

PREVENCIÓN Y CONTROL DE LA CONTAMINACIÓN  
**BIOADSORCIÓN DE CIANURO PROVENIENTE DE LA INDUSTRIA MINERA  
AURIFERA**



**JORGE ISAAC ARANA VARELA**  
**JUAN SEBASTIÁN GONZÁLEZ SARMIENTO**

Trabajo de grado para optar por el título de Ingeniero Ambiental

Director: Luisa Fernanda Navarrete Rodríguez  
Química, MSc.

**UNIVERSIDAD LIBRE DE COLOMBIA**  
**FACULTAD DE INGENIERIA**  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERIA AMBIENTAL**  
**Bogotá D.C., 2014**

Nota de aceptación:

---

---

---

---

---

---

---

Firma del presidente del Jurado

---

Firma del Jurado

---

Firma del Jurado

Bogotá D.C. 09 de octubre de 2014

## **AGRADECIMIENTOS**

Debemos agradecer de manera especial a nuestra directora Luisa Fernanda Navarrete Rodríguez, por guiarnos en el desarrollo de la investigación, acompañarnos, apoyarnos, por su dedicación y preocupación constante por nuestro estado de salud y el estado del proyecto durante todo el proceso.

También agradecemos a MSc. Obradith Caicedo Orjuela por su asistencia técnica en aspectos relacionados al desarrollo metodológico.

Por último agradecemos de forma especial a la Universidad Libre por brindarnos la posibilidad de desarrollar nuestras habilidades como ingenieros ambientales y las múltiples oportunidades para aplicarlas.

## CONTENIDO

INTRODUCCIÓN .....	7
1. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA.....	10
2. JUSTIFICACIÓN .....	11
3. OBJETIVOS .....	13
3.1. OBJETIVO GENERAL .....	13
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
4. MARCO REFERENCIAL .....	14
4.1. MARCO HISTÓRICO.....	14
4.2. MARCO TEÓRICO .....	19
4.3. MARCO LEGAL .....	28
5. METODOLOGÍA.....	30
5.1. CARACTERIZACIÓN DE MATERIAL .....	30
5.2. ENSAYOS DE ADSORCIÓN .....	30
5.3. MATERIAL MODIFICADO .....	33
5.4. MATRIZ REAL .....	34
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	35
6.1. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL .....	35

6.1.1. PRETRATAMIENTO DE MATERIALES .....	35
6.1.2. QUÍMICA SUPERFICIAL .....	36
6.2. DISEÑO EXPERIMENTAL.....	41
6.2.1. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN .....	45
6.2.2. CINÉTICA DE ADSORCIÓN .....	48
6.3. MATERIAL MODIFICADO .....	51
6.3.1. ENSAYOS DE ADSORCIÓN.....	53
6.4. MATRIZ REAL .....	54
7. CONCLUSIONES.....	55
8. RECOMENDACIONES .....	56
9. BIBLIOGRAFÍA .....	57
ANEXO 1. CURVA DE CALIBRACIÓN PARA LA DETERMINACIÓN DE CIANURO. ....	67
ANEXO 2. CARACTERÍSTICAS DEL MÉTODO DE ANÁLISIS.....	68
ANEXO 3. ANÁLISIS BET - ESTROPAJO .....	69
ANEXO 4. ANÁLISIS BET – CASCARILLA DE PISTACHO.....	77

## RESUMEN

Uno de los procesos más importantes a nivel minero, es la extracción de oro empleando en una parte del proceso el ion cianuro, el cual lixivia la especie de interés aislándola y retirándola del medio contenedor. En el presente trabajo se evalúan materiales adsorbentes de origen natural, tal como cáscara de pistacho (*Pistacia vera L.*) y estropajo (*Luffa Cilyndrical*) en la retención de ion cianuro en medio acuoso; los ensayos se realizaron bajo condiciones determinadas a través de la aplicación de un diseño experimental tipo factorial con variables que incluyen pH y tiempo de exposición, reportando retenciones de cianuro que van desde 12,16 hasta 98,00%.

## INTRODUCCIÓN

La industria minera y de explotación del suelo representa una parte importante dentro de la economía global así como del desarrollo económico, social y ambiental de cada país. No es un caso diferente el que se evidencia en Colombia, donde el progreso en los últimos años se ve reflejado no sólo en el aumento del producto interno bruto (PIB) sino también en la producción de industrias como la minería aurífera.

En el anuario estadístico minero colombiano se reporta un alza en la explotación de oro en el país desde el año 2006 hasta el año 2009, aumento justificado según Chris Lodder (CEO Anglo Gold Ashanti) a la disminución en problemas de orden público y a la posibilidad de realizar estudios de campo con mayor facilidad (Bohórquez Ava, 2008).

Año	Toneladas
2005	35,7
2006	15,7
2007	15,5
2008	34,3
2009	47,8

*Tabla 1. Producción de Oro en Colombia (2005 – 2009). Fuente: Ministerio de Minas y Energía. “Anuario estadístico minero colombiano” (Manrique Galvis, 2013).*

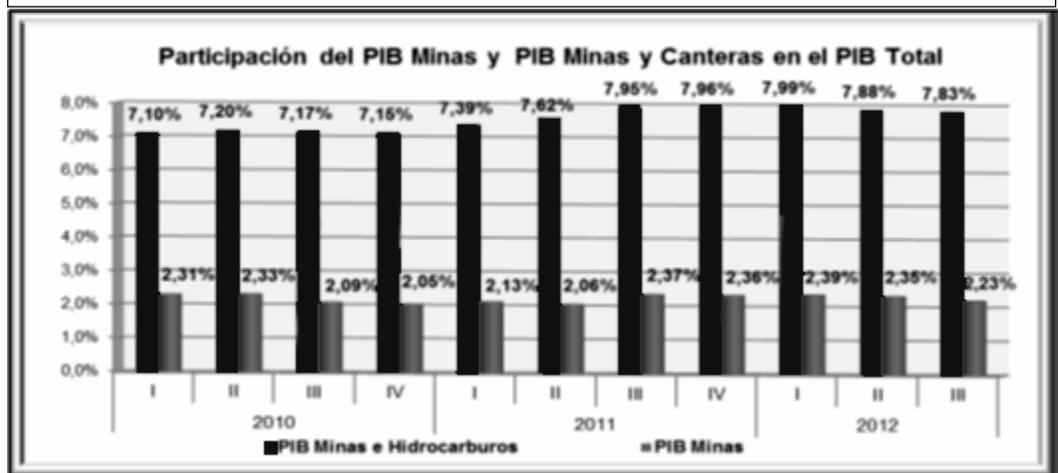
A partir del 2009 el PIB del país continuó en aumento así como también creció la explotación

del suelo para recursos como hidrocarburos y metales preciosos de forma que la minería correspondió al 7,83 %, y la minería de metales preciosos y explotación de canteras correspondió al 2,23% del PIB total a finales del tercer trimestre del 2012 (Gráfica 1). En este mismo periodo Colombia alcanzó una producción total de oro cercana a los 18'800.000 gramos costeados en \$998'200.446,77 USD (Agencia

nacional de minería, 2013) según la divisa para el momento de \$ 1.654,80 USD por onza troy del mineral (Manrique Galvis, 2013).

Debido a dichas estadísticas, cabe resaltar la importancia de la minería en Colombia, incluyendo en ésta de manera relevante la minería aurífera, todo en el marco del sistema económico del país, como herramienta que sirve para promover el desarrollo del estado.

**Gráfica 1.** Análisis trimestral de participación del PIB minería en el PIB Total (2010 – 2012). Fuente: Ministerio de Minas y Energía. (Manrique Galvis, 2013)



En Colombia y debido a la importancia del sector minero se han desarrollado diferentes zonas mineras, en las que se da la explotación aurífera de forma artesanal y a pequeña escala y en algunos casos a nivel industrial por parte de multinacionales extranjeras que vienen a extraer el recurso. Los principales departamentos en los que se explota oro son: a) Antioquia – 21,6 Ton. b) Choco – 17 Ton. c) Bolívar – 3,3 Ton. d) Cauca – 2,3 Ton. Estas producciones fueron realizadas únicamente en el tercer trimestre de 2012 (Agencia nacional de minería, 2013).

El proceso de producción de oro a nivel industrial ha sufrido diferentes modificaciones con el fin de aumentar el porcentaje de recuperación del mineral, uno de estos cambios es utilizar un ion “cianuro” que lixivia la especie de interés aislándola y retirándola del medio contenedor. (Compañía minera Yanacocha, 2011); dicho ion usado como medio de extracción, trae consigo una serie de inconvenientes tales como manipulación, peligrosidad y contaminación al medio ambiente debido a la naturaleza tóxica que puede llegar a afectar fauna, flora e interacciones que se realizan entre éstos (D.B., O., H., M., P.F., & B.N., 2007).

## 1. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

El desarrollo de actividades humanas e industriales genera una significativa carga de contaminantes que son liberados indiscriminadamente a las fuentes de agua; la extracción minera de oro implica uso de especies altamente tóxicas como el cianuro (Roshan, Gaur, & Balomajumder, 2009) el cual es considerado potencialmente letal para cualquier ecosistema, ya que al entrar en contacto con los cuerpos de agua forma ácido cianhídrico, compuesto que causa graves enfermedades en seres humanos y animales, degradación y pérdida de fertilidad en suelos, amenazando no solo a la supervivencia de poblaciones enteras sino también a la biodiversidad de la región (Donato, Nochols, Possingham, Moore, Ricci, & Noller, 2007). En Colombia, monitoreos realizados cerca de zonas de explotación minera (municipio de Marmato – Caldas), reportan concentraciones de cianuro que van desde 0,29 hasta 5,6 ppm (Alcaldía municipal de Marmato, 2008), cantidades que superan el Threshold Limit Value – Short term exposure limit (TLV – STEL) establecido en 4,7 ppm (ACGIH, 2010).

## 2. JUSTIFICACIÓN

La minería aurífera se presenta en Colombia como motor de avance económico pero ésta no tiende a ser aplicada con métodos sostenibles ni sustentables, por lo tanto surge la necesidad de investigar y aplicar técnicas que traigan consigo soluciones a las problemáticas ambientales que genera esta actividad. Actualmente el desarrollo minero de Colombia se basa principalmente en metales como el oro, en donde generalmente se lleva a cabo un proceso denominado cianuración para recuperar al máximo la cantidad de metal extraído (Velásquez-López, Veiga, & Hall, 2010).

El impacto generado por el cianuro se compone de los efectos que produce en los diferentes elementos del ambiente, con mayor incidencia en la biota pues funciona como un agente que disminuye la capacidad de transportar el oxígeno necesario por vía sanguínea, lo que lo categoriza como un compuesto altamente tóxico. Existen estudios en los que se relaciona la tasa de mortalidad de la fauna en ecosistemas en donde se desarrollan actividades de extracción con la presencia de sustancias cianuradas (D.B., O., H., M., P.F., & B.N., 2007), y por ende se justifica su peligrosidad para el medio.

Los métodos de tratamiento disponibles para remover cianuro del agua, en algunos casos implican altos costos y baja efectividad (Jaramillo, 2011) pues representan modificación al proceso de extracción y manejo de aguas residuales, implicando la necesidad de inversión adicional en la incorporación de equipos y

reactivos (Muir & Aylmore, 2005); estudios realizados empleando electrocoagulación, demostraron que en sólo 20 minutos se elimina cianuro entre 43,0 - 91,8% (Moussavi, Majidi, & Farzadkia, The influence of operational parameters on elimination of cyanide from wastewater using the electrocoagulation process, 2011).

En Colombia a la fecha, los trabajos sobre este importante tema son escasos y en su mayoría se reportan de forma aislada, se muestra entonces el presente proyecto como objeto de investigación que contribuye con la disminución del impacto ambiental negativo creado por la industria minera aurífera, evaluando el uso de cascarilla de pistacho (*Pistacia vera L.*) y estropajo (*Luffa Cilyndrical*) como bioadsorbentes, los cuales que a pesar de producirse en grandes cantidades, actualmente tienen muy reducidas aplicaciones industriales.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. OBJETIVO GENERAL**

Evaluar la cascarilla de pistacho (*Pistacia vera L.*) y el estropajo (*Luffa Cilyndrica*) como materiales adsorbentes en la reducción significativa y/o eliminación de cianuro en medio acuoso.

#### **3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- 3.2.1.** Establecer las características adsorbentes naturales de los materiales a emplear.
- 3.2.2.** Definir los parámetros experimentales adecuados para retener la especie de interés en medio acuoso.
- 3.2.3.** Modificar la capacidad de retención del material bioadsorbente a través de tratamientos físicos y/o químicos.
- 3.2.4.** Realizar ensayos de retención del ion cianuro en matriz ideal y real.

## **4. MARCO REFERENCIAL**

### **4.1. MARCO HISTÓRICO**

El cianuro proveniente de la industria minera del oro representa una gran problemática de carácter ambiental para el desarrollo sostenible del ecosistema en el cual se realiza el vertimiento, así mismo el cianuro es un veneno de acción rápida que puede ser letal estando en el aire debido a su transformación en ácido cianhídrico y su posterior volatilización. Para tratar de disminuir el impacto ocasionado, la situación se analiza desde puntos tan amplios que comprenden temas como la bioética en la minería responsable (Castillo Rojas, 2009), en donde se habla del impacto social y ambiental ocasionado por la minera artesanal y a pequeña escala proponiendo soluciones en cuanto a la gestión del proceso. A pesar de los hechos el cianuro sigue siendo descargado como efluente proveniente de múltiples industrias (Gupta, Balomajumder, & Kumar, 2012).

Existen diferentes procesos para la mitigación del impacto ambiental ocasionado por vertimientos acuosos contaminados con cianuro entre los cuales sobresalen los tratamientos de tipo químico como oxidación (Pineda Arellano & Silva Martínez, 2007), fotocátalisis (Pedraza - Avella, Acevedo - Peña, & Pedraza - Rojas, 2008) y electrocoagulación, así como también se ha propuesto para la solución del problema, un cambio en el compuesto usado para lixiviar el oro en las pilas de lixiviación, en donde muestran al tiosulfato como opción para reemplazar el cianuro. Aun así dichas alternativas consumen recursos y en el caso del

tiosulfato un cambio en todo el procedimiento. También se proponen procesos de adsorción y degradación usando biomasa, siendo estos últimos los más rentables en materia de costos (Muir & Aylmore, 2005).

Aunque el avance en la aplicación para la degradación de cianuro es actualmente limitado no sólo por su aspecto técnico sino también por el económico, surgió la necesidad de desarrollar diferentes procesos para la biodegradación, adsorción, o eliminación del ion cianuro (Roshan, Gaur, & Balomajumder, 2009) como por ejemplo la retención del compuesto en plata (Rogozhnikov & Beck, 1997), procedimiento nunca usado en campo debido a sus altos costos, el uso de micro bacterias como la *Pseudomona fluorences* (Restrepo, Montoya, & Muñoz, 2006), nuevas biomasas fúngicas las cuales descomponen la especie en carbono y nitrógeno para su propio desarrollo (Özel Kevser, y otros, 2010) o *Scenedesmusobliquus* en los cuales se tuvieron en cuenta diferentes parámetros como por ejemplo el pH, la concentración inicial de cianuro, temperatura y tiempo con reducciones hasta de 6 mg/L a las 77 horas (Gurbuz, Ciftci, & Akcil, 2009).

Otros experimentos de adsorción de cianuro se realizan con carbón activado, en unos de estos se intentó mostrar los puntos que determinarían la retención óptima del cianuro de cobre usando un medio apropiado. Después de realizar una exhaustiva investigación el medio usado fue 1 M de fuerza iónica, pH 10,5 y temperatura ambiente, la cual a través del modelo de Freundlich reportó valores de 2200 y 0,55 para  $\text{Cu}(\text{CN})_2$  y de 1500 y 0,4 para  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-2}$  en constante de adsorción y exponente respectivamente: “es claro que la isoterma de Freundlich

describe significativamente la adsorción de cobre” (Dai, Jeffrey, & Breuer, 2010). Igualmente se han tratado aguas residuales de la industria hidroeléctrica, las cuales contienen cromo y cianuro, estas han sido tratadas por medio de la cascarilla de pistacho en polvo y carbón activado. Mostrando un índice de retención para la cascarilla de pistacho en polvo de: 117,6 mg/g y 151,5 mg/g de Cr (VI) y cianuro respectivamente. Para el carbón activado se mostró una retención de 47,6 mg/g y 39,4 mg/g exhibiendo una superioridad notoria en la cascarilla de pistacho molido (Moussavi & Talebi, Comparing the efficacy of a novel waste-based adsorbent with PAC for the simultaneous removal of chromium (VI) and cyanide from electroplating wastewater, 2011). En otros experimentos se usaron cáscaras de pistacho para fabricar un polvo que posteriormente se usó como bioadsorbente en la remoción de cianuro, logrando una disminución hasta del 98% de cianuro libre en donde la concentración óptima de bioadsorbente llegó a ser de 1,5 mg/L (Moussavi & Khosravi, Removal of cyanide from wastewater by adsorption onto pistachio hull wastes: Parametric experiments, kinetics and equilibrium analysis, 2010).

Se han realizado procedimientos para la remoción del ion cianuro del vertimiento a través de procesos como oxidación y adsorción en baches y columnas que demuestran una alta reducción de hasta 76 mg/L siempre y cuando se cumplan con periodos de tiempo de retención mayores a 22 horas, y se realice simultáneamente una reducción del pH. Se indica que la remoción de cianuro mejora considerablemente utilizando carbón activado como adsorbente y como

agentes precipitantes nitrato de plata, hidróxido de sodio, peróxido de hidrógeno y sulfato de cobre, realizando además un pre-tratamiento de aireación (Yazici, Deveci, & Alp, 2009).

Así mismo se han llevado a cabo modificaciones en diversos adsorbentes para realizar una mayor retención del ion cianuro, un ejemplo claro de esto se ve en la zeolita modificada (natrolita) utilizando la técnica de proceso en bache. Los resultados demuestran un incremento en la remoción de cianuro hasta 79% (Noroozifar, Khorasani-Motlagh, & Ahmadzadeh, 2009). Igualmente se ha modificado el adsorbato, transformando cianuro a ácido cianhídrico variando su pH para luego así adsorber el ion hidronio, viendo la estructura y estabilidad del cianuro (Escudero-Escribano, y otros, 2012).

También se han empleado métodos de naturaleza más costosa que demuestran mejores resultados en cuanto al porcentaje de cianuro removido como es el caso de la electrocoagulación en los que se eliminó desde un 43,0% a un 91,8% de cianuro en tan solo 20 minutos, el porcentaje de eliminación depende directamente de la densidad de corriente (Moussavi, Majidi, & Farzadkia, The influence of operational parameters on elimination of cyanide from wastewater using the electrocoagulation process, 2011). Se comparó en un estudio la adsorción de ion cianuro en aguas procedentes de la industria minera aurífera, retención que fue realizada por intercambio iónico, carbón activado y un bioadsorbente (polietilenimina modificada de la biomasa *Corynebacterium glutamicum*) la cual en

un pH controlado mostró una retención del ion cianuro de 427,77 mg/g, 170,64 mg/g y 361,76 mg/g respectivamente (Kwak, y otros, 2010).

La mayoría de estudios han sido realizados mediante la aplicación de diseños de modelado de isotermas de sorción (adsorción y desorción) para realizar el análisis de remoción del ion cianuro en los diferentes bioadsorbentes propuestos, teniendo en cuenta variables como naturaleza del adsorbente y su afinidad con el adsorbato (El-Aila, Elsousy, & Hartany, 2011).

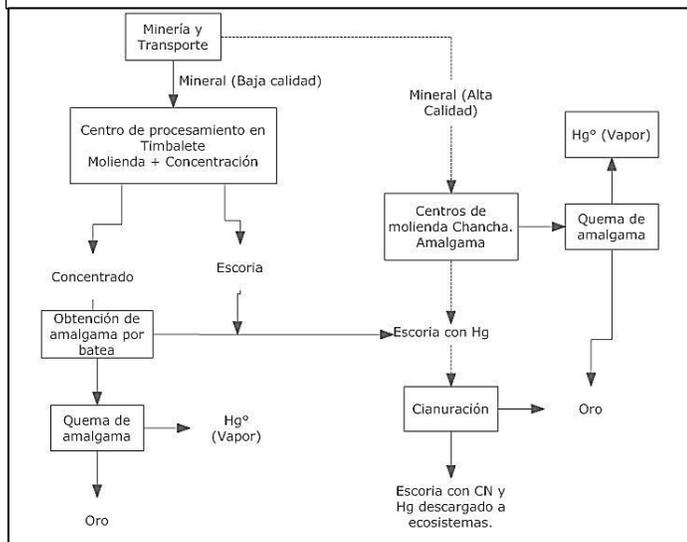
A su vez se han realizado estudios de equilibrio, estabilidad y cinética del cianuro libre por medio de diversos modelos como lo son el de Freundlich, Dubinin-Radushkevich y Temkin (Dai, Jeffrey, & Breuer, 2010). Se han evidenciado además varias comparaciones en diferentes estudios de distintos adsorbentes mirando su eficiencia de retención y su factibilidad de uso debido a la facilidad económica que éste muestra.

## 4.2. MARCO TEÓRICO

En Colombia la minería aurífera se realiza en gran parte como minería artesanal y a pequeña escala (MAPE), donde la extracción utiliza herramientas rudimentarias como picas y palas, los lavados se realizan en canaletas y bateas, y la incineración de la amalgama se realiza en sitios que no cuentan con el equipo suficiente para realizar el procedimiento de forma segura.

En la MAPE el proceso comienza en la explotación del mineral que normalmente se realiza de forma aluvial y se transporta a una molienda en donde se agrega

**Imagen 1.** Proceso de explotación de oro en minería de forma artesanal y a pequeña escala. Fuente: *Mercury balance in amalgamation in artisanal and small-scale gold mining: Identifying strategies for reducing environmental pollution in Portovelo-Zaruma, Ecuador.* (Velásquez-López, Veiga, & Hall, 2010)



mercurio y, con una herramienta llamada “Quimbalete”, se forma una aleación de oro – mercurio denominada amalgama, la cual es fundida de forma tal que el producto final es un polvo fino de oro, mientras que el mercurio es liberado a la atmósfera en forma gaseosa. En la actualidad la producción de oro a partir únicamente de la incineración

de la amalgama no hace rentable la explotación del recurso aurífero, por lo que los residuos provenientes de la molienda y de la formación de la amalgama (“Tailings”) son llevados a un proceso de cianuración, tal como se muestra en la

*imagen 1*, en el que se recupera un alto porcentaje de oro, en éste se adiciona cianuro para la formación de un compuesto de cianuro y oro según el planteamiento de Elsner (Ebel, Evangelou, & Schaeffer, 2007) descrita en la ecuación 1, y finalmente se agrega zinc para recuperar el mineral deseado (Velásquez-López, Veiga, & Hall, 2010).

*Ecuación de Elsner*



Debido al poco o nulo control sobre vertimientos en cuerpos hídricos o emisiones a la atmósfera, la MAPE es generadora de mayores impactos ambientales por unidad de producción comparada con la minería aurífera a nivel industrial (Equipo MMDS América del sur, 2002).

En el proceso a nivel industrial se destaca la eliminación del mercurio como compuesto extractor, reemplazándolo totalmente por cianuro para lixiviar el oro. Este proceso inicia con el transporte del mineral extraído a pilas de lixiviación (o PAD), aquí el material es lavado con una solución de cianuro a una concentración de 50 ppm con el fin de disolver el oro y obtenerlo en solución para bombearlo a la planta de procesos, en donde se precipita el metal usando zinc en polvo y la solución sin oro (o Barren) es recirculada al PAD por lo que se completa un ciclo cerrado y se disminuye la cantidad de cianuro vertido al ambiente. (Compañía minera Yanacocha, 2011).

El proceso industrial, a pesar de tener como base los mismos principios de la minería artesanal y a pequeña escala, la incorporación del equipo adecuado y maquinaria necesaria para el manejo de cada una de las etapas, junto con el reemplazo del mercurio por cianuro tienden a un desarrollo sostenible y minería responsable cumpliendo con los parámetros establecidos en la legislación correspondiente, aun así, en este proceso se generan vertimientos con bajas concentraciones de cianuro.

Los principales actores en la contaminación de cuerpos hídricos y responsables de la disminución en la calidad ambiental del sitio de explotación y sus alrededores, son los compuestos químicos empleados en el proceso de producción, siendo el cianuro el de mayor interés en el presente trabajo. La especie juega un papel muy importante, ya que permite recuperar un alto porcentaje del oro (haciéndolo rentable) a un precio más bajo que el de otros reactivos que tienen el mismo fin. El problema del uso del cianuro reside en su comportamiento en medio acuoso así como su alta toxicidad; compuestos cianurados que al ser vertidos en un ambiente acuoso inician una reacción que conduce en la gran mayoría de los casos, a la formación de ácido cianhídrico (ecuación 2).

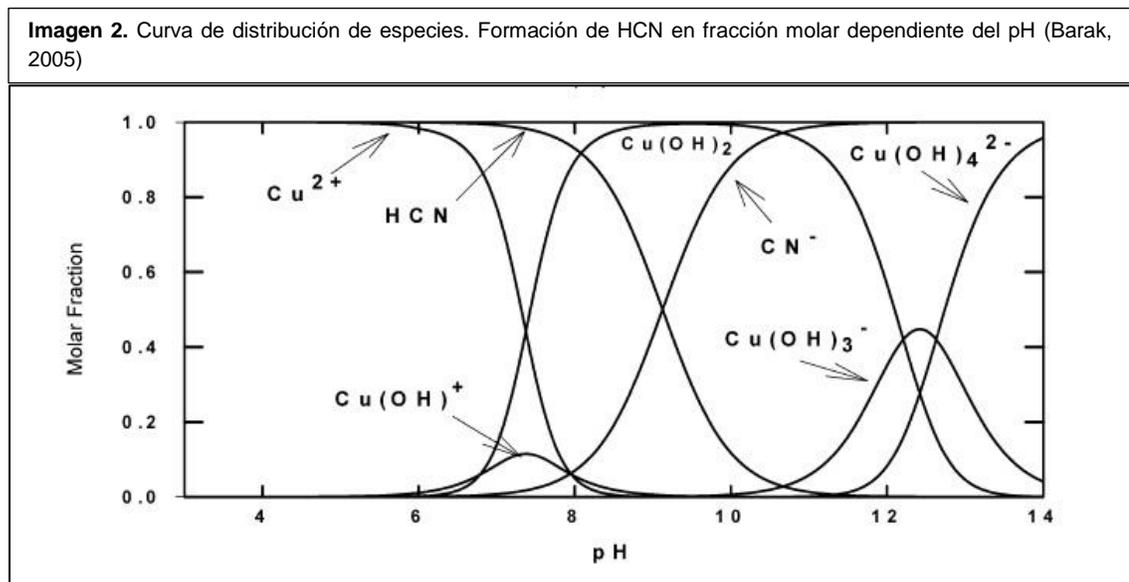
*Formación de ácido cianhídrico*



La formación de ácido cianhídrico depende en gran medida de los factores que se presenten en el medio en el que se da la reacción, siendo de gran importancia el

pH y la temperatura. El comportamiento de la reacción se da conforme a la ecuación 2; compuesto que presenta su punto de ebullición a una temperatura de 25,7 °C por lo que es más común encontrarlo en forma gaseosa (Barak, 2005).

Su formación depende también en gran medida del potencial de hidrógeno (pH) del medio en el que se encuentre, tal como se evidencia en la imagen 2; la producción de ácido cianhídrico inicia en bajas cantidades con un pH de entre 10 a 12 llegando a la formación del 100% casi en un pH de 7. Cabe resaltar que no es necesario un medio ácido para la formación, si no que ésta inicia desde un pH básico tal como se muestra en la *imagen 2*.



El ácido cianhídrico es altamente tóxico por absorción en la piel, por ingestión e inhalación. Las cantidades necesarias para lograr un efecto negativo sobre los organismos que se exponen a este compuesto son a menudo bajas:

- TLV – STEL HCN: 4,7 ppm (ACGIH, 2010).
- TLV – STEL Sales de CN: 5 mg/m<sup>3</sup> (ACGIH, 2010).

Este compuesto, al entrar en el organismo se combina con enzimas sanguíneas que regulan la transferencia de oxígeno a nivel celular, por lo que a altas concentraciones causa muerte por falta de oxígeno en las células (Moussavi, Majidi, & Farzadkia, The influence of operational parameters on elimination of cyanide from wastewater using the electrocoagulation process, 2011). Para los diferentes métodos de exposición al ácido cianhídrico las dosis y la aparición de síntomas cambia.

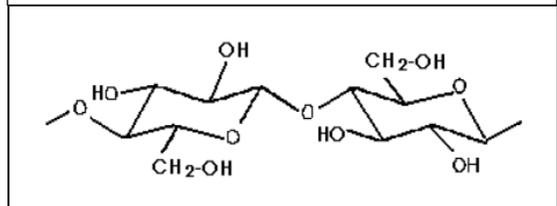
- **Ingestión:** la intoxicación por este medio necesita de un tratamiento y atención médica inmediata. La dosis letal es de 1mg por cada kg de peso. (Universidad Nacional Autonoma de Mexico, 2012)

Para la reducción de la concentración de cianuro en medio acuoso existen diversos procesos que en su mayoría son costosos y poco viables. Una alternativa altamente factible es la utilización de materiales que realicen procesos de adsorción. La utilización de materiales adsorbentes es muy atractiva debido a la disminución de costos en los tratamientos de descontaminación de residuos y vertimientos de muchos sectores de la industria, debido a la alta eficiencia y

disponibilidad que éstos representan. Existen varios, como los residuos industriales de otros procesos o de alta biodegradabilidad como biomasa con alto contenido de material lignocelulósico (Bhatnagar & Sillanpää, 2010).

Los materiales lignocelulósicos son aquellos que presentan una composición de celulosa, hemicelulosa y lignina. La celulosa tiene una serie de grupos hidroxilo con cualidades específicas: por un lado un grupo  $\text{OH}^-$  está en forma de aldehído con propiedades reductoras, y al lado opuesto de la cadena otro grupo hidroxilo en forma de alcohol no reductor (*imagen*

**Imagen 3.** Estructura de celulosa. Fuente: *Composición química de diversos materiales lignocelulósicos de interés industrial y análisis estructural de sus ligninas* (Prinsen, 2010).



3.). Por otra parte la lignina posee propiedades hidrofóbicas, lo que la hace responsable de la permeabilidad del material lignocelulósico (Prinsen, 2010). Debido a estas características el material presenta múltiples ventajas como alta capacidad en retención de iones, al ser biomasa tiene una alta biodegradabilidad, y debido a su disponibilidad es posible usar material endémico de las zonas de explotación aurífera para facilitar el proceso de descontaminación.

Los procesos de adsorción y desorción de una especie o ion sobre una superficie (en este caso, el material lignocelulósico) son estudiados y descritos mediante la aplicación de una serie de gráficas llamadas isothermas de adsorción. “Una isoterma es una curva que describe la retención de una sustancia en un sólido a diferentes concentraciones, es una herramienta fundamental para describir y

predecir la movilidad de esta sustancia en el ambiente” (Limousin, Gaudet, Charlet, Szenknect, Barthés, & Krimissa, 2007).

Una isoterma de sorción representa la concentración del compuesto retenido en partículas sólidas (Q) en función de la concentración de soluto restante del compuesto (C).

$$Q = f(C) \rightarrow \text{Isoterma de sorción} \quad (3)$$

Teniendo en cuenta variables como la concentración inicial y final de soluto, que en ambos procesos (adsorción y desorción) funcionan y modelan de forma diferente la isoterma aunque ambas llegan a un mismo punto de equilibrio entre Q y C.

**Adsorción** (Limousin, Gaudet, Charlet, Szenknect, Barthés, & Krimissa, 2007):

$$Q = \frac{V}{m}(Ca_0 - C) + Qa_0 \quad (4)$$

Esta ecuación describe el comportamiento de una isoterma en un proceso de adsorción de forma que:

- Q = Concentración del compuesto retenido en el sólido.
- V = Volumen de solución.
- m = Masa del sólido.
- $Qa_0$  = Concentración inicial del compuesto retenida por el sólido.

Normalmente despreciable.

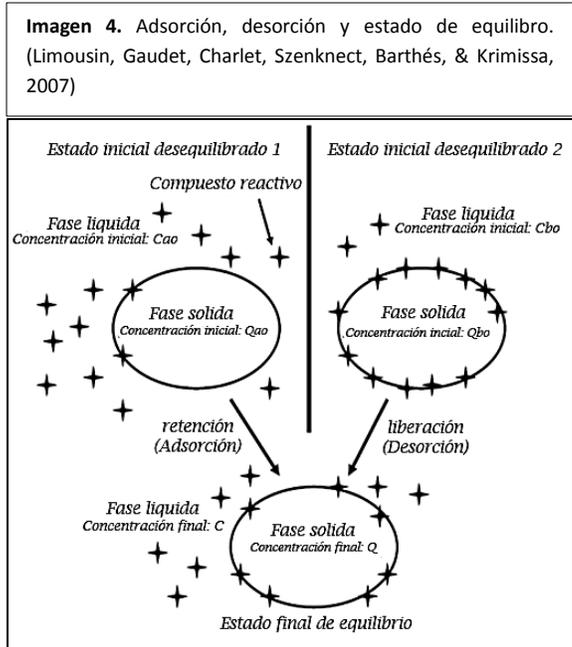
- $C_{a_0}$  = Concentración inicial de soluto.
- $C$  = Concentración final de soluto.

El esquema mostrado en la imagen 4 explica de forma resumida el comportamiento del proceso, siendo el estado inicial 1 un proceso de adsorción y el estado inicial 2 desorción, ambos llegando al mismo estado final de equilibrio.

Existen diferentes tipos de isothermas dependiendo del comportamiento que describa el soluto con respecto a la superficie de interacción, pero para la construcción de éstas se hace necesario revisar unos parámetros importantes

que pueden afectar en gran medida el comportamiento de la curva y por ende la interpretación de los datos que se le puede dar a la misma (Limousin, Gaudet, Charlet, Szenknect, Barthés, & Krimissa, 2007).

A pesar que existen diferentes modelos de isothermas, los dos mas comunes son el de Freundlich y el de Langmuir que a su vez son los que describen la mayor cantidad de comportamientos en un sistema adsorbente-adsorbato. El modelo de Freundlich es un modelo empirico basado en la relación entre la cantidad



adsorbida (Q) y la concentración restante de soluto (C) según se muestra en la ecuación 5.

$$Q = FC^n \quad (5)$$

Donde F, n son constantes y  $n < 1$ ; Una grafica de Log. C vs. Log Q tiene como resultado una pendiente n e intercepta el eje y en el Log F (Limousin, Gaudet, Charlet, Szenknect, Barthés, & Krimissa, 2007).

El segundo modelo que describe el comportamiento adsorbente-adsorbato es el de Langmuir, éste se basa en la hipótesis de reacción, donde se asume que el sólido tiene una capacidad de adsorción limitada (Q max.) y en donde todos los sitios de adsorción: 1. Se asumen como idénticos; 2. Cada sitio retiene una molécula del compuesto; 3. Todos los sitios son energética y estéricamente independientes de la cantidad adsorbida (Hinz, 2001).

### **4.3. MARCO LEGAL**

#### **4.3.1. LEGISLACIÓN NACIONAL**

Dentro del marco de la legislación nacional que compete al manejo de vertimientos en cuerpos hídricos y las concentraciones máximas de compuestos en agua de calidad potable se referencian directamente las normas:

- Decreto 3930 de 2010: se establecen las disposiciones para el ordenamiento del recurso hídrico y vertimientos (MAVDT, 2010).
- Resolución 2115 de 2007: se establecen los parámetros básicos para la calidad de agua para consumo humano. Entre estos la concentración de cianuro libre y disociable no debe ser mayor a 0,05 mg/L. (MAVDT, 2007).
- Decreto 1594 de 1984 por el cual se reglamentan usos del agua y residuos líquidos (Presidencia de la republica de Colombia, 1984).

#### **4.3.2. LEGISLACIÓN INTERNACIONAL**

Las normas que regulan de forma internacional al cianuro son muy pocas, por lo que se resalta la importancia de la legislación correspondiente a la EPA y a Chile, pues este último posee gran cantidad de las explotaciones mineras a gran escala en Latinoamérica.

- La EPA (Environmental Protection Agency, Estados Unidos de América) establece para el control de cianuro un máximo nivel de contaminante (MCL) de 0,2 mg o 200 ppb. Medidas que se basan en la protección de la

salud humana evitando potenciales problemas (Environmental Protection Agency, 2012).

- La norma chilena, al igual que la colombiana estipula un nivel máximo de cianuro en el agua potable de 0,05 mg/L. (Instituto Nacional de Normalización (Chile), 2005).

En el ICMC (International cyanide management code) se disponen diversas metodologías para el control de impacto, protocolos para la extracción, el manejo y transporte del compuesto en cualquiera de sus especies, así como también planes de acción correctiva para un apropiado manejo del cianuro y llevar a cabo una minería responsable, aunque la aplicación de dicho código es voluntaria (International cyanide management institute, 2005).

## 5. METODOLOGÍA

### 5.1. CARACTERIZACIÓN DE MATERIAL

Los materiales seleccionados fueron cáscara de pistacho (*Pistacia vera L.*) y estropajo (*Luffa Cilyndrical*), la determinación de las propiedades químicas y físicas del material se llevaron a cabo bajo diferentes métodos:

- Titulaciones ácido – base con HCl y NaOH 0,01N y, punto de carga cero a través de medio electrolítico NaCl 0,1 M (Navarrete, Giraldo, & Moreno, 2006).
- Espectrofotometría FTIR (Sawalha, Peralta-Videa, Saupe, Dokken, & Gardea-Torresdey, 2007).
- Áreas BET, determinación de la respectiva isoterma de nitrógeno a 77K (Centro de estudios y experimentación de obras públicas, 2012), ensayo realizado en laboratorio externo (Depto. Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá).

### 5.2. ENSAYOS DE ADSORCIÓN

La cuantificación de cianuro se realizó a través de espectrofotometría ultravioleta por medio de la respectiva curva de calibración (anexo 1), con la formación de cloruro de cianógeno, reacción con piridina para dar dialdehído glutacónico en condensación con ácido 1,3-dimetilbarbiturico obteniendo un complejo coloreado

violeta de polimetino que presenta longitud de onda de máxima absorción en 585 nm.

### **5.2.1. DISEÑO EXPERIMENTAL**

Se seleccionó un diseño de tipo factorial de dos niveles y tres variables, determinadas no sólo a referencias bibliográficas (Moussavi & Khosravi, Removal of cyanide from wastewater by adsorption onto pistachio hull wastes: Parametric experiments, kinetics and equilibrium analysis, 2010) sino también al comportamiento del ion de interés en solución acuosa (curva de formación de HCN). Con base a los resultados del diseño experimental se establecieron las condiciones adecuadas de adsorción:

- Tiempo de contacto (t):
  - Nivel bajo ( $t_b$ ) = 10 min.
  - Nivel alto ( $t_a$ ) = 90 min.
- pH (p):
  - Nivel bajo ( $p_b$ ) = 9
  - Nivel alto ( $p_a$ ) = 13
- Material (s):
  - Estropajo ( $s_e$ )
  - Cascara de Pistacho ( $s_p$ )

El número total de experimentos se llevó a cabo por triplicado utilizando el máximo de concentración industrial minero de  $CN^-$ , el cual corresponde a 50 ppm y 0,500 g

de material, una vez realizados los experimentos indicados en la tabla 2 se evaluó el contenido de cianuro en cada muestra. Los resultados obtenidos se analizaron a través de un estudio de varianza y una prueba ANOVA utilizando el programa statgraphics con un nivel de confianza del 95% con el fin de establecer diferencias estadísticamente significativas. Se seleccionaron como condiciones adecuadas aquellas que representaron el mayor porcentaje de cianuro retenido.

En el planteamiento del diseño se contemplaron todas las diferentes combinaciones relevantes para la determinación del número de experimentos a realizar:

EXPERIMENTO	T	p	S	ETIQUETAS
1	B	B	P	$t_b p_b s_p$
2	A	B	P	$t_b p_a s_p$
3	B	A	P	$t_b p_b s_e$
4	A	A	P	$t_b p_a s_e$
5	B	B	E	$t_a p_b s_p$
6	A	B	E	$t_a p_a s_p$
7	B	A	E	$t_a p_b s_e$
8	A	A	E	$t_a p_a s_e$

**Tabla 2.** Combinaciones de experimentos usando diseño experimental de tipo factorial.

### **5.2.2. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN**

Se realizaron ensayos de adsorción a 20°C, con soluciones de concentraciones en rangos de 15-50 ppm y empleando 0,500 g de material adsorbente, bajo condiciones determinadas en el literal anterior.

### **5.2.3. CINÉTICA**

Se llevaron a cabo ensayos de adsorción en los que varía el tiempo de exposición del material adsorbente al ion de interés en medio acuoso para estimar el comportamiento cinético del sistema.

## **5.3. MATERIAL MODIFICADO**

### **5.3.1. MODIFICACIÓN DEL MATERIAL**

Se llevó a cabo una modificación de tipo química, lo cual implica alteración de los grupos funcionales de superficie del material, procedimiento que se realiza exponiéndolo a una solución básica (NaOH al 3%) (Ghali, Msahli, Zidi, & Sakli, 2009) durante un tiempo de 60 minutos. Finalmente se lavó el material hasta que las aguas de lavado reportaron un pH cercano al neutro.

### **5.3.2. ENSAYO DE ADSORCIÓN**

Se desarrollaron experimentos de adsorción con el material modificado utilizando las condiciones previamente determinadas.

## **5.4. MATRIZ REAL**

### **5.4.1. SIMULACIÓN**

A partir de parámetros de referencia, se preparó una solución de cianuro que simula al agua residual del proceso de extracción de minería aurífera (Ebel, Evangelou, & Schaeffer, 2007), esta solución se define como matriz real y se compone específicamente de iones de cianuro, zinc y cobre en concentraciones de 15 ppm, 18 ppm y 12 ppm respectivamente (Bose, Bose, & Kumar, 2002).

En el presente trabajo de grado se dificultó la adquisición de una muestra con agua residual proveniente de la industria minera aurífera debido a que dicha actividad se realiza en zonas de difícil acceso y, en el caso particular del cianuro se requiere además ensayos prácticamente in-situ con el propósito de evitar la formación de HCN.

### **5.4.2. ENSAYOS DE ADSORCIÓN**

Empleando condiciones experimentales óptimas se realizó ensayo en matriz real para establecer el porcentaje de retención de cianuro.

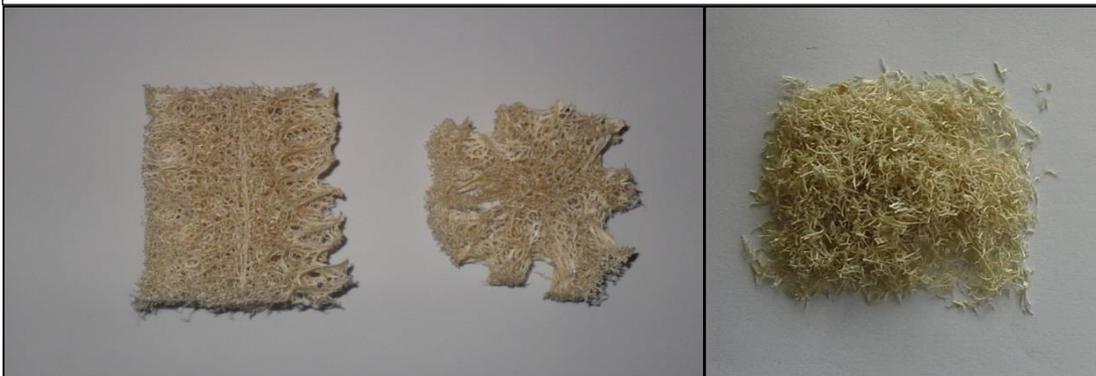
## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.1. CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL

#### 6.1.1. PRETRATAMIENTO DE MATERIALES

Los materiales evaluados como adsorbentes naturales se sometieron a una reducción de tamaño con el propósito de aumentar la superficie de contacto, luego se lavaron con agua destilada y se secaron a una temperatura de 90°C, tratamiento realizado para evitar presencia de posibles interferentes que puedan influir en el proceso de adsorción, finalmente las muestras se tamizaron a un tamaño de partícula cercano a 850 micras para homogenizar y tener muestras representativas, ver imágenes 5a y 5b.

**Imagen 5a.** Estropajo (*Luffa Cylindrical*) Fuente: Autor



**Imagen 5b.** Cascara de Pistacho (*Pistacia Vera L.*) Fuente: Autor



### 6.1.2. QUÍMICA SUPERFICIAL

El estropajo (*Luffa Cilyndrical*) se compone de celulosa 60%, hemicelulosa 30% y lignina 10% (R.M., S.H., & S.R., 2002), hecho que lo convierte en material bastante flexible, mientras que la cáscara de pistacho (*Pistacia Vera L.*) tiene una marcada dureza, tiene una composición aproximada de celulosa 53,98%, hemicelulosa 20,20% y lignina de 25,25% (Gholamreza Moussavi, 2012); composición que se refleja no sólo en las características químicas sino también físicas (texturales) del material.

La determinación de sitios ácidos – básicos se puede observar en la tabla 3, dichos sitios permiten establecer características químicas superficiales de los materiales empleados; mayor concentración de grupos funcionales de carácter ácido 0,84 y 0,94 meq/gramo para estropajo y pistacho respectivamente, lo cual sugiere predominio de grupos tipo hidroxilos y carboxilos que tienen carácter ácido y, que además de intervenir activamente en el proceso de adsorción, representan la constitución lignocelulósica del material natural.

Material	Concentración (meq/g) sitios		Punto de carga zero (pH <sub>pz</sub> )
	Ácidos	Básicos	
Estropajo	0,84	0,16	4,5
Cascara de Pistacho	0,94	0,06	5,2

**Tabla 3.** Caracterización superficial materiales lignocelulósicos. Fuente: Autor.

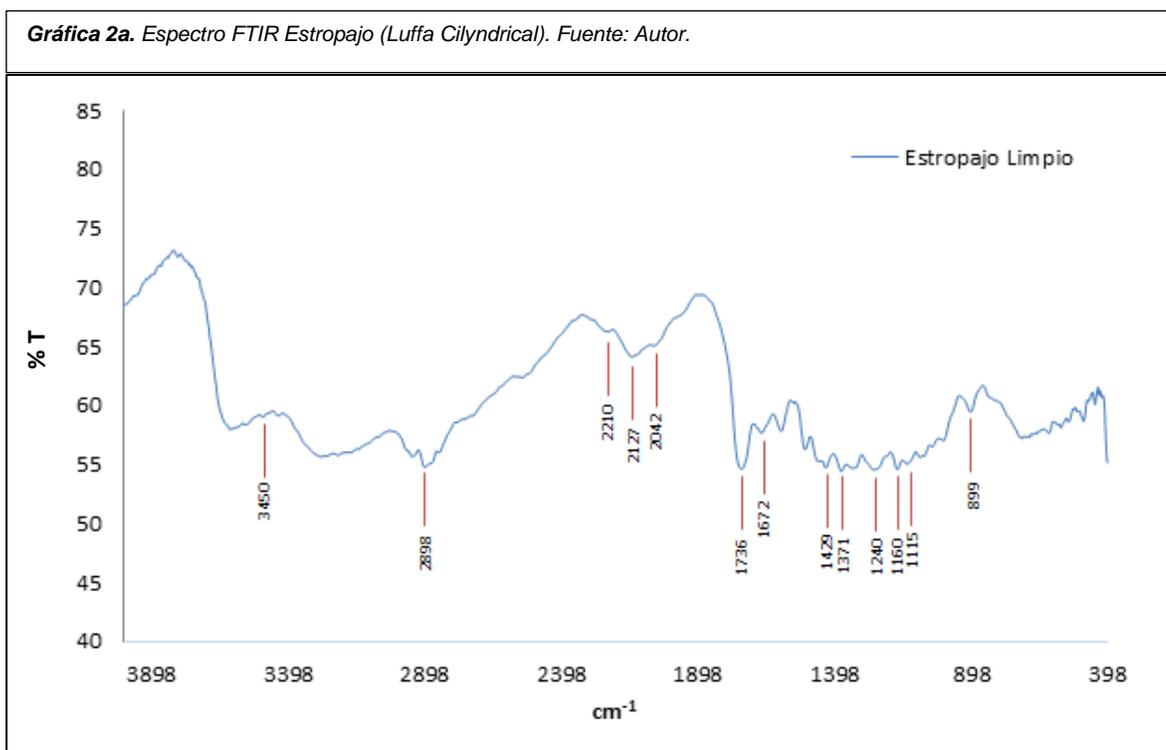
El punto de carga se refiere a la carga superficial total que para el caso del estropajo y pistacho corresponden a 4,5 y 5,2, corroborando la determinación de sitios ya mencionados. Así también, define para el estropajo una carga superficial positiva para soluciones de pH menores a 4,5 y negativa para soluciones de pH mayor a este valor. Caso similar ocurre con la cáscara de pistacho que define una carga superficial positiva en soluciones con pH menor a 5,2 y carga superficial negativa si se presenta un pH mayor a éste (Navarrete, Giraldo, & Moreno, 2006).

Un parámetro importante a tener en cuenta en materiales que se pretenden emplear como adsorbentes es el área superficial específica (BET). En la tabla 4 se observan valores estimados para pistacho y estropajo, los cuales están entre 0.0 y 16.1 m<sup>2</sup>/g; resultados que se encuentran dentro del rango establecido para el tipo de material bajo estudio cuyo dato se aproxima a 1.04 m<sup>2</sup>/g (Moussavi & Khosravi, Removal of cyanide from wastewater by adsorption onto pistachio hull wastes: Parametric experiments, kinetics and equilibrium analysis, 2010), ya que por ser de tipo lignocelulósico su estructura se define como cristalina en largas cadenas lineales unidas por puentes de hidrógeno y fuerzas de Van Der Waals intramoleculares, resistente a la hidrólisis y a otros rompimientos (Cuervo, Folch, & Quiroz, 2009). Cabe mencionar que para el caso del pistacho el valor correspondiente a 0.0 m<sup>2</sup>/g podría reflejar eventualmente no solamente una muy reducida área superficial específica, sino también la posibilidad de existencia de supermicroporos (ver anexo 3a y 3b).

Material	Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)
Estropajo ( <i>Luffa Cylindrical</i> )	16.1
Pistacho ( <i>Pistacia vera L.</i> )	0.0

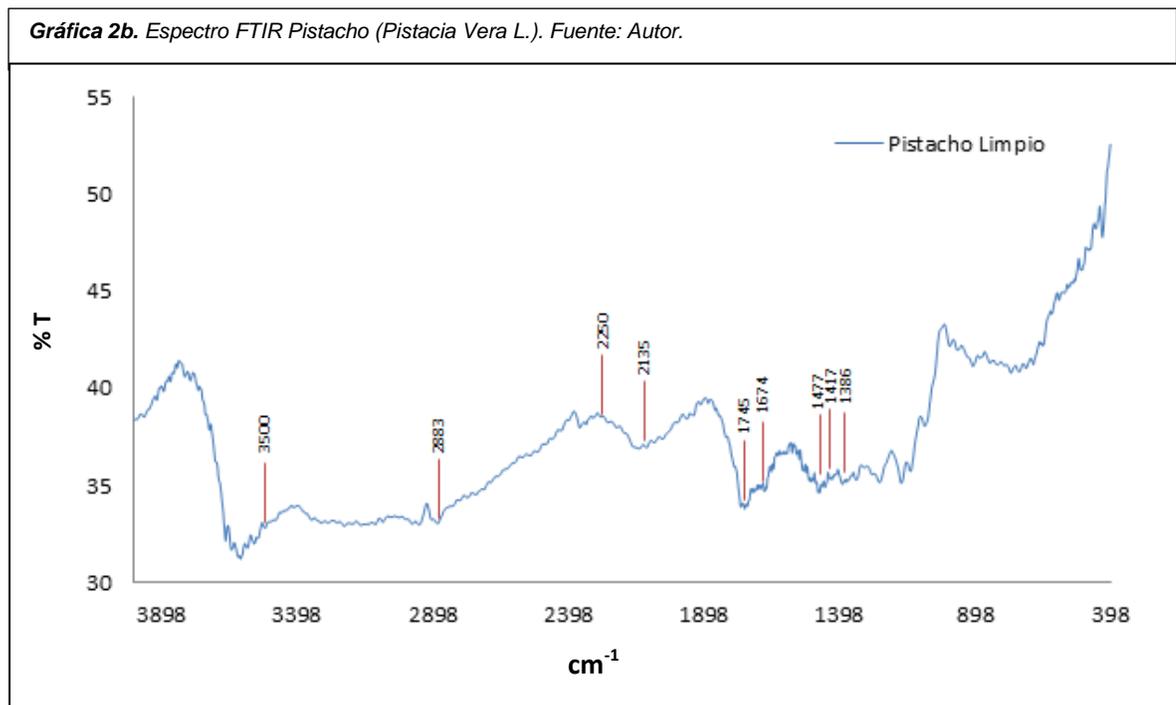
**Tabla 4.** Áreas superficiales específicas para los materiales estudiados. Fuente: Autor.

La identificación de grupos funcionales presentes en el material, se llevó a cabo a través de espectros FTIR, los cuales se pueden apreciar en las gráficas 2a y 2b.



El pico ubicado a una longitud de 899 cm<sup>-1</sup> puede atribuirse a una extensión del enlace tipo C–C. (Kaur, Kumar, & Sharma, 2010). La señal que se encuentra entre 2856 y 2925 cm<sup>-1</sup> (2898 cm<sup>-1</sup>) se debe a la absorción simétrica del enlace C–H (Mishra & Sen, 2011). La banda localizada en 1736 cm<sup>-1</sup> es debida a enlaces C=O, la cual es característica por su forma aguda y relativo aislamiento con respecto a

otras bandas interferentes (Kalia, Kumar, & Kaith, 2010). Así también el pico en  $1672\text{ cm}^{-1}$  se asigna a presencia de  $\text{NH}_2$ . La serie de picos comprendidos entre  $1300$  y  $1100\text{ cm}^{-1}$  ( $1240$ ;  $1160$ ;  $1115\text{ cm}^{-1}$ ) pueden corresponder a cetonas y los tres picos ubicados desde  $2280$  hasta  $2000\text{ cm}^{-1}$  permite identificar la presencia de isonitrilos, cianatos, tiocianatos, isocianatos e isotiocianatos (enlace  $\text{C}\equiv\text{N}$ ) (Silverstein, Webster, & Kiemle, 2005). La banda identificada en  $3450\text{ cm}^{-1}$  puede deberse a los grupos hidroxilo, mencionados anteriormente.



El pico en  $2883\text{ cm}^{-1}$  puede indicar la presencia de  $-\text{CH}_2$  y  $-\text{CH}$  identificado por ser poco definida o muy débil, la señal entre  $1386$  y  $1477\text{ cm}^{-1}$  puede deberse a la

presencia de  $\text{CH}_3$ . La banda en  $1674\text{ cm}^{-1}$  de baja absorción indica la presencia de  $\text{C}=\text{C}$  y el pico en  $2135\text{ cm}^{-1}$  puede deberse a la presencia de enlace  $\text{C}\equiv\text{C}$ .

La banda en  $1745\text{ cm}^{-1}$  se debe a la presencia de  $\text{C}=\text{O}$ , el pico en  $1417\text{ cm}^{-1}$  C-N así como el pico en  $3500\text{ cm}^{-1}$  y  $3400\text{ cm}^{-1}$  puede deberse a la presencia de N-H o grupos hidroxilo. La señal en  $2250\text{ cm}^{-1}$  puede deberse a la presencia de  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$  (Silverstein, Webster, & Kiemle, 2005).

## 6.2. DISEÑO EXPERIMENTAL

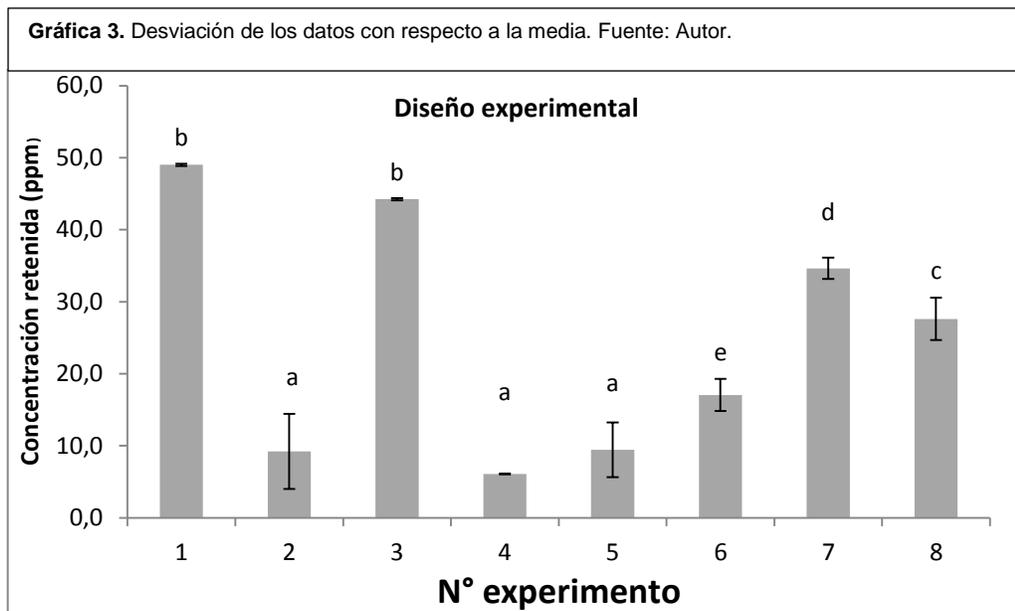
El diseño experimental de tipo factorial empleado señala como condiciones más adecuadas, aquellas etiquetadas como 1 y 3; las dos con tiempos de exposición bajos y en medio acuoso que corresponde a un pH de 9.0, ver tabla 5. Los ensayos se realizaron por triplicado (a,b,c) para dar validación al método.

Número	Etiqueta	Prueba	Concentración retenida (ppm)	Promedio (ppm)
1	$t_b p_b S_p$	a	49,2	49,0
		b	49,0	
		c	48,9	
2	$t_b p_a S_p$	a	12,9	9,23
		b	5,56	
		c	9,23	
3	$t_b p_b S_e$	a	44,3	44,2
		b	44,3	
		c	44,0	
4	$t_b p_b S_e$	a	6,04	6,08
		b	6,12	
		c	6,08	
5	$t_a p_b S_p$	a	5,11	9,44
		b	11,1	
		c	12,1	
6	$t_a p_a S_p$	a	19,0	17,1
		b	14,7	
		c	17,5	
7	$t_a p_b S_e$	a	36,3	34,6
		b	34,2	
		c	33,4	
8	$t_a p_a S_e$	a	31,0	27,6
		b	25,7	
		c	26,2	

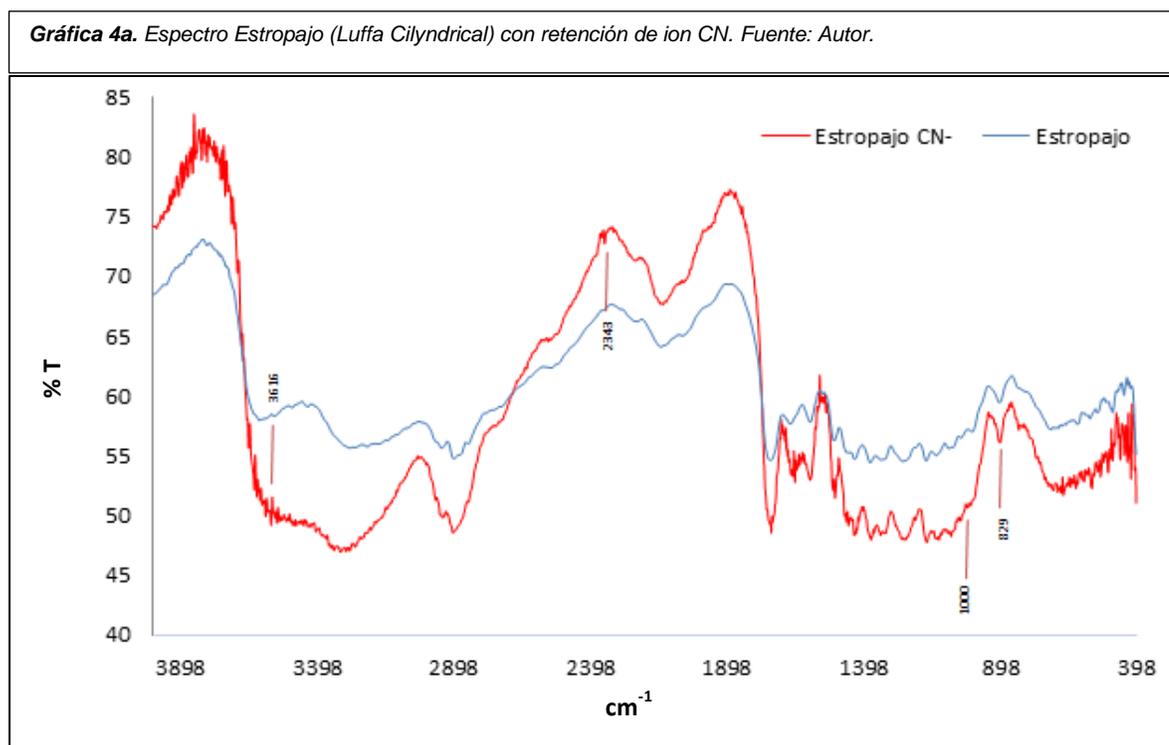
**Tabla 5.** Desarrollo del diseño experimental. Fuente: Autor.

El análisis estadístico ANOVA indica una diferencia estadísticamente significativa en la concentración retenida para los ocho experimentos realizados denotando un desempeño favorable en el experimento 1 y 3. La prueba de rango múltiple indica entre que experimentos hay diferencia, los que se consideran iguales poseen la misma letra.

Se seleccionó el experimento número uno, con parámetros adecuados de retención debido a que en este se aprecia una retención un poco mayor.

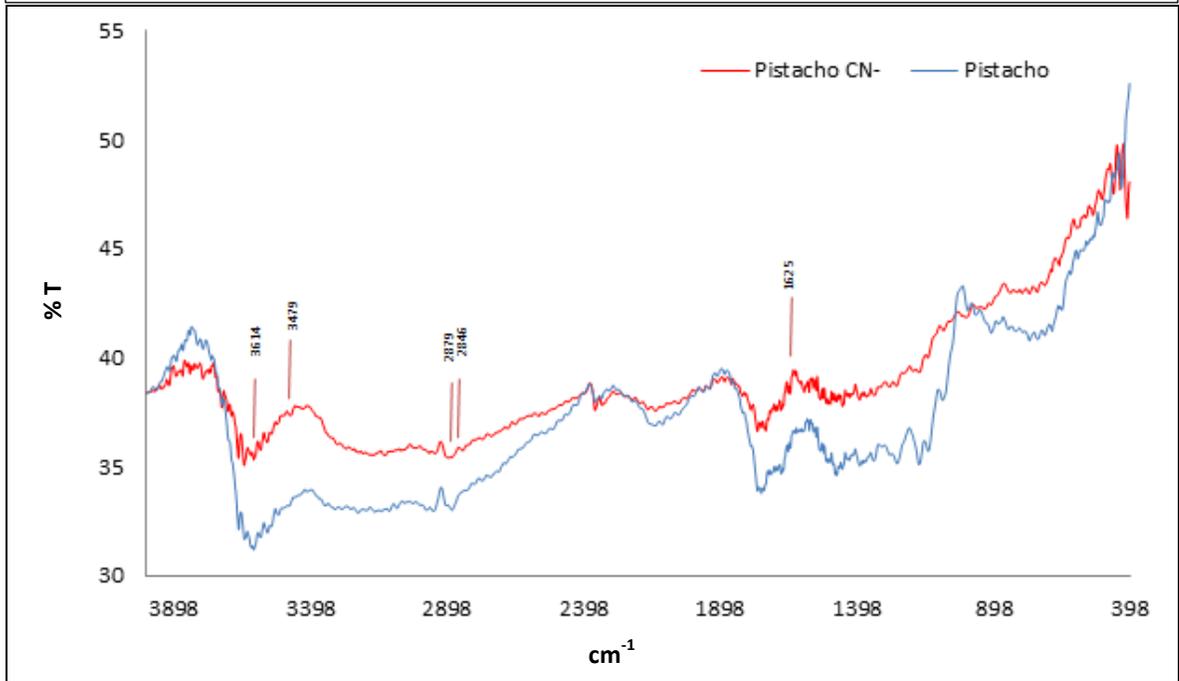


La interacción entre la especie de interés (ion cianuro) y el material empleado como adsorbente, se puede observar en las gráficas 4a y 4b; se aprecian cambios en ciertas longitudes del espectro infrarrojo característico del material, en cuanto a aparición, desaparición y/o modificación de picos y valles cuando se retiene el ion de interés.



En el estropajo, el ion cianuro genera la desaparición del pico ancho en la longitud de onda de  $3616\text{ cm}^{-1}$ , así mismo la aparición del pico  $2343\text{ cm}^{-1}$  indica la aparición de enlace  $\text{C}\equiv\text{N}$ , por último, debido al desvanecimiento del pico en  $1000\text{ cm}^{-1}$  puede suponerse interacción  $\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ , corroborado por la identificación del enlace  $\text{C}-\text{C}$  del pico cercano a  $829\text{ cm}^{-1}$  (Silverstein, Webster, & Kiemle, 2005).

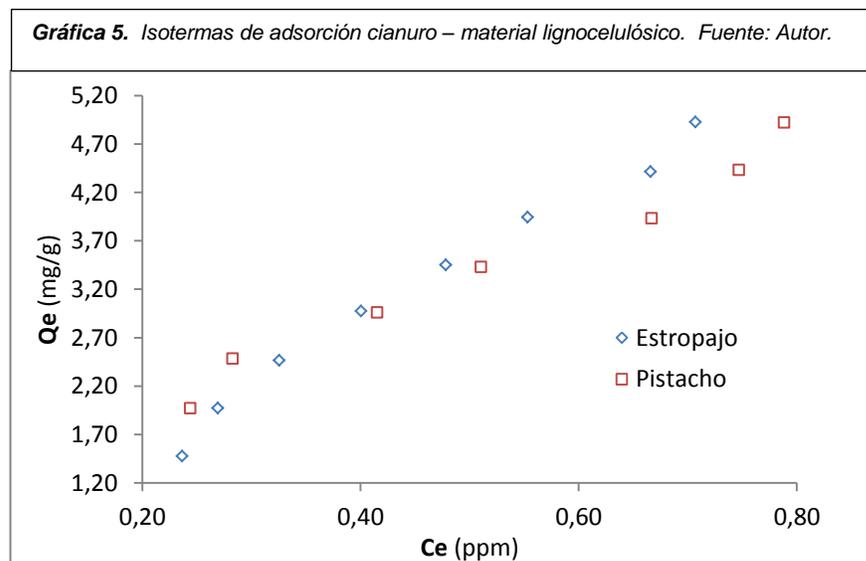
**Gráfica 4b.** Cascarina de pistacho (*Pistacia Vera L.*) con retención de ion CN. Fuente: Autor.



Para la cáscara de pistacho los picos en  $3479\text{ cm}^{-1}$ ,  $2879\text{ cm}^{-1}$ ,  $2846\text{ cm}^{-1}$  pueden atribuirse a la adición de iones  $\text{OH}^-$  debido a la basicidad del medio en el que se realizó el ensayo. La aparición del pico en la longitud de onda cercana a  $1625\text{ cm}^{-1}$  podría estar indicando retención de  $\text{CN}^-$  (Silverstein, Webster, & Kiemle, 2005).

### 6.2.1. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Las características del proceso de adsorción del sistema cianuro – materiales tipo lignocelulósico se puede apreciar en las respectivas isothermas en la *gráfica 5*.



- a) *Cianuro – Estropajo*: la tendencia que muestran los datos señala una isoterma típica de adsorciones sobre superficies heterogéneas, las cuales resultan ser representativas del modelo Freundlich. Se observa igualmente que la curva aparentemente continua en ascenso, lo cual podría indicar que no se ha alcanzado el punto de saturación de material y que en apariencia las concentraciones iniciales de adsorbato se podrán incrementar un poco más.
- b) *Cianuro – Cascarilla de pistacho*: la isoterma al igual que el sistema anterior, indica básicamente adsorción en superficies heterogéneas es

decir, que se ajusta al modelo de Freundlich. La tendencia de los datos es muy similar al sistema anterior.

Teniendo en cuenta que el valor del pH de las soluciones de cianuro se encuentran sobre un valor de 9, se podría atribuir el comportamiento de adsorción en su mayoría a la presencia de grupos funcionales de carácter ácido – básico y, en el caso del estropajo a la evidente estructura porosa que éste posee.

La evaluación del proceso de adsorción del ion cianuro en solución acuosa sobre los materiales de tipo lignocelulósico, se lleva a cabo por medio de los modelos de Langmuir y Freundlich, en la *tabla 6* se presentan los correspondientes parámetros de linealización.

	<b>Cascarilla de pistacho</b>	<b>Estropajo</b>
<b>Freundlich</b>		
<i>K<sub>f</sub></i>	5,63	7,08
<i>N<sub>F</sub></i>	1,36	1,00
<i>Pendiente</i>	0,74	1,00
<i>Intercepto</i>	1,73	1,96
<i>R</i>	0,98	0,98
<b>Langmuir</b>		
<i>Q<sub>max</sub></i>	11,3	294
<i>b</i>	0,88	0,02
<i>Pendiente</i>	0,088	0,003
<i>Intercepto</i>	0,10	0,14
<i>R</i>	0,89	0,004
<b>Tabla 6.</b> Parámetros de linealización modelos Langmuir y Freundlich. Fuente: Autor.		

Los coeficientes de correlación lineal permiten definir la superficie sobre la cual se lleva a cabo preferencialmente el proceso de adsorción; valores muy cercanos o iguales a 1.0 representados específicamente por el modelo de Freundlich,

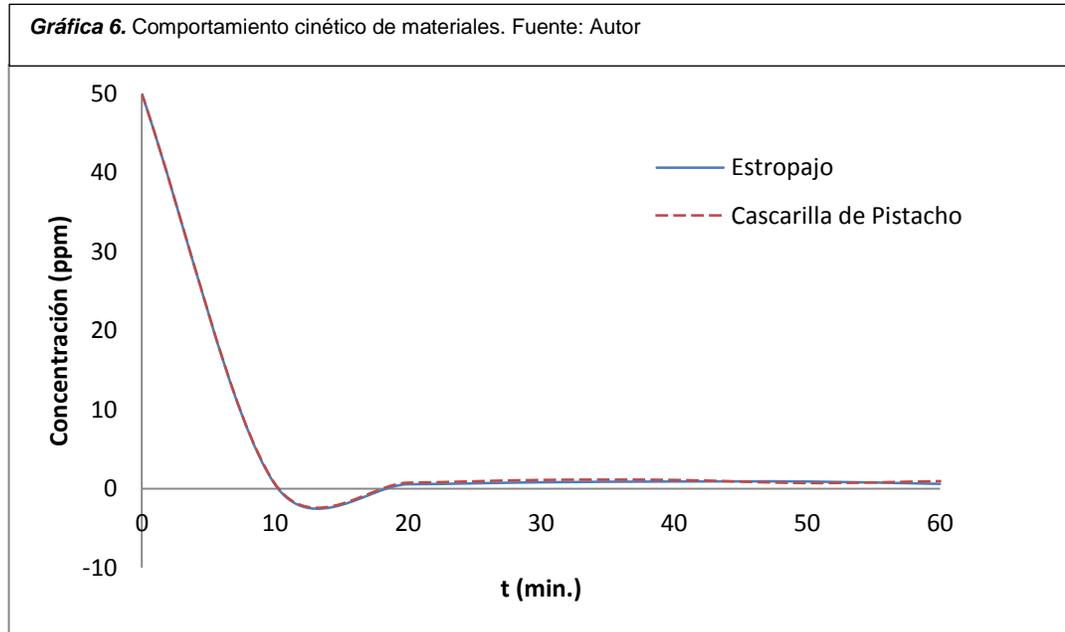
establecen heterogeneidad de superficie en los dos materiales adsorbentes empleados, hecho que se pudo observar en las respectivas isotermas.

La constante  $K_F$  en dicho modelo se asocia con la capacidad de adsorción (Vázquez, Rodríguez-Iglesias, Marañón, Castellón, & L., 2007), para el caso del estropajo y la cascarilla resulta ser de  $7,08 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  y  $5,63 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . Un parámetro bastante importante resulta ser  $N_F$ , puesto que establece la favorabilidad del proceso de adsorción cuando éstos se encuentran sobre 1.0, hecho que se evidencia en los materiales evaluados.

En el modelo de Langmuir se debe resaltar un mejor ajuste para el sistema que contempla la cascarilla, asumiendo que todos los sitios para el proceso de adsorción son idénticos y que por ende son susceptibles a la formación de complejos superficiales (Limousin, Gaudet, Charlet, Szenknect, Barthés, & Krimissa, 2007). En cuanto a la capacidad de adsorción, representada por  $Q_{max}$ , se puede decir que es bastante elevada pues se encuentra sobre  $11 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  sin embargo, debido a la baja correlación lineal existente, la aplicación de dicho modelo resulta muy poco representativo.

## 6.2.2. CINÉTICA DE ADSORCIÓN

El comportamiento cinético del sistema bajo estudio, se evaluó en un rango de tiempo determinado según se aprecia en la gráfica 6; los datos presentan tendencias similares para los dos materiales, resaltando que el proceso de adsorción se lleva a cabo rápidamente en los primeros 10 minutos, para luego exhibir aparente estado de equilibrio. Cabe mencionar que entre 10 y 20 minutos la gráfica adquiere la forma de un pozo de potencial, hecho que se podría atribuir en principio a que en ambos casos, la superficie del material se encuentra compuesta por una diversa serie de micro poros muy cercanos entre sí (Jímenez Molero, Soto Camino, & Villaescusa, 2006).



El sistema de ion cianuro – material de interés se evaluó bajo cuatro diferentes modelos cinéticos convencionales, los cuales se encuentran resumidos en la tabla 7.

<i>Modelo cinético</i>	Orden Cero	Primer Orden	Segundo Orden	Pseudo – segundo orden
$R^2$ <i>Estropajo</i>	0,3714	0,3122	0,1197	0,9999
$R^2$ <i>Pistacho</i>	0,3715	0,3188	0,1379	0,9999

**Tabla 7.** Desarrollo de modelos cinéticos de adsorción de cianuro en cascarilla de pistacho y estropajo. Fuente: Autor.

Puesto que el orden cinético se establece de forma experimental, de acuerdo al ajuste lineal, se pueden evidenciar valores altamente significativos en los sistemas cuando se representan por el modelo de pseudo segundo orden.

Para afirmar un ajuste al modelo cinético, se realiza la determinación de la capacidad de adsorción en equilibrio experimental ( $q_e$ ), se compara con el teórico (Moreno-Piraján, Giraldo, & Gonzalez, 2011), los resultados de la variación se muestran en la tabla 8.

	Experimental (mg/g)	Teórico (mg/g)	Diferencia (%)
Cascarilla de pistacho	0,989	0,971	1,82
Estropajo	0,985	0,980	0,51

**Tabla 8.** Comparación de  $q_e$  experimental y  $q_e$  teórico.

Según señala la literatura, representaciones de pseudo segundo orden, podrían implicar que el sistema de adsorción involucra interacciones de tipo químico (puentes de hidrógeno) (Herrejón Figueroa & Limón Rodríguez, 2008). Los valores

correspondientes a la constante de velocidad ( $k_2$ ), así como la velocidad inicial de adsorción ( $h$ ) (Murillo, Giraldo, & Moreno, 2011), se encuentran en la tabla 9.

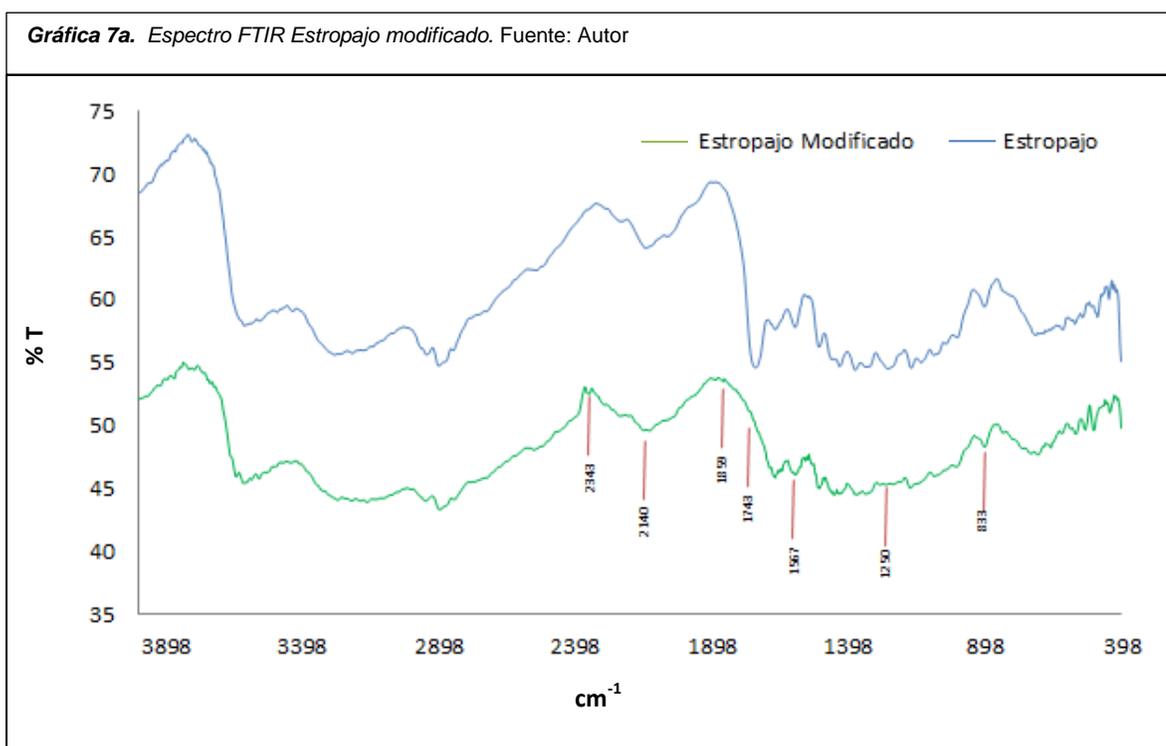
	$K_2$ ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$h$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )
Cascarilla de pistacho	10,75	10,09
Estropajo	12,66	12,17

**Tabla 9.** Valores de la constante de velocidad y velocidad inicial de adsorción. Fuente: Autor

La velocidad inicial en el caso del estropajo demostró ser ligeramente mayor, hecho que podría sugerir que las interacciones que se dan para dicho material son mayores.

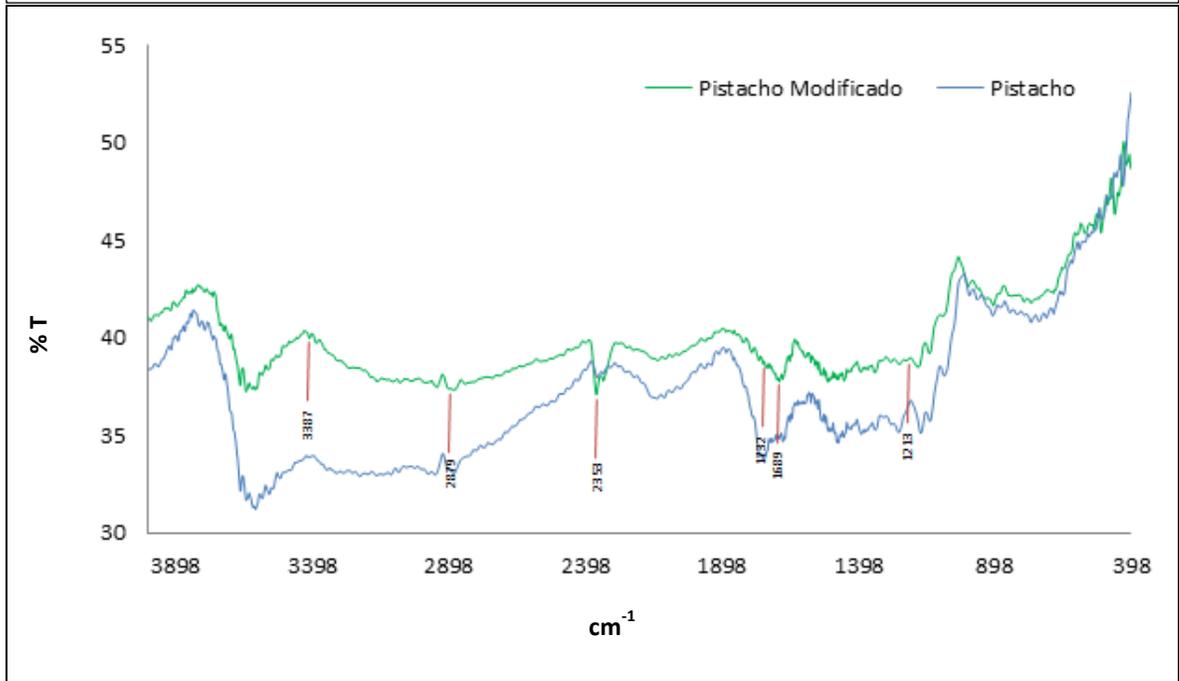
### 6.3. MATERIAL MODIFICADO

Las modificaciones en la química superficial de los materiales empleados por efecto del contacto con una solución de carácter básico, se pueden observar en las gráficas 7a y 7b.



*Estropajo*: bandas un poco agudas en  $2343\text{ cm}^{-1}$ ,  $1743\text{ cm}^{-1}$ ,  $1859\text{ cm}^{-1}$  y  $1567\text{ cm}^{-1}$  indican la formación de enlaces de tipo C=O y C-O. La aparición del pico en  $833\text{ cm}^{-1}$  puede atribuirse a la formación de enlaces de C-C (Silverstein, Webster, & Kiemle, 2005).

**Gráfica 7b.** Espectro FTIR Cascarilla de pistacho modificado. Fuente: Autor



*Pistacho:* Las bandas en  $2353\text{ cm}^{-1}$  y  $1732\text{ cm}^{-1}$  al igual que en el caso anterior pueden representar la formación de enlaces de tipo C=O y C-O. El último pico ubicado en  $1689\text{ cm}^{-1}$  representa la posible formación de enlaces de tipo C=C o C-C (Silverstein, Webster, & Kiemle, 2005).

### 6.3.1. ENSAYOS DE ADSORCIÓN

Los ensayos de adsorción realizados en material modificado se llevaron a cabo bajo condiciones adecuadas, determinadas a través de la aplicación del diseño experimental, cuyos resultados se pueden apreciar en la tabla 10.

<b>Material</b>	<b>Concentración retenida (ppm)</b>	<b>Promedio de concentraciones (ppm)</b>
Cascarilla de pistacho (modificado)	17,9	17,3
	17,5	
	16,5	
Estropajo (modificado)	28,5	28,5
	27,5	
	29,5	

**Tabla 10.** Ensayos de adsorción en material modificado. Fuente: Autor

De acuerdo con la cantidad de cianuro retenido, se establece que la modificación del material disminuye considerablemente la capacidad de retención debido al aumento de iones  $\text{OH}^-$ , hecho que se podría explicar a través de una posible competencia por los sitios disponibles para adsorción; la presencia del ion  $\text{OH}^-$  se debe no sólo a la modificación realizada al material, sino también a las condiciones de pH bajo las cuales se llevaron a cabo los ensayos de adsorción.

La modificación del material generalmente produce cambio en el punto de carga cero, al exponerlo al medio las cargas superficiales negativas formadas son menores a las que se formaron en el material sin modificación, lo cual representa una menor formación de sitios disponibles para retener la especie de interés.

#### 6.4. MATRIZ REAL

Esta matriz representa las condiciones reales de las aguas resultantes del proceso de la extracción aurífera; presencia de iones tales como cianuro, zinc y cobre, pueden llegar a influir en el proceso de adsorción del ion cianuro. En la tabla 1 se encuentran los resultados obtenidos para un único ensayo realizado con los materiales naturales.

<b>Material</b>	<b>Concentración retenida (ppm)</b>
Estropajo	49,1
Cáscara de pistacho	49,1

**Tabla 11.** Resultados de ensayos de adsorción en matriz real. Fuente: Autor

La retención de ion cianuro es similar en los dos materiales empleados; disminución del ion de interés en medio acuoso en aproximadamente un 98,0%, lo cual representa valores significativamente altos.

## 7. CONCLUSIONES

- Los materiales naturales tipo lignocelulósico como la cáscara de pistacho y el estropajo presentan propiedades adsorbentes, las cuales representan porcentajes de retención de ion cianuro de 98,0 y 88,4% respectivamente.
- Los materiales lignocelulósicos evaluados presentan de forma predominante química superficial de carácter ácido.
- Las condiciones adecuadas para realizar el proceso de adsorción de la especie de interés sobre los materiales evaluados corresponden a pH de 9 y tiempo de equilibrio de 10 minutos.
- El sistema material lignocelulósico – ión cianuro en solución se ve representado principalmente por el modelo de Freundlich, el cual involucra adsorción sobre superficies heterogéneas.
- La cinética de adsorción del sistema bajo estudio sigue un modelo de pseudo-segundo orden es decir, que el proceso se da debido a interacciones relativamente fuertes adsorbente - adsorbato.
- La modificación química de tipo básico realizada al material significó competencia por los sitios disponibles para adsorción, hecho que se refleja en la capacidad de retención hacia ión cianuro en medio acuoso.
- Los materiales lignocelulósicos evaluados en matriz real presentan alta eficiencia en la retención de la especie de interés, ya que los valores se acercan al 98.2%, señalando una alta probabilidad de aplicación exitosa en la minería aurífera.

## 8. RECOMENDACIONES

- Realizar estudios sobre el tratamiento a aplicar al material lignocelulósico con el ion cianuro retenido, con el propósito de evitar generar contaminación en estado sólido.
- Estudiar el comportamiento del material en una matriz real no simulada con el fin de establecer posibles diferencias que se puedan presentar debido al efecto producido por el pH del agua del proceso.
- Llevar a cabo modificaciones químicas con diferentes compuestos que no representen incrementar la presencia de iones que puedan competir por los sitios de adsorción.
- Contemplar los aportes presentados en este trabajo, junto con los resultados de aquellos que son objeto de recomendación para el establecimiento de parámetros de diseño que permitan disminuir el impacto ambiental que causa la minera aurífera artesanal en Colombia.
- Teniendo en cuenta las observaciones realizadas se decidió sugerir realizar análisis complementarios más específicos que permitan establecer el tipo de interacciones que se llevan a cabo entre adsorbato-adsorbente.

## 9. BIBLIOGRAFÍA

Agencia nacional de minería. (06 de 01 de 2013). *Informe detallado de producción de metales preciosos*. Obtenido de [www.ingegominas.gov.co/getattachment/Mineria/Regalias/Produccion-Nacional-de-Minerales/INFORME-PRODUCCION-III-TRIMESTRE-DE-2012-\(2\).xsl](http://www.ingegominas.gov.co/getattachment/Mineria/Regalias/Produccion-Nacional-de-Minerales/INFORME-PRODUCCION-III-TRIMESTRE-DE-2012-(2).xsl)

Barak, M. A. (2005). Adsorption behavior of copper and cyanide ions at TiO<sub>2</sub>-solution interface. *Journal of Colloid and Interface Science*(291), 345-352.

Bhatnagar, A., & Sillanpää, M. (2010). Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment - A review. *Chemical Engineering Journal*(157), 277-296.

Bohórquez Ava, E. (25 de 05 de 2008). *El Espectador*. Obtenido de Colombia: Mina de oro en potencia: [www.elespectador.com/impreso/articuloimpreso-colombia-mina-de-oro-potencia](http://www.elespectador.com/impreso/articuloimpreso-colombia-mina-de-oro-potencia)

Bose, P., Bose, M. A., & Kumar, S. (2002). Critical evaluation of treatment strategies involving adsorption and chelation for wastewater containing copper, zinc and cyanide. *Advances in Environmental Research*, 179 - 195.

- C.Lazo, J., E. Navarro, A., R. Sun-Kou, M., & P. Llanos, B. (2008). Síntesis y caracterización de arcillas organofílicas y su aplicación como adsorbentes del fenol. *Rev Soc Quim Peru*, 3-19.
- Castillo Rojas, A. P. (2009). Propuesta en gestión socio ambiental para el sector aurífero informal: una visión desde la Bioética. *Revista colombiana de bioética*, 4, 153-196.
- Centro de estudios y experimentación de obras públicas. (01 de 01 de 2012). *La fisisorción de nitrógeno. Fundamentos físicos, normativa, descripción del equipo*. Recuperado el 14 de 10 de 2013, de <http://es.scribd.com/doc/86917380/64/Calculo-del-area-superficial-mediante-el-metodo-BET>
- Compañía minera Yanacocha. (2011). *Compañía minera Yanacocha*. Obtenido de [www.yanacocha.com.pe/operaciones/proceso-de-produccion/](http://www.yanacocha.com.pe/operaciones/proceso-de-produccion/)
- Cuervo, L., Folch, J. L., & Quiroz, R. E. (2009). Lignocelulosa como fuente de azúcares para la producción de etanol. *BioTecnología*, 11-25.
- D.B., D., O., N., H., P., M., M., P.F., R., & B.N., N. (2007). A critical review of the effects of gold-cyanide bearing tailing solutions on wildlife. *Environment International*(33), 974 - 984.

- Dai, X., Jeffrey, M. I., & Breuer, P. L. (2010). A mechanistic model of equilibrium adsorption of copper cyanide species onto activated carbon. *Hydrometallurgy*, 101, 99-107.
- Donato, D., Nichols, O., Possingham, H., Moore, M., Ricci, P. F., & Noller, B. N. (2007). A Critical Review of the effects of gold cyanide-bearing tailings solutions on wildlife. *Environmental International*, 33, 974 - 984.
- Ebel, M., Evangelou, M. W., & Schaeffer, A. (2007). Cyanide phytoremediation by water hyacinths (*Eichhornia crassipes*). *Chemosphere*(66), 816-823.
- El-Aila, H. J., Elsousy, K. H., & Hartany, K. (2011). Kinetics, equilibrium, and isotherm of adsorption of cyanide by MDFSD. *Arabian Journal of Chemistry*, doi:10.1016/j.arabjc.2011.03.002.
- Environmental Protection Agency. (2012). *Basic information about cyanide in drinking water*.
- Equipo MMDS América del sur. (2002). Capítulo 13: Minería artesanal y a pequeña escala. *Minería, minerales y desarrollo sustentable en América del sur*, 429-459.
- Escudero-Escribano, M. J., Soldano, G., Quanio, P., Zoloff, M. E., Leiva, E. P., Schmickler, W., y otros. (2012). Cyanide-modified Pt(111): Structure, stability and hydrogen adsorption. *Electrochimical Acta*, 82, 524-533.

- F. Orrego, J., J. Fernández, J., & Mondragón, F. (2004). EL MÉTODO MONTE CARLO COMO HERRAMIENTA PARA EVALUAR POROSIDAD EN CARBONES ACTIVADOS. *REV.ACAD.COLOMB.CIENC.*, 372-384.
- Ghali, L., Msahli, S., Zidi, M., & Sakli, F. (2009). Effect of pre-treatment of Luffa fibres on the structural properties. *Materials Letters*, 61-63.
- Gholamreza Moussavi, R. K. (2012). Preparation and characterization of a biochar from pistachio hull biomass and its catalytic potencial for ozonation of water recalcitrant contaminants. *Bioresource Technology*, 66-71.
- Gupta, N., Balomajumder, C., & Kumar, V. (2012). Adsorption of cyanide ion on pressmud surface: A modeling approach. *Chemical Engineering Journal*, doi:10.1016/j.cej.2012.03.028.
- Gurbuz, F., Ciftci, H., & Akcil, A. (2009). Biodegradation of cyanide containing effluents by *Scenedesmus obliquus*. *Journal of Hazardous Materials*(162), 74-79.
- Herrejón Figueroa, M. L., & Limón Rodríguez, B. (2008). Cinética e isothermas de adsorción de Pb(II) en suelo de Monterrey. *Ingenierías*, 24-31.
- Hinz, C. (2001). Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma*(99), 225-243.
- Instituto Nacional de Normalización (Chile). (2005). *NCh409/1*.

- International cyanide management institute. (2005). *International cyanide management code*. Obtenido de [www.cyanidecode.org](http://www.cyanidecode.org)
- Jaramillo, J. A. (2011). Congreso colombiano de minería. *Minería, cianuro y desarrollo sostenible* (págs. 1-31). Medellín: Asociación de Ingenieros de Minas de Colombia.
- Jímenez Molero, M. C., Soto Camino, J., & Villaescusa, L. A. (2006). *Química física para ingenieros químicos*. Valencia: Universidad Politécnica de Valencia.
- Kalia, S., Kumar, A., & Kaith, B. S. (2010). Sunn hemp cellulose graft copolymers polyhydroxybutyrate composites: Morphological and mechanical studies. *Advanced Material Letters*, 17-25.
- Kaur, I., Kumar, R., & Sharma, N. (2010). A comparative study on the graft copolymerization of acrylic acid onto rayon fiber by a ceric ion redox system and  $\gamma$ -radiation method. *Carbohydrate Research*, 2164-2167.
- Kwak, I. S., Bae, M. A., Won, S. W., Mao, J., Sneha, K., Park, J., y otros. (2010). Sequential process of sorption and incineration for recovery of gold from cyanide solutions: Comparison of ion exchange resin, activated carbon and biosorbent. *Chemical Engineering Journal*, 165, 440-446.

- Limousin, G., Gaudet, J. P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthés, V., & Krimissa, M. (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*(22), 249-275.
- Manrique Galvis, J. J. (2013). *Análisis del comportamiento del PIB minero en el tercer trimestre de 2012*. Ministerio de minas y energía. Bogotá: Sistema de información minero colombiano (SIMCO).
- MAVDT. (2007). *Resolución 2115 de 2007: Parámetros básicos para la calidad del agua para consumo humano*. Obtenido de [www.minambiente.gov.co/documentos/res\\_2115\\_220707.pdf](http://www.minambiente.gov.co/documentos/res_2115_220707.pdf)
- MAVDT. (2010). *Decreto 3930*. Bogotá, Colombia.
- Mishra, S., & Sen, G. (2011). Microwave initiated synthesis of polymethylmethacrylate grafted guar (GG-g-PMMA). *International Journal of Biological Macromolecules*, 688-694.
- Montgomery, C. D. (2002). *Diseño y analisis de experimentos* (Segunda ed.). Mexico: Limusa.
- Moreno-Piraján, J. C., Giraldo, L., & Gonzalez, J. F. (2011). Adsorción de Fenol en soluciones acuosas empleando monolitos de carbón activado de cáscara de Coco: isothermas y cinéticas de adsorción. *Afinidad LXVIII*, 290-295.

- Moussavi, G., & Khosravi, R. (2010). Removal of cyanide from wastewater by adsorption onto pistachio hull wastes: Parametric experiments, kinetics and equilibrium analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 183, 724-730.
- Moussavi, G., & Talebi, S. (2011). Comparing the efficacy of a novel waste-based adsorbent with PAC for the simultaneous removal of chromium (VI) and cyanide from electroplating wastewater. *Chemical Engineering Research and Design*, 90, 960-966.
- Moussavi, G., Majidi, F., & Farzadkia, M. (2011). The influence of operational parameters on elimination of cyanide from wastewater using the electrocoagulation process. *Desalination*(280), 127-133.
- Muir, D. M., & Aylmore, M. G. (2005). Thiosulfate as an alternative lixiviant to cyanide for gold ores. *Development in mineral processing*, 15, 541 - 560.
- Murillo, Y. S., Giraldo, L., & Moreno, J. C. (2011). Determinación de la cinética de adsorción de 2,4 - Dinitrofenol en carbonizado de hueso bovino por espectrofotometría UV-VIS. *Revista Colombiana de Química*, 91-103.
- Navarrete, L. F., Giraldo, L., & Moreno, J. C. (2006). Influencia de la química superficial en la entalpía de inmersión de carbones activados en soluciones acuosas fenol y 4-Nitro fenol. *Revista Colombiana de Química*, 215 - 224.

- Noroozifar, M., Khorasani-Motlagh, M., & Ahmadzadeh, P. (2009). Cyanide uptake from wastewater by modified natrolite zeolite-iron oxyhydroxide system: Application of isotherm and kinetic models. *Journal of Hazardous Materials*(166), 1060-1066.
- Özel Kevser, Y., Gedikli, S., Aytar, P., Ünal, A., Yamac, M., Cabuk, A., y otros. (2010). New fungal biomasses for cyanide biodegradation. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 431 - 435.
- Özel, Y. K., Gedikli, S., Aytar, P., Ünal, P., Yamac, M., Cabuk, A., y otros. (2010). New fungal biomasses for cyanide biodegradation. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 110, 431-435.
- Pedraza - Avella, J. A., Acevedo - Peña, P., & Pedraza - Rojas, J. E. (2008). Photocatalytic oxidation of cyanide on TiO<sub>2</sub>: An electrochemical approach. *Catalysis Today*, 611 - 618.
- Pineda Arellano, C. A., & Silva Martínez, S. (2007). Indirect electrochemical oxidation of cyanide by hydrogen peroxide generated at a carbon cathode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 3163 - 3169.
- Presidencia de la republica de Colombia. (1984). *Decreto 1594*. Bogota D.C.,Colmbia.

- Prinsen, P. (2010). Composición química de diversos materiales lignocelulósicos de interés industrial y análisis estructural de ligninas. *Universidad de Sevilla*, 1-19.
- R.M., R., S.H., J., & S.R., J. (2002). Characteritaton and factors effecting fiber properties. *Natural Polymers and agrofibers based composites*, 115-127.
- Restrepo, O. J., Montoya, C. A., & Muñoz, N. A. (2006). Degradación microbiana de cianuro procedente de plantas de beneficio de oro mediante una cepa nativa de *P. fluorescens*. (U. N. Colombia, Ed.) *DYNA - Revista de la facultad de minas*(149), 46-51.
- Rogozhnikov, N. A., & Beck, R. Y. (1997). Thermodynamics and kinetics of adsorption of cyanide ions on silver. *Journal of Electroanalytical Chemistry*(434), 19-30.
- Roshan, R., Gaur, A., & Balomajumder, C. (2009). Cynide in industrial wastewaters and its removal: A review on biotreatment. *Journal of Hazardous Materials*, 163, 1 - 11.
- Sawalha, M. F., Peralta-Videa, J. R., Saupe, G. B., Dokken, K. M., & Gardea-Torresdey, J. L. (2007). Using FTIR to corroborate the identity of functional groups involved in the binding of Cd and Cr to saltbush (*Atriplex canescens*) biomass. *Chemosphere*, 66, 1424-1430.

Silverstein, R. M., Webster, F. X., & Kiemle, D. J. (2005). *Spectrometric Identification Of Organic Compounds*. New York: John Wiley & Sons, inc.

Universidad Nacional Autonoma de Mexico. (2012). *Hoja de seguridad XX: Cianuro de hidrogeno y cianuros*. Obtenido de [www.quimica.unam.mx/IMG/pdf/20cianuros.pdf](http://www.quimica.unam.mx/IMG/pdf/20cianuros.pdf)

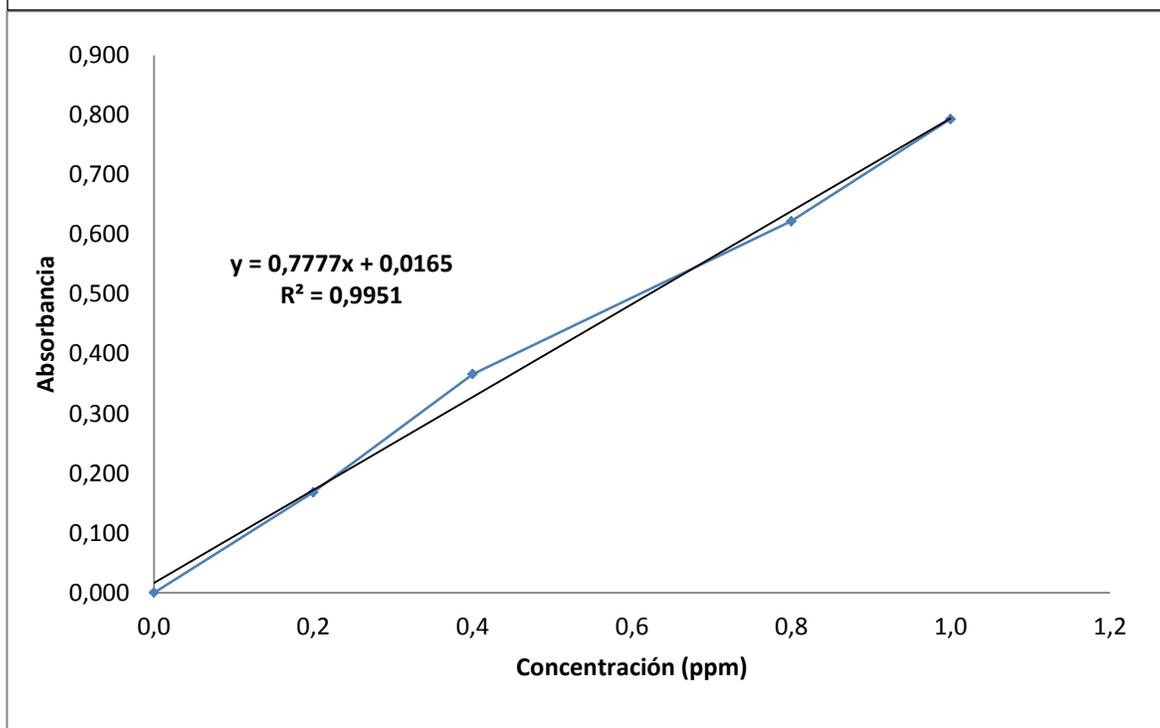
Vázquez, I., Rodríguez-Iglesias, J., Marañón, E., Castellón, A., & L., M. (2007). Removal of phenols from coke waste water by adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 395 - 400.

Velásquez-López, P. C., Veiga, M. V., & Hall, K. (2010). Mercury balance in amalgamation in artisanal and small-scale gold mining: identifying strategies for reducing environmental pollution in Portovelo - Zaruma, Ecuador. *Journal of Cleaner Production*, 18, 226 - 232.

Yazici, E. Y., Deveci, H., & Alp, I. (2009). Treatment of cyanide effluents by oxidation and column studies. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1362-1366.

## ANEXO 1. CURVA DE CALIBRACIÓN DE CIANURO

**Grafica 8.** Curva de calibración cuantificación ion cianuro en medio acuoso. Fuente: Autor.



## ANEXO 2. CARACTERÍSTICAS DEL MÉTODO DE ANÁLISIS

Kit Merk Spectroquant ® 1.14800.	
Límite mínimo de determinación	0,002 mg/lit CN <sup>-</sup>
Límite máximo de determinación	0,5 mg/lit CN <sup>-</sup>
Intervalo de confianza	±0,013 mg/lit CN <sup>-</sup>
Desviación de estándar de los procedimientos	±0,0061 mg/lit CN <sup>-</sup>
Coeficiente de variación del procedimiento	±2,4%

**Tabla 12.** Características del método de análisis.

### ANEXO 3. ISOTERMAS ADSORCIÓN NITRÓGENO 77K

Entidad encargada del ensayo: Laboratorios de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá.

#### a. Estropajo

Date: 06/17/2013

Quantachrome Corporation

Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report

Autosorb for Windows® Version 1.17

Sample ID MUESTRA1850

Description MUESTRA 1, 850-2.0 mm

Comments

Sample Weight 0.0191 g

Adsorbate NITROGEN Outgas Temp 100 °C Operator ANDRES

Cross-Sec Area 16.2 Å<sup>2</sup>/molec Outgas Time 5.0 hrs Analysis Time 103.9 min

NonIdeality 6.580E-05 P/Po Toler 9 End of Run 05/31/2013 17:13

Molecular Wt 28.0134 g/mol Equil Time 1 File Name MUE1850.RAW

Station # 1 Bath Temp. 77.35

Isotherm

P/Po	Volume	P/Po	Volume
	[cc/g] STP		[cc/g] STP
1.3473e-01	0.2847	8.8184e-01	3.6579
2.3471e-01	0.6248	8.0938e-01	3.4560
3.3456e-01	1.0369	6.6519e-01	3.0496
4.3446e-01	1.5375	5.9350e-01	2.5085
5.3409e-01	2.0402	4.6510e-01	1.8783
6.3465e-01	2.4846	3.9290e-01	1.4748

7.3415e-01	2.9615	2.6477e-01	0.8814
8.3407e-01	3.4298	1.9224e-01	0.5890
9.3393e-01	4.0237	6.4904e-02	-0.1517
	9.9940e-01	34.1052	

MULTIPOINT BET

P/Po	Volume [cc/g] STP	1/(W((Po/P)-1))
1.3473e-01	0.2847	4.376E+02
2.3471e-01	0.6248	3.928E+02
3.3456e-01	1.0369	3.880E+02

Area = 1.612E+01 m<sup>2</sup>/g

Slope = -2.484E+02

Y - Intercept = 4.644E+02

Correlation Coefficient = 0.906766

C = 4.651E-01

SF Method Pore Size Distribution

Pore Width [Å]	Dv(w) [cc/Å/g]	Pore Width [Å]	Dv(w) [cc/Å/g]	Pore Width [Å]	Dv(w) [cc/Å/g]
3.5077	0.00000	15.3181	0.00000	27.1285	0.00004
3.6000	0.00000	15.4104	0.00000	27.2208	0.00004
3.6922	0.00000	15.5026	0.00000	27.3130	0.00004

3.7845	0.00000	15.5949	0.00000	27.4053	0.00004
3.8768	0.00000	15.6872	0.00000	27.4976	0.00004
3.9691	0.00000	15.7795	0.00000	27.5899	0.00004
4.0613	0.00000	15.8717	0.00000	27.6821	0.00004
4.1536	0.00000	15.9640	0.00000	27.7744	0.00004
4.2459	0.00000	16.0563	0.00000	27.8667	0.00004
4.3381	0.00000	16.1485	0.00000	27.9589	0.00004
4.4304	0.00000	16.2408	0.00000	28.0512	0.00004
4.5227	0.00000	16.3331	0.00000	28.1435	0.00004
4.6149	0.00000	16.4253	0.00000	28.2357	0.00004
4.7072	0.00000	16.5176	0.00000	28.3280	0.00004
4.7995	0.00000	16.6099	0.00000	28.4203	0.00004
4.8917	0.00000	16.7021	0.00000	28.5125	0.00004
4.9840	0.00000	16.7944	0.00000	28.6048	0.00004
5.0763	0.00000	16.8867	0.00000	28.6971	0.00004
5.1685	0.00000	16.9789	0.00000	28.7893	0.00004
5.2608	0.00000	17.0712	0.00000	28.8816	0.00004
5.3531	0.00000	17.1635	0.00000	28.9739	0.00004
5.4454	0.00000	17.2558	0.00000	29.0662	0.00004
5.5376	0.00000	17.3480	0.00000	29.1584	0.00004
5.6299	0.00000	17.4403	0.00000	29.2507	0.00004
5.7222	0.00000	17.5326	0.00000	29.3430	0.00004
5.8144	0.00000	17.6248	0.00000	29.4352	0.00004
5.9067	0.00000	17.7171	0.00000	29.5275	0.00004
5.9990	0.00000	17.8094	0.00000	29.6198	0.00004
6.0912	0.00000	17.9016	0.00000	29.7120	0.00004

6.1835	0.00000	17.9939	0.00000	29.8043	0.00004
6.2758	0.00000	18.0862	0.00000	29.8966	0.00004
6.3680	0.00000	18.1784	0.00000	29.9888	0.00004
6.4603	0.00000	18.2707	0.00000	30.0811	0.00004
6.5526	0.00000	18.3630	0.00000	30.1734	0.00004
6.6448	0.00000	18.4552	0.00000	30.2656	0.00004
6.7371	0.00000	18.5475	0.00000	30.3579	0.00004
6.8294	0.00000	18.6398	0.00000	30.4502	0.00004
6.9217	0.00000	18.7321	0.00000	30.5425	0.00004
7.0139	0.00000	18.8243	0.00000	30.6347	0.00004
7.1062	0.00000	18.9166	0.00000	30.7270	0.00004
7.1985	0.00000	19.0089	0.00000	30.8193	0.00004
7.2907	0.00000	19.1011	0.00000	30.9115	0.00004
7.3830	0.00000	19.1934	0.00000	31.0038	0.00004
7.4753	0.00000	19.2857	0.00000	31.0961	0.00004
7.5675	0.00000	19.3779	0.00000	31.1883	0.00004
7.6598	0.00000	19.4702	0.00000	31.2806	0.00004
7.7521	0.00000	19.5625	0.00000	31.3729	0.00004
7.8443	0.00000	19.6547	0.00000	31.4651	0.00004
7.9366	0.00000	19.7470	0.00000	31.5574	0.00004
8.0289	0.00000	19.8393	0.00000	31.6497	0.00004
8.1211	0.00000	19.9315	0.00000	31.7419	0.00004
8.2134	0.00000	20.0238	0.00000	31.8342	0.00004
8.3057	0.00000	20.1161	0.00000	31.9265	0.00004
8.3980	0.00000	20.2084	0.00000	32.0188	0.00004
8.4902	0.00000	20.3006	0.00000	32.1110	0.00004

8.5825	0.00000	20.3929	0.00000	32.2033	0.00004
8.6748	0.00000	20.4852	0.00000	32.2956	0.00004
8.7670	0.00000	20.5774	0.00000	32.3878	0.00004
8.8593	0.00000	20.6697	0.00000	32.4801	0.00004
8.9516	0.00000	20.7620	0.00000	32.5724	0.00004
9.0438	0.00000	20.8542	0.00000	32.6646	0.00004
9.1361	0.00000	20.9465	0.00000	32.7569	0.00004
9.2284	0.00000	21.0388	0.00000	32.8492	0.00004
9.3206	0.00000	21.1310	0.00000	32.9414	0.00004
9.4129	0.00000	21.2233	0.00000	33.0337	0.00004
9.5052	0.00000	21.3156	0.00000	33.1260	0.00004
9.5974	0.00000	21.4078	0.00000	33.2182	0.00004
9.6897	0.00000	21.5001	0.00000	33.3105	0.00004
9.7820	0.00000	21.5924	0.00000	33.4028	0.00004
9.8743	0.00000	21.6847	0.00000	33.4951	0.00004
9.9665	0.00000	21.7769	0.00000	33.5873	0.00004
10.0588	0.00000	21.8692	0.00000	33.6796	0.00004
10.1511	0.00000	21.9615	0.00000	33.7719	0.00004
10.2433	0.00000	22.0537	0.00000	33.8641	0.00004
10.3356	0.00000	22.1460	0.00000	33.9564	0.00004
10.4279	0.00000	22.2383	0.00000	34.0487	0.00004
10.5201	0.00000	22.3305	0.00000	34.1409	0.00004
10.6124	0.00000	22.4228	0.00000	34.2332	0.00004
10.7047	0.00000	22.5151	0.00000	34.3255	0.00004
10.7969	0.00000	22.6073	0.00000	34.4177	0.00004
10.8892	0.00000	22.6996	0.00000	34.5100	0.00004

10.9815	0.00000	22.7919	0.00000	34.6023	0.00004
11.0737	0.00000	22.8841	0.00000	34.6945	0.00004
11.1660	0.00000	22.9764	0.00000	34.7868	0.00004
11.2583	0.00000	23.0687	0.00000	34.8791	0.00004
11.3506	0.00000	23.1610	0.00000	34.9714	0.00004
11.4428	0.00000	23.2532	0.00000	35.0636	0.00004
11.5351	0.00000	23.3455	0.00000	35.1559	0.00004
11.6274	0.00000	23.4378	0.00000	35.2482	0.00004
11.7196	0.00000	23.5300	0.00000	35.3404	0.00004
11.8119	0.00000	23.6223	0.00000	35.4327	0.00004
11.9042	0.00000	23.7146	0.00001	35.5250	0.00004
11.9964	0.00000	23.8068	0.00001	35.6172	0.00004
12.0887	0.00000	23.8991	0.00001	35.7095	0.00004
12.1810	0.00000	23.9914	0.00001	35.8018	0.00004
12.2732	0.00000	24.0836	0.00001	35.8940	0.00004
12.3655	0.00000	24.1759	0.00001	35.9863	0.00004
12.4578	0.00000	24.2682	0.00002	36.0786	0.00004
12.5500	0.00000	24.3604	0.00002	36.1708	0.00004
12.6423	0.00000	24.4527	0.00002	36.2631	0.00004
12.7346	0.00000	24.5450	0.00002	36.3554	0.00004
12.8269	0.00000	24.6373	0.00002	36.4477	0.00004
12.9191	0.00000	24.7295	0.00002	36.5399	0.00004
13.0114	0.00000	24.8218	0.00002	36.6322	0.00004
13.1037	0.00000	24.9141	0.00003	36.7245	0.00004
13.1959	0.00000	25.0063	0.00003	36.8167	0.00004
13.2882	0.00000	25.0986	0.00003	36.9090	0.00004

13.3805	0.00000	25.1909	0.00003	37.0013	0.00004
13.4727	0.00000	25.2831	0.00003	37.0935	0.00004
13.5650	0.00000	25.3754	0.00003	37.1858	0.00004
13.6573	0.00000	25.4677	0.00004	37.2781	0.00004
13.7495	0.00000	25.5599	0.00004	37.3703	0.00004
13.8418	0.00000	25.6522	0.00004	37.4626	0.00004
13.9341	0.00000	25.7445	0.00004	37.5549	0.00004
14.0263	0.00000	25.8367	0.00004	37.6471	0.00004
14.1186	0.00000	25.9290	0.00004	37.7394	0.00004
14.2109	0.00000	26.0213	0.00004	37.8317	0.00004
14.3032	0.00000	26.1136	0.00004	37.9240	0.00004
14.3954	0.00000	26.2058	0.00004	38.0162	0.00004
14.4877	0.00000	26.2981	0.00004	38.1085	0.00004
14.5800	0.00000	26.3904	0.00004	38.2008	0.00004
14.6722	0.00000	26.4826	0.00004	38.2930	0.00004
14.7645	0.00000	26.5749	0.00004	38.3853	0.00004
14.8568	0.00000	26.6672	0.00004	38.4776	0.00004
14.9490	0.00000	26.7594	0.00004	38.5698	0.00004
15.0413	0.00000	26.8517	0.00004	38.6621	0.00004
	15.1336	0.00000	26.9440	0.00004	
	15.2258	0.00000	27.0362	0.00004	

AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

SURFACE AREA DATA

Multipoint BET..... 1.612E+01 m<sup>2</sup>/g  
 Langmuir Surface Area..... 8.797E+02 m<sup>2</sup>/g  
 BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area..... 7.678E+00 m<sup>2</sup>/g  
 BJH Method Cumulative Desorption Surface Area..... 1.142E+01 m<sup>2</sup>/g  
 DH Method Cumulative Adsorption Surface Area..... 8.027E+00 m<sup>2</sup>/g  
 DH Method Cumulative Desorption Surface Area..... 1.241E+01 m<sup>2</sup>/g

#### PORE VOLUME DATA

BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume..... 5.498E-02 cc/g  
 BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume..... 5.634E-02 cc/g  
     BJH Interpolated Cumulative Adsorption Pore Volume for pores  
     in the range of 5000.0 to 0.0 Å Diameter..... 2.235E-02 cc/g  
     BJH Interpolated Cumulative Desorption Pore Volume for pores  
     in the range of 5000.0 to 0.0 Å Diameter..... 2.355E-02 cc/g  
 DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume..... 2.315E-02 cc/g  
 DH Method Cumulative Desorption Pore Volume..... 2.384E-02 cc/g  
 HK Method Cumulative Pore Volume..... 5.301E-04 cc/g  
 SF Method Cumulative Pore Volume..... 6.048E-04 cc/g

#### PORE SIZE DATA

BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)..... 3.135E+01 Å  
 BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode)..... 1.698E+01 Å  
 DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)..... 1.608E+04 Å  
 DH Method Desorption Pore Diameter (Mode)..... 1.602E+04 Å  
     HK Method Pore Width (Mode)..... 1.933E+01 Å  
     SF Method Pore Diameter (Mode)..... 3.368E+01 Å

DATA REDUCTION PARAMETERS

Thermal Transpiration : ON

Effective Molecule Diameter (D) 3.5400 Å

Effective Cell Stem Inner Diameter (d) 4.0000 mm

Last Po Acquired 645.01 mm Hg

Additional Initialization Information Not Recorded.

BJH/DH Moving Average Size : 1

Interaction Constant (K) 2.9600 nm<sup>3</sup> x kJ/mol

**b. Cáscara de Pistacho**

Date: 06/17/2013

Quantachrome Corporation

Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report

Autosorb for Windows® Version 1.17

Sample ID MUESTRA22.0

Description MUESTRA 2 2.0 mm

Comments

Sample Weight 0.0452 g

Adsorbate NITROGEN Outgas Temp 100 °C Operator ANDRES

Cross-Sec Area 16.2 Å<sup>2</sup>/molec Outgas Time 17.0 hrs Analysis Time 101.9 min

NonIdeality 6.580E-05 P/Po Toler 9 End of Run 06/01/2013 08:29

Molecular Wt 28.0134 g/mol Equil Time 1 File Name MUE220.RAW

Station # 1 Bath Temp. 77.35

### Isotherm

P/Po	Volume	P/Po	Volume
	[cc/g] STP		[cc/g] STP
1.3469e-01	0.0118	8.7363e-01	0.6569
2.3476e-01	0.0548	7.9800e-01	0.5564
3.3460e-01	0.1285	6.6527e-01	0.3239
4.3466e-01	0.1865	5.8953e-01	0.1659
5.3417e-01	0.2282	4.6512e-01	-0.0276
6.3461e-01	0.2518	3.8897e-01	-0.1013
7.3429e-01	0.2710	2.6403e-01	-0.0824
8.3507e-01	0.2676	1.8759e-01	-0.0758
9.3445e-01	0.2813	1.1122e-01	-0.1569
	9.9940e-01	9.7643	

### MULTIPOINT BET

P/Po	Volume	1/(W((Po/P)-1))
	[cc/g] STP	
1.3469e-01	0.0118	1.054E+04
2.3476e-01	0.0548	4.483E+03
3.3460e-01	0.1285	3.132E+03

Area = 0.000E+00 m<sup>2</sup>/g

Slope = -3.708E+04

Y - Intercept = 1.475E+04

Correlation Coefficient = 0.939042

C = -1.513E+00

### SF Method Pore Size Distribution

Pore Width	Dv(w)	Pore Width	Dv(w)	Pore Width	Dv(w)
[Å]	[cc/Å/g]	[Å]	[cc/Å/g]	[Å]	[cc/Å/g]
3.5077	0.00000	15.3181	0.00000	27.1285	0.00000
3.6000	0.00000	15.4104	0.00000	27.2208	0.00000
3.6922	0.00000	15.5026	0.00000	27.3130	0.00000
3.7845	0.00000	15.5949	0.00000	27.4053	0.00000
3.8768	0.00000	15.6872	0.00000	27.4976	0.00000
3.9691	0.00000	15.7795	0.00000	27.5899	0.00000
4.0613	0.00000	15.8717	0.00000	27.6821	0.00000
4.1536	0.00000	15.9640	0.00000	27.7744	0.00000
4.2459	0.00000	16.0563	0.00000	27.8667	0.00000
4.3381	0.00000	16.1485	0.00000	27.9589	0.00000
4.4304	0.00000	16.2408	0.00000	28.0512	0.00000
4.5227	0.00000	16.3331	0.00000	28.1435	0.00000
4.6149	0.00000	16.4253	0.00000	28.2357	0.00000
4.7072	0.00000	16.5176	0.00000	28.3280	0.00000
4.7995	0.00000	16.6099	0.00000	28.4203	0.00000
4.8917	0.00000	16.7021	0.00000	28.5125	0.00000

4.9840	0.00000	16.7944	0.00000	28.6048	0.00000
5.0763	0.00000	16.8867	0.00000	28.6971	0.00000
5.1685	0.00000	16.9789	0.00000	28.7893	0.00000
5.2608	0.00000	17.0712	0.00000	28.8816	0.00000
5.3531	0.00000	17.1635	0.00000	28.9739	0.00000
5.4454	0.00000	17.2558	0.00000	29.0662	0.00000
5.5376	0.00000	17.3480	0.00000	29.1584	0.00000
5.6299	0.00000	17.4403	0.00000	29.2507	0.00000
5.7222	0.00000	17.5326	0.00000	29.3430	0.00000
5.8144	0.00000	17.6248	0.00000	29.4352	0.00000
5.9067	0.00000	17.7171	0.00000	29.5275	0.00000
5.9990	0.00000	17.8094	0.00000	29.6198	0.00000
6.0912	0.00000	17.9016	0.00000	29.7120	0.00000
6.1835	0.00000	17.9939	0.00000	29.8043	0.00000
6.2758	0.00000	18.0862	0.00000	29.8966	0.00000
6.3680	0.00000	18.1784	0.00000	29.9888	0.00000
6.4603	0.00000	18.2707	0.00000	30.0811	0.00000
6.5526	0.00000	18.3630	0.00000	30.1734	0.00000
6.6448	0.00000	18.4552	0.00000	30.2656	0.00000
6.7371	0.00000	18.5475	0.00000	30.3579	0.00000
6.8294	0.00000	18.6398	0.00000	30.4502	0.00000
6.9217	0.00000	18.7321	0.00000	30.5425	0.00000
7.0139	0.00000	18.8243	0.00000	30.6347	0.00000
7.1062	0.00000	18.9166	0.00000	30.7270	0.00000

7.1985	0.00000	19.0089	0.00000	30.8193	0.00000
7.2907	0.00000	19.1011	0.00000	30.9115	0.00000
7.3830	0.00000	19.1934	0.00000	31.0038	0.00000
7.4753	0.00000	19.2857	0.00000	31.0961	0.00000
7.5675	0.00000	19.3779	0.00000	31.1883	0.00000
7.6598	0.00000	19.4702	0.00000	31.2806	0.00000
7.7521	0.00000	19.5625	0.00000	31.3729	0.00000
7.8443	0.00000	19.6547	0.00000	31.4651	0.00000
7.9366	0.00000	19.7470	0.00000	31.5574	0.00000
8.0289	0.00000	19.8393	0.00000	31.6497	0.00000
8.1211	0.00000	19.9315	0.00000	31.7419	0.00000
8.2134	0.00000	20.0238	0.00000	31.8342	0.00000
8.3057	0.00000	20.1161	0.00000	31.9265	0.00000
8.3980	0.00000	20.2084	0.00000	32.0188	0.00000
8.4902	0.00000	20.3006	0.00000	32.1110	0.00000
8.5825	0.00000	20.3929	0.00000	32.2033	0.00000
8.6748	0.00000	20.4852	0.00000	32.2956	0.00000
8.7670	0.00000	20.5774	0.00000	32.3878	0.00000
8.8593	0.00000	20.6697	0.00000	32.4801	0.00000
8.9516	0.00000	20.7620	0.00000	32.5724	0.00000
9.0438	0.00000	20.8542	0.00000	32.6646	0.00000
9.1361	0.00000	20.9465	0.00000	32.7569	0.00000
9.2284	0.00000	21.0388	0.00000	32.8492	0.00000
9.3206	0.00000	21.1310	0.00000	32.9414	0.00000

9.4129	0.00000	21.2233	0.00000	33.0337	0.00000
9.5052	0.00000	21.3156	0.00000	33.1260	0.00000
9.5974	0.00000	21.4078	0.00000	33.2182	0.00000
9.6897	0.00000	21.5001	0.00000	33.3105	0.00000
9.7820	0.00000	21.5924	0.00000	33.4028	0.00000
9.8743	0.00000	21.6847	0.00000	33.4951	0.00000
9.9665	0.00000	21.7769	0.00000	33.5873	0.00000
10.0588	0.00000	21.8692	0.00000	33.6796	0.00000
10.1511	0.00000	21.9615	0.00000	33.7719	0.00000
10.2433	0.00000	22.0537	0.00000	33.8641	0.00000
10.3356	0.00000	22.1460	0.00000	33.9564	0.00000
10.4279	0.00000	22.2383	0.00000	34.0487	0.00000
10.5201	0.00000	22.3305	0.00000	34.1409	0.00000
10.6124	0.00000	22.4228	0.00000	34.2332	0.00000
10.7047	0.00000	22.5151	0.00000	34.3255	0.00000
10.7969	0.00000	22.6073	0.00000	34.4177	0.00000
10.8892	0.00000	22.6996	0.00000	34.5100	0.00000
10.9815	0.00000	22.7919	0.00000	34.6023	0.00000
11.0737	0.00000	22.8841	0.00000	34.6945	0.00000
11.1660	0.00000	22.9764	0.00000	34.7868	0.00000
11.2583	0.00000	23.0687	0.00000	34.8791	0.00000
11.3506	0.00000	23.1610	0.00000	34.9714	0.00000
11.4428	0.00000	23.2532	0.00000	35.0636	0.00000
11.5351	0.00000	23.3455	0.00000	35.1559	0.00000

11.6274	0.00000	23.4378	0.00000	35.2482	0.00000
11.7196	0.00000	23.5300	0.00000	35.3404	0.00000
11.8119	0.00000	23.6223	0.00000	35.4327	0.00000
11.9042	0.00000	23.7146	0.00000	35.5250	0.00000
11.9964	0.00000	23.8068	0.00000	35.6172	0.00000
12.0887	0.00000	23.8991	0.00000	35.7095	0.00000
12.1810	0.00000	23.9914	0.00000	35.8018	0.00000
12.2732	0.00000	24.0836	0.00000	35.8940	0.00000
12.3655	0.00000	24.1759	0.00000	35.9863	0.00000
12.4578	0.00000	24.2682	0.00000	36.0786	0.00000
12.5500	0.00000	24.3604	0.00000	36.1708	0.00000
12.6423	0.00000	24.4527	0.00000	36.2631	0.00000
12.7346	0.00000	24.5450	0.00000	36.3554	0.00000
12.8269	0.00000	24.6373	0.00000	36.4477	0.00000
12.9191	0.00000	24.7295	0.00000	36.5399	0.00000
13.0114	0.00000	24.8218	0.00000	36.6322	0.00000
13.1037	0.00000	24.9141	0.00000	36.7245	0.00000
13.1959	0.00000	25.0063	0.00000	36.8167	0.00000
13.2882	0.00000	25.0986	0.00000	36.9090	0.00000
13.3805	0.00000	25.1909	0.00000	37.0013	0.00000
13.4727	0.00000	25.2831	0.00000	37.0935	0.00000
13.5650	0.00000	25.3754	0.00000	37.1858	0.00000
13.6573	0.00000	25.4677	0.00000	37.2781	0.00000
13.7495	0.00000	25.5599	0.00000	37.3703	0.00000

13.8418	0.00000	25.6522	0.00000	37.4626	0.00000
13.9341	0.00000	25.7445	0.00000	37.5549	0.00000
14.0263	0.00000	25.8367	0.00000	37.6471	0.00000
14.1186	0.00000	25.9290	0.00000	37.7394	0.00000
14.2109	0.00000	26.0213	0.00000	37.8317	0.00000
14.3032	0.00000	26.1136	0.00000	37.9240	0.00000
14.3954	0.00000	26.2058	0.00000	38.0162	0.00000
14.4877	0.00000	26.2981	0.00000	38.1085	0.00000
14.5800	0.00000	26.3904	0.00000	38.2008	0.00000
14.6722	0.00000	26.4826	0.00000	38.2930	0.00000
14.7645	0.00000	26.5749	0.00000	38.3853	0.00000
14.8568	0.00000	26.6672	0.00000	38.4776	0.00000
14.9490	0.00000	26.7594	0.00000	38.5698	0.00000
15.0413	0.00000	26.8517	0.00000	38.6621	0.00000
	15.1336	0.00000	26.9440	0.00000	
	15.2258	0.00000	27.0362	0.00000	

#### AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

#### SURFACE AREA DATA

Multipoint BET.....	0.000E+00	m <sup>2</sup> /g
Langmuir Surface Area.....	4.045E+00	m <sup>2</sup> /g
BJH Method Cumulative Adsorption Surface Area.....	9.629E-01	m <sup>2</sup> /g
BJH Method Cumulative Desorption Surface Area.....	1.680E+00	m <sup>2</sup> /g

DH Method Cumulative Adsorption Surface Area..... 1.018E+00 m<sup>2</sup>/g  
 DH Method Cumulative Desorption Surface Area..... 1.943E+00 m<sup>2</sup>/g  
 DR Method Micro Pore Area..... 1.422E+00 m<sup>2</sup>/g

#### PORE VOLUME DATA

BJH Method Cumulative Adsorption Pore Volume..... 1.542E-02 cc/g  
 BJH Method Cumulative Desorption Pore Volume..... 1.608E-02 cc/g  
 BJH Interpolated Cumulative Adsorption Pore Volume for pores  
 in the range of 5000.0 to 0.0 Å Diameter..... 5.132E-03 cc/g  
 BJH Interpolated Cumulative Desorption Pore Volume for pores  
 in the range of 5000.0 to 0.0 Å Diameter..... 6.281E-03 cc/g  
 DH Method Cumulative Adsorption Pore Volume..... 6.466E-03 cc/g  
 DH Method Cumulative Desorption Pore Volume..... 6.802E-03 cc/g  
 DR Method Micro Pore Volume..... 5.055E-04 cc/g  
 HK Method Cumulative Pore Volume..... 2.773E-05 cc/g  
 SF Method Cumulative Pore Volume..... 3.585E-05 cc/g

#### PORE SIZE DATA

BJH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)..... 2.514E+01 Å  
 BJH Method Desorption Pore Diameter (Mode)..... 1.810E+01 Å  
 DH Method Adsorption Pore Diameter (Mode)..... 1.608E+04 Å  
 DH Method Desorption Pore Diameter (Mode)..... 1.601E+04 Å  
 DR Method Micro Pore Width..... 2.274E+02 Å  
 HK Method Pore Width (Mode)..... 1.698E+01 Å

SF Method Pore Diameter (Mode)..... 3.866E+01 Å

#### DATA REDUCTION PARAMETERS

Thermal Transpiration : ON

Effective Molecule Diameter (D) 3.5400 Å

Effective Cell Stem Inner Diameter (d) 4.0000 mm

Last Po Acquired 649.00 mm Hg

Additional Initialization Information Not Recorded.

BJH/DH Moving Average Size : 1

Interaction Constant (K) 2.9600 nm<sup>3</sup> x kJ/mol'