorbente del hidrocarbón sobre el azul de metileno.

2. METODOLOGÍA

2.1. Preparación de hidrocarbón

En primer lugar, se ingresó el material, cascarilla de arroz, a un reactor de alta presión TGYF-B5000ML, con diferentes relaciones de biomasa/agua ingresada. A la par, se configuraron las temperaturas y tiempos de reacción, a los que opera el reactor. Cabe mencionar, que existe un aumento en la presión del reactor, la cual es autógena, y no se puede modificar. La presión sube por el incremento de temperatura, y puede variar entre 1 y 5 MPa (registrados experimentalmente). Posteriormente, se retiró la muestra del reactor y se filtrará la con papel de filtrado de laboratorio, marca Whatman. En este punto, se realizó el secado de la muestra un horno de secado Biobase modelo Serie BOV-VF a 105 °C durante 24 horas. Para culminar con la preparación del hidrocarbón, se llevó a cabo la molienda del material en un mortero de porcelana y el hidrocarbón se tamizó en un diámetro de partícula de 150 μm tal como se resume en la Figura 1.

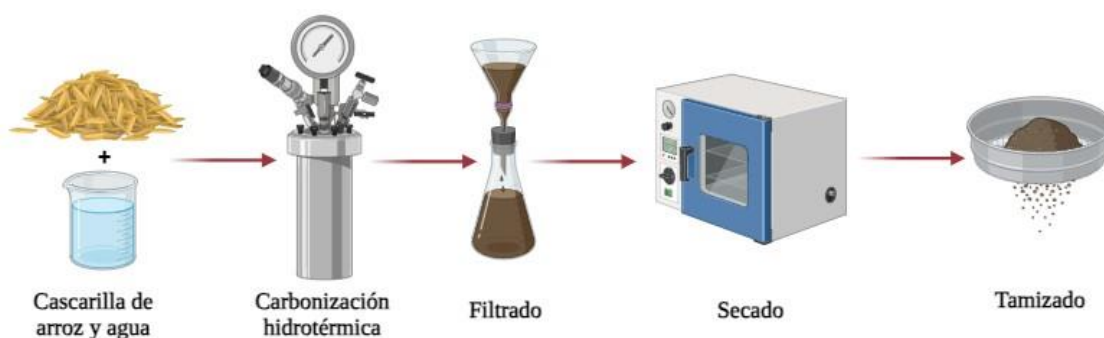


Figura 1. Ejemplificación de la preparación del hidrocarbón.

Posteriormente, se realizó la cuantificación del adsorbente, para lo que, se prepararon soluciones de azul de metileno con una concentración de 0,05 mM en volúmenes de 50 mL. Simultáneamente, se efectuó el pesaje de 100 mg del hidrocarbón para obtener una concentración de 2 g/L (Heidari et al., 2019). Este material se diluyó en la solución de azul de metileno en un vaso de precipitados, adicionalmente, se utilizaron agitadores

magnéticos en una plancha de agitación para lograr una mezcla homogénea a 1000 rpm. Es relevante mencionar que el pH durante el ensayo de adsorción se ubicó entre 5 y 6; lo que coincide con lo obtenido en otras investigaciones acerca de la remoción de azul de metileno (Fan et al., 2017). Desde este punto, se procedió a tomar alícuotas de la mezcla con una jeringa de 3 mL, y se filtró con un filtro de jeringa de polietersulfona (PES), con 0,22 μm de tamaño de poro para ubicar la mezcla filtrada en una celda de plástico. El muestreo se realizó en intervalos de 30 s para obtener información precisa en la fase inicial. No obstante, la incidencia a través del tiempo se pudo visualizar de mejor manera con intervalos de 3 min. Para finalizar, se midió la absorbancia de cada muestra recolectada en las celdas de plástico, con ayuda de un colorímetro Hach modelo DR/890 – Programa 93, tal como se observa en la Figura 2; y de este modo, se logró construir el estudio cinético de adsorción de colorante en función del tiempo.

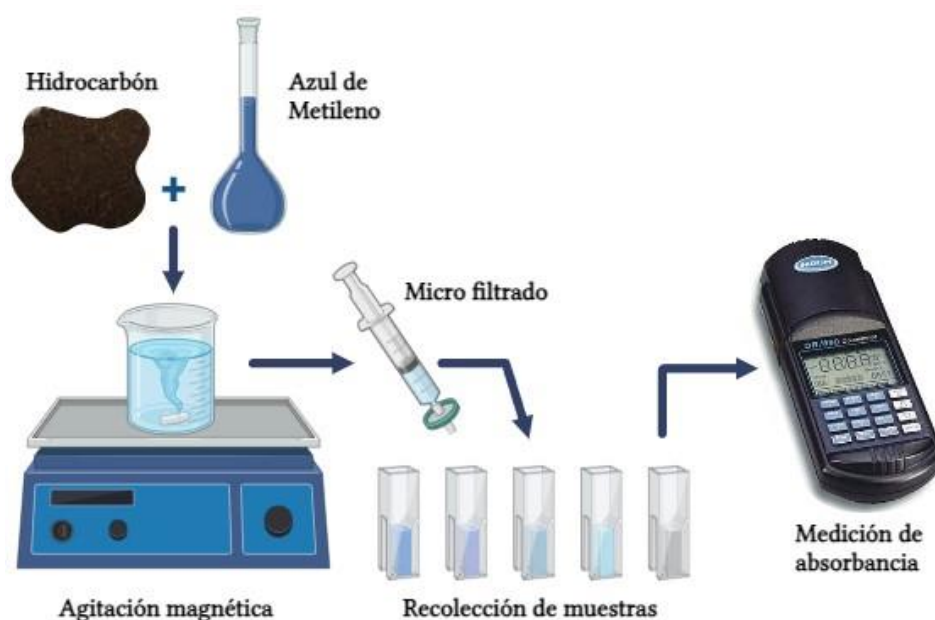


Figura 2. Representación de las pruebas experimentales de adsorción.

2.2. Optimización del Proceso de carbonización hidrotérmica

El estudio investigó tres variables de entrada: temperatura de reacción, tiempo de reacción, y la relación biomasa/agua para obtener información sobre las condiciones óptimas de producción del hidrocarbón. En este caso, se estipuló realizar un diseño central compuesto (DCC) que incluye: (a) rangos de temperatura entre 183-267 °C, (b) tiempo de reacción 39,5-140,5 min, y (c) la relación B/A 0,0165-0,0585. A la par, estos rangos se describen de mejor manera en la Tabla 1. En esta instancia, cabe mencionar que la temperatura de reacción se utilizó en base a un rango de temperatura acorde al proceso de carbonización hidrotérmica. Del mismo modo, el tiempo de reacción se estipuló en base a un tratamiento hidrotermal en un reactor con características similares (Murillo et al., 2022). Y, la relación B/A se propuso con base al volumen del reactor, de modo que, la biomasa pueda quedar totalmente sumergida en la fase líquida.

Tabla 1. Rangos y niveles para el diseño central compuesto (DCC).

Factores	Niveles de factores				
	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
Temperatura (°C)	183	200	225	250	267
Tiempo (min)	39,5	60	90	120	140,5
Relación B/A	0,0165	0,025	0,0375	0,05	0,0585

Consecuentemente, el estudio se centra en preparar un hidrocarbón como material adsorbente; empleado para la adsorción de azul de metileno, seleccionado como contaminante objetivo. En este caso, las variables de salida para optimizar la producción del hidrocarbón son: rendimiento másico (RM), como se indica en la ecuación (1), cuantificado en porcentaje, y la capacidad adsorbente en el equilibrio (q_e), según la

ecuación (2), medido en la cantidad de g de hidrocarbón necesarios para remover 1 mg de azul de metileno.

$$RM = \frac{\text{masa hidrochar}}{\text{masa cruda}} * 100 \quad \text{ec. (1)}$$

Donde, la masa del hidrocarbón es obtenida mediante pesaje después de su proceso de filtrado y secado; mientras que la masa cruda es la masa exacta de la cascarilla cruda ingresada al reactor.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} * 100 \quad \text{ec. (2)}$$

En esta ecuación, C_0 y C_e representan es las concentraciones, inicial y en equilibrio respectivamente, de azul de metileno en mg L^{-1} ; y, por otra parte, V es el volumen de la solución en L, mientras que m es la masa del adsorbente en g.

La optimización se llevó a cabo mediante el uso del programa Design Expert (v. 11), donde RM y q_e se analizaron de forma individual. A partir de esto, se realizó un estudio estadístico, donde se incluye ANOVA con confianza del 95%, para proponer modelos multivariados para RM y q_e . A la par, la concordancia de los modelos se evaluó mediante ajustes estadísticos que incluirán R^2 y valores R^2 ajustados, prueba de falta de ajuste (lack of fit), y gráficas de diagnóstico.

Tras realizar la optimización de respuestas simples para RM y para q_e , también se abordaron mediante respuestas múltiples de forma simultánea. En este enfoque, a cada valor de la variable de respuesta (y_i) se le asocia un valor individual (d_i), que describe la importancia de la optimización de las respuestas. En este caso, tanto RM como q_e se maximizaron, ya que la investigación se reconforta al tener mayor capacidad de adsorción, mientras se puede producir la mayor cantidad de hidrocarbón en rendimiento másico. Para comprender mejor el modelo que describe esta maximización, Bezerra et al.

(2019) indicaron que esto se puede calcular a partir de la ecuación (3), donde L_i y H_i representan los valores mínimos y máximos que cada respuesta puede tomar. Por otra parte, los dos valores de deseabilidad individual se integran en la deseabilidad global/total (D), como se indica en la ecuación (4), que también se encuentra entre valores de 0 y 1; donde, la deseabilidad más alta indica la combinación óptima de condiciones de operación (variables de entrada).

$$d_i = \begin{cases} 0; & y_i < L_i \\ \left(\frac{y_i - L_i}{H_i - L_i}\right)^s; & L_i \leq y_i \leq H_i \\ 1; & y_i > H_i \end{cases} \quad \text{ec. (3)}$$

$$D = (d_1 * d_2 * \dots * d_n)^{\frac{1}{n}} \quad \text{ec. (4)}$$

2.3. Activación y caracterización de hidrocarbones óptimos

En esta instancia, para mejorar la eficiencia de adsorción, se propuso realizar una activación alcalina del hidrocarbón, de acuerdo con el estudio de Rodriguez et al. (2023), el cual indica colocar la muestra en agitación con una solución de KOH 3 M (100 mL por 1 g de hidrocarbón) a 400 rpm y 70 °C, durante 2h. Posteriormente, la muestra se filtró y de manera consecuente se dejó secar durante 20 h en el horno Biobase modelo Serie BOV-VF. Los hidrocarbones óptimos y sus correspondientes muestras activadas con método álcali, se expusieron a caracterización en base a las siguientes propiedades: estructura del hidrocarbón se examinó mediante el uso de un microscopio electrónico de barrido (SEM) y un microscopio Tescan Mira 3 equipado con una pistola de emisión de campo Schottky (Schottky FEG-SEM). Las muestras del hidrocarbón se colocaron en trozos de SEM con una capa de 20 nm de oro puro al 99,99% utilizando un evaporador de pulverización catódica Quorum Q150R ES. Mientras que, el análisis elemental se realizó en la cámara SEM a 30 kV mediante un detector Bruker X-Flash 6 | 30 para espectroscopía de dispersión de energía (EDS).

Se ejecutó la medición de espectros de transmisión FTIR de las muestras preparadas mediante el instrumento Perkin Elmer Spectrum II con un detector de litio tantalito-MIR a temperatura ambiente, en el rango de números de onda de 350 a 4000 cm^{-1} utilizando la técnica del disco KBr. Para el análisis las muestras de hidrocarbón pulverizado se mezclaron con KBr, y los datos entregados se analizaron mediante el software Spectrum 10 STD de Perkin Elmer.

Para finalizar la caracterización, las muestras se sometieron a análisis de difracción de rayos X en polvo (DRX) mediante el uso de un difractómetro Rigaku Miniflex 600. Y, se procedió a medir el área superficial de las partículas de los hidrocarbones mediante análisis Brunauer, Emet y Teller (BET); consecuentemente, los datos obtenidos se examinaron con el uso del software SmartLab Studio II.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Experimentos de adsorción

Se realizó la cuantificación de la cinética de adsorción de los hidrocarburos en las prácticas experimentales; de esta manera, en la Figura 3 se muestra un experimento de adsorción convencional para uno de los puntos centrales del diseño experimental, en este caso el hidrocarbón obtenido a 225 °C, 90 min y B/A=0,0375. Dado este contexto, en la gráfica q_t representa la capacidad de adsorción en mg g^{-1} en función del tiempo. Por otra parte, todas las ejecuciones experimentales se alinean con una cinética de pseudo segundo orden como se indica en el gráfico insertado en la Figura 3. Consecuentemente, este resultado se vincula con lo dicho en la teoría, donde este tipo de adsorción para MB se lleva a cabo mediante una cinética de reacción de pseudo segundo orden (Liu et al., 2020).

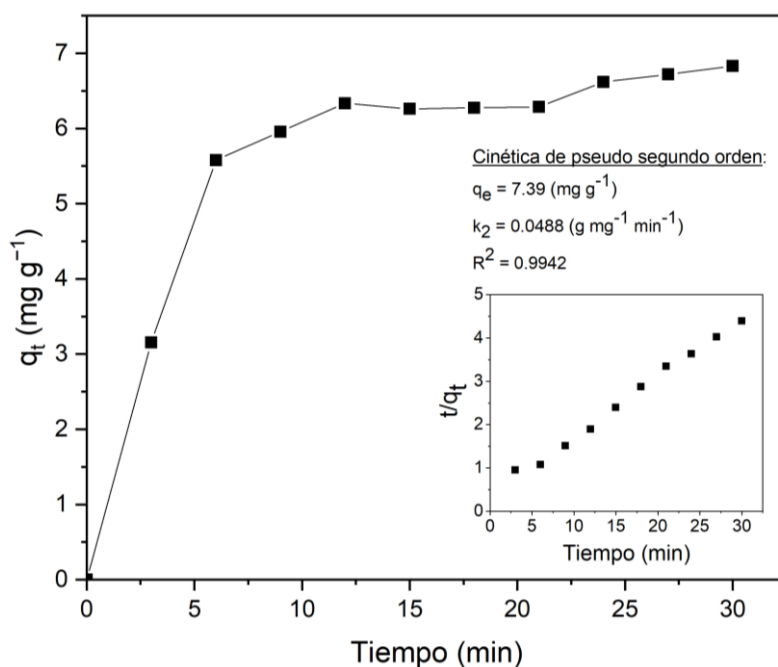


Figura 3. Adsorción de azul de metileno en el tiempo (q_t vs. t) y gráfico de pseudo segundo orden (gráfico insertado: t/q_t vs. t).

3.2. Análisis estadístico

3.2.1. Respuestas del diseño experimental central compuesto.

De la misma manera, se recopiló la información de respuestas de las prácticas experimentales estipuladas en la metodología; y se logró obtener la Tabla 2, que refleja el formato del diseño experimental central compuesto 2^3 , de tal manera:

Tabla 2. Matriz del diseño central compuesto (DCC) completa.

Orden Estándar	Orden Ejecución	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Relación B/A	RM (%)	q_e (mg g ⁻¹)
1	7	200	60	0,025	54,66	4,55
2	15	250	60	0,025	33,33	5,54
3	14	200	120	0,025	68,00	5,82
4	5	250	120	0,025	34,66	7,67
5	1	200	60	0,05	73,00	6,05
6	12	250	60	0,05	42,67	6,83
7	4	200	120	0,05	58,60	4,98
8	11	250	120	0,05	36,66	6,06
9	17	183	90	0,0375	69,02	6,59
10	10	267	90	0,0375	31,05	7,42
11	13	225	39,5	0,0375	55,75	6,96
12	16	225	140,5	0,0375	51,32	6,23
13	2	225	90	0,0165	50,00	4,90
14	3	225	90	0,0585	52,40	4,36
15	9	225	90	0,0375	47,78	5,06
16	8	225	90	0,0375	53,98	5,41
17	6	225	90	0,0375	58,39	5,27

Por consiguiente, es crucial comprender que el rendimiento másico y la capacidad adsorbente son las respuestas del diseño; no obstante, q_e refleja que existe una cinética de reacción de pseudo segundo orden, guiada por las condiciones de entrada de los experimentos; por ende, es muy importante maximizar la capacidad adsorbente de forma independiente. Al igual que el rendimiento másico, ya que se busca alcanzar el mejor aprovechamiento de la cascarilla de arroz.

3.2.2. Análisis ANOVA.

A su vez, para evaluar la concordancia de los modelos propuestos, es crucial implementar un cuadro ANOVA, reflejado en la Tabla 3, donde el valor p de los modelos ($<0,0001$) confirmó su significancia. Además, ambos modelos predictores se seleccionaron utilizando el Criterio de Información Akaike (AICc) corregido, (Capobianco et al., 2020) lo cual permite mantener RM como un modelo lineal, mientras que q_e se expresó como modelo cuadrático. En cuanto a las estadísticas de ajuste, el coeficiente de R^2 ajustado permite comparar modelos que muestran diferentes números de predictores, el cual fue de 0,84 en ambos modelos; sin embargo, es necesario comparar estos valores con los coeficientes de R^2 predichos para lograr una diferencia entre los coeficientes de R^2 ajustados y predichos menor a 0,2; en este sentido, para RM y q_e significó que los modelos obtenidos no estaban sobre ajustados. Por otro lado, se evaluaron otros criterios, como el coeficiente de variación (C.V.%) y la precisión adecuada; en donde el C.V.% debería ser inferior al 10% para demostrar que los resultados experimentales son reproducibles; y, los valores de precisión deben ser superiores a 4 para que los modelos puedan ser utilizados adecuadamente para navegar por el espacio de diseño. En este caso, los dos requisitos se cumplieron de manera efectiva para ambos modelos.

Tabla 3. ANOVA

Fuente	Suma de Cuadrados		df		Cuadrado Medio		F-Value		p-Value	
	RM	q _e	RM	q _e	RM	q _e	RM	q _e	RM	q _e
Modelo	2192,10	13,94	3,00	5,00	730,70	2,79	29,01	18,94	<0,0001	<0,0001
T: Temperatura	2136,06	2,72	1,00	1,00	2136,06	2,72	84,60	18,84	<0,0001*	0,0013*
t: Tiempo	12,75	-	1,00	-	12,75	-	0,51	-	0,49	-
W: B/A	43,30	-	1,00	-	43,30	-	1,72	-	0,21	-
Tt	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TW	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
tW	-	3,43	-	1,00	-	3,43	-	23,31	-	0,0005*
T2	-	3,79	-	1,00	-	3,79	-	25,72	-	0,0004*
t2	-	2,13	-	1,00	-	2,13	-	14,46	-	0,0029*
W2	-	0,76	-	1,00	-	0,76	-	5,18	-	0,0439*
Residual	327,46	1,62	13,00	11,00	25,19	0,15	-	-	-	-
Lack of fit	270,64	1,56	11,00	9,00	24,60	0,17	0,87	5,58	0,65	0,16
Pure error	56,82	0,06	2,00	2,00	28,41	0,03	-	-	-	-
Cor Total	2519,56	15,56	16,00	16,00	-	-	-	-	-	-
Std. Dev.	5,02	0,38	R ²		0,87	0,90	Pred. R ²		0,77	0,70
Mean	51,25	5,86	Adj. R ²		0,84	0,85	Adeq. Precision		17,28	13,71
C.V. %	9,79	6,54								

*Términos significativos del modelo

En esta instancia, el análisis de varianza mostró que la temperatura de reacción fue el único parámetro estadísticamente significativo, lo cual indica una clara dependencia lineal. El coeficiente negativo en la ecuación codificada sugiere que la producción de RM disminuye a medida que incrementa la temperatura de la carbonización hidrotérmica; lo cual coincide con los resultados del estudio de Kang et al. (2019), donde también se encontró una relación inversa entre la temperatura de reacción y RM. De modo, que se pueden registrar las muestras óptimas, tanto para la capacidad adsorbente, como para la maximización múltiple entre q_e y RM como se muestra en la Tabla 4, especificando las condiciones de entrada respectivamente.

Tabla 4. Factores y respuestas de optimización simple para q_e y múltiple.

Factores y respuestas óptimos previstos y resultados de validación.					
Condiciones óptimas para la maximización de q_e (nombre de muestra: H1)					
Validación de predicción	250	60	0,05	41,49 43,33 ($\pm 2,30$)	7,11 6,82 ($\pm 0,23$)
Condiciones óptimas para la maximización de RM y q_e (nombre de muestra: H2)					
Validación de predicción	200	60	0,05	66,50 63,66 ($\pm 2,14$)	6,22 5,65 ($\pm 0,57$)

La justificación de este comportamiento es que, al tratar biomasa lignocelulósica a temperaturas más altas, es más probable que se rompan los enlaces intermoleculares de los componentes de la biomasa (es decir, hemicelulosa, celulosa y lignina a partir de 180, 200 y 220 °C, respectivamente), lo que disminuye los productos sólidos.

3.2.3. Superficies de respuesta.

En esta fase, es crucial demostrar la incidencia de las variables de entrada en las respuestas obtenidas de manera individual, mediante una comparación de las gráficas de superficies de respuesta obtenidas en Design Expert v. 11, como se muestra en la Figura 4; donde la Figura 4(a) indica la optimización de RM en base a la temperatura y al tiempo de reacción, estipulados como las variables de entrada significativas según el criterio AICc. A la par, la Figura 4(b) demuestra el comportamiento cuadrático de q_e , y finalmente la Figura 4(c) es el resultado de la optimización de las respuestas múltiples en términos de deseabilidad.

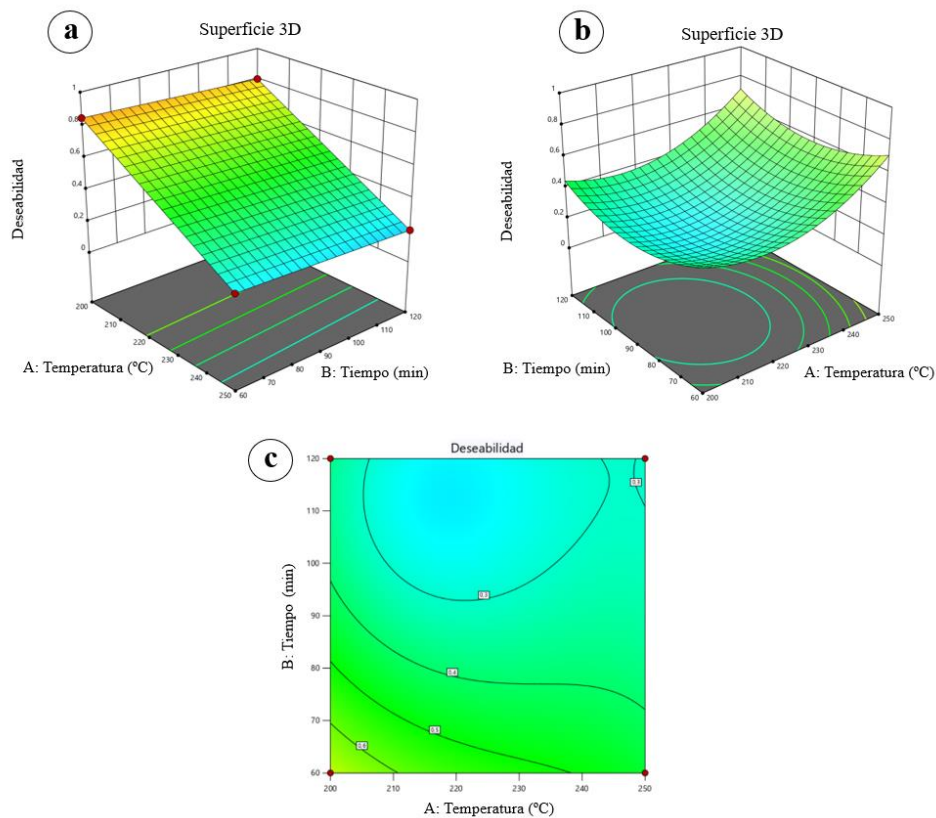


Figura 4. Gráficas de superficie de respuestas de optimización y contornos de deseabilidad: (a) Para RM: Temperatura-Tiempo, (b) Para q_e : Temperatura-Tiempo, (c) Deseabilidad de respuestas múltiples Temperatura-Tiempo.

La Figura 4(a) muestra una linealidad en el comportamiento de la carbonización hidrotérmica sobre el rendimiento másico del hidrocarbón de cascarilla de arroz; este efecto se justifica con el gradiente de temperatura que rompe los componentes de la biomasa. Por otra parte, la Figura 4(b) demuestra una relación no lineal entre las condiciones de operación y la capacidad adsorbente. La selección del modelo para q_e tiene en cuenta un comportamiento cuadrático, lo cual se debe a que la temperatura de reacción resultó ser el factor más significativo en el proceso. Se observó una capacidad de adsorción mínima en el centro del espacio de diseño, es decir, cerca de 225 °C y 90 minutos. Por otro lado, se encontró que temperaturas más altas, alrededor de 250 °C, mostraron altos valores de q_e . Estos altos valores son atribuibles al crecimiento del área

superficial y la descomposición de fracciones más significativas de los componentes de la biomasa, lo que produce una estructura porosa y mejora la capacidad de adsorción. Y, con respecto a la Figura 4(c), se observa claramente la tendencia de optimización focalizada en menor tiempo de reacción y menor temperatura. No obstante, también hay un incremento en dirección a mayor temperatura, y eso se justifica con las respuestas de q_e .

Además, se identificó la presencia de grupos funcionales oxigenados en la superficie del hidrocarbón, lo que significa que la capacidad de adsorción se ve beneficiada debido a sus características químicas; específicamente, el incremento de los grupos carbonilo y carboxilo que funcionalizan el material con enlaces covalentes polares, que se unirán a los átomos no metálicos del azul de metileno (Jain et al., 2016).

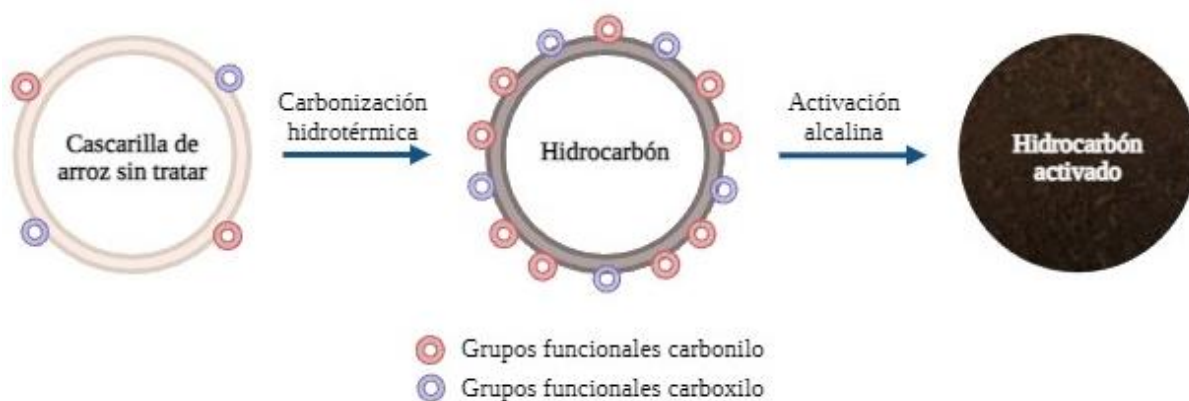


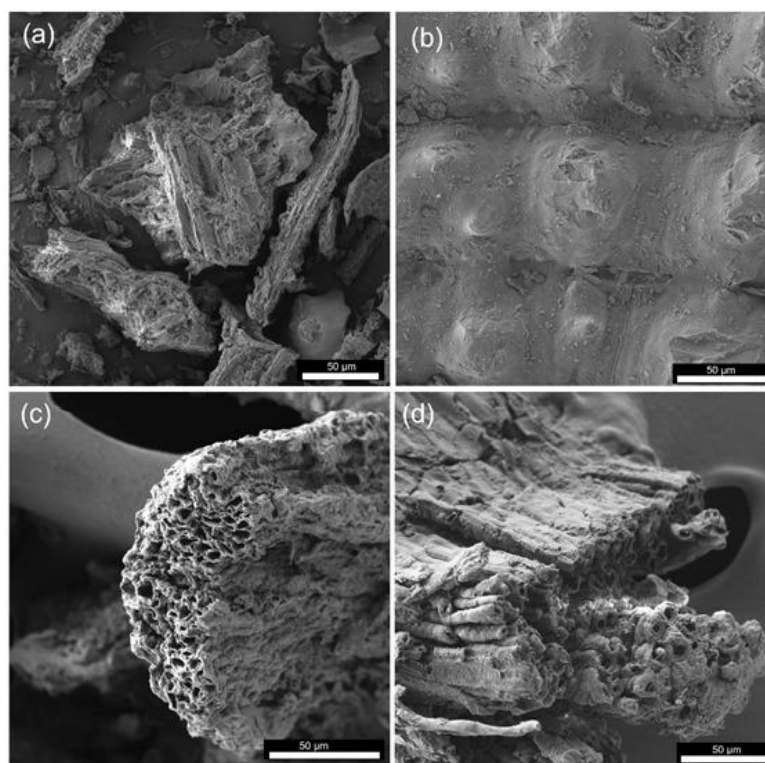
Figura 5. Formación de hidrocarbón y una eficiente activación álcali. (Jain et al., 2016).

Así pues, la activación alcalina utilizando KOH se realizó en los hidrocarbones H1 y H2 ya obtenidos anteriormente, para obtener las muestras H1-K y H2-K respectivamente.

3.3. Caracterización de muestras

3.3.1. Análisis por microscopía electrónica de barrido.

En esta etapa, se desarrolló y realizó una caracterización completa de materiales tratados y optimizados mediante SEM para estudiar sus propiedades morfológicas, observando que el proceso de hidrotérmal carbonización descompone el material orgánico y crea una superficie porosa (Syarif et al., 2016); a la par, que se utilizó el análisis BET para cuantificar el área superficial de las muestras.



Figuras 6. Imágenes SEM de las muestras: a) H1, b) H2, c) H1-K, d) H2-K.

En la Figura 6 se puede evidenciar el cambio de porosidad debido a la aplicación de la activación álcali con KOH. En este caso, se registró un incremento significativo en el área superficial de las partículas. La muestra H1 yendo de 19,82 a 110,67 m²/g, mientras que H2 de 1,4 a 12,4 m²/g como se expresa en la Tabla 5. Del mismo modo, esta característica demostró un incremento en la capacidad adsorbente del material tal como

Liu et al. (2020) lo indica; es decir, se puede evidenciar que la activación álcali a las muestras óptimas, llevan a tener el rendimiento más eficiente posible.

Consecuentemente, se cuantificaron las características ligadas a la porosidad; así pues, se determinó el área superficial y el porcentaje de cenizas de las muestras exhibidos en la Tabla 5 se confirma con los contenidos de cenizas después de la carbonización hidrotérmica. H1 y H2 mostraron un incremento de cenizas en comparación con la biomasa cruda, siendo aproximadamente del 39, 29 y 20%, respectivamente. Este incremento está relacionado con la menor cantidad de compuesto orgánico en los materiales después de la carbonización hidrotérmica.

Tabla 5. Área superficial de los hidrocarburos óptimos y activados.

Muestra	Área superficial (m ² /g)
H1	19,82
H1-K	110,67
H2	1,4
H2-K	12,4

3.3.2. Espectroscopía y difracción de rayos X.

El efecto del tratamiento alcalino puede confirmarse gracias al resultado de espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS), como se puede verificar en la Figura 7. En este contexto, el contenido de sílice se reduce considerablemente al tratar el hidrocarbón con KOH, una de las razones es que al reaccionar con una base fuerte se forman silicatos como producto, y estos en su mayoría son solubles en agua; por ende, se da su degradación en solución.

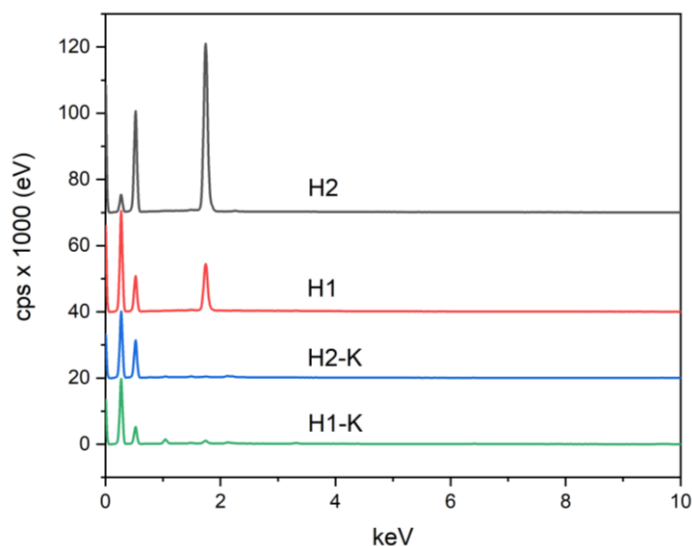


Figura 7. Espectro EDS del contenido de materiales en los hidrocarbones.

A su vez, la muestra óptima H1 refleja un contenido más bajo de sílice que la muestra H2; esto también ratifica la idea de que el incremento de temperatura no brinda un comportamiento lineal del hidrocarbón o de sus componentes, por ello se respalda como la variable más importante en la investigación.

En otro sentido, el análisis EDS no explica de manera completa las características de la superficie de las muestras; es por ello que mediante difracción de rayos X (DRX), como se muestra en la Figura 8, se ilustra que los picos de H2 son típicos para un hidrocarbón de cascarilla de arroz con un bajo grado de degradación de materia orgánica. Dichos picos en $2\theta = 15, 22$ y 35° son relacionados con celulosa cristalina. En este caso, la cristalinidad puede incrementar tras la carbonización y la activación; ergo, incrementar la temperatura genera el efecto opuesto, y degrada la celulosa aumentando la formación de microporos (Chakraborty et al., 2011).

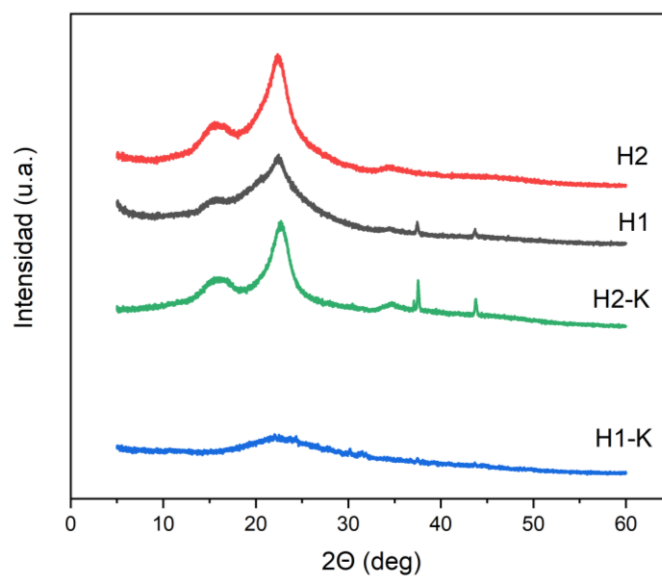


Figura 8. Patrones DRX de los hidrocarbones óptimos y activados.

Además, se puede notar una tendencia dada tras la activación, la cual refleja que el tratamiento reduce la cristalinidad de la muestra; particularmente, la muestra H1-K muestra picos casi no observables, lo que da como resultado un hidrocarbón con mayor porosidad y área superficial.

3.3.3. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier.

A continuación, se presenta la caracterización mediante FTIR en la Figura 9; la misma que se cuantificó en términos de porcentaje de transmitancia.

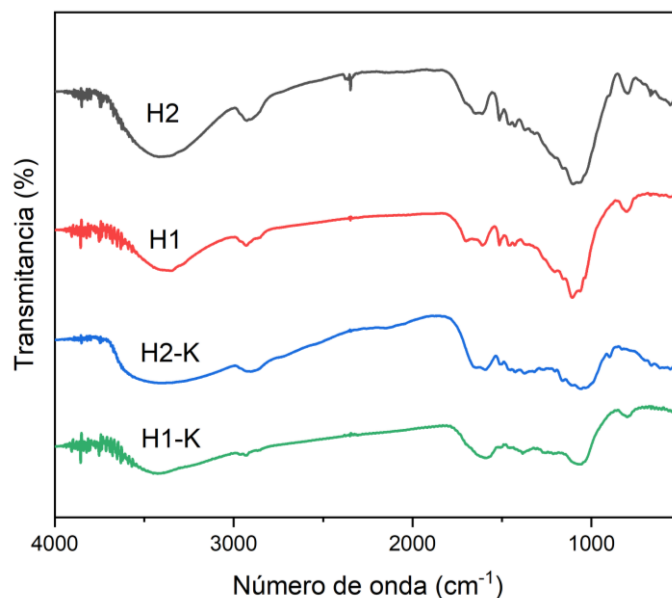


Figura 9. Espectro FTIR de los hidrocarbones.

En este escenario, es crucial comprender que tanto para la muestra H1, como para H2 existe mayor contenido de grupos de carbono alcanos y alquenos (número de onda 1100 aproximadamente), lo cual ratifica que se desarrolló de manera eficaz el tratamiento de carbonización hidrotérmica. Además, las mismas muestras reflejan un contenido medio de grupo hidroxilo, y en menor cantidad grupos carbonilo y carboxilo. Esto puede interpretarse de manera que, en la carbonización hidrotérmica, ya existió una funcionalización del material. No obstante, varios enlaces covalentes no se rompieron; lo que corrobora la premisa de implementar una activación alcalina.

En cambio, para las muestras H1-K y H2-K se evidencia un atenuamiento de las curvas de los grupos funcionales que adquirió el material después del tratamiento; es decir, aparentemente el método de caracterización para estas muestras en particular no se vincula con el resto de los resultados. Sin embargo, esta hipótesis ya ha sido resuelta por (Liu et al., 2020a) quien concluye en su trabajo de investigación que el FTIR obtenido de su hidrocarbón activado, tiene un debilitamiento de amplitud de curvas dado que el contenido de cenizas (específicamente sílice para la cascarilla de arroz) se ha reducido en

su gran mayoría; es decir, dicho contenido se diluyó en la solución alcalina, para incrementar la porosidad.

3.4. Comparación de tendencia de adsorción

En la Figura 10 se indican los valores de q_e para los hidrocarbones óptimos y activados, utilizados en la adsorción de azul de metileno. En este caso, se cuantifica la capacidad adsorbente de cada muestra, y la cinética de reacción k_2 , que siguieron en los experimentos, teniendo en cuenta que se trata de una reacción de pseudo segundo orden. De manera similar, se incluyeron rangos de errores entre valores de q_e predichos y validados, en donde la muestra H2 denotó el error más alto al ser de 9,2%; no obstante, las predicciones pueden ser aceptables siempre y cuando el rango sea de $\pm 10\%$ (Kang et al., 2019).

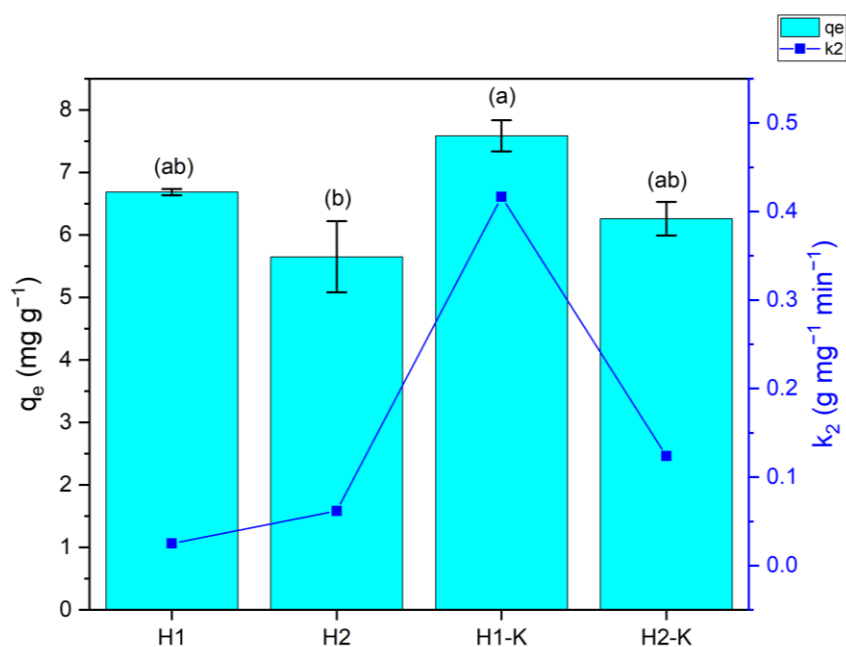


Figura 10. Capacidad adsorbente en el equilibrio (q_e), y constante de pseudo segundo orden (k_2) de los hidrocarbones óptimos y modificados.

Al comparar la capacidad de adsorción de los materiales, se pueden evidenciar claramente que la muestra H1 tiene una mayor capacidad de adsorción de azul de metileno que H2, probablemente atribuido a la temperatura de carbonización fue mayor para H1. Por otra parte, los hidrocarbones activados con el tratamiento alcalino reflejan una leve mejora de la capacidad adsorbente; pero, existe una diferencia significativa con respecto a la constante cinética de reacción k_2 . Particularmente en la muestra H1-K, que exhibe un incremento ocho veces mayor que la muestra H1 (0,4166 a 0,0252 g mg⁻¹ min⁻¹, respectivamente). Del mismo modo, la muestra H2-K presentó una tendencia parecida, pero en menor proporción; lo cual explica que el tratamiento de activación alcalina puede ser más eficiente en hidrocarbones obtenidos con temperaturas más altas; y, de esta manera se puede reducir considerablemente el tiempo de adsorción para llegar al equilibrio más rápido.

4. CONCLUSIÓN

En la presente investigación, se observó un impacto significativo en la capacidad de adsorción de hidrocarbones en el equilibrio al optimizar de manera individual los parámetros de q_e y RM; particularmente, se reflejó una relación inversa entre estas variables de salida. A la par, cabe mencionar que el factor más influyente de la carbonización hidrotérmica es la temperatura de reacción; esto es relevante ya que el comportamiento de adsorción demostró seguir una cinética de pseudo segundo orden. No obstante, este factor representó una limitación para la producción del hidrocarbón en rendimiento másico, por lo que para maximizar esta variable se debe bajar la temperatura por lo menos a una temperatura de reacción de 200 °C.

Por otra parte, es relevante destacar que en este estudio se decidió realizar la comparativa del hidrocarbón óptimo para la mayor adsorción posible, con la muestra óptima de respuestas múltiples; dado que, también se buscaba maximizar la capacidad adsorbente de un hidrocarbón proveniente de la carbonización hidrotérmica de la cascarilla de arroz. Sin embargo, dichas muestras H1 y H2, no tienen diferencias estadísticas significativas, lo cual justifica que la optimización realizada en este estudio puede ser empleada en diferentes contextos. Además, seguidamente a la activación alcalina de los hidrocarbones óptimos, se encontró que existe una mejora notable en la cinética de adsorción de pseudo segundo orden, específicamente para la muestra H1-K; esto puede vincularse al incremento de área superficial, y sugiere que el tiempo de adsorción se puede reducir considerablemente.

Para finalizar, la presente investigación demostró la optimización del proceso de carbonización hidrotérmica de la cascarilla de arroz aplicada a la adsorción del azul de metileno. Este estudio, puede marcar un precedente en la remoción de colorantes de las aguas contaminadas; también, se puede describir como una indagación eficiente y

relevante, la cual busca obtener la importancia competente para continuar con investigaciones en el mismo campo de aplicación. Y, por último, se espera que los hallazgos presentados contribuyan al avance e implementación de prácticas de tratamiento de aguas más efectivas y sostenibles en beneficio de las nuevas generaciones.

5. REFERENCIAS

- Bezerra, M. A., Ferreira, S. L. C., Novaes, C. G., dos Santos, A. M. P., Valasques, G. S., da Mata Cerqueira, U. M. F., & dos Santos Alves, J. P. (2019). Simultaneous optimization of multiple responses and its application in Analytical Chemistry – A review. *Talanta*, *194*, 941–959. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2018.10.088>
- Cabrera, J., Alcivar, L., Navarrete, C., Endara, A., Moreno, T., & Tomalá, J. (2022). Evaluation of biological wastewater treatment in stabilization lagoons from Punta Carnero, Salinas - Ecuador. *SCIELO BRASIL*, *1*, 1–12.
<https://www.scielo.br/j/ambiagua/a/BqCddvXDJJs8p4jbLJ8yTh/?format=html&lang=en#>
- Capobianco, L., Di Caprio, F., Altimari, P., Astolfi, M. L., & Pagnanelli, F. (2020). Production of an iron-coated adsorbent for arsenic removal by hydrothermal carbonization of olive pomace: Effect of the feedwater pH. *Journal of Environmental Management*, *273*, 111164.
<https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2020.111164>
- Chakraborty, S., Chowdhury, S., & Das Saha, P. (2011). Adsorption of Crystal Violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk. *Carbohydrate Polymers*, *86*(4), 1533–1541. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2011.06.058>
- El Telégrafo. (2009). *Industria del jean afecta al río de Patate*. <http://goo.gl/eOXLBR>
- Fan, S., Wang, Y., Wang, Z., Tang, J., Tang, J., & Li, X. (2017). Removal of methylene blue from aqueous solution by sewage sludge-derived biochar: Adsorption kinetics, equilibrium, thermodynamics and mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *5*(1), 601–611. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.12.019>

- Haouzi, P., Sonobe, T., & Judenherc-Haouzi, A. (2020). Hydrogen sulfide intoxication induced brain injury and methylene blue. *Neurobiology of Disease*, *133*, 104474. <https://doi.org/10.1016/J.NBD.2019.05.013>
- Heidari, M., Dutta, A., Acharya, B., & Mahmud, S. (2019). A review of the current knowledge and challenges of hydrothermal carbonization for biomass conversion. *Journal of the Energy Institute*, *92*(6), 1779–1799. <https://doi.org/10.1016/J.JOEI.2018.12.003>
- Hidayat, Rahmat, A., Nissa, R. C., Sukamto, Nuraini, L., Nurtanto, M., & Ramadhani, W. S. (2023). Analysis of rice husk biochar characteristics under different pyrolysis temperature. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, *1201*(1). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1201/1/012095>
- Hoque, M. E., Rashid, F., & Aziz, M. (2021). Gasification and power generation characteristics of rice husk, sawdust, and coconut shell using a fixed-bed downdraft gasifier. *Sustainability (Switzerland)*, *13*(4). <https://doi.org/10.3390/su13042027>
- Hossain, S. K. S., Mathur, L., & Roy, P. K. (2018). Rice husk/rice husk ash as an alternative source of silica in ceramics: A review. *Journal of Asian Ceramic Societies*, *6*(4), 299–313. <https://doi.org/10.1080/21870764.2018.1539210>
- Jain, A., Balasubramanian, R., & Srinivasan, M. P. (2016). Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review. In *Chemical Engineering Journal* (Vol. 283, pp. 789–805). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.014>
- Kang, K., Nanda, S., Sun, G., Qiu, L., Gu, Y., Zhang, T., Zhu, M., & Sun, R. (2019). Microwave-assisted hydrothermal carbonization of corn stalk for solid biofuel

- production: Optimization of process parameters and characterization of hydrochar. *Energy*, 186, 115795. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2019.07.125>
- Li, H. Z., Zhang, Y. N., Guo, J. Z., Lv, J. Q., Huan, W. W., & Li, B. (2021). Preparation of hydrochar with high adsorption performance for methylene blue by co-hydrothermal carbonization of polyvinyl chloride and bamboo. *Bioresource Technology*, 337. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125442>
- Liu, C., Wang, W., Wu, R., Liu, Y., Lin, X., Kan, H., & Zheng, Y. (2020a). Preparation of Acid- And Alkali-Modified Biochar for Removal of Methylene Blue Pigment. *ACS Omega*, 5(48), 30906–30922. https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.0C03688/ASSET/IMAGES/LARGE/AO0C03688_0018.JPEG
- Liu, C., Wang, W., Wu, R., Liu, Y., Lin, X., Kan, H., & Zheng, Y. (2020b). Preparation of Acid- And Alkali-Modified Biochar for Removal of Methylene Blue Pigment. *ACS Omega*, 5(48), 30906–30922. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03688>
- Ministerio de Agricultura y Ganadería. (2020). *Ministerio de Agricultura y Ganadería*. Ministerio de Agricultura y Ganadería. .
- Murillo, H. A., Pagés-Díaz, J., Díaz-Robles, L. A., Vallejo, F., & Huiliñir, C. (2022). Valorization of oat husk by hydrothermal carbonization: Optimization of process parameters and anaerobic digestion of spent liquors. *Bioresource Technology*, 343, 126112. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2021.126112>
- Rodriguez, Y., Guerra, R., Vizúete, K., Debut, A., Streitwieser, D. A., Mora, J. R., & Ponce, S. (2023). Kinetic study of the catalytic cracking of waste motor oil using biomass-derived heterogeneous catalysts. *Waste Management*, 167. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2023.05.027>

- Ronix, A., Pezoti, O., Souza, L. S., Souza, I. P. A. F., Bedin, K. C., Souza, P. S. C., Silva, T. L., Melo, S. A. R., Cazetta, A. L., & Almeida, V. C. (2017). Hydrothermal carbonization of coffee husk: Optimization of experimental parameters and adsorption of methylene blue dye. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(5), 4841–4849. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2017.08.035>
- Shamsollahi, Z., & Partovinia, A. (2019). Recent advances on pollutants removal by rice husk as a bio-based adsorbent: A critical review. *Journal of Environmental Management*, 246, 314–323. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2019.05.145>
- Syarif, H., Suriamihardja, D., Selintung, M., & Wahab, A. (2016). Analysis SEM the chemical and physics composition of used rice husks as an absorber plate. *International Journal of Engineering and Science Applications*, 2. <https://doi.org/10.15866/irea.v2i1.1140>

6. ANEXOS

Anexo A. ANOVA para modelo lineal

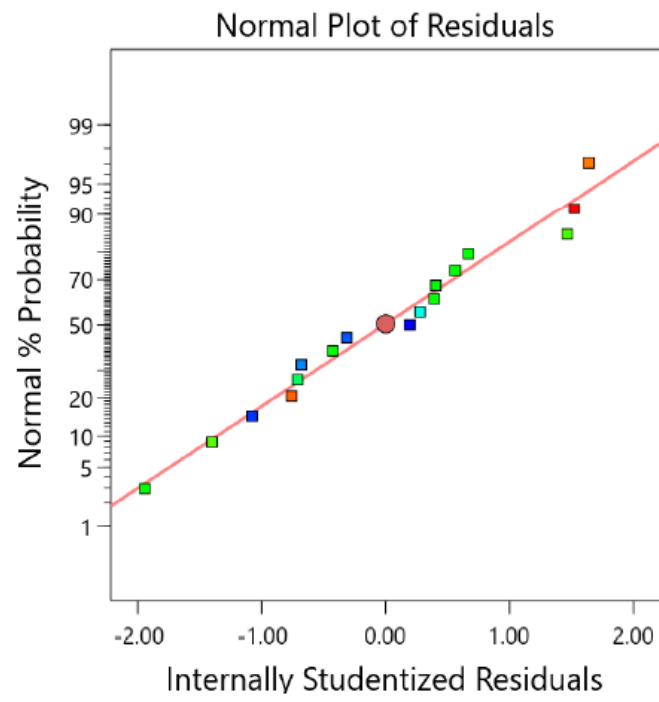
Response 1: RM

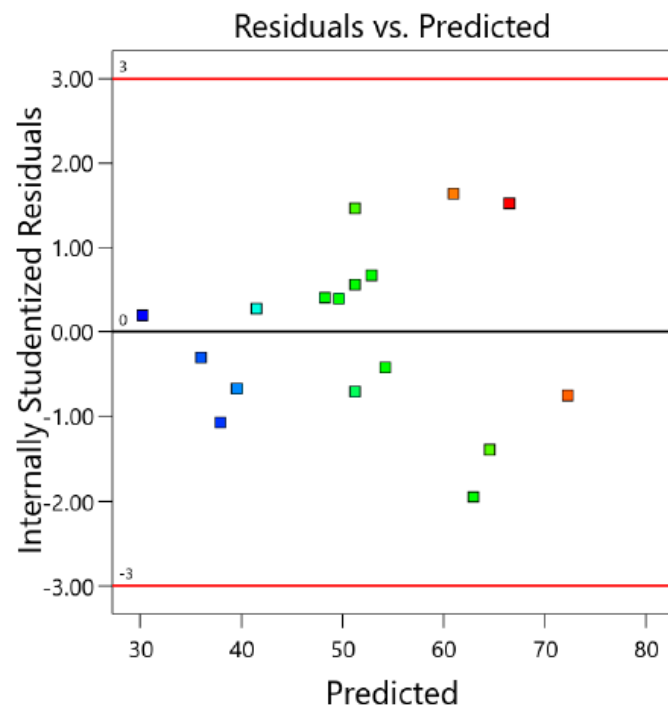
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	2192,09	3	730,70	29,01	< 0.0001	significant
A-Temperatura	2136,06	1	2136,06	84,80	< 0.0001	
B-Tiempo	12,74	1	12,74	0,5058	0,4895	
C-B/A	43,30	1	43,30	1,72	0,2125	
Residual	327,45	13	25,19			
Lack of Fit	270,63	11	24,60	0,8660	0,6494	not significant
Pure Error	56,82	2	28,41			
Cor Total	2519,54	16				

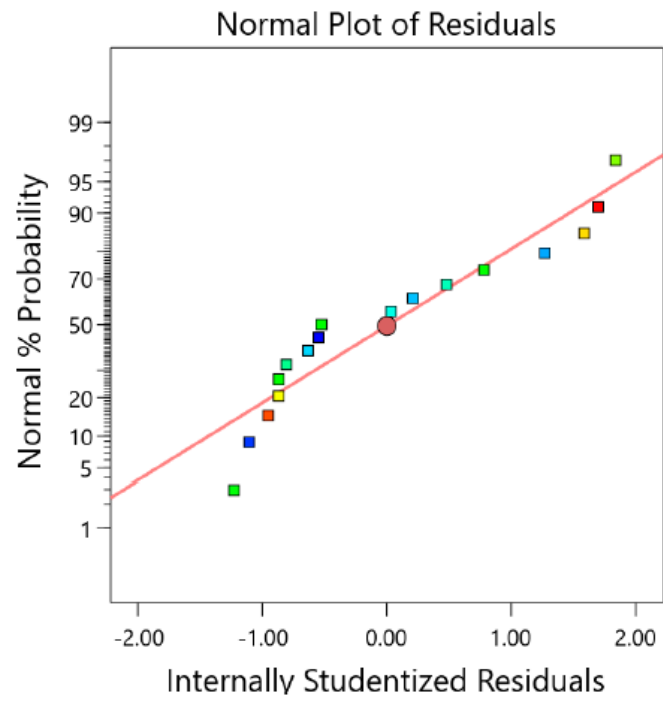
Anexo B. ANOVA para modelo cuadrático reducido

Response 2: q_e

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	13,94	5	2,79	18,94	< 0.0001	significant
A-Temperatura	2,72	1	2,72	18,48	0,0013	
BC	3,43	1	3,43	23,31	0,0005	
A ²	3,79	1	3,79	25,72	0,0004	
B ²	2,13	1	2,13	14,46	0,0029	
C ²	0,7627	1	0,7627	5,18	0,0439	
Residual	1,62	11	0,1472			
Lack of Fit	1,56	9	0,1731	5,58	0,1612	not significant
Pure Error	0,0621	2	0,0310			
Cor Total	15,56	16				

Anexo C. Gráfico normal de residuos para RM

Anexo D. Gráfico de residuos versus valores predichos para RM

Anexo E. Gráfico normal de residuos para q_e 

Anexo F. Gráfico de residuos versus valores predichos para q_e 