



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA**

**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

---

**Trabajo de Tesis Doctoral:**

***Estudio de la composición orgánica de la vinaza  
y metodologías para eliminar sus efectos  
contaminantes***

---

**Tesista: Lic. Maricel Caputo**

**Directora: Dra. María de las Mercedes Schiavoni**

**Codirector: Dr. Sergio Luis Laurella**

**Año: 2020**

*Esta Tesis Doctoral fue realizada en el Centro de Estudio de Compuestos Orgánicos (CEDECOR) (Departamento de Química de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata (UNLP) – Centro Asociado a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires) bajo la dirección de la Dra. María de las Mercedes Schiavoni y la codirección del Dr. Sergio Luis Laurella. El desarrollo de la misma ha sido posible gracias a la Beca Interna de Posgrado otorgada por el CONICET. Se presenta a consideración del jurado aprobado por el HCD a fin de acceder al grado académico de Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas.*

# *Agradecimientos*

Me gustaría agradecer a las personas que estuvieron presentes durante la realización y escritura de este trabajo.

- ✚ Gracias Sebas, por acompañarme, entenderme y hacerme tan feliz. Gracias por el apoyo incondicional y por estar siempre con esas ganas contagiosas de progresar y nunca quedarse quieto. Te amo muchísimo.
  
- ✚ Gracias Julieta, por escucharme, aguantar mis locuras, por cuidarme y brindarme tu ayuda siempre. Gracias a tu compañía todo es más sencillo. Gracias por todo negra.
  
- ✚ Gracias, mamá y papá, porque sin la posibilidad que me brindaron de poder estudiar una carrera universitaria, no hubiese podido llegar hasta acá. Todo lo que hicieron por mí, lo hicieron con muchísimo esfuerzo y horas de trabajo, y se los agradezco con todo mi corazón. Gracias por darme tanto amor y cariño siempre.
  
- ✚ Gracias Mecha por ser la directora de este trabajo, por acompañarme, aconsejarme y guiarme durante estos años. Gracias por tu entusiasmo, tu incansable apoyo y por los hermosos momentos compartidos.
  
- ✚ Gracias Sergio por codirigir este trabajo, gracias por tu dedicación, por tu responsabilidad y compromiso constante durante el desarrollo de esta tesis, por estar siempre dispuesto a esclarecer mis dudas y por brindarme tu conocimiento.
  
- ✚ Gracias Jorge por darme la posibilidad de ser tu becaria, por brindarme tu apoyo y confianza.
  
- ✚ Gracias Patricia por abrirme las puertas del laboratorio, por guiarme, formarme y por sobre todas las cosas, por tu ayuda incondicional y confianza.

- ✚ Gracias Danila, por siempre estar ahí dispuesta a ayudarme. Gracias por lo lindos momentos pasados en el laboratorio.
- ✚ Gracias Diego, por los gratos momentos compartidos en el laboratorio y por la buena onda.
- ✚ Gracias Mati, por tu compañía y tu gran amistad. Gracias por dejarme compartir durante estos años, momentos inolvidables y super divertidos.
- ✚ Gracias Agus, por compartir tantos años de amistad, gracias por tu ayuda y compañía.
- ✚ Gracias a mis compañeros del CEDECOR, por su buena onda y compañerismo.
- ✚ Gracias al CEDECOR, por brindarme un lugar de trabajo para realizar esta tesis.
- ✚ Gracias Francisca, por tu tiempo dedicado a ayudarme con el manejo del analizador de TOC.
- ✚ Gracias Laura Villata, por estar siempre dispuesta a ayudarme incondicionalmente.
- ✚ Gracias equipo del CIM, principalmente gracias Dr. Damián Marino, por brindarnos ayuda con el HPLC-MS.
- ✚ Gracias Celina Castuma, por la ayuda brindada para realizar el método Bradford.
- ✚ Gracias a la Universidad Nacional de La Plata por darme la posibilidad de estudiar y trabajar en sus instalaciones.
- ✚ Al CONICET, por la beca otorgada para poder llevar a cabo mi doctorado.

# *Índice general*

Índice de tablas .....	9
Índice de figuras .....	11
Resumen .....	1
Objetivos.....	4
<b>1-Introducción.....</b>	<b>5</b>
<b>1.1-La problemática del agua .....</b>	<b>6</b>
<b>1.2- La contaminación del agua en Tucumán .....</b>	<b>10</b>
<b>1.3- La vinaza.....</b>	<b>12</b>
<b>1.4-Tratamientos utilizados para la remediación del agua.....</b>	<b>13</b>
<b>1.5- Alternativas para el aprovechamiento de la vinaza.....</b>	<b>15</b>
1.5.1- Fertirrigación.....	16
1.5.2- Compostaje .....	16
1.5.3- Concentración.....	16
<b>1.6- El fenómeno de la adsorción.....</b>	<b>17</b>
<b>1.7- Factores que influyen en la adsorción en fase líquida.....</b>	<b>19</b>
1.7.1- Superficie específica del adsorbente.....	19
1.7.2- Naturaleza del adsorbato.....	19
1.7.3- pH del medio.....	19
1.7.4- Naturaleza del adsorbente .....	20
1.7.5- Naturaleza del solvente.....	20
1.7.6- Temperatura .....	21
<b>1.8- Equilibrios de adsorción. Modelos teóricos.....</b>	<b>21</b>
1.8.1- El fenómeno de histéresis.....	25
1.8.2- Cinética de adsorción.....	27
1.8.2.1- Modelos cinéticos.....	29
1.8.2.1.1- Modelo de pseudo primer orden.....	29
1.8.2.1.2- Modelo de pseudo segundo orden.....	30
1.8.2.1.3- Modelo de Elovich.....	30
<b>1.9- Isotermas de adsorción. Modelos teóricos.....</b>	<b>31</b>
1.9.1- Isoterma de Langmuir.....	31
1.9.2- Isoterma Freundlich.....	32
1.9.3- Modelo de Sips.....	32
1.9.4- Modelo de Guggenheim-Anderson-De Boer (GAB).....	33
1.9.5- Modelo de BET.....	33
1.9.6- Modelo de Toth.....	34

1.9.7- Modelo de Temkin.....	35
1.10- El carbón activado.....	35
1.10.1- Generalidades. ....	35
1.10.2- Concepto de carbón y su activación. ....	37
1.10.3- Química superficial del carbón activado.....	39
2-Materiales y Métodos .....	48
2.1- Solventes y reactivos .....	49
2.1.1-Reactivos inorgánicos.....	49
2.1.2- Reactivos orgánicos .....	49
2.1.3- Solventes orgánicos .....	49
2.2- Equipamiento utilizado.....	49
2.3- Muestra de vinaza .....	50
2.4- Adsorbentes .....	50
2.5- Caracterización de la vinaza .....	51
2.5.1- Medición del pH .....	51
2.5.2- Color .....	51
2.5.3- Conductividad eléctrica (CE).....	51
2.5.4- Determinación de sólidos totales, sólidos en suspensión y sólidos disueltos .....	52
2.5.4.1- Determinación de sólidos totales .....	53
2.5.4.2- Determinación de sólidos suspendidos .....	53
2.5.4.3- Determinación de sólidos disueltos.....	54
2.5.5- Cuantificación de proteínas. Ensayo de Bradford .....	54
2.5.6- Determinación de carbono orgánico total (TOC) .....	56
2.5.7- Determinación de los compuestos fenólicos totales (TPC) .....	56
2.5.8- Análisis mediante cromatografía líquida de alta resolución acoplada a un espectrómetro de masa (HPLC-MS) .....	59
2.5.9- Análisis por cromatografía gaseosa acoplada a un espectrómetro de masa (CG-MS) .....	61
2.5.10- Determinación de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) .....	63
2.5.11- Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO) .....	64
2.5.12- Determinación del índice de biodegradabilidad .....	65
2.6- Caracterización textural y química de los materiales adsorbentes .....	66
2.6.1- Determinación de las isothermas BET de adsorción de nitrógeno .....	66
2.6.2- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) .....	69
2.6.3- Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR).....	71
2.6.4- Método de Boehm.....	73
2.6.4.1- Determinación de grupos ácidos .....	74
2.6.4.2- Determinación de grupos básicos.....	74
2.6.5- Determinación del punto de carga cero .....	74
2.6.6- Análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TGA/DTA).....	75

2.6.6.1- Análisis termogravimétrico (TGA) .....	75
2.6.6.2- Análisis térmico diferencial (DTA) .....	77
<b>2.7- Experimentos de adsorción .....</b>	<b>77</b>
<b>2.7.1-Determinación de la cantidad de compuestos orgánicos adsorbidos.....</b>	<b>77</b>
<b>2.7.2- Cinética de adsorción .....</b>	<b>78</b>
<b>2.7.3- Isotermas de adsorción .....</b>	<b>79</b>
<b>2.7.4- Isotermas de desorción.....</b>	<b>80</b>
<b>3-Resultados y discusión .....</b>	<b>86</b>
<b>3.1- Resultados. Caracterización de la vinaza de caña de azúcar .....</b>	<b>87</b>
<b>3.1.1-Propiedades fisicoquímicas de la vinaza .....</b>	<b>88</b>
<b>3.1.2- Estudio de la composición por medio de HPLC-MS.....</b>	<b>90</b>
<b>3.1.3- Caracterización por medio de CG-MS.....</b>	<b>103</b>
<b>3.2- Resultados. Caracterización de los adsorbentes.....</b>	<b>107</b>
<b>3.2.1- Caracterización textural.....</b>	<b>108</b>
<b>3.2.2- Caracterización mediante microscopia electrónica de barrido .....</b>	<b>110</b>
<b>3.2.3- Espectros FT- IR .....</b>	<b>113</b>
<b>3.2.4- Análisis termogravimétrico .....</b>	<b>117</b>
<b>3.2.5- Método de titulación de Boehm.....</b>	<b>121</b>
<b>3.2.6-Determinación del punto de carga cero.....</b>	<b>121</b>
<b>3.3- Resultados. Experimentos de adsorción.....</b>	<b>126</b>
<b>3.3.1- Cinéticas de adsorción .....</b>	<b>127</b>
<b>3.3.2-Modelado de cinética de adsorción .....</b>	<b>130</b>
<b>3.3.3- Carbón Activado CAT .....</b>	<b>134</b>
3.3.3.1- Isoterma de equilibrio de adsorción .....	134
3.3.3.2-Modelado de la isoterma de adsorción de TPC.....	135
3.3.3.3- Modelado de la isoterma de adsorción de TOC .....	138
3.3.3.4- Efecto de la temperatura.....	139
3.3.3.5-Efecto del pH.....	144
<b>3.3.4-Carbón Activado CHAC.....</b>	<b>147</b>
3.3.4.1-Isotermas de equilibrio de adsorción.....	147
3.3.4.2-Modelado de la isoterma de adsorción de TPC.....	148
3.3.4.3. Modelado de la isoterma de adsorción de TOC .....	149
3.3.4.4- Efecto de la temperatura.....	150
3.3.4.5- Efecto del pH.....	153
<b>3.3.5- Carbón Activado CARBOPAL .....</b>	<b>156</b>
3.3.5.1-Isotermas de equilibrio de adsorción.....	156
3.3.5.2- Modelado de la isoterma de adsorción de TPC.....	157
3.3.5.3- Modelado de la isoterma de adsorción de TOC .....	158
3.3.5.4-Efecto de la temperatura.....	159
3.3.5.5- Efecto del pH.....	163
<b>3.3.6- Carbón Activado CONCARBO .....</b>	<b>165</b>
3.3.6.1- Isotermas de equilibrio de adsorción.....	165

3.3.6.2-Modelado de la isoterma de adsorción de TPC.....	166
3.3.6.3-Modelado de la isoterma de adsorción de TOC .....	167
3.3.6.4- Efecto de la temperatura.....	168
3.3.6.5-Efecto del pH.....	171
<b>3.3.7- Isotermas de desorción.....</b>	<b>174</b>
<b>3.3.8- Comparación de la adsorción sobre los cuatro adsorbentes .....</b>	<b>174</b>
<b>4- Conclusiones .....</b>	<b>181</b>
<b>Anexo I.....</b>	<b>184</b>
<b>Anexo II .....</b>	<b>191</b>
<b>Anexo III.....</b>	<b>193</b>

# *Índice de tablas*

<b>Tabla 1.1.</b> Principales diferencias entre adsorción física y química.....	<b>18</b>
<b>Tabla 2.1.</b> Clasificación de compuestos fenólicos.....	<b>57</b>
<b>Tabla 2.2.</b> Señales de compuestos orgánicos en el espectro IR.....	<b>73</b>
<b>Tabla 3.1.</b> Propiedades fisicoquímicas de la vinaza de caña de azúcar.....	<b>88</b>
<b>Tabla 3.2.</b> Compuestos fenólicos encontrados en la fracción F1A utilizando el modo ESI positivo.....	<b>91</b>
<b>Tabla 3.3.</b> Compuestos fenólicos encontrados en la fracción F2A utilizando el modo ESI positivo.....	<b>92</b>
<b>Tabla 3.4.</b> Compuestos fenólicos encontrados en la fracción F1A utilizando modo ESI negativo.....	<b>94</b>
<b>Tabla 3.5.</b> Compuestos fenólicos encontrados en la fracción F2A utilizando modo ESI negativo.....	<b>95</b>
<b>Tabla 3.6.</b> Compuestos fenólicos encontrados en la fracción F1D utilizando el modo ESI positivo.....	<b>97</b>
<b>Tabla 3.7.</b> Compuestos fenólicos encontrados en la fracción F2D utilizando el modo ESI positivo.....	<b>98</b>
<b>Tabla 3.8.</b> Compuestos fenólicos encontrados en la fracción F1D utilizando el modo ESI negativo.....	<b>100</b>
<b>Tabla 3.9.</b> Compuestos fenólicos encontrados en la fracción F2D utilizando el modo ESI negativo.....	<b>101</b>
<b>Tabla 3.10.</b> Compuestos orgánicos presentes en la fase orgánica (diclorometano) a pH 4,74.....	<b>104</b>
<b>Tabla 3.11.</b> Compuestos orgánicos presentes en la fase orgánica (diclorometano) a pH 7.....	<b>104</b>
<b>Tabla 3.12.</b> Compuestos orgánicos presentes en la fase orgánica (diclorometano) a pH 9.....	<b>105</b>
<b>Tabla 3.13.</b> Compuestos orgánicos presentes en la fase orgánica (acetato de etilo) a pH 4,74.....	<b>105</b>
<b>Tabla 3.14.</b> Compuestos orgánicos presentes en la fase orgánica (acetato de etilo) a pH 7.....	<b>105</b>
<b>Tabla 3.15.</b> Compuestos orgánicos presentes en la fase orgánica (acetato de etilo) a pH 9.....	<b>106</b>
<b>Tabla 3.16.</b> Propiedades texturales de los cuatro carbones activados.....	<b>109</b>
<b>Tabla 3.17.</b> Concentraciones de grupos ácidos o básicos superficiales de los cuatro carbones activados.....	<b>121</b>
<b>Tabla 3.18.</b> Puntos de carga cero correspondientes a los carbones activados.....	<b>123</b>
<b>Tabla 3.19.</b> Resultados obtenidos en la caracterización de los adsorbentes.....	<b>125</b>

<b>Tabla 3.20.</b> Parámetros cinéticos de adsorción de TPC sobre CAT, CHAC, CARBOPAL y CONCARBO.....	<b>131</b>
<b>Tabla 3.21.</b> Parámetros cinéticos de adsorción de TOC sobre CAT, CHAC, CARBOPAL y CONCARBO.....	<b>133</b>
<b>Tabla 3.22.</b> Parámetros de los diferentes modelos y coeficientes de correlación estimados para adsorción de TPC sobre CAT.....	<b>136</b>
<b>Tabla 3.24.</b> Parámetros de los diferentes modelos y coeficientes de correlación estimados para la adsorción de TOC sobre CAT. ....	<b>139</b>
<b>Tabla 3.25.</b> Parámetros termodinámicos calculados para adsorción de TPC sobre CAT. ....	<b>141</b>
<b>Tabla 3.26.</b> Parámetros termodinámicos calculados para adsorción de TPC sobre CAT. ....	<b>143</b>
<b>Tabla 3.27.</b> Parámetros de los diferentes modelos y coeficientes de correlación estimados para adsorción de TPC sobre CHAC.....	<b>148</b>
<b>Tabla 3.28.</b> Parámetros de los diferentes modelos y coeficiente de correlación para la adsorción de compuestos orgánicos totales sobre CHAC. ....	<b>150</b>
<b>Tabla 3.29.</b> Parámetros termodinámicos calculados para adsorción de TPC sobre CHAC. ....	<b>151</b>
<b>Tabla 3.30.</b> Parámetros termodinámicos calculados para adsorción de TOC sobre CHAC. ....	<b>153</b>
<b>Tabla 3.32.</b> Parámetros de los diferentes modelos y coeficientes de correlación estimados para la adsorción de TOC sobre CARBOPAL.....	<b>159</b>
<b>Tabla 3.33.</b> Parámetros termodinámicos calculados para la adsorción de TPC sobre CARBOPAL.....	<b>161</b>
<b>Tabla 3.34.</b> Parámetros termodinámicos calculados para la adsorción de TOC sobre CARBOPAL.....	<b>162</b>
<b>Tabla 3.35.</b> Parámetros de los diferentes modelos y coeficientes de correlación estimados.....	<b>166</b>
<b>Tabla 3.36.</b> Parámetros de los diferentes modelos y coeficientes de correlación estimados para la adsorción de TPC sobre CONCARBO.....	<b>167</b>
<b>Tabla 3.37.</b> Parámetros termodinámicos calculados para la adsorción de TPC sobre CONCARBO.....	<b>169</b>
<b>Tabla 3.38.</b> Parámetros termodinámicos calculados para la adsorción de TOC sobre CONCARBO.....	<b>171</b>

# *Índice de figuras*

<b>Figura 1.1.</b> Distribución de las vertientes hidrográficas en la República Argentina.....	<b>8</b>
<b>Figura 1.2.</b> Localización de los principales centros contaminantes en la provincia de Tucumán. ....	<b>11</b>
<b>Figura 1.3.</b> Localización de los ingenios azucareros con destilería en la Provincia de Tucumán. ....	<b>12</b>
<b>Figura 1.4.</b> Esquema del proceso de producción de bioetanol a partir de caña de azúcar. ....	<b>13</b>
<b>Figura 1.5.</b> Clasificación de las isothermas según IUPAC.....	<b>22</b>
<b>Figura 1.6.</b> Clasificación de isothermas según Giles.....	<b>24</b>
<b>Figura 1.7.</b> Ciclos de histéresis por la IUPAC. ....	<b>26</b>
<b>Figura 1.8.</b> Etapas de la difusión del adsorbato.....	<b>28</b>
<b>Figura 1.9.</b> Estructura del carbón activado.....	<b>38</b>
<b>Figura 1.10.</b> Representación esquemática de la estructura del carbón activado. ....	<b>38</b>
<b>Figura 1.11.</b> Tipos de grupos superficiales oxigenados presentes en los carbones activados.....	<b>40</b>
<b>Figura 1.12.</b> Estructura de los grupos funcionales presentes en la superficie del carbón en medios con distinto pH. ....	<b>40</b>
<b>Figura 1.13.</b> Representación esquemática de los poros de un material según su tamaño. ....	<b>41</b>
<b>Figura 2.1.</b> Representación esquemática del ensayo de Bradford.....	<b>55</b>
<b>Figura 2.2.</b> Espectro de absorción uv de los reactivos y productos en el ensayo de Bradford.....	<b>55</b>
<b>Figura 2.3.</b> Reacción del ácido gálico con el reactivo de Folin-Ciocalteu.....	<b>58</b>
<b>Figura 2.4.</b> Esquema del procedimiento seguido para el análisis por HPLC-MS.....	<b>60</b>
<b>Figura 2.5.</b> Efecto del pH en los resultados de la DBO.....	<b>64</b>
<b>Figura 2.6.</b> Esquema del equipo utilizado para determinar la adsorción volumétrica .	<b>69</b>
<b>Figura 2.7.</b> Tipos de vibraciones moleculares. ....	<b>72</b>
<b>Figura 2.8.</b> Diferentes tipos de Comportamiento Térmicos. ....	<b>76</b>
<b>Figura 2.9.</b> Equipo utilizado para la realización de las isothermas de adsorción.....	<b>80</b>
<b>Figura 3.1.</b> Esquema de las estructuras básicas de los compuestos fenólicos encontrados en la vinaza. ....	<b>103</b>
<b>Figura 3.2.</b> Isothermas de adsorción de nitrógeno de los cuatro carbones activados. ...	<b>108</b>
<b>Figura 3.3.</b> Imágenes SEM del carbono CAT. ....	<b>111</b>
<b>Figura 3.4.</b> Imágenes SEM del carbono CHAC .....	<b>111</b>
<b>Figura 3.5.</b> Imágenes SEM del carbono CARBOPAL.....	<b>112</b>

<b>Figura 3.6.</b> Imágenes SEM del carbono CONCARBO.....	<b>113</b>
<b>Figura 3.7.</b> Espectro infrarrojo del carbón CAT.....	<b>114</b>
<b>Figura 3.8.</b> Espectro infrarrojo del carbón CHAC. ....	<b>114</b>
<b>Figura 3.9.</b> Espectro infrarrojo del carbón CARBOPAL .....	<b>115</b>
<b>Figura 3.10.</b> Espectro infrarrojo del carbón CONCARBO .....	<b>115</b>
<b>Figura 3.11.</b> Termograma del carbón CAT. ....	<b>117</b>
<b>Figura 3.12.</b> Termograma del carbón CHAC. ....	<b>118</b>
<b>Figura 3.13.</b> Termograma del carbón activado CARBOPAL .....	<b>119</b>
<b>Figura 3.14.</b> Termograma del carbón CONCARBO. ....	<b>120</b>
<b>Figura 3.15.</b> Variación del pH en función de la concentración de una suspensión acuosa de CAT. ....	<b>122</b>
<b>Figura 3.16.</b> Variación del pH en función de la concentración de una suspensión acuosa de CARBOPAL. ....	<b>122</b>
<b>Figura 3.17.</b> Variación del pH en función de la concentración de una suspensión acuosa de CONCARBO. ....	<b>123</b>
<b>Figura 3.18.</b> Variación del pH en función de la concentración de una suspensión acuosa de CHAC. ....	<b>123</b>
<b>Figura 3.19.</b> Cinética de adsorción sobre carbón CAT de los compuestos fenólicos totales (TPC) a 298 K. ....	<b>127</b>
<b>Figura 3.20.</b> Cinética de adsorción sobre carbón CAT de los compuestos orgánicos totales (TOC) a 298 K .....	<b>127</b>
<b>Figura 3.21.</b> Cinética de adsorción sobre carbón CHAC de los compuestos fenólicos totales (TPC) a 298 K. ....	<b>128</b>
<b>Figura 3.22.</b> Cinética de adsorción sobre carbón CHAC de los compuestos orgánicos totales (TOC) a 298 K .....	<b>128</b>
<b>Figura 3.23.</b> Cinética de adsorción sobre carbón CARBOPAL de los compuestos fenólicos totales (TPC) a 298 K .....	<b>128</b>
<b>Figura 3.24.</b> Cinética de adsorción sobre carbón CARBOPAL de los compuestos orgánicos totales (TOC) a 298 K.....	<b>129</b>
<b>Figura 3.25.</b> Cinética de adsorción sobre carbón CONCARBO de los compuestos fenólicos totales (TPC) a 298 K. ....	<b>129</b>
<b>Figura 3.26.</b> Cinética de adsorción sobre carbón CONCARBO de los compuestos orgánicos totales (TOC) a 298 K.....	<b>129</b>
<b>Figura 3.27.</b> Linealización cinética de pseudo primer orden para adsorción de TPC .	<b>130</b>
<b>Figura 3.28.</b> Linealización cinética de pseudo segundo orden para adsorción de TPC .....	<b>130</b>
<b>Figura 3.29.</b> Linealización cinética del modelo de Elovich para adsorción de TPC...	<b>131</b>
<b>Figura 3.30.</b> Linealización cinética de pseudo primer orden para adsorción de TOC	<b>132</b>

<b>Figura 3.31.</b> Linealización cinética de pseudo segundo orden para adsorción de TOC .....	<b>132</b>
<b>Figura 3.32.</b> Linealización cinética del modelo de Elovich para adsorción de TOC. .	<b>133</b>
<b>Figura 3.33.</b> Isoterma de adsorción de TPC sobre CAT a 298 K. ....	<b>134</b>
<b>Figura 3.34.</b> Isoterma de adsorción de TOC sobre CAT a 298K. ....	<b>135</b>
<b>Figura 3.35.</b> Modelado de la adsorción de TPC de la vinaza sobre el carbón CAT....	<b>136</b>
<b>Figura 3.36.</b> Modelado de la adsorción de TPC de la vinaza sobre el carbón CAT....	<b>137</b>
<b>Figura 3.37.</b> Modelado de la adsorción de TOC de la vinaza sobre el carbón CAT ...	<b>138</b>
<b>Figura 3.38.</b> Efecto de la temperatura en la adsorción de TPC sobre carbón CAT.....	<b>139</b>
<b>Figura 3.39.</b> Dependencia del % R[TPC] con la temperatura en la adsorción sobre el carbón CAT. ....	<b>140</b>
<b>Figura 3.40.</b> Efecto de la temperatura en la adsorción de TOC sobre carbón CAT....	<b>142</b>
<b>Figura 3.41.</b> Dependencia del % R[TOC] con la temperatura en la adsorción sobre el carbón CAT. ....	<b>143</b>
<b>Figura 3.42.</b> Efecto del pH en la adsorción de TPC sobre carbón CAT.....	<b>144</b>
<b>Figura 3.43.</b> Dependencia del % R[TPC] con el pH en la adsorción sobre el carbón CAT. ....	<b>145</b>
<b>Figura 3.44.</b> Efecto del pH en la adsorción de TOC sobre carbón CAT .....	<b>145</b>
<b>Figura 3.45.</b> Dependencia del % R[TOC] con el pH en la adsorción sobre el carbón CAT .....	<b>146</b>
<b>Figura 3.46.</b> Isoterma de adsorción de TPC sobre el carbón CHAC a 298 K. ....	<b>147</b>
<b>Figura 3.47.</b> Isoterma de adsorción de TOC sobre el carbón CHAC a 298 K .....	<b>147</b>
<b>Figura 3.48.</b> Modelado de la adsorción de TPC de la vinaza sobre el carbón CHAC	<b>148</b>
<b>Figura 3.49.</b> Modelado de la adsorción de TOC de la vinaza sobre el carbón CHAC.	<b>149</b>
<b>Figura 3.50.</b> Efecto de la temperatura en la adsorción TPC sobre el carbón CHAC. .	<b>150</b>
<b>Figura 3.51.</b> Dependencia del % R[TPC] con la temperatura en la adsorción sobre el carbón CHAC. ....	<b>151</b>
<b>Figura 3.52.</b> Efecto de la temperatura en la adsorción de TOC sobre carbón CHAC.	<b>152</b>
<b>Figura 3.53.</b> Dependencia del % R[TOC] con la temperatura en la adsorción sobre el carbón CHAC. ....	<b>152</b>
<b>Figura 3.54.</b> Efecto del pH en la adsorción de TPC sobre el carbón CHAC.....	<b>153</b>
<b>Figura 3.55.</b> Dependencia del % R[TPC] con el pH en la adsorción sobre el carbón CHAC. ....	<b>154</b>
<b>Figura 3.56.</b> Efecto del pH en la adsorción de TOC sobre el carbón CHAC.....	<b>154</b>
<b>Figura 3.57.</b> Dependencia del % R[TOC] con el pH en la adsorción sobre el carbón CHAC. ....	<b>155</b>
<b>Figura 3.58.</b> Isoterma de adsorción de TPC sobre CARBOPAL a 298 K.....	<b>156</b>
<b>Figura 3.59.</b> Isoterma de adsorción de TOC sobre CARBOPAL.....	<b>156</b>

<b>Figura 3.60.</b> Modelado de la adsorción de vinaza sobre CARBOPAL .....	<b>157</b>
<b>Figura 3.61.</b> Modelado de la adsorción de TOC sobre CARBOPAL .....	<b>159</b>
<b>Figura 3.62.</b> Efecto de la temperatura en la adsorción de TPC sobre carbón CARBOPAL. .....	<b>160</b>
<b>Figura 3.63.</b> Dependencia de % R[TPC] con la temperatura en la adsorción sobre el carbón CARBOPAL.....	<b>160</b>
<b>Figura 3.64.</b> Efecto de la temperatura sobre la adsorción de TOC de vinaza sobre carbón CARBOPAL.....	<b>161</b>
<b>Figura 3.65.</b> Dependencia de % R[TOC] con la temperatura en la adsorción sobre carbón CARBOPAL.....	<b>162</b>
<b>Figura 3.66.</b> Efecto del pH en la adsorción de TPC sobre el carbón CARBOPAL. ...	<b>163</b>
<b>Figura 3.67.</b> Efecto del pH en la adsorción de TOC sobre el carbón CARBOPAL...	<b>163</b>
<b>Figura 3.68.</b> Dependencia del % R[TPC] con el pH en la adsorción sobre el carbón CARBOPAL.....	<b>164</b>
<b>Figura 3.69.</b> Dependencia del % R[TOC] con el pH en la adsorción sobre el carbón CARBOPAL.....	<b>164</b>
<b>Figura 3.70.</b> Isoterma de adsorción de TPC sobre CONCARBO a 298 K.....	<b>165</b>
<b>Figura 3.71.</b> Isoterma de adsorción de TOC sobre CONCARBO a 298 K.....	<b>165</b>
<b>Figura 3.72.</b> Modelado de la adsorción de TPC sobre CONCARBO. ....	<b>166</b>
<b>Figura 3.73.</b> Modelado de la adsorción de TOC sobre CONCARBO.....	<b>167</b>
<b>Figura 3.74.</b> Isoterma de adsorción de TPC a las temperaturas 298 K, 313 K y 323 K sobre carbón CONCARBO .....	<b>168</b>
<b>Figura 3.75.</b> Dependencia del % R[TPC] con la temperatura en la adsorción sobre CONCARBO.....	<b>169</b>
<b>Figura 3.76.</b> Isoterma de adsorción de TOC a las temperaturas 298 K, 313 K y 323 K sobre el carbón CONCARBO .....	<b>170</b>
<b>Figura 3.77.</b> Dependencia del % R[TOC] con la temperatura en la adsorción sobre carbón CONCARBO.....	<b>170</b>
<b>Figura 3.78.</b> Efecto del pH en la adsorción de TPC sobre el carbón CONCARBO ...	<b>171</b>
<b>Figura 3.79.</b> Efecto del pH en la adsorción de TOC sobre el carbón CONCARBO...	<b>172</b>
<b>Figura 3.80.</b> Dependencia del % R[TPC] con el pH en la adsorción sobre CONCARBO. .....	<b>173</b>
<b>Figura 3.81.</b> Dependencia del % R[TOC] con la temperatura en la adsorción sobre CONCARBO.....	<b>173</b>
<b>Figura 3.82.</b> Isotermas de TPC sobre los cuatro carbones activados a 298 K y pH 4,74. .....	<b>174</b>
<b>Figura 3.83.</b> Isotermas de TOC sobre los cuatro carbones activados a 298 y pH 4,74. .....	<b>175</b>

# Resumen

En la Provincia de Tucumán, República Argentina, se ubican empresas dedicadas a la obtención de etanol a partir de melaza de caña de azúcar. Los efluentes de la producción de etanol incluyen agua de enfriamiento de condensadores, agua del lavado de tanques de fermentación y vinazas, siendo éstas últimas los efluentes más contaminantes de las destilerías debido a su concentración de material orgánico biodegradable y no biodegradable. Las vinazas se generan en grandes volúmenes produciéndose de 10 a 13 litros de vinaza por cada litro de alcohol destilado. Estos efluentes se caracterizan por tener altas temperaturas, pH ácido y elevados valores de DQO y DBO<sub>5</sub>, así como de sólidos totales.

En el presente trabajo, se realizaron ensayos de adsorción de los componentes de la vinaza sobre cuatro tipos de carbón activado, con el fin de evaluar el método de adsorción como alternativa para la remediación de aguas contaminadas con dicho residuo. Como factor de respuesta se utilizó la determinación de compuestos orgánicos totales (TOC) y la determinación de compuestos fenólicos totales (TPC).

En primer lugar, se realizó la caracterización fisicoquímica de la vinaza.

Se midió el pH, la conductividad eléctrica, el contenido de sólidos totales, sólidos disueltos, sólidos suspendidos, proteínas, compuestos fenólicos totales y de compuestos orgánicos totales. Se determinó también la cantidad de oxígeno necesaria para la degradación bioquímica de la materia orgánica presente, por medio de la medición del DBO<sub>5</sub>, y la cantidad de oxígeno necesaria para la oxidación química de la materia orgánica, por medio de la medición del DQO. Con los datos obtenidos de DBO<sub>5</sub> y DQO se calculó el índice de biodegradabilidad.

La vinaza estudiada presenta pH ácido (4,74) y una conductividad eléctrica de 28 mS.cm<sup>-1</sup>. El contenido de sólidos en suspensión es de 57,1 g.L<sup>-1</sup>, el de sólidos disueltos es 25,9 g.L<sup>-1</sup> y el de sólidos totales es igual a 83,0 g.L<sup>-1</sup>. Se encontró un contenido de proteínas menor a 0,1 g.L<sup>-1</sup>.

La cantidad de compuestos fenólicos totales es de 0,675 g.L<sup>-1</sup> y el de compuestos orgánicos totales es 182,05 g.L<sup>-1</sup>. El DBO<sub>5</sub> es 14,53 g.L<sup>-1</sup>, el DQO es 15,344 g.L<sup>-1</sup>.

Se realizaron estudios utilizando cromatografía gaseosa y cromatografía líquida de alta resolución de extractos obtenidos a partir de alícuotas de vinaza de diferente pH. A partir de los espectros obtenidos se realizó una identificación tentativa de los componentes de dicho residuo.

Se identificó una cantidad importante de hidrocarburos (alifáticos y aromáticos) y una gran variedad compuestos fenólicos.

Los compuestos fenólicos más abundantes se pueden clasificar como flavonas y derivados de flavonas, derivados de resorcinol, derivados de malvidina y derivados de ácido ferúlico.

Los adsorbentes utilizados fueron los carbones activados comerciales CAT, CHAC, CARBOPAL y CONCARBO, los cuales fueron caracterizados mediante isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, espectroscopía FT-IR, análisis térmicos, titulación de Boehm y determinación del punto de carga cero.

El carbón activado CAT presenta una isoterma de adsorción de nitrógeno del tipo IV típica de los adsorbentes mesoporosos y su superficie específica es de  $1189,43 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Los estudios de la química superficial arrojaron que el CAT presenta grupos ácidos en su superficie ( $5 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \text{g}^{-1}$ ) y que su punto de carga cero es 7,5.

El carbón activado CHAC presenta una isoterma de adsorción de nitrógeno del tipo IV y la superficie específica es de  $637,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Los resultados del estudio de la química superficial arrojaron que el carbón CHAC presenta grupos ácidos ( $2 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \text{g}^{-1}$ ) y grupos básicos ( $1 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \text{g}^{-1}$ ) en su superficie. Su punto de carga cero es 7,4.

En cuanto al carbón CARBOPAL, la isoterma de adsorción de nitrógeno resultó como en el caso de los demás adsorbentes, comparable a una del tipo IV, característica de sólidos mesoporosos. Su superficie específica calculada fue de  $1287 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Presenta  $7 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \text{g}^{-1}$  de grupos ácidos y  $1 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \text{g}^{-1}$  de grupos básicos superficiales. El punto de carga cero determinado es de 4,4.

El carbón CONCARBO presenta una isoterma de adsorción de nitrógeno del tipo IV al igual que los otros tres carbones activados, la superficie específica es de  $981,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Se observó que en su superficie presenta una concentración de grupos ácidos igual a  $1,36 \cdot 10^{-4} \text{ moles} \cdot \text{g}^{-1}$ . El punto de carga cero determinado es de 7,5.

En los termogramas puede observarse la presencia de grupos ácidos carboxílicos, anhídridos y lactonas para el caso del CARBOPAL y CHAC mientras que no hay pérdidas de masa significativas para los carbones CAT y CONCARBO.

Luego de las caracterizaciones se llevaron a cabo los estudios cinéticos y las isotermas de adsorción, analizando el efecto de factores como el pH y la temperatura.

En cuanto a las cinéticas de adsorción, todas ajustaron al modelo de pseudo-segundo orden, el cual asume que la capacidad de adsorción es directamente proporcional al número de centros activos del adsorbente.

Todas las isotermas de adsorción ajustaron al modelo teórico de Sips.

Se estudió la influencia del pH en la capacidad de adsorción y en el porcentaje de remoción de TPC y TOC, obteniéndose una disminución de estos al aumentar el pH.

Se llevaron a cabo estudios correspondientes a fin de determinar el efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción y el porcentaje de remoción de TPC y TOC. Se observó que al aumentar la temperatura la adsorción se ve favorecida. Se estimaron los parámetros termodinámicos de cada sistema adsorbente-adsorbato.

Los ensayos de adsorción demostraron la factibilidad de aplicar un tratamiento de adsorción a la vinaza de caña de azúcar para separar compuestos fenólicos y remover su color, lo que podría representar una ventaja para el tratamiento de este efluente.

# *Objetivos*

## ***Objetivo General***

El objetivo fundamental de esta tesis es evaluar la metodología para la reducción de efectos contaminantes de la vinaza, el principal desecho líquido de la producción de alcohol etílico por fermentación, sobre agua. Para lograrlo es indispensable realizar previamente un estudio exhaustivo de la composición orgánica de este desecho industrial.

## ***Objetivos Específicos***

- Efectuar un estudio exhaustivo de la composición de la vinaza producida en la industria de la fermentación alcohólica de la melaza de caña de azúcar, particularmente aquella producida en la provincia de Tucumán.
  
- Investigación del método de adsorción de compuestos orgánicos presentes en la vinaza a fin de evaluar la composición del sistema luego del tratamiento, variando condiciones tales como la temperatura y el pH inicial del sistema.

# *1-Introducción*

## 1.1-La problemática del agua

El agua es un recurso natural, básico para la vida y el desarrollo social y cultural. Representa aproximadamente el 71% de la superficie de la Tierra y es considerada como la base del origen y el sustento de la vida en el planeta.

El 97,5% de los recursos hídricos de la Tierra es agua salada (96,5% en océanos y mares). El 2,5 % restante está en los continentes como agua dulce. El total de agua dulce en nuestro planeta es de 35 millones de km<sup>3</sup>, de los cuales 24 millones de km<sup>3</sup> (69%) se encuentran en estado sólido en los casquetes polares y glaciares, 10 millones de km<sup>3</sup> (30%) son aguas subterráneas y 1 millón (<1%) corresponde a las aguas superficiales y vapor atmosférico [1].

Todos los seres vivos requieren un aporte periódico de agua para el funcionamiento de su metabolismo, ya que ésta constituye entre el 50% y 90% del peso corporal de cualquier organismo. Pero el papel del agua no se limita sólo al aspecto biológico, también ejerce influencia sobre los fenómenos meteorológicos como elemento regulador de la temperatura.

Los procesos de desarrollo social y económico han estado vinculados a la transformación de los ecosistemas, existiendo muchos ejemplos históricos de desarticulación de los recursos naturales que, incluso, han conducido al declive de civilizaciones enteras que alcanzaron un nivel de progreso muy notable.

El enorme desarrollo de la humanidad ocurrido en el siglo pasado ha significado una seria carga sobre el medio ambiente y una puesta en riesgo de los recursos hídricos en diversas regiones de la Tierra. Tal riesgo se manifiesta en forma directa por la contaminación y agotamiento de los cursos de agua y los acuíferos subterráneos y en forma indirecta por los efectos derivados de las variaciones climáticas y cambios en los usos del suelo (sequías, inundaciones, erosión, generación de sedimentos, etc.).

Los problemas que acompañan la contaminación de las fuentes hídricas provocan la imposición de medidas de manejo y control, medidas económicas de mercado, medidas correctivas y preventivas. Entre estos problemas, cabe mencionar que muchas fuentes hídricas se han convertido en cloacas y vías de descarga, conducción y arrastre de basuras de aglomerados urbanos, industriales y rurales. La función de la naturaleza como recicladora se convirtió en un servicio de sumidero que se creía infinito y que está colapsando. Hay quienes han usado ese servicio unilateralmente sin pagar por él o destruyendo los ecosistemas hídricos de manera irreversible.

El agudo estrés hídrico ocasionado por los cambios demográficos y económicos y por la generalización de hábitos y costumbres erosivas y depredadoras no es exclusivo del modelo modernización capitalista, pero se ha agudizado con él durante el último medio siglo. Además de las descargas orgánicas de los humanos, las descargas industriales constituyen un problema de gran envergadura, particularmente cuando se acompañan de metales pesados, de residuos agroquímicos y de productos aromáticos.

Los costos de restauración de los ecosistemas son altísimos y cuando los daños son irreversibles los mismos son infinitos.

Entre los impactos ecológicos y económicos de actividades que afectan las fuentes hídricas sobresalen:

- Impactos de áreas recreacionales y turísticas.
- Impactos de la construcción, operación y el mantenimiento de centrales hidroeléctricas.
- Incrementos en los costos de tratamiento de agua.
- Impactos sobre la salud humana, animal y ecosistémica.
- Desvalorización de tierras.
- Disminución de la actividad pesquera.
- Impactos en la productividad agrícola.

Para poder afrontar los problemas del agua, los mismos se deben encarar de manera de cumplir los siguientes objetivos [2]:

- Reducir los impactos de las sequías e inundaciones sobre las comunidades humanas.
- Llevar agua de zonas con abundancia a zonas áridas.
- Acumular agua en períodos húmedos para usarla en períodos secos.
- Crear las instituciones necesarias para administrar los usos del agua y para el manejo de los problemas relacionados con ellos.

En la región latinoamericana, los desechos industriales son un problema grave debido a que contaminan tanto el agua superficial como subterránea y afectan los ecosistemas, las poblaciones y las actividades productivas que se ubican en las partes bajas de las cuencas o en zonas aledañas [3].

En países en desarrollo como la Argentina, la presión ambiental originada por la contaminación se descarga con mayor frecuencia sobre las poblaciones residentes en las proximidades de las zonas industriales, generando mayores niveles de riesgo entre éstas y originando así una mayor vulnerabilidad social

En la República Argentina, el 66% del recurso hídrico renovable total corresponde a los ríos que ingresan al país por el norte y noreste, siendo el Paraná y su afluente Iguazú los más importantes. La cuenca del Plata (la parte externa como interna del país) constituye el 85% del recurso hídrico superficial de la Argentina. Si se tiene en cuenta que todos los restantes ríos del país aportan un volumen anual del 15%, se tiene la evidencia de la fuerte asimetría o falta de homogeneidad en la distribución de los recursos hídricos superficiales de la Argentina. Las vertientes hidrográficas argentinas se muestran en la Figura 1.1 [4].

**Figura 1.1. Distribución de las vertientes hidrográficas en la República Argentina**



En el interior del país, las grandes industrias y las actividades productivas extensivas son causa de contaminación de fuentes de aguas superficiales y subterráneas. Por ejemplo:

- ✚ En la Región Pampeana: la industria petroquímica y extracción de calizas.
- ✚ En el Noroeste: la extracción petrolera, industria azucarera y fundiciones de plomo.
- ✚ En Cuyo: extracción petrolera y de uranio, oro y plomo.

✚ En la Patagonia: la extracción petrolera y de carbón.

Existe una creciente amenaza a la sostenibilidad de las fuentes de aguas superficiales y subterráneas por la alteración antrópica del uso del suelo en su cuenca de aporte. Las prácticas agrícolas no conservacionistas, la deforestación, el uso de agroquímicos y los cambios en el uso del suelo, particularmente la urbanización, perturban el balance hídrico y las condiciones de calidad de las fuentes. Ejemplo de estos fenómenos son:

- La contaminación de cursos de agua y reservorios superficiales por aguas servidas sin tratar, provenientes de asentamientos urbanos e industriales ribereños o situados en la cuenca de aporte.

- La contaminación de acuíferos por disposición de líquidos cloacales en pozos ciegos o el desarrollo urbano industrial intensivo por sobreexplotación. Contribuyen a esta situación graves deficiencias en el manejo y disposición de los residuos sólidos urbanos y tóxicos industriales, particularmente en las periferias urbanas.

- En el interior del país, las grandes industrias y las actividades productivas extensivas son causa de contaminación de fuentes de aguas.

- En muchas poblaciones y zonas rurales de las provincias de Buenos Aires, La Pampa, Córdoba y Santa Fe, entre otras, se han detectado aguas destinadas al abastecimiento de la población con contenidos naturales de arsénico que exceden notablemente las normas de agua potable.

- El incremento en la cantidad de sólidos en suspensión por mayor erosión hídrica debido a procesos de deforestación, sobrepastoreo o mal manejo de las tierras arables.

- La presencia de agroquímicos (plaguicidas y fertilizantes) en cursos superficiales.

- En cuanto al riego en las zonas áridas y semiáridas, el mal manejo del sistema agua de riego/manto freático/suelo y drenaje ha causado serios problemas. La salinización de las aguas y de los suelos representa una grave amenaza para la sustentabilidad del sector.

- La contaminación de las aguas subterráneas, producto del mal manejo de los acuíferos.

## 1.2- La contaminación del agua en Tucumán

La provincia de Tucumán es la de extensión más reducida de la Argentina (22.524 km<sup>2</sup>). La misma presenta una población de 1.448.200 habitantes resultando ser la provincia de mayor densidad demográfica (64,3 hab/km<sup>2</sup>). Está ubicada en la región noroeste del país y posee gran variedad de climas, suelos fértiles y condiciones ecológicas desarrollándose una fuerte actividad agroindustrial que permitió sostener esa alta densidad de población.

El recurso sostén principal del sistema económico y social fue y es, el agua del río Salí, que cambia de nombre a río Dulce al salir de la provincia e ingresar a la provincia de Santiago del Estero, y que luego muere en la laguna Mar Chiquita en la provincia de Córdoba. Es decir que es un río que no llega al mar, muere dentro del continente. La cuenca se llama en esos casos *endorreica*. El río Salí es la arteria que da vida a la provincia ya que es su recurso natural máspreciado.

El recurso hídrico de Tucumán se compone de las aguas superficiales (red de ríos y cursos de agua) y las aguas subterráneas. Si bien la provincia es conocida por su interesante red de ríos, las aguas subterráneas constituyen un recurso valioso con facilidades y ventajas para su aprovechamiento.

El problema de la calidad de las aguas de sus fuentes superficiales puede considerarse como el tema de mayor actualidad y preocupación para la sociedad, afectada por las consecuencias. La alteración de la calidad de las aguas tiene como consecuencias inhibir su reutilización para otros fines, la reducción de la vida acuática, la transformación en fuentes de insalubridad y una afectación ambiental global, ya que del agua dependen todos los sistemas de vida que determinan los ambientes donde se inserta la sociedad humana.

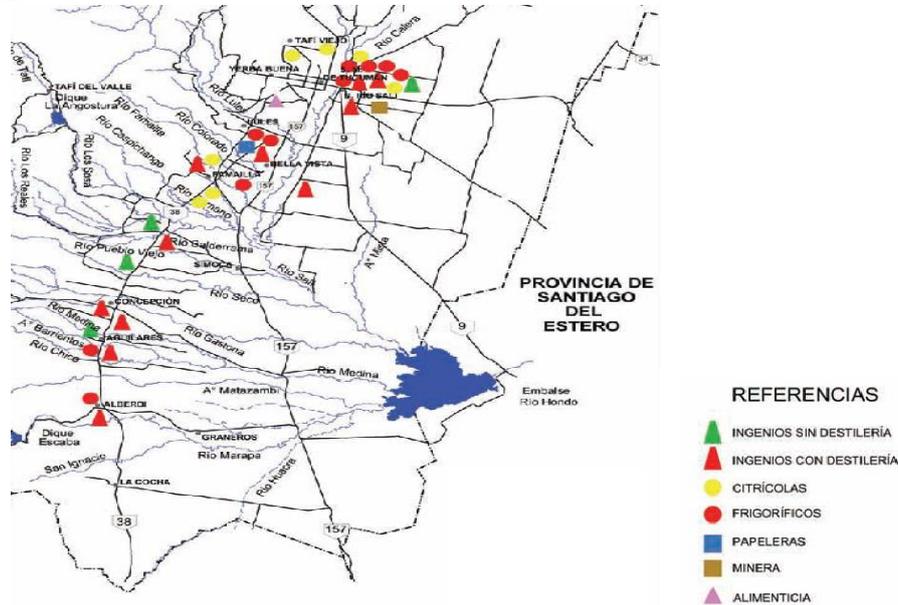
Las actividades que generan contaminación en la provincia de Tucumán son mayormente las industriales (por efecto de los vertidos directos de efluentes), seguidas de las urbanas (cloacales) y, en menor grado, las agrícolas.

Las industrias de las ciudades de Tucumán contaminan lo equivalente a lo generado por las descargas cloacales de 50 millones de habitantes mientras que la provincia posee sólo 1,5 millones [5].

En el siguiente mapa (Figura 1.2) se ilustra la localización de las principales actividades contaminantes de la provincia de Tucumán (fuentes puntuales incorporadas

al Programa de Reconversión Industrial (PRI) que en total aportan la mayor parte de los contaminantes).

**Figura 1.2. Localización de los principales centros contaminantes en la provincia de Tucumán**



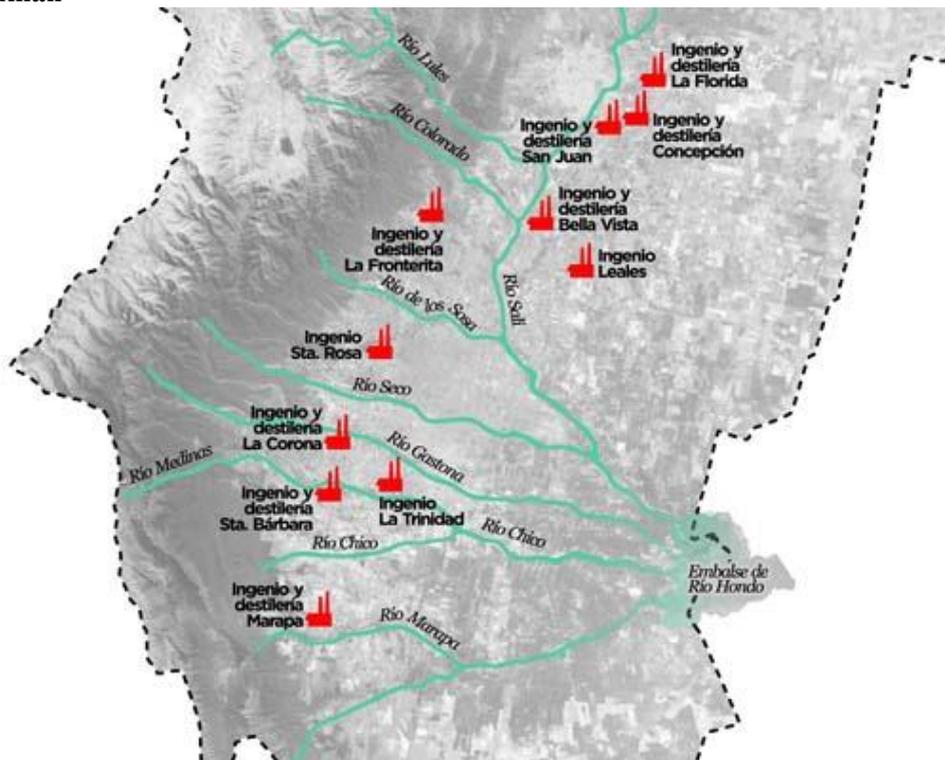
Según demuestran estudios realizados por las Universidades Nacionales de Santiago del Estero y Córdoba en los últimos años, la cuenca Salí-Dulce presenta una situación ambiental crítica.

Una de las industrias que se encuentra dentro de las más contaminantes es la industria azucarera, la cual generalmente posee destilerías.

En Tucumán funcionan quince ingenios (hacienda o finca con las instalaciones necesarias para procesar caña de azúcar y obtener azúcar, ron y otros productos) de los cuales once poseen destilerías para la producción de etanol.

En la Figura 1.3 se ilustra la localización de los ingenios en la provincia de Tucumán.

Figura 1.3. Localización de los ingenios azucareros con destilería en la Provincia de Tucumán



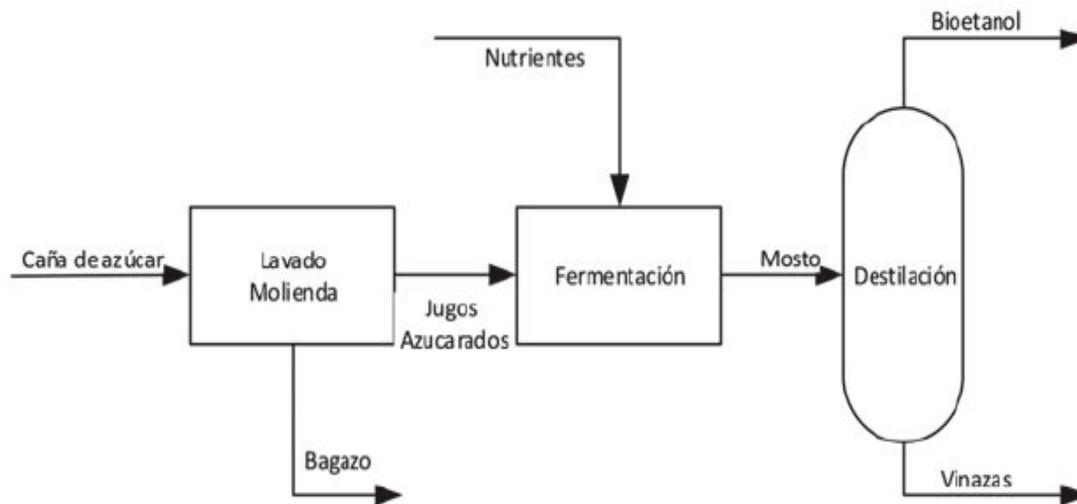
La mayoría de los ingenios tucumanos se caracterizan por tener un método de producción lineal en el que los desechos no se reciclan, sino que se disponen en lagunas de evaporación natural, terrenos de sacrificio y eventualmente en los cuerpos de agua de manera tal que, si bien no afectan directamente la producción azucarera, sí lo hacen sobre el resto de las actividades productivas (principalmente el turismo y la pesca), y sobre la calidad de vida de los ciudadanos de la zona de la cuenca [6].

### 1.3- La vinaza

El principal contaminante producido por los ingenios azucareros es un desecho, denominado *vinaza*, el cual es generado a partir de la producción de etanol a través de la fermentación de la caña de azúcar. Por cada litro de etanol producido se generan aproximadamente 13 litros de vinaza como desecho [7].

En la Figura 1.4 se esquematiza en forma general el proceso de producción de etanol con la consecuente generación de vinaza como subproducto.

**Figura 1.4. Esquema del proceso de producción de bioetanol a partir de caña de azúcar**



Este residuo es altamente corrosivo. Tiene pH ácido, un gran contenido de sólidos en suspensión y altas concentraciones de materia orgánica (entre otros, compuestos fenólicos, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, etc.), potasio, calcio y cantidades moderadas de nitrógeno y fósforo en su composición [8]. Presenta alta demanda química de oxígeno (DQO), así como también una alta demanda biológica de oxígeno (DBO), para oxidar la materia orgánica presente en ella. Por este motivo se convierte en un contaminante potencial de las fuentes de agua [9] provocando que peces se sometan a condiciones que comprometen a su desarrollo normal.

Dicho residuo se considera como un subproducto líquido que impacta negativamente en el ambiente y especialmente en el recurso hídrico, ya que disminuye la luminosidad de las aguas, reduce la actividad fotosintética [10] y produce además eutrofización del agua, contribuyendo al aumento de poblaciones de insectos y vectores y propiciando así el desarrollo de enfermedades [11]. Por esta razón se han desarrollado e investigado diferentes formas de tratamiento, de uso y reutilización de modo que el impacto pueda ser reducido e incluso eliminado [10, 12-15].

## 1.4-Tratamientos utilizados para la remediación del agua

Debido a las grandes cantidades de vinaza producida, se han desarrollado tratamientos y usos alternativos para mitigar su efecto sobre los cursos hídricos. Entre ellos se encuentran:

- **Tratamientos físicos**

- Sedimentación
- Flotación
- Filtración [16]
- Adsorción [17]
- Desorción

Estos métodos son ampliamente utilizados, su manejo en general es simple.

Inconvenientes:

En los procesos de sedimentación y flotación pueden formarse lodos que dificulten el proceso. Durante la filtración deben realizarse lavados y se produce un gasto energético elevado.

En la eliminación de contaminantes disueltos por adsorción el inconveniente más sobresaliente es que en algunos casos es muy difícil recuperar el adsorbente, mientras que en la desorción pueden producirse atascamientos que impiden que el proceso sea efectivo.

- **Tratamientos biológicos aerobios**

- Lodo activado
- Filtro biológico [18]
- Laguna de estabilización

Estos métodos presentan una alta eficiencia en la remoción de materia orgánica.

Inconvenientes:

Requieren aireación, producen grandes cantidades de lodos de desecho y son inadecuados para tratar residuos líquidos concentrados.

- **Tratamientos biológicos anaerobios**

- Lagunas anaeróbicas
- Reactores UASB (lecho de lodos) [19]
- Biomasa fija
- Lecho fluidizado
- Filtro anaerobio [20]
- Reactor tubular de película fija

Estos métodos no requieren aireación, con respecto a otros métodos se ahorra en equipos, energía y mantenimiento, se pueden utilizar para tratar desechos con alto contenido en materia orgánica, se requiere una cantidad reducida de nutrientes, se obtiene un producto

con alto valor energético ( $\text{CH}_4$ ) y son técnicas posibles de realizar a bajas temperaturas y en el intervalo termofílico.

Inconvenientes:

Dificultad en su control, adaptación lenta a variaciones de alimentación, necesidad de calentar el reactor, productos reducidos en el efluente, lentitud en el arranque.

- **Tratamientos químicos**
  - Coagulación
  - Floculación
  - Coagulación-floculación [21]
  - Precipitación química
  - Oxidación-reducción química
  - Reducción electrolítica
  - Intercambio iónico [22]

Inconvenientes

Altos costos económicos, posible formación de contaminantes residuales.

- **Tratamientos térmicos**
  - Oxidación húmeda
  - Oxidación supercrítica [23]
  - Incineración.

Inconvenientes

Alto gasto energético, formación de contaminantes residuales.

En otros países, como Brasil e India, el efluente de vinaza se trata con membrana ultrasónicas anaeróbicas, reactores de electrocoagulación de aluminio, y sistemas de ozonización [24-25]. Estos procesos son a menudo complejos y a veces costosos.

## **1.5- Alternativas para el aprovechamiento de la vinaza.**

Existen alternativas de reutilización de vinaza, las más estudiadas son fertirrigación, compostaje y concentración.

### **1.5.1- Fertirrigación**

La fertirrigación consiste en la infiltración de vinaza en el suelo por irrigación del cultivo de la caña de azúcar y tiene como principal ventaja disminuir los costos (económicos y ambientales) debidos al uso de fertilizante químicos [26].

La aplicación de vinaza sobre los suelos puede ser por aspersión utilizando vinaza diluida (1:10 a 1:30 partes en agua) o cruda (sin diluir) o por “chorreo” utilizando vinaza cruda o concentrada con camiones cisterna [27].

Los principales inconvenientes que causa aplicación directa de vinaza al suelo son la salinización, lixiviación de metales a las napas subterráneas, cambios en la calidad del suelo debido a un desbalance de nutrientes (especialmente magnesio), reducción de la alcalinidad, incrementos de la fitotoxicidad, generación de olores desagradables, etc. [28-30]

### **1.5.2- Compostaje**

El compostaje es un proceso de degradación de la materia orgánica mediado por microorganismos. Puede llevarse a cabo tanto en condiciones aeróbicas [31] como anaeróbicas [32].

En comparación con otras alternativas, el compostaje es una opción relativamente económica, pero como inconveniente presenta principalmente costos de transporte y requiere importantes superficies de terreno.

### **1.5.3- Concentración**

Luego del proceso de concentración el porcentaje de sólidos en vinazas concentradas se eleva desde 5-8 % hasta 60 %. La vinaza concentrada es un jarabe que se transporta con menores costos. En una etapa posterior es posible deshidratarla completamente hasta obtener un polvo fino que conserva sus características de fertilizante orgánico. Sin embargo, este procedimiento presenta un elevado costo por la energía involucrada en la evaporación.

En la presente tesis nos enfocaremos en el método de remediación de aguas por medio de adsorción, utilizando como adsorbente carbón activado.

La adsorción es una de las técnicas más eficientes, prometedoras y ampliamente utilizada en los procesos de tratamiento de aguas residuales. La utilización de carbón activado como adsorbente se basa en su alta capacidad de adsorción y su posible reutilización. Por esta razón, se usa principalmente en varios procesos de eliminación de sustancias [30].

## 1.6- El fenómeno de la adsorción.

La adsorción es un fenómeno superficial caracterizado por el aumento de la concentración de un determinado compuesto en una interfase. El compuesto que se concentra en la interfase se denomina *adsorbato*, mientras que el sistema sobre el que se produce la acumulación se denomina *adsorbente*.

Dependiendo de la naturaleza de las fuerzas que provocan el proceso de adsorción, se pueden diferenciar dos tipos: adsorción física (fisorción) y adsorción química (quimisorción):

La *fisorción* se debe a interacciones del tipo físicas, gobernadas por potenciales de interacción y fuerzas del tipo de van der Waals. Es un proceso reversible, ya que no se transfieren ni se comparten electrones entre las moléculas de adsorbente y del adsorbato, dando como resultado que no haya modificaciones en sus estructuras. La entalpía de los procesos de fisorción es del orden de  $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [34], con interacciones adsorbato-adsorbente no específicas. Pueden formarse mono o multicapas sobre el adsorbente, dependiendo de la afinidad del soluto sobre el mismo, y el tipo de interacciones que presenten las moléculas de soluto entre sí. Son las mismas fuerzas que ocasionan la condensación de los gases y la desviación del comportamiento ideal de los mismos.

En la *quimisorción* se forman enlaces químicos entre la superficie del adsorbente y el adsorbato, siendo por lo tanto un fenómeno específico. En general es un proceso irreversible, que ocurre en sitios determinados del material sólido (sitios activos). La interacción es más fuerte y la entalpía de adsorción del proceso se encuentra entre  $40$  y  $400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , propio de la formación de estos enlaces.

A diferencia de lo que sucede con la fisorción, en la quimisorción se produce la formación de una monocapa de saturación. Sobre esta monocapa de adsorbato, pueden

establecerse interacciones entre las moléculas de adsorbato, formando multicapas. Previo a la quimisorción, tanto el adsorbato como el adsorbente deben interactuar físicamente para formar enlaces químicos.

Uno de los aspectos que más diferencia a estos dos tipos de adsorción es que la transformación química de una especie quimisorbida requiere una energía de activación elevada, que no es necesaria en la fisorción, por lo que ésta última suele ocurrir a temperaturas menores.

En la Tabla 1.1 se resumen algunas de las diferencias más importantes para estos dos tipos de adsorción [35, 36].

**Tabla 1.1. Principales diferencias entre adsorción física y química.**

Fisorción	Quimisorción
Enlaces débiles. Interacciones de van der Waals.	Enlaces fuertes de corto alcance
Entalpía de adsorción está por debajo de 20,9 kJ/mol.	Entalpía de adsorción se encuentra entre 80 y 200 kJ/mol.
Es un proceso reversible. Al incrementar la temperatura, se reduce la adsorción.	Es un proceso en general irreversible y generalmente endotérmico. Un incremento en la temperatura puede favorecer la adsorción.
La adsorción toma lugar en cualquier punto del adsorbente.	La adsorción se lleva a cabo en puntos específicos de la superficie.
Se lleva a cabo en monocapa o en multicapa.	Se lleva a cabo solo en monocapa.
No existen reacciones superficiales tales como de neutralización, descomposición, etc.	Pueden darse reacciones superficiales (disociación, catálisis, reordenamiento, etc.)
El adsorbato mantiene su identidad	El adsorbato cambia su estructura química

Aun cuando esta clasificación está ampliamente aceptada, en la práctica existen multitud de casos intermedios en los que no siempre es posible decidir cuál es el tipo de adsorción de manera inequívoca [37]. En condiciones favorables, ambos procesos ocurren

de forma simultánea o alternativa, pero la fisisorción es generalmente el mecanismo preponderante.

## **1.7- Factores que influyen en la adsorción en fase líquida**

En el caso de la adsorción líquido-sólido, existe la complejidad debida a que las fuerzas de interacción no son sólo adsorbato-adsorbente, sino que también intervienen fuerzas de interacción adsorbato-solvente, adsorbente-solvente y adsorbato-adsorbato. Este hecho motiva que la afinidad de un compuesto por un adsorbente determinado dependa también del solvente en el que se encuentre disuelto. Se ha determinado que la adsorción se ve favorecida cuanto menor es la afinidad del adsorbato por el solvente y mayor por el adsorbente.

Los factores que influyen sobre el tipo y la magnitud de la adsorción de una determinada especie de un adsorbente son muy diversos. Entre ellos podemos destacar por su importancia los siguientes:

### **1.7.1- Superficie específica del adsorbente**

Dado que la adsorción es un fenómeno superficial, cuanto mayor es la superficie tanto mayor es el grado de adsorción. Es por esto que los adsorbentes utilizados son sólidos muy porosos con gran área superficial.

### **1.7.2- Naturaleza del adsorbato**

Cabe distinguir varios aspectos importantes. El primero de ellos es la solubilidad, cuanto mayor es la solubilidad del adsorbato menor es el grado de adsorción. Además de la estructura de la molécula también es de gran importancia la presencia de grupos funcionales que puedan interactuar con otros grupos polares del adsorbente. También hay que tener en cuenta la naturaleza iónica del adsorbato, ya que los adsorbentes llevan asociada una carga superficial neta.

### **1.7.3- pH del medio**

La importancia del pH está relacionada con la fuerte adsorción de los iones hidronio e hidróxido, dado que el mismo afecta tanto a la carga superficial de adsorbente

como al grado de disociación del adsorbato, de manera que se puede aumentar la solubilidad en fase líquida (especies en forma iónica) o su retención en la fase sólida (especies en forma neutra) [38]. No obstante, este comportamiento no es general para todos los sistemas adsorbato-adsorbente, por lo que debe determinarse experimentalmente, dado que un aumento o disminución de pH puede aumentar o disminuir la capacidad de adsorción sobre un material. Existen estudios donde se han podido comprobar ambas consecuencias [39-43].

#### **1.7.4- Naturaleza del adsorbente**

Debido a que es una de las principales causas del fenómeno de adsorción, este factor es uno de los más importantes. Las principales características de un material que son evaluables para su uso como adsorbente son: la capacidad de adsorción, la selectividad hacia determinados adsorbatos, su facilidad de regeneración, la cinética de adsorción, sus propiedades mecánicas y su costo.

La capacidad de adsorción se relaciona directamente con la superficie específica del material y con su volumen de poros, así como también, con el tamaño de poro promedio del material.

Generalmente, cuanto mayor es la superficie específica, mayor es su grado de adsorción, sin embargo, existen casos donde esto no ocurre debido a que el grado de adsorción también depende del tamaño de poro.

Otra variable que influye sobre la capacidad de adsorción es la naturaleza química superficial de dicho adsorbente, que influirá en la interacción del adsorbato-adsorbente o adsorbente-solvente.

#### **1.7.5- Naturaleza del solvente**

El solvente es otro de los factores a tener en cuenta en la adsorción sólido-líquido. Se pueden distinguir dos aspectos:

- La naturaleza química del solvente, que influye tanto en la solubilidad como en las interacciones soluto-adsorbente.

- La tensión superficial del solvente, ya que si el adsorbato disminuye la tensión superficial tiende a acumularse en la interfase. Además, la tensión superficial influye en el ángulo de contacto entre el sólido y el líquido, y por lo tanto determina la superficie eficaz para la adsorción.

### 1.7.6- Temperatura

La mayoría de las reacciones de adsorción son susceptibles a los cambios de temperatura, por lo que el grado de adsorción suele aumentar o disminuir respecto de ésta. En general, la adsorción es un proceso exotérmico. Por lo que un aumento en la temperatura dará lugar a una disminución en la capacidad de adsorción. Pese a que la adsorción disminuye con el aumento de la temperatura, se ha comprobado que en algunos casos (por ejemplo, adsorción de fenoles sobre carbón activado microporoso) se produce el fenómeno contrario [44].

### 1.8- Equilibrios de adsorción. Modelos teóricos

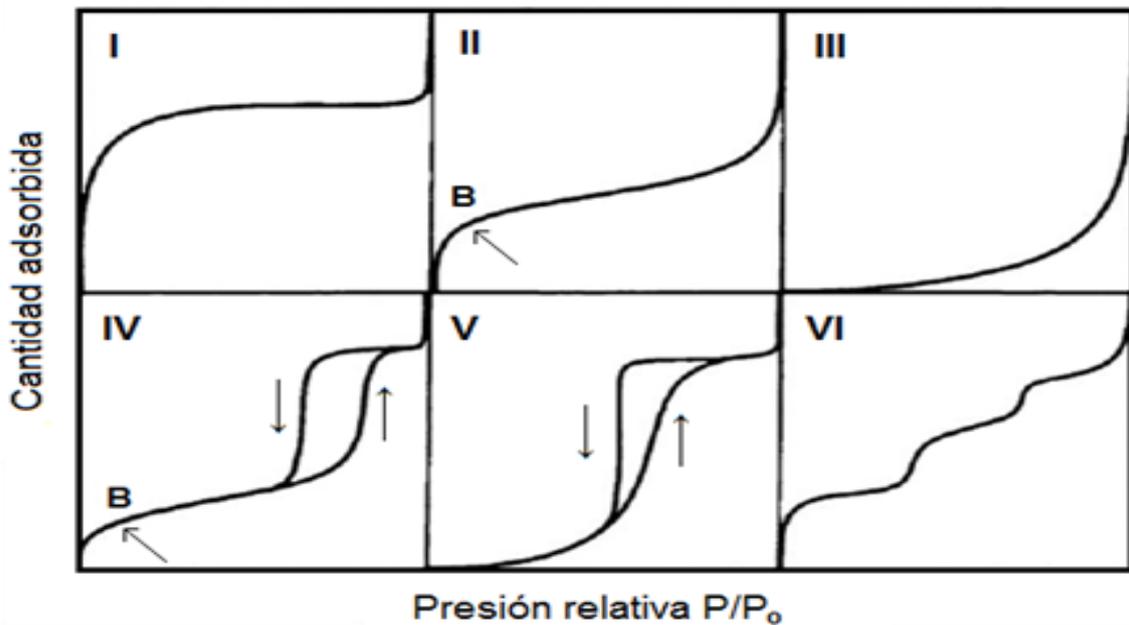
Durante el proceso de adsorción se produce una acumulación del soluto en la superficie del sólido que necesariamente va acompañada de una disminución de la concentración de éste en el seno de la solución. Por lo tanto, la velocidad de adsorción disminuye a medida que lo hace la diferencia de concentraciones entre ambas fases, mientras que aumentará la velocidad de desorción. Llegará un momento en que ambas velocidades se igualen y ya no se produzca más acumulación en la superficie del sólido. Cuando llega ese momento, se dice que ha alcanzado el equilibrio de adsorción. Se trata de un equilibrio dinámico característico de cada sistema: adsorbato, adsorbente, pH, solvente, temperatura, etc. Las cantidades adsorbidas aumentan normalmente con las concentraciones en la fase líquida.

El equilibrio de adsorción se suele representar como la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente ( $q$ ), en función de la concentración de soluto en solución ( $C_e$ ). Las representaciones de estas distribuciones reciben diversos nombres dependiendo de las condiciones en que se hayan determinado. Así, cuando se realizan a temperatura constante reciben el nombre de *isotermas de adsorción*.

Las isotermas de adsorción presentan diversas formas dependiendo del sistema. La clasificación recomendada actualmente por la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) es la propuesta por Brunauer y sus colaboradores en el año 1938.

En la Figura 1.5 se muestran todos los tipos de isotermas, de la I a la VI, donde se ha graficado la cantidad adsorbida en función de la presión relativa  $x = p/p_o$ , donde  $p$  es la presión del adsorbato en el equilibrio y  $p_o$  es la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de adsorción.

Figura 1.5. Clasificación de las isothermas según IUPAC.



- 1) La *isoterma de tipo I* es cóncava hacia el eje de abscisas, en el que se representa la presión relativa, y la cantidad adsorbida se aproxima a un valor constante al aumentar dicha presión. Las isothermas de este tipo corresponden a sólidos microporosos. El límite de adsorción está determinado, en general, por el volumen accesible frente al tamaño de poro.
- 2) La *isoterma de tipo II* es la forma más común de isoterma que se obtiene con un sólido no poroso o macroporoso. Representa una adsorción en monocapa y multicapa sin restricciones. Se admite frecuentemente que el punto B, señalado en la Figura 2.1, indica el valor de presión relativa para el cual el recubrimiento de la monocapa se ha completado, indicando así el principio de adsorción por multicapa.
- 3) La *isoterma de tipo III* es convexa hacia el eje de abscisas para todo el intervalo de presión relativa. Este tipo de isoterma se presenta en materiales macroporosos o no porosos cuando existe poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente. Por lo tanto, al ser las interacciones adsorbato-adsorbente menores, no se observa el efecto de un campo de fuerzas a bajas presiones relativas.

- 4) La *isoterma de tipo IV* presenta un ciclo de histéresis, el cual se asocia con la condensación capilar propia de la adsorción/desorción en mesoporos, y un valor límite en la cantidad adsorbida para el intervalo superior de presión relativa. La parte inicial de la isoterma se atribuye a la adsorción en monocapa, puesto que coincide con la primera región de la isoterma de tipo II. Este tipo de isoterma se presenta en los materiales adsorbentes mesoporosos.
- 5) La *isoterma de tipo V* se obtiene para materiales mesoporosos, pues presenta un ciclo de histéresis, cuando existe poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente. Es muy poco frecuente.
- 6) La *isoterma de tipo VI* representa la adsorción escalonada en multicapa sobre una superficie uniforme no porosa. Cada uno de los escalones que presenta corresponde a una capa adsorbida.

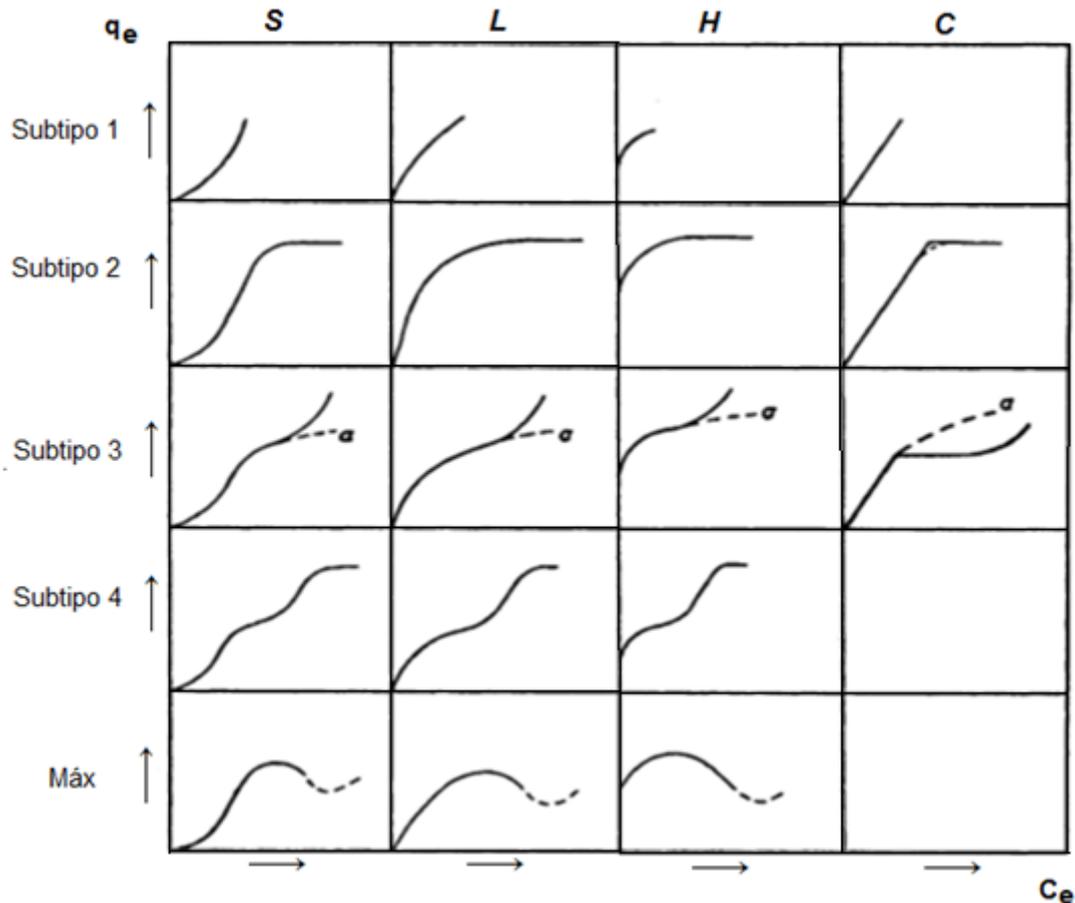
Posteriormente, Giles y colaboradores [45] establecieron una nueva clasificación, aplicable a sistemas gas-sólido y líquido-sólido. Esta nueva clasificación distingue cuatro tipos: C, L, H y S dependiendo de la forma del tramo inicial, que a su vez se subdivide en varios subgrupos dependiendo del tramo final. La representación gráfica de los distintos tipos de isothermas se muestra en la Figura 1.6.

Según Giles, los tipos que se distinguen son los siguientes:

- a) Isotermas S: son cóncavas respecto del eje de las ordenadas, por lo que a medida que aumenta la concentración de adsorbato en la solución, la adsorción se ve favorecida. En la práctica este tipo de isothermas se dan cuando las moléculas del adsorbato son monofuncionales.
- b) Isotermas L (o del tipo Langmuir): Tienen forma cóncava respecto al eje de las abscisas, por lo que a medida que aumenta la concentración en la fase líquida, la cantidad adsorbida aumenta más lentamente.
- c) Isotermas H (o de alta afinidad): Son un caso especial de isothermas L, en cual el soluto tiene tanta afinidad, que en soluciones diluidas prácticamente no se encuentra cantidad detectable del adsorbato en solución.

- d) Isotermas C (o de partición constante): presentan una forma lineal hasta alcanzar la capacidad máxima de adsorción, donde se produce un cambio brusco a un tramo horizontal. Se dan en casos de adsorbente poroso con moléculas flexibles y zonas con diferente grado de cristalización, o un adsorbato con mucha mayor afinidad por el adsorbente que por el solvente. La forma lineal indica que el soluto está penetrando en zonas inaccesibles al solvente

Figura 1.6. Clasificación de isotermas según Giles.



Los subgrupos de estas clases se organizan de acuerdo con la forma de las partes de las curvas más lejos del origen.

Por lo tanto, si las moléculas de soluto adsorbidos en la monocapa están orientadas de manera que la nueva superficie que presentan a la solución tiene una baja atracción por más moléculas de soluto, la curva tiene una larga meseta. Si, en cambio, están orientadas de tal forma que la nueva superficie tiene una alta atracción por más soluto, la curva se eleva de manera constante y no tiene ninguna meseta.

La presencia de una larga meseta indica que se debe superar una barrera de alta energía antes de que ocurra la adsorción adicional sobre nuevos sitios, después de que la

superficie ha sido saturada en primer grado. El soluto tiene una alta afinidad por el disolvente, pero baja afinidad para la capa de moléculas de soluto ya adsorbido. Es significativo que adsorciones de micelas iónicas den curvas con larga meseta; en estos casos la superficie del sólido, cuando está cubierto, tenderá a repeler otras micelas que sostienen la misma carga.

Una corta meseta significa que las moléculas de soluto adsorbidas exponen una superficie que tiene casi la misma afinidad por el soluto que la que presentaba la superficie original.

El segundo ascenso en el subgrupo 3 se atribuye al desarrollo de una superficie fresca en la que puede producirse la adsorción, la segunda meseta (subgrupo 4) representa la saturación completa de la nueva superficie, aunque esta etapa no siempre se alcanza, y la curva aparece entonces como en el subgrupo 3.

La superficie fresca puede ser: (a) las partes expuestas de la capa ya presente; este será el caso, por supuesto, sólo si hay espacio para una segunda capa, o (b) las nuevas regiones, probablemente más cristalinas de la estructura del sustrato en el que el soluto comienza a penetrar, o (c) parte de la superficie original. Por lo tanto, en virtud de (c), una proporción de la superficie original puede ser descubierta por la reorientación de las moléculas ya adsorbidas. Alternativamente, la segunda meseta puede, en muchos casos, suponer una segunda monocapa condensada formada en la parte superior de la primera.

En el subgrupo máximo, después de la primera inflexión, ocurre una caída en la pendiente probablemente debido a la asociación del soluto en solución, es decir, con el aumento en la concentración la atracción soluto-soluto comienza a aumentar más rápidamente que la atracción sustrato-soluto.

### **1.8.1- El fenómeno de histéresis**

Cuando el equilibrio de adsorción se utiliza para caracterizar la estructura porosa de los materiales, se suele utilizar la adsorción de gases a su temperatura de ebullición a presión atmosférica (nitrógeno a 77 K, argón a 87 K o CO<sub>2</sub> a 273 K). De esta forma, el grado de condensación del gas en la fase adsorbato refleja de una forma muy directa la estructura del sólido. Dichos resultados muestran las curvas de adsorción, así como también las curvas de desorción.

La histéresis se presenta cuando el proceso de adsorción sigue una trayectoria y el proceso de desorción otra diferente. Dichas curvas forman lo que se conoce como ciclo

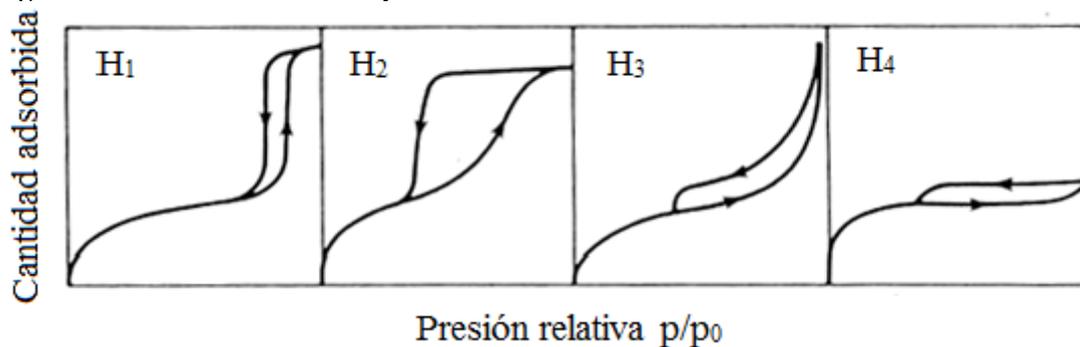
de histéresis, del cual se puede extraer información sobre la superficie de los sólidos. La presencia de un ciclo de histéresis revela un efecto de condensación capilar en los poros de la superficie del adsorbente, que por lo general es asociado con sólidos mesoporosos [46].

Las causas más comunes de histéresis son:

- 1) Modificación de la curvatura y de los ángulos de contacto por presencia de impurezas hidrofóbicas.
- 2) Asimetría en la formación y rompimiento del menisco capilar.
- 3) Presencia de poros irregulares en el adsorbente.
- 4) Efecto de la tensión del líquido.
- 5) Aparición de estados metaestables en la fase líquida.

En la Figura 1.7 se muestran los distintos ciclos de histéresis propuestos por la IUPAC.

**Figura 1.7. Ciclos de histéresis por la IUPAC**



La forma del ciclo de histéresis está relacionada con la estructura específica de los poros, la IUPAC los clasifica como Tipo H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub> y H<sub>4</sub> [47].

- Tipo H<sub>1</sub>: se observa en materiales porosos que consisten en aglomerados de forma esférica que tienen cierto grado de orden y poseen una distribución de tamaños de poros estrecha (formación de poros cilíndricos).
- Tipo H<sub>2</sub>: son característicos de materiales porosos que presentan poros en forma de cuello de botella y se atribuye a los diferentes mecanismos de condensación y evaporación que ocurre en poros con cuellos estrechos y cuerpos anchos.

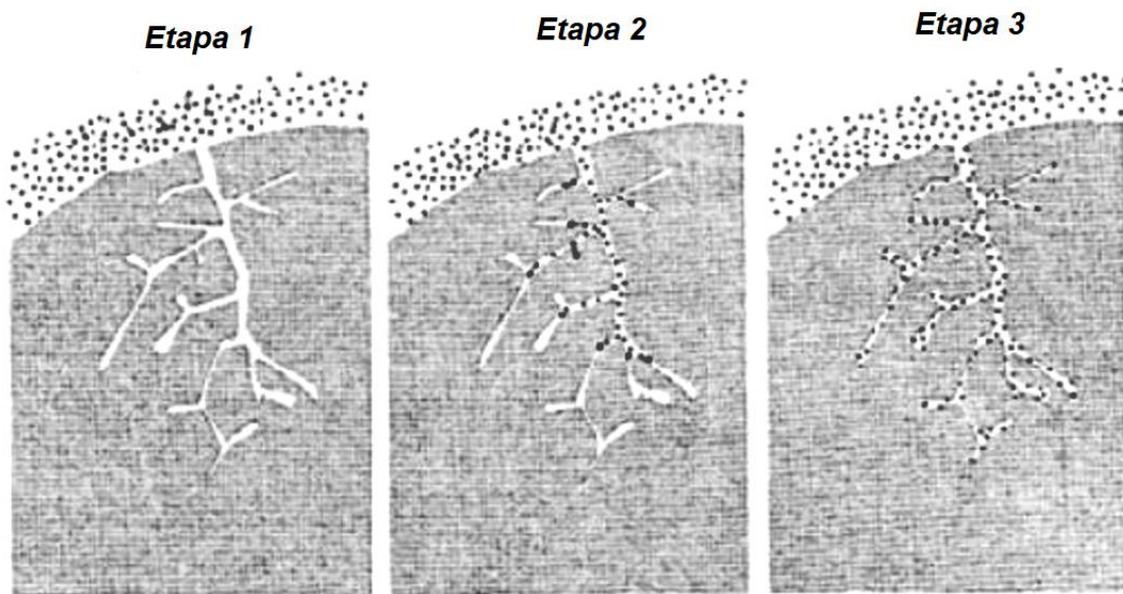
- Tipo H<sub>3</sub>: representativo de materiales porosos con agregados de partículas que presentan poros en forma de láminas.
- Tipo H<sub>4</sub>: son típicos de estructuras porosas con forma de láminas, las cuales son muy estrechas, indicando la presencia adicional de microporos [48]. Como consecuencia la distribución de tamaño de poro no es uniforme.

### **1.8.2- Cinética de adsorción**

En el proceso global de adsorción intervienen diversas etapas, además de la adsorción superficial propiamente dicha. Para un soluto disuelto en fase líquida, se pueden distinguir las siguientes etapas (Figura 1.8):

- Difusión externa del adsorbato desde el seno de la disolución hasta la superficie externa de las partículas de adsorbente (Etapa 1).
- Difusión interna, debido a que la superficie externa expuesta por las partículas tiende a ser menor al 1% del total, el adsorbato migra a través de la red porosa del sólido desde la superficie externa del adsorbente hasta los centros activos de adsorción (Etapa 2).
- Adsorción de las moléculas sobre la superficie de los poros internos del adsorbente, etapa de adsorción propiamente dicha (Etapa 3).

**Figura 1.8. Etapas de la difusión del adsorbato**



Desde el punto de vista cinético, la etapa de adsorción es la más rápida de todas, de hecho, se considera que se alcanza el equilibrio de forma instantánea, de modo que la cantidad de soluto adsorbido sobre la superficie del poro se considera en equilibrio con la concentración del soluto en disolución. En estas condiciones, el transporte externo y/o la difusión intraparticular serán los factores limitantes que condicionarán la velocidad global del proceso de adsorción.

El transporte por el interior de las partículas es tratado generalmente como un proceso de difusión. Hay que destacar la existencia de dos mecanismos de difusión del adsorbato por el interior de los poros:

- Difusión molecular ordinaria a través del fluido que llena los poros de las partículas, denominada difusión de poro.
- Difusión superficial, migración de las moléculas, previamente adsorbidas, a lo largo de las paredes del poro sin producirse una desorción completa.

La diferencia esencial entre las etapas de difusión de poro y difusión superficial es que están separadas por la etapa de adsorción propiamente dicha y por tanto ocurren en fases diferentes.

### 1.8.2.1- Modelos cinéticos

En la bibliografía existen numerosos modelos ampliamente utilizados para analizar la cinética de los procesos de adsorción, algunos de los cuales se destacan por su sencillez en la aplicación y su fácil interpretación.

A continuación, se hace una breve descripción de los más empleados a la hora de realizar estudios cinéticos.

#### 1.8.2.1.1- Modelo de pseudo primer orden

En el modelo de pseudo primer orden la fuerza impulsora es la diferencia entre la concentración del soluto adsorbido en el equilibrio y la concentración del soluto adsorbido a un tiempo determinado, de modo que la velocidad de adsorción viene determinada por la siguiente Ecuación 1.1:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad [\text{Ecuación 1.1}]$$

donde  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) es la constante de velocidad de pseudo primer orden,  $q_e$  y  $q_t$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) se corresponden con la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio y en un tiempo  $t$ , respectivamente. Integrando la Ecuación 1 entre las condiciones límites  $q_t = 0$  cuando  $t = 0$  y  $q_t = q_t$  cuando  $t = t$ , se obtiene la Ecuación 1.2:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad [\text{Ecuación 1.2}]$$

Esta expresión, a su vez, se puede transformar en su forma lineal (Ecuación 1.3) para el análisis cinético de los datos obtenidos.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad [\text{Ecuación 1.3}]$$

De esta forma, representando los valores de  $\ln(q_e - q_t)$  frente a  $t$ , se puede obtener el valor de la constante de la velocidad del proceso de adsorción  $k_1$  y la concentración del soluto en el equilibrio ( $q_e$ ) a partir de la pendiente y la ordenada al origen de la recta de regresión.

### 1.8.2.1.2- Modelo de pseudo segundo orden

El modelo de pseudo segundo orden la velocidad de adsorción viene determinada por la Ecuación 1.14 que se muestra a continuación:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad [\text{Ecuación 1.4}]$$

donde  $k_2$  es la constante de velocidad de pseudo segundo orden de adsorción ( $\text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{g}$ ). Integrando y reordenando la Ecuación 1.4 se obtiene una forma lineal, expresada en la Ecuación 1.5:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad [\text{Ecuación 1.5}]$$

El gráfico de  $t \cdot q_t^{-1}$  frente a  $t$  da una recta cuya pendiente es  $(q_e^{-1})$  y cuya ordenada al origen es  $(k_2 \cdot q_e^2)^{-1}$ .

A partir de este modelo es posible estimar la adsorción inicial,  $\alpha$  ( $\text{mg} \cdot \text{min} \cdot \text{g}^{-1}$ ) como se expresa en la Ecuación 1.6:

$$\alpha = k_2 \cdot q_e^2 \quad [\text{Ecuación 1.6}]$$

El tiempo de adsorción media  $t_{1/2}$  (minutos) se puede calcular como el tiempo en que se alcanza la mitad de la capacidad de adsorción máxima, tal como se indica en la Ecuación 1.7:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e} \quad [\text{Ecuación 1.7}]$$

### 1.8.2.1.3- Modelo de Elovich

Se utiliza generalmente para determinar cinéticas de quimisorción de gases sobre sólidos, aunque también es adecuado para describir la cinética de adsorción de contaminantes en disoluciones acuosas. Este modelo de adsorción presenta una baja velocidad de desorción y puede ser irreversible, la velocidad de retención disminuye con el tiempo de operación debido a un incremento en la cobertura de la monocapa. La ecuación de Elovich, propuesta por Roginsky y Zeldowitsch, se ha aplicado para describir este tipo de adsorción química. La ecuación de Elovich asume que los sitios activos del

adsorbente son heterogéneos [49] y por lo tanto exhiben diferentes energías de activación para la quimisorción. Teng y Hsieh [50] proponen que la constante  $\alpha$  está relacionada con la tasa de quimisorción y  $\beta$  está relacionado con la cobertura de la superficie. La Ecuación 1.8 representa este modelo de quimisorción.

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad [\text{Ecuación 1.8}]$$

La integración de esta expresión, considerando las mismas condiciones de contorno que en los casos anteriores y asumiendo que  $\alpha\beta t \gg 1$ , permite obtener la Ecuación 1.9:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad [\text{Ecuación 1.9}]$$

Los parámetros se pueden obtener por regresión lineal de la representación gráfica de  $q_t$  en función de  $\ln t$ .

## 1.9- Isotermas de adsorción. Modelos teóricos

Existen diversos modelos teóricos utilizados para describir el comportamiento adsorbente-adsorbato. Entre estos, se encuentran los modelos que a continuación serán desarrollados.

### 1.9.1- Isoterma de Langmuir

Supone que la adsorción máxima corresponde a una monocapa saturada de moléculas de adsorbato, no pudiendo migrar las moléculas adsorbidas sobre la superficie del adsorbente. También asume que la superficie de los gránulos adsorbentes o de cada sitio de adsorción es homogénea; y, que el calor de adsorción no varía con la cobertura.

En otras palabras, en términos de la isoterma de Langmuir, la adsorción tiene lugar cuando una molécula de adsorbato choca con un sitio de adsorción desocupado y cada molécula adsorbida tiene el mismo porcentaje de desorción [51]. El modelo puede ser escrito mediante la Ecuación 1.10:

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad [\text{Ecuación 1.10}]$$

Donde  $q_e$  es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente en equilibrio con una solución de concentración  $C_e$ ,  $q_{m\acute{a}x}$  es la cantidad de adsorbato por unidad de masa de adsorbente que forma una monocapa, o sea, la capacidad máxima de adsorción y  $b$  es una constante de equilibrio (constante de Langmuir). La Ecuación 1.11 describe la forma lineal del modelo de Langmuir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x} \cdot b} + \frac{C_e}{q_{m\acute{a}x}} \quad [\text{Ecuación 1.11}]$$

Donde  $b = \frac{k_a}{k_d}$ .

A pesar de la naturaleza de adsorción reversible del modelo de Langmuir, a veces se ajusta bien a la adsorción irreversible.

### 1.9.2- Isoterma Freundlich

Comparando con la isoterma de Langmuir, la isoterma de Freundlich no tiene muchas limitaciones, es decir, se puede tratar tanto con superficies homogéneas como heterogéneas, y tanto la adsorción física como la adsorción química. La Ecuación 1.12 expresa la isoterma de Freundlich.

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n} \quad [\text{Ecuación 1.12}]$$

La Ecuación 1.13 describe la forma lineal del modelo de Freundlich.

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad [\text{Ecuación 1.13}]$$

donde  $K$  y  $n$  son los parámetros a determinar.

### 1.9.3- Modelo de Sips

La isoterma de Sips [52] tiene la forma mostrada en la Ecuación 1.14:

$$q_e = \frac{q_m (K_S C_e)^{1/n}}{1 + (K_S C_e)^{1/n}} \quad [\text{Ecuación 1.14}]$$

Esta ecuación es similar a la isoterma de Langmuir, pero posee el parámetro adicional  $n$ : si este parámetro es igual a la unidad, recuperamos la ecuación de Langmuir, aplicable a superficies ideales y homogéneas. Es decir, el parámetro  $n$  puede ser

identificado como el grado de heterogeneidad del sistema. Esta heterogeneidad puede venir del adsorbato, del adsorbente o de ambos.

### 1.9.4- Modelo de Guggenheim-Anderson-De Boer (GAB)

El modelo de GAB es uno de los modelos más aceptados para las isotermas de adsorción, ya que no solo brinda el valor de humedad de la monocapa ( $X_m$ ), sino que también se puede conocer las energías de interacción entre la primera capa y las moléculas más lejanas a los sitios individuales de sorción.

La forma matemática de esta isoterma está dada por la Ecuación 1.15:

$$q_e = \frac{q_m K_1 C_e}{(1 - K_2 C_e)[1 + (K_1 - K_2)C_e]} \quad [\text{Ecuación 1.15}]$$

donde  $q_m$  es la capacidad máxima de adsorción de la monocapa, mientras que  $K_1$  y  $K_2$  son las constantes de equilibrio de la primer y segunda capa, respectivamente.

### 1.9.5- Modelo de BET

El éxito de la ecuación de BET [53], se debe a que permite determinar de manera relativamente sencilla la superficie de un sólido a partir de la isoterma de adsorción, teniendo siempre en cuenta las siguientes consideraciones:

- No existen sitios preferenciales de adsorción (es decir, todos los sitios tienen la misma energía superficial).
- No existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas.
- Las fuerzas de condensación son activas en la adsorción.

Se busca determinar el número de moléculas de adsorbato necesarias para formar una monocapa sobre la superficie. Conocido este número basta con multiplicarlo por el área ocupada por cada molécula para obtener el área total.

La Ecuación 1.16 representa la forma lineal de la ecuación de BET:

$$\frac{p}{V_a \cdot (p_0 - p)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \frac{p}{p_0} \quad [\text{Ecuación 1.16}]$$

donde  $p$  es la presión de equilibrio,  $p_0$  la presión de vapor del adsorbato puro a la temperatura  $T$ ,  $V_a$  es la cantidad adsorbida por unidad de masa del adsorbente,  $V_m$  es el volumen de gas requerido para formar la monocapa y  $C$  es un parámetro dado por la Ecuación 1.17:

$$C = A \exp \left[ \frac{E_1 - L}{RT} \right] \quad [\text{Ecuación 1.17}]$$

donde  $A$  es un factor vinculado con el cambio entrópico que acompaña a la adsorción,  $R$  es la constante universal del gas ideal,  $E_1$  es el calor de adsorción en la primera capa y  $L$  es el calor de vaporización del adsorbato puro en estado líquido. En general, la ecuación de BET se rectifica en la región de presión relativa entre 0,05 y 0,35. Sin embargo, para el carbón activado la región se ve limitada a 0,05 y 0,2.

En la Ecuación 1.18 se representa la superficie específica del sólido expresada en  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

$$S_{BET} = \frac{V_m}{22414} N \sigma 10^{-18} \quad [\text{Ecuación 1.18}]$$

donde  $V_m$  es el volumen de la monocapa,  $N$  es el número de Avogadro,  $\sigma$  es la coárea de la molécula de gas (expresada en  $\text{nm}^2$ ) y 22414 es el volumen de un mol de gas en condiciones normales de temperatura y presión (expresado en  $\text{cm}^3$ ).

### 1.9.6- Modelo de Toth

El modelo de isoterma de Toth [54] es otro de carácter empírico, derivado de la teoría del potencial y se puede aplicar en sistemas con superficies heterogéneas. Este modelo describe bien muchos sistemas que aún no han alcanzado la capacidad total de la monocapa, y se reduce al modelo de Langmuir para  $t=1$ . La Ecuación 1.19 es una representación del modelo de Toth:

$$q_e = \frac{K_T C_e}{(a_T + C_e)^{1/t}} \quad [\text{Ecuación 1.19}]$$

Los parámetros  $t$  y  $a_T$  ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) son específicos de cada par adsorbente-adsorbato, y ambos son dependientes de la temperatura. En esta ecuación,  $t$  suele ser menor que la

unidad, y como en el modelo de Sips, caracteriza la heterogeneidad del sistema. La forma linealizada del modelo de Toth se puede representar por la Ecuación 1.20:

$$\ln \frac{q_e}{K_T} = \ln C_e - \frac{1}{t} \ln(a_T + C_e) \quad [\text{Ecuación 1.20}]$$

### 1.9.7- Modelo de Temkin

La isoterma de Temkin corresponde a una desviación de la isoterma de Langmuir, la cual se debe a las heterogeneidades de la superficie. La ecuación de Temkin supone que el calor de la adsorción de todas las moléculas en la capa disminuye linealmente con la cobertura debido a las interacciones adsorbente-adsorbato, y que la adsorción se caracteriza por una distribución uniforme de las energías de unión, hasta alguna energía de unión máxima. La adsorción también es heterogénea en este modelo.

La isoterma contiene un factor que explícitamente tiene en cuenta estas interacciones adsorbente-adsorbato. El modelo se puede expresar matemáticamente mediante la Ecuación 1.21:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e) \quad [\text{Ecuación 1.21}]$$

donde  $R$  es la constante universal de los gases,  $b_T$  es una constante relacionada con la entalpía de adsorción y  $A_T$  es la constante de equilibrio.

## 1.10- El carbón activado

### 1.10.1- Generalidades

Es difícil determinar con exactitud cuándo el hombre comenzó a utilizar materiales carbonosos. Lo cierto es que antes del uso de lo que en la actualidad denominamos carbones activados, es decir carbones con una estructura porosa altamente desarrollada, ya se empleó como adsorbente el carbón vegetal, o simplemente maderas parcialmente desvolatilizadas o quemadas.

Los primeros usos de estos primitivos carbones activados, generalmente preparados a partir de madera carbonizada (carbón vegetal), parecen haber tenido aplicaciones médicas. Así, en Tebas (Grecia) se halló un papiro que data del año 1550 a.C. en el que se describe el uso de carbón vegetal como adsorbente para determinadas prácticas médicas. Con posterioridad, en el año 400 a.C., Hipócrates recomienda filtrar el agua con carbón vegetal para eliminar malos olores y sabores y para prevenir enfermedades.

La primera aplicación documentada del uso de carbón activo en fase gas no tiene lugar hasta el año 1793, cuando el Dr. D. M. Kehl utiliza el carbón vegetal para mitigar los olores emanados por la gangrena. El mismo doctor también recomienda filtrar el agua con carbón vegetal.

En 1854 tiene lugar la primera aplicación a gran escala del carbón activo en fase gas, cuando el alcalde de Londres ordena instalar filtros de carbón vegetal en los sistemas de ventilación de las cloacas. En 1872 aparecen las primeras máscaras con filtros de carbón activado utilizadas en la industria química para evitar la inhalación de vapores de mercurio.

El término adsorción no fue utilizado hasta 1881 por Kayser para describir cómo los carbonizados atrapaban los gases. Aproximadamente por estas fechas, R. Von Ostrejko, considerado el inventor del carbón activado, desarrolla varios métodos para producir carbón activo tal y como se lo conoce en nuestros días, más allá de simples carbonizados de materiales orgánicos o del carbón vegetal.

La Primera Guerra Mundial y el uso de agentes químicos durante esta contienda, trajeron como consecuencia la necesidad urgente de desarrollar filtros de carbón activado para máscaras de gas. Sin duda este acontecimiento fue el punto de partida para el desarrollo de la industria del carbón activado, y de un buen número de carbones activados usados no sólo en la adsorción de gases tóxicos sino en la potabilización de agua. A partir de este momento, tuvo lugar el desarrollo de multitud de carbones activados para aplicaciones más diversas: depuración de gases y aguas, aplicaciones médicas, soporte de catalizadores, etc.

En la actualidad está ampliamente implementado el empleo de carbón activo en diversos campos de la industria tales como la industria de los azúcares, la industria química, la industria farmacéutica, etc. y, además, se está incrementando cada vez más su uso en el tratamiento de aguas residuales, potables y en procesos industriales, ya que el carbón activo es la sustancia adsorbente por excelencia. Esta elevada capacidad de adsorción de diversas sustancias, junto con la gran facilidad y rapidez de eliminación del

medio tratado y la posibilidad de, una vez agotado, ser regenerado para su reutilización, permite un tratamiento eficaz y barato en múltiples aplicaciones, en muchas de las cuales es un producto insustituible.

### **1.10.2- Concepto de carbón y su activación**

El carbón es un mineral de origen orgánico constituido básicamente por carbono. Su formación es el resultado de la condensación gradual de la materia de plantas parcialmente descompuestas a lo largo de millones de años.

Con el término genérico de carbón se conoce a los compuestos que tienen en su composición al elemento carbono (C), ordenado regularmente. Los átomos situados en la parte exterior de la estructura cristalina disponen de fuerzas de atracción libre, lo que les permite atraer compuestos existentes en su alrededor inmediato.

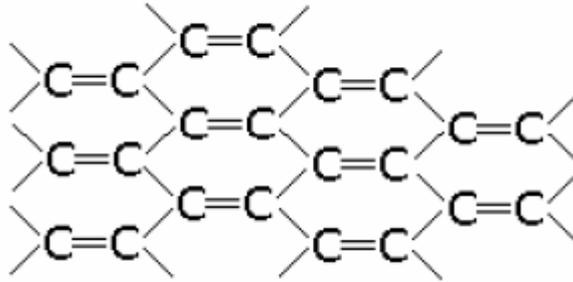
Todos los átomos de carbono de una estructura cristalina se atraen unos a otros, adquiriendo una estructura ordenada.

Una de las maneras más sencillas de diferenciar los carbones que se encuentran en la naturaleza de aquellos que son fabricados por el hombre es de acuerdo con el grado de ordenamiento de sus átomos. En el extremo de mayor orden se encuentra el diamante y poco antes de éste, el grafito.

De acuerdo con esto, un carbón estará más ordenado mientras su proceso de formación se haya llevado a cabo a mayor temperatura y a mayor tiempo.

Todos los átomos de carbono en la superficie de un cristal son capaces de atraer moléculas de compuestos que causan color, olor o sabor indeseables; la diferencia con un carbón activado consiste en la cantidad de átomos en la superficie disponibles para realizar la adsorción. En otras palabras, la activación de cualquier carbón consiste en "multiplicar" el área superficial creando una estructura porosa.

El carbón activado está constituido por microcristales elementales, y lo componen estructuras bidimensionales de planos hexagonales de átomos de carbono, como se muestra en la Figura 1.9, pero que carecen de orden cristalográfico en la dirección perpendicular a las láminas, es decir, los planos se encuentran desplazados unos respecto a otros, por lo que presentan un elevado porcentaje de la estructura altamente desordenada.

**Figura 1.9. Estructura del carbón activado**

Esta estructura del carbón activado, constituida por un conjunto irregular de capas de carbono con espacios producidos por los huecos creados por el plegamiento de las capas, es lo que constituye la porosidad. Esta estructura se muestra en la Figura 1.10.

**Figura 1.10. Representación esquemática de la estructura del carbón activado**

Como ya se mencionó, la adsorción es un proceso por el cual los átomos en la superficie de un sólido atraen y retienen moléculas de otros compuestos. Por lo tanto, al ser un fenómeno que ocurre en la superficie, mientras mayor área superficial disponible tenga un sólido, mejor adsorbente podrá ser.

En busca de una mayor área superficial del carbón se han implementado técnicas de activación que permite llegar a áreas superficiales del orden de 500 a 1500 metros cuadrados o más, por gramo de carbón.

Existen dos tecnologías básicas para lograr la activación del carbón:

**Activación Térmica.** Consiste en oxidar la materia prima a altas temperaturas en una atmósfera inerte o reductora, casi siempre saturada con vapor de agua. La temperatura

debe mantenerse constante por lo general y, dependiendo de la materia prima, se maneja entre 800°C y 1000°C.

Son las altas temperaturas, la atmósfera especial y la inyección de vapor del proceso de fabricación del carbón activado lo que “activa” y crea la porosidad, dejando mayormente una “esponja” de esqueleto de carbón.

**Activación Química.** Consiste en deshidratar la materia prima mediante la acción de un químico como ácido fosfórico, cloruro de zinc o carbonato de potasio. Posteriormente, se carboniza el material a temperatura media (500°C a 600°C) obteniéndose así la estructura porosa.

Por todo ello, cuando se desea remover una impureza orgánica que causa color, olor o sabor indeseable, normalmente la adsorción con carbón activado suele ser la técnica más económica y sencilla.

### 1.10.3- Química superficial del carbón activado

Si bien la capacidad de adsorción depende de la estructura porosa del sólido, existen otros factores que ejercen su influencia, sobre todo en el caso de carbones activados. Por su naturaleza hidrofóbica, los carbones tienden a absorber preferentemente sustancias no polares, pero esta característica se puede alterar por varios motivos:

- bordes, fracturas, imperfecciones estructurales del sólido,
- grupos funcionales con heteroátomos,
- componentes minerales intercalados.

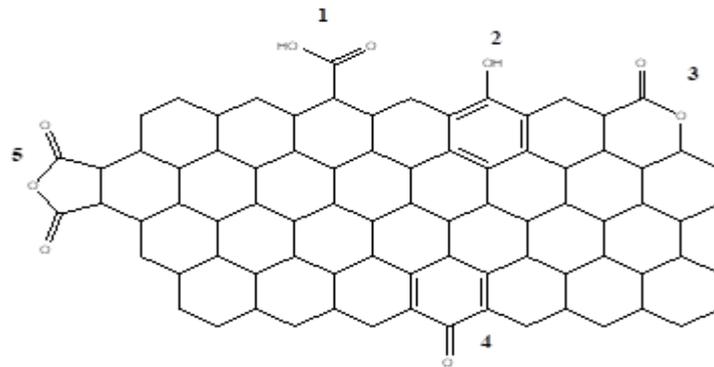
Es así como las propiedades adsorbentes del carbón activado no pueden ser descritas en términos de superficie específica y porosidad exclusivamente. Por esta razón, carbones activados con la misma superficie específica preparados por distintos métodos, pueden presentar diferentes características como adsorbentes.

Los grupos superficiales oxigenados se forman por reacción del C con O<sub>2</sub> u otros agentes oxidantes (O<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, NO, CO<sub>2</sub>, etc.), o con soluciones oxidantes (HNO<sub>3</sub>, NaClO, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, etc.)

No es posible determinar la naturaleza exacta de todos los grupos funcionales presentes en un carbón activado. La Figura 1.11 muestra un esquema representativo de los grupos funcionales que le confieren al carbón propiedades ácido-base.

**Figura 1.11. Tipos de grupos superficiales oxigenados presentes en los carbones activados**

1: ácido carboxílico; 2: fenol; 3: lactona; 4: quinona; 5: anhídrido carboxílico.



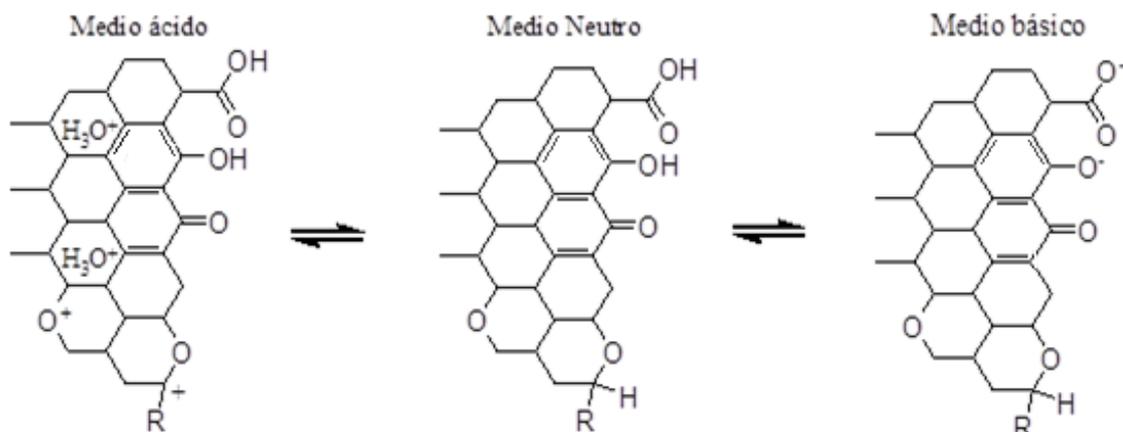
Los grupos superficiales se pueden identificar combinando varias técnicas: titulaciones ácido-base, espectroscopía en el infrarrojo y XPS (espectroscopía de fotoelectrones de rayos X).

El método de titulación ácido-base es el más utilizado por su simplicidad. Para ello se utilizan bases de diferentes fuerzas: NaOH, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Se supone que el NaHCO<sub>3</sub> neutraliza sólo los grupos carboxilos, el Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> los grupos carboxilos y lactonas, el NaOH neutraliza ácidos carboxílicos, fenoles y lactonas. El etóxido de sodio permite determinar carbonilos (también neutraliza todos los grupos ácidos antes mencionados), pero este método ha sido bastante criticado.

No obstante, se prefiere la espectroscopía en el IR para determinar los grupos funcionales presentes.

En la Figura 1.12 pueden observarse las diferentes estructuras de los grupos funcionales presentes en la superficie del carbón dependiendo del pH del medio.

**Figura 1.12. Estructura de los grupos funcionales presentes en la superficie del carbón en medios con distinto pH**



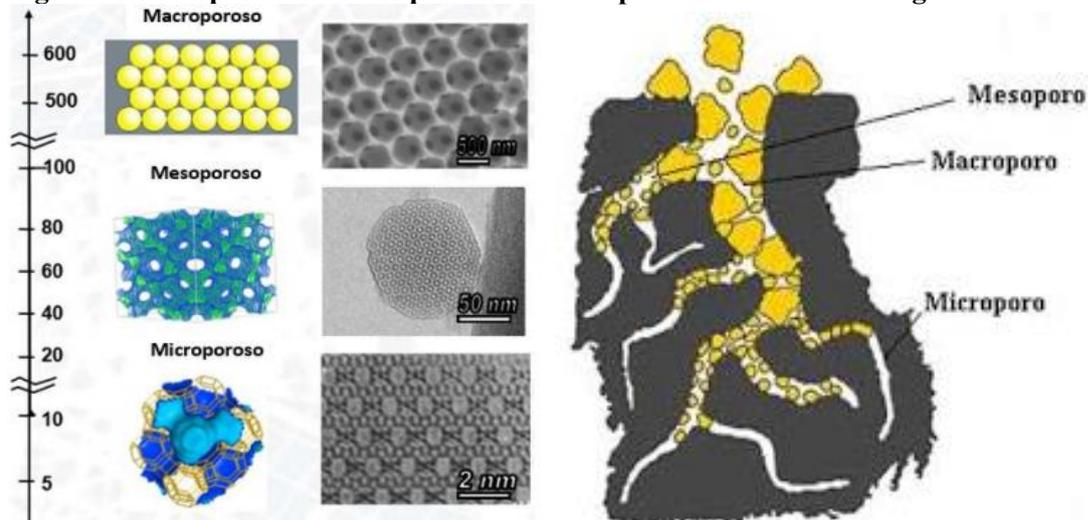
La morfología y porosidad del carbón activado depende directamente de sus precursores y del proceso elegido para su preparación y su activación. La aplicabilidad de un determinado carbón activado para su uso radica en la relación de poros de diferentes tamaños. Así, los poros de menor tamaño son adecuados para la eliminación de gases y vapores, mientras que para solutos de mayor tamaño son adecuados los adsorbentes con una mayor distribución de mesoporos y de macroporos.

Los poros presentes en el carbón activado se pueden clasificar en función de su forma (cilíndricos, rendija, etc.) o de su tamaño. La IUPAC [55] propone la siguiente clasificación de los poros en función de su tamaño:

- Microporos: Ancho inferior a 2 nm.
- Mesoporos: Ancho comprendido entre 2 y 50 nm.
- Macroporos: Ancho mayor a 50 nm.

La Figura 1.13 representa esquemáticamente el sistema poroso de materiales carbonosos, donde se muestran los tres tipos de poros definidos anteriormente.

**Figura 1.13. Representación esquemática de los poros de un material según su tamaño**



## Referencias

- [1] Franklin, J. A. 2014. El futuro del agua en Tucumán.
- [2] Gleick, P. H. 1998. Water in crisis: paths to sustainable use. *Water Pacific Institute for Studies in Development, Environment, and Security*, 654 13th street, Oakland, California 94612 USA.
- [3] Ávila García P. 2016. Hacia una ecología política del agua en Latinoamérica. Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de ciencias Sociales. *Rev. Estud. Soc.* 55:18-31.
- [4] Atlas digital de los recursos hídricos superficiales de la República Argentina. 2003
- [5] Astudillo, D. 2013. Situación ambiental crítica del Salí-Dulce. *Umbrales* N° 25.
- [6] Palladino, G. 2013. El capitalismo verde en las tierras de El Familiar. Transformación de las prácticas económicas y disciplinamiento empresarial en los ingenios tucumanos. *X Jornadas de Sociología. Facultad de Ciencias Sociales*, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires.
- [7] Ferreira, S.E., Montenegro, O.A. Efeitos de aplicacao de la vinhnacas propiedades químicas, físicas e biológicas do solo. 1987. *Boletín Técnico Coopersucar*. Brasil. 36: 1-7.
- [8] Beily M. E. , Bres P. A. , Vallejo J. I. 2015. Energía limpia, para un ambiente sano el INTA produce biogás a partir de la utilización del residuo del destilado de la caña de azúcar.
- [9] Alfaro Portuguez R., Ocampo Chinchilla R. 2013. Cambios Físico-Químicos provocados por la Vinaza en un Suelo Vertisol en Costa Rica. Documento publicado en el *XIX Congreso de la asociación de Técnicos Azucareros de Centroamérica ATACA*. San José. Costa Rica.
- [10] Basanta, R., García, M. Cervantes, J. Mata, H. Bustos, G. 2007. Sostenibilidad del reciclaje de residuos de la agroindustria azucarera: una revisión. *Revista Ciencia y tecnología alimentaria*. 5: 293-305.

- [11] Korndorfer, G. 2009. Impacto ambiental del uso de la vinaza en la agricultura y su influencia en las características químicas y físicas del suelo. Memorias Seminario internacional de Fertilización y Nutrición de la Caña de Azúcar. *Tecnicaña*. Cali, Colombia. 115-122.
- [12] Dávila, J., Machuca F., Marrianga N. 2009. Reducción de demanda química de oxígeno, carbono orgánico total y sólidos totales en vinazas mediante electroflotación/oxidación. *Revista Ingeniería e Investigación*. 29: 35-38.
- [13] Páez, G. 2009. Legislación ambiental enfocada al uso, almacenamiento y aplicación de vinazas en el Valle del Cauca-Colombia. Memorias Seminario internacional de Fertilización y Nutrición de la Caña de Azúcar, *Tecnicaña*. Cali, Colombia. 93-102.
- [14] Muñoz, F. 2009. Resultados experimentales del uso de vinaza. Memorias Seminario internacional de Fertilización y Nutrición de la Caña de Azúcar. *Tecnicaña*. Cali, Colombia. 19-20.
- [15] Rodríguez, S., Bermúdez R., Serrat, M. 2006. Selección de cepas de *Pleurotus ostreatus* para la decoloración de efluentes industriales. *Revista Mexicana de Micología*. 23: 9-15.
- [16] Gutiérrez, C., Grosso J., Bullón, L., Rennola, F., Salazar, A. Cárdenas. 2009 Ultrafiltration of vinasse obtained from ethanol distillation. *Revista Ciencia e Ingeniería*. 30:121-126. ISSN 1316-7081.
- [17] Seixas L. F., Marcelli L. Gimenes, Nádia R. C. Fernandes-Machado. 2016. Tratamento da vinhaça por adsorção em carvão de bagaço de cana-de-açúcar. *Quím. Nova* 39: 2.
- [18] Díaz M. A., Marrero, A., Cabrera Díaz, C., Regalon R. 2019. Evaluation of Rusten's model in an aerated packaged filter treating Cuban raw vinasse. *RIHA*. 40: 2. ISSN 1680-0338.
- [19] Lorenzo-Acosta, Y., Doménech-López, F., Sánchez, F., Almazán-del Olmo O., Chanfón-Curbelo J. M. 2015. Tratamiento industrial de vinazas de destilerías en reactores UASB. *Tecnología química*. Vol. XXXV, No. 1. e-ISSN: 2224-6185.

- [20] Cabrera Díaz, A., Díaz Marrero, M. A., 2013. Cuban vinasse treatment in anaerobic packed-up ascending flow reactor. *RIHA* 34: 2. ISSN 1680-0338.
- [21] Badajoz, S., Pérez Báez, P., Ovidio, S., López-Pérez, L. 2001. Estudio y análisis económico en el tratamiento de vinazas. *Tecnología del Agua.*, 21: 48-56. ISSN 0211-8173.
- [22] Torres Gaviria, L. F., Ocampo Vélez J. C., Socarrás Cárdenas, A. 2019. Reduction of the potassium level in the distillation vinasse using ion exchangeresin. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental.* 10: 107-118. ISSN: 21456097
- [23] Chaile, A. P., Viera, H. A., Ferreyra de Ruiz Holgado, M. M. E. 2015. Oxidación y recuperación de sales inorgánicas de un efluente de la industria alcoholera. *Gestión de la calidad, calidad ambiental, responsabilidad social empresaria.*
- [24] Bordonal, R. de O., Carvalho, J.L.N., Lal, R., de Figueiredo, E.B., de Oliveira, B.G., La Scala, N. 2018. Sustainability of sugarcane production in Brazil. A review. *Agron. Sustain. Dev.* 38.
- [25] Christofolletti, C.A., Escher, J.P., Correia, J.E., Marinho, J.F.U., Fontanetti, C.S., 2013. Sugarcane vinasse: environmental implications of its use. *Waste Manag.* 33: 2752-276.
- [26] Laime, E.M. 2011. Possibilidades tecnologicas para a destinacao da vinhaca. *Revista Trópica: Ciências Agrárias e Biológicas*, 5 (3): 16-29.
- [27] Morandini, M.; C. Sotomayor; S. Sotillo; H. Rojas Quinteros y A. Sanzano. 2016. Efecto de la aplicación de vinaza cruda en suelos cañeros de la provincia de Tucumán. *XX Reunión Técnica Nacional de la Caña de Azúcar (SATCA).*
- [28] Agarwal, C.S. & Pandey, G.S. 1994. Soil pollution by spentwash discharge: Depletion of manganese (II) and impairment of its oxidation. *Journal of Environmental Biology*, 15:49-53.
- [29] Kumar, S. & Viswanathan, L. 1991. Production of biomass, carbon dioxide, volatile acids, during distillery waste treatment by bacterial strains. *Enzyme and Microbial Technology*, 13(2):179-187.

- [30] Moreno-Piraján, J. C., Navarrete, L. F., Giraldo, L., García V. 2007. Adsorción de Fenol y 3-Cloro Fenol sobre Carbones Activados mediante Calorimetría de Inmersión *Información Tecnológica*. 18 (3): 71-80.
- [31] Makan, A.; Assobhei, O. & Mountadar, M. 2014. Initial air pressure influence on in-vessel composting for the biodegradable fraction of municipal solid waste in Morocco. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 11(1):53-58.
- [32] Minale, M. & Worku, T. 2014. Anaerobic co-digestion of sanitary wastewater and kitchen solid waste for biogas and fertilizer production under ambient temperature: Waste generated from condominium house. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 11(2):509-516.
- [33] Ishizaki, C., Martí, I. 1981 “Surface oxides structures on a commercial activated carbon”. *Carbon* 19, 409-412.
- [34] P. Atkins. 1998. *Physical Chemistry*, 6th edn. *Freeman*.
- [35] Bansal. R.C; Goyal, M. 2005. *Activated Carbon Adsorption*. United States of America.
- [36] Barrow, G. 1975. *Química Física*, 3° ed. España: *Ed. Reverté*
- [37] Molina Sabio, M., Salinas-Martinez, C., Rodriguez-Reinoso, F., Puente-Ruiz, C., Linares-Solano, A. 1985. A comparissono of different tests to evaluate the apparent surface area of activated carbon. *Carbon* 23:91-96.
- [38] Müller, G., Radke, C.J., and Prausnitz, J.M. 1985. Adsorption of weak electrolytes from dilute aqueous solution onto activated carbon” Part I. Single-solute systems. *J. Colloid Interface Sci.*, 103:466–83.
- [39] Ei-Nahhal, Y., Safi, J. 2010. Adsorption of bromoxynil by modified bentonite: influence of pH and temperature. *J. Pest. Sci.* 35: 333-338.
- [40] Sheng, G., Yang, Y., Huang, M., Kai Yang, K. 2005. Influence of pH on pesticide sorption by soil containing wheat residue-derived char. *Environ. Pollut.* 134:457–463.

- [41] Ke, C., Gan, J., Chen, J., Wang, Z., Huang, K., Li, L., Lin, Q. 2012. Influence of pH, ionic strength and temperature on adsorption of endosulfan to the aquaculture pond. *Fresenius Environmental Bulletin* 12:3853-3858.
- [42] Yang, Y., Chun, Y., Sheng, G., Huang, M. 2004. pH-Dependence of Pesticide Adsorption by Wheat-Residue-Derived Black Carbon, *Langmuir* 20:6736-6741.
- [43] Qiu, Y., Xiao, X., Cheng, H., Zhou, Z., Daniel Sheng, G.D. 2009. Influence of Environmental Factors on Pesticide Adsorption by Black Carbon: pH and Model Dissolved Organic Matter, *Environ. Sci. Technol.* 43:4973-4978.
- [44] Bercic, Gorazd; Pintar, Albin; Levec, Janez. 1996. Desorption of phenol from Activated Carbon by Hot Water Regeneration. Desorption Isotherms. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (12):4619-4625.
- [45] Giles, C.H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N., Smith, D. 1960. Studies in Adsorption: Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms and Its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Area Solids. *Journal of the Chemical Society* 14:3973-3993.
- [46] Bordonal, R. de O., Carvalho, J.L.N., Lal, R., de Figueiredo, E.B., de Oliveira, B.G., La Scala, N. 2018. Sustainability of sugarcane production in Brazil. A review. *Agron. Sustain. Dev.* 38.
- [47] Escobar, M., Goyanes, S., Corcuera, M. A., Eceiza, A., Mondragon, I., Rubiolo, G. H., Candal, R. J. 2009. Purification and functionalization of carbon nanotubes by classical and advanced oxidation processes. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 9: 6228–6233.
- [48] Harper, G. L. 1980. Combustion system development for firing of pulverized bagasse. *Thesis*. In Louisiana State University, Mechanical Engineering Department, Baton Rouge, LA. USA
- [49] Cheung, C.W., Porter, J.F., McKay, G. 2001. Adsorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. *Water Res.* 35:605–612.
- [50] Teng, H., Hsieh, C. 1999. Activation energy for oxygen chemisorption on carbon at low temperatures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38:292–297.

- [51] Langmuir, I. 1916 *J. Am. Chem. Soc.* 38(11):2221.
- [52] Sips, R. 1948. Combined form of Langmuir and Freundlich equations. *J. Chem. Phys.* 16(5):490.
- [53] Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. 1938. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60(2):309.
- [54] Toth, J. 1971. State equations of the solid-gas interface layers. *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae.* 69(3):311.
- [55] IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt. 1, 1972. Colloid and Surface Chemistry. *Pure Appl. Chem.* 31:578.

## 2-Materiales y Métodos

## 2.1- Solventes y reactivos

### 2.1.1- Reactivos inorgánicos

- ✚ Carbonato de sodio, reactivo analítico, Mallinkrodt.
- ✚ Hidróxido de sodio, pro-análisis (ACS), Cicarelli.
- ✚ Ácido clorhídrico 37%, Reactivo analítico, Anedra.
- ✚ Bicarbonato de sodio, Anedra.
- ✚ Biftalato de potasio, pro-análisis, BioPack.
- ✚ Ferroína, BioPack
- ✚ Sulfato de magnesio, anhidro,  $\geq 95\%$ , Sigma-Aldrich.

### 2.1.2- Reactivos orgánicos

- ✚ Reactivo Follin-Ciocalteu. Sigma-Aldrich.
- ✚ Ácido protocatecúquico (ácido 3,4-dihidroxibenzoico), Sigma-Aldrich.
- ✚ Albúmina sérica bovina (BSA), RMBio.
- ✚ Comasie Brilliant Blue G-250, Sigma-Aldrich.

### 2.1.3- Solventes orgánicos

- ✚ Acetato de etilo, 99,5% R.A. Anedra.
- ✚ Diclorometano, Anedra.
- ✚ Metanol, Anedra
- ✚ n-Hexano (mezcla de isómeros), RA-ACS, 98,5%, Anedra.
- ✚ Ácido fórmico. Carlo Erba.

## 2.2- Equipamiento utilizado

- ✚ Cromatógrafo Gaseoso HP 5890 Serie II Plus con detector de masas HP 5972A.
- ✚ Espectrofotómetro UV-visible Hewlett Packard 8452A de simple haz con arreglo de diodos y celdas de cuarzo.
- ✚ Cromatógrafo Líquido de Alta Resolución, marca Agilent, modelo 1100, detectores en tándem a un arreglo de diodos (DAD) con rango de medición entre

- 190-900 nm y un espectrómetro de masas, de cuadrupolo simple, marca Agilent modelo VL.
- ✚ Espectrómetro Infrarrojo con Transformada de Fourier, modelo Thermo Nicolet Nexus 670.
  - ✚ Equipo para determinación de Superficie Específica BET Micromeritics ASAP 2010.
  - ✚ Termobalanza Seiko Exstar 6000 TGA/DTA 6200.
  - ✚ Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) microscopio modelo JEOL JSM 6400, dotado con un cañón de electrones de cátodo termoiónico con filamento de tungsteno y detector de 25kV.
  - ✚ Termostatizador marca Julabo 13.
  - ✚ Bomba peristáltica Dinko modelo D-25V.
  - ✚ Horno de vacío marca Napco 5831.
  - ✚ Platinas Decalab FBR.
  - ✚ TOC-5000A marca SHIMADZU
  - ✚ pHmetro Altronix EZDO-PC
  - ✚ Conductímetro HM COM-100

## 2.3- Muestra de vinaza

La muestra de vinaza fue suministrada por el ingenio Santa Bárbara, ubicado en el departamento de Río Chico en la provincia de Tucumán, República Argentina. Esta refinera utiliza melaza como materia prima para la producción de alcohol etílico. Dicha muestra se conservó en recipientes plásticos a una temperatura de 4°C.

## 2.4- Adsorbentes

Los materiales carbonosos comerciales utilizados fueron:

- ✚ Carbón activado en polvo CARBOPAL (MB 4S). El cual fue adquirido en forma de polvo.
- ✚ Carbón activado en pellets CAT (Hydrogen Sulfide Cat-Ox 4mm pellet), el cual se comercializa en forma de pellets. Los cilindros de carbón fueron molidos utilizando un mortero.

- ✚ Carbón activado en polvo CONCARBO (granulado GWP 12/40). Este carbón es de origen vegetal, fabricado con carozos de duraznos (lo que asegura un 99% de dureza y gran resistencia a la destrucción mecánica). Dicho carbón granulado fue molido utilizando un mortero.
- ✚ Carbón activado en polvo CHAC (granulado YH-CY03). Este carbón de origen vegetal fue molido utilizando un mortero.

## **2.5- Caracterización de la vinaza**

### **2.5.1- Medición del pH**

El pH se midió directamente de la muestra siguiendo la metodología propuesta en el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [1], realizando el análisis por triplicado, en donde se sumerge el electrodo del potenciómetro (Altronix EZDO-PC pHmeter), registrando la lectura cuando ésta se estabiliza.

La calibración del equipo se realizó periódicamente mediante el empleo de soluciones buffer de pH 4, pH 7 y pH 10, disponibles comercialmente (Hach).

### **2.5.2- Color**

Para la determinación de color se siguió el método utilizado por Song y colaboradores [2], el cual sugiere la evaluación de la absorbancia a 475 nm dado que esta es la longitud de onda característica del color café, metodología aplicada también por Ryan y colaboradores [3] en el estudio de remoción de color en la vinaza por tratamiento fisicoquímico. La determinación se realizó sobre una muestra (previamente centrifugada a 10000 rpm durante 10 minutos) a 20 °C en un espectrofotómetro a la longitud de onda de 475 nm con celda de cuarzo esmerilada de 10 mm de camino óptico. Para la vinaza cruda se realizó dilución en agua destilada en proporción 1:4 para que la lectura de absorbancia estuviera dentro del rango de determinación del espectrofotómetro.

### **2.5.3- Conductividad eléctrica (CE)**

La conductividad eléctrica es la propiedad que presentan las soluciones para conducir el flujo de la corriente eléctrica y depende de la presencia de iones, su

concentración y la temperatura de medición. La misma representa la concentración de sales en aguas naturales, también permite describir las variaciones de los sólidos disueltos en las descargas, facilita el trabajo de laboratorio, pues se emplea para calcular diluciones y controlar la calidad de otras pruebas.

La conductividad eléctrica de la muestra de vinaza se realizó siguiendo la metodología propuesta en el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [4] y por triplicado, en donde se introdujo el electrodo del conductímetro (HM COM-100) registrando la lectura cuando éste se estabilizó.

#### **2.5.4- Determinación de sólidos totales, sólidos en suspensión y sólidos disueltos**

Los sólidos presentes en una muestra de agua pueden clasificarse de la siguiente manera:

- ✚ Sólidos totales: La cantidad de sólidos totales en un agua residual se refiere a la cantidad de materia en fase sólida que se obtiene después de evaporar el agua en una estufa a una temperatura entre 103-105 °C.
- ✚ Sólidos en suspensión: Corresponde a la fracción de sólidos retenidos por un filtro de fibra de vidrio que posteriormente se seca a 103-105°C hasta peso constante.
- ✚ Sólidos disueltos: El contenido de sólidos disueltos puede estimarse por diferencia entre los sólidos totales y los sólidos en suspensión. Se podría también discernir entre los sólidos volátiles, que corresponde a la fracción orgánica, y los sólidos no volátiles, que corresponden a la fracción inorgánica.

La importancia de la determinación de sólidos en suspensión radica en que a altas concentraciones causan importantes inconvenientes:

- La turbidez resultante en los cursos de agua evita la penetración de la luz solar limitando el desarrollo normal de las plantas acuáticas, así como también irrita las branquias de los peces, altera su movilidad y reduce su crecimiento.

- Disminuye la eficacia de agentes desinfectantes utilizados en el proceso de potabilización del agua [5].

Para el análisis de los sólidos presentes en la vinaza se utilizaron las técnicas que se proponen en el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [6], las cuales se describen a continuación.

#### 2.5.4.1- Determinación de sólidos totales

En un matraz aforado se midieron 100 ml de muestra de vinaza previamente homogeneizada. Dicha muestra se evaporó totalmente en baño maría en una cápsula de porcelana previamente tarada. Luego se colocó en estufa a 105 °C. Se dejó enfriar en desecador y posteriormente se pesó. Este ciclo se repitió hasta peso constante.

El aumento de peso de la cápsula corresponde a los sólidos totales contenidos en los 100 ml de muestra. Por lo tanto, los sólidos totales se determinaron utilizando la siguiente Ecuación 2.22:

$$\text{Sólidos totales} = \frac{(A-B) \cdot 1000}{\text{Volumen de muestra (ml)}} \quad [\text{Ecuación 2.22}]$$

Donde:

A= Peso del residuo seco + peso de la cápsula en mg

B= Peso de la cápsula en mg

#### 2.5.4.2- Determinación de sólidos suspendidos

Se filtró la muestra previamente homogeneizada, mediante un filtro de membrana magna de nylon (OSMONICS INC; tamaño de retención de partículas 0,22 µm, 13mm), previamente tarado en seco. El residuo retenido en el mismo se seca a peso constante a 103 - 105° C. El aumento de peso del filtro representa los sólidos totales en suspensión. Los sólidos suspendidos totales se determinaron con la siguiente Ecuación 2.23:

$$\text{Sólidos totales en suspensión} = \frac{(A-B) \cdot 1000}{\text{Volumen de muestra (ml)}} \quad [\text{Ecuación 2.23}]$$

Donde:

A=Peso del residuo seco + peso del filtro en mg.

B= Peso del filtro en mg.

### 2.5.4.3- Determinación de sólidos disueltos

Debido a que los sólidos disueltos totales son los sólidos que permanecen después de filtrar y evaporar a sequedad una muestra, estos pueden determinarse a partir de la diferencia entre los sólidos totales y los sólidos en suspensión, por lo tanto, mediante la Ecuación 2.24 se determinó la cantidad de sólidos disueltos presentes en la muestra de 100 ml de vinaza.

$$\text{Sólidos disueltos} = \text{Sólidos totales} - \text{Sólidos suspendidos} \quad [\text{Ecuación 2.24}]$$

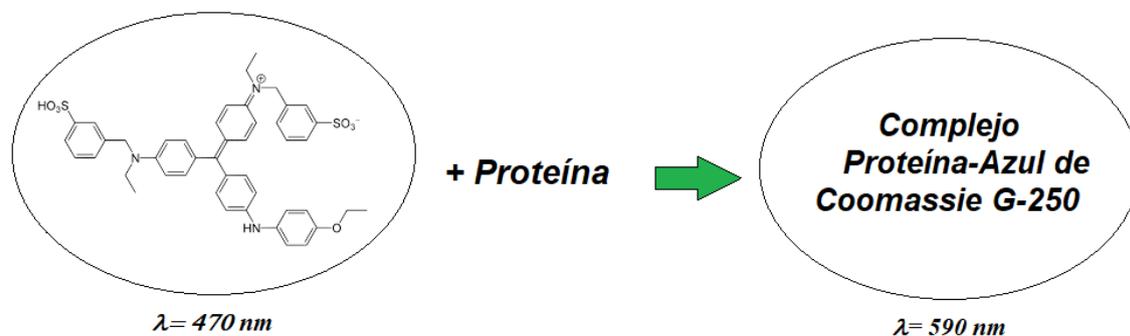
### 2.5.5- Cuantificación de proteínas. Ensayo de Bradford

El ensayo de Bradford, originalmente descrito por la Dra. Marion Bradford en 1976, es uno de los métodos colorimétricos más conocido para la determinación de la cantidad de proteínas en una muestra. Este ensayo se basa en la formación de un complejo entre el colorante azul brillante de Coomassie G-250 y las proteínas en solución. El colorante libre existe en cuatro formas iónicas. En condiciones ácidas, el colorante Azul Brillante de Coomassie G-250 queda mayoritariamente en su forma catiónica protonada, que presenta coloración roja con un máximo de absorción de 470 nm. La unión del colorante Azul Brillante de Coomassie G-250 a las proteínas induce la conversión del colorante a una forma estable no protonada, de coloración azul, y con un máximo de absorción de 590 nm. Esta forma, azul y no protonada es detectada por la lectura de absorbencia a 590 nm por espectrofotometría a fin de cuantificar la concentración de proteínas [7]. El colorante se une principalmente a residuos de arginina, triptófano, tirosina, histidina y fenilalanina [8].

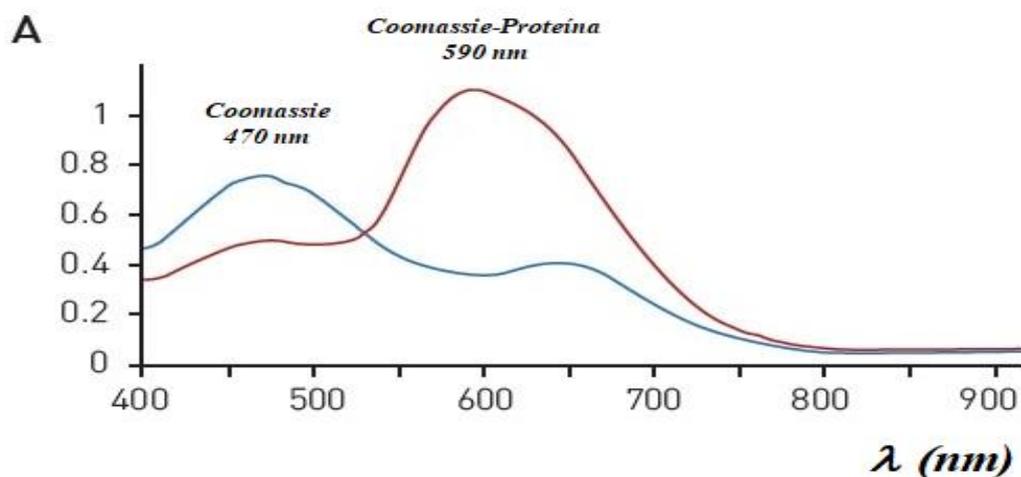
Dicho ensayo es un método sensible (1-15 microgramos de proteína), dado que el complejo proteína-colorante presenta un coeficiente de extinción molar elevado, y las únicas sustancias que pueden producir interferencias son los detergentes y las soluciones básicas. Otra ventaja del método se basa en que es un método rápido (la reacción se

completa en aproximadamente 2 minutos) y fácilmente reproducible. La Figura 2.1 representa las etapas del proceso, mientras la Figura 2.2 representa los espectros de absorción de reactivos y productos de dicho ensayo.

**Figura 2.1. representación esquemática del ensayo de Bradford**



**Figura 2.2. Espectro de absorción uv de los reactivos y productos en el ensayo de Bradford**



Este ensayo se realizó con un desarrollo previo de una curva de calibración utilizando albúmina sérica bovina (BSA) en un rango de 0 a 60  $\mu\text{g}$ ; de tal manera que el volumen final en cada tubo sea de 300  $\mu\text{l}$ .

Finalmente se añadió el reactivo de Bradford a todos los tubos; tanto a las diluciones que contienen la albúmina como a la que contiene la solución de vinaza. Se agitaron los tubos y a continuación se procedió a la lectura de la absorbancia a 590 nm en un espectrofotómetro (Hewlett Packard 8452).

### 2.5.6- Determinación de carbono orgánico total (TOC)

El carbono orgánico total (TOC) es uno de los parámetros compuestos más importantes en la evaluación de la contaminación orgánica del agua. Dado que incluye todos los compuestos orgánicos presentes en la muestra, y como parámetro sumatorio, aporta una medida fácil, rápida y precisa.

El carbono orgánico total (TOC) se enlaza con hidrógeno u oxígeno para formar compuestos orgánicos. El carbono inorgánico (IC o TIC) es la base estructural de los compuestos inorgánicos tales como carbonato, bicarbonato y dióxido de carbono disuelto.

Las dos formas de carbono componen el carbono total (TC) y la relación entre ellas es expresada como  $TC=IC+TOC$ .

Antes de realizar la medida del TOC en la muestra de vinaza, se calibró el equipo (TOC-5000A marca SHIMADZU) con soluciones de concentraciones crecientes de biftalato de potasio y de bicarbonato de sodio (0 ppm, 20 ppm, 40 ppm, 60 ppm, 80 ppm, 100 ppm). Luego se midió la muestra de vinaza.

A partir de la obtención de los parámetros TC e IC dados por el equipo, mediante la relación  $TOC=TC-IC$  se obtuvo el valor del carbono orgánico total.

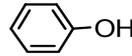
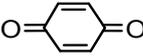
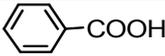
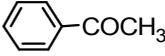
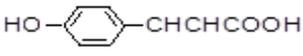
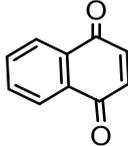
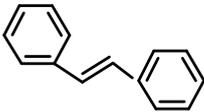
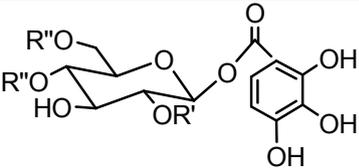
### 2.5.7- Determinación de los compuestos fenólicos totales (TPC)

La presencia de compuestos fenólicos en efluentes industriales resulta indeseable dado que esta provoca diversos efectos adversos. Las altas concentraciones de estos compuestos en los recursos hídricos manifiestan una elevada demanda química de oxígeno (DQO) y toxicidad que resulta perjudicial para la fauna y flora acuática. Esta nocividad se ve incrementada por su capacidad de combinarse con el cloro añadido al agua durante los tratamientos potabilizadores en aguas residuales, formando compuestos fenil policlorados que son más tóxicos y resistentes a la biodegradación que el propio fenol.

La presencia de fenoles en vinazas de caña de azúcar se debe en parte, a la degradación parcial de estructuras lignocelulósicas que provienen de la porción residual de las fibras que permanecen en el jugo de caña luego de producirse la extracción de éste [9].

La característica general de los compuestos fenólicos es que tienen anillos aromáticos con grados de hidroxilación variable y la mayoría se encuentran en forma conjugada con uno o más restos de azúcares unidos a grupos hidroxilo o directamente al anillo aromático, incluso pueden encontrarse asociados a otros compuestos [10]. La diversidad estructural deriva en una amplia gama de fenoles [11]. Aunque pueden encontrarse distintas clasificaciones de polifenoles, dependiendo de su complejidad química, pueden agruparse en  $C_6$ ,  $C_6-C_n$ ,  $C_6-C_n-C_6$ , siendo  $n \leq 3$ . La Tabla 2.1 muestra los diferentes grupos de fenoles y algunos ejemplos de cada grupo.

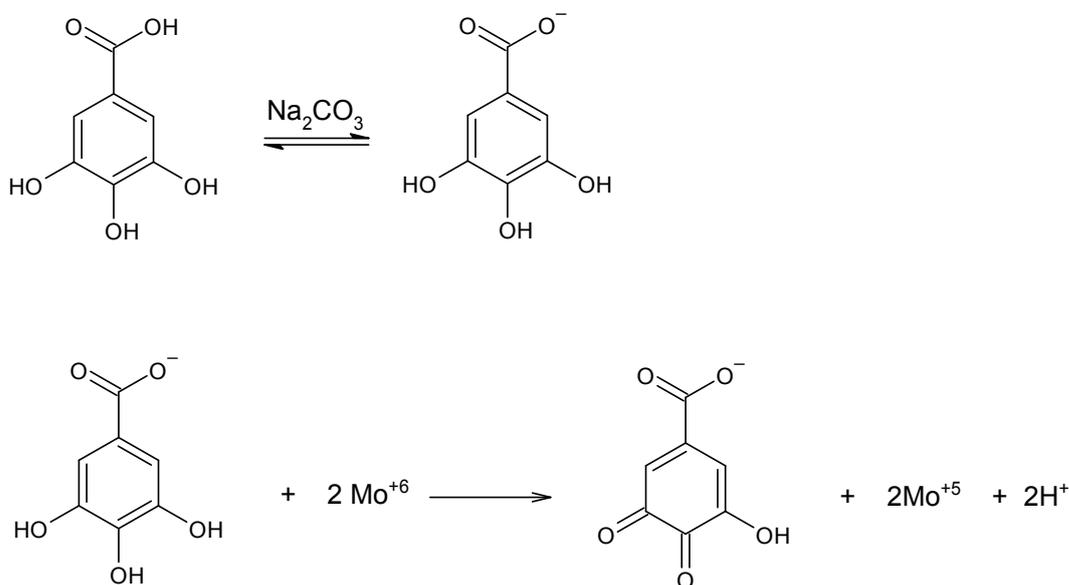
**Tabla 2.1. Clasificación de compuestos fenólicos.**

Clase	Esqueleto químico	Estructura básica
Fenoles simples	$C_6$	
Benzoquinonas	$C_6$	
Ácidos fenólicos	$C_6-C_1$	
Acetofenonas	$C_6-C_2$	
Ácido hidroxicinámico	$C_6-C_3$	
Naftoquinonas	$C_6-C_4$	
Estilbenos	$C_6-C_2-C_6$	
Taninos hidrolizables (unidades de ácido gálico o elágico unidos a carbohidratos)	Estructuras variadas	

El método de Folin-Ciocalteu se basa en la capacidad de los fenoles para reaccionar con agentes oxidantes. El reactivo de Folin-Ciocalteu contiene molibdato y tungstato sódico, que reaccionan con cualquier tipo de fenol, formando complejos fosfomolibdico-fosfotúngstico. La transferencia de electrones a pH básico reduce los complejos fosfomolibdico-fosfotúngstico en óxidos, cromógenos de color azul intenso, de tungsteno ( $W_8O_{23}$ ) y molibdeno ( $Mo_8O_{23}$ ), siendo proporcional este color al número de grupos hidroxilo de la molécula [12].

La reacción es un proceso redox, por lo que además puede considerarse como un método de medida de la actividad antioxidante total. La oxidación de los polifenoles presentes en la muestra causa la aparición de una coloración azulada que presenta un máximo de absorción a 765 nm, y que se cuantifica por espectrofotometría en base a una recta patrón de ácido gálico (Figura 2.3). Se trata de un método preciso y sensible, que puede sufrir numerosas variaciones, fundamentalmente en lo relativo a los volúmenes utilizados de la muestra a analizar, concentración de reactivos y tiempo de reacción.

**Figura 2.3. Reacción del ácido gálico con el reactivo de Folin-Ciocalteu**



La determinación de fenoles totales en vinaza se realizó mediante el método Follin-Ciocalteu, en el cual la vinaza se diluyó con agua destilada en una proporción 2:1 v/v, posteriormente se centrifugó durante 15 minutos a 3500 rpm. El sobrenadante se filtró en filtro de nylon de 0,22  $\mu m$  de diámetro de poro. Se tomaron 0,1 ml de solución por triplicado y se adicionaron 6,0 ml de agua destilada, 0,5 ml de reactivo Follin-Ciocalteu y se dejó reposar durante 5 minutos.

Posteriormente se adicionó 1,5 ml de solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  al 20%, y se dejó reposar en oscuridad total durante 2 horas. Finalmente se determinaron las absorbancias de las muestras en un espectrofotómetro (Hewlett Packard 8452A) a una longitud de onda de 765 nm. La concentración de fenoles totales fue calculada mediante la ecuación de la recta de una curva estándar con ácido protocatecúquico (ácido 3,4-dihidroxibenzoico) a diferentes concentraciones (30, 40, 50, 60, 70 y 80 ppm).

### **2.5.8- Análisis mediante cromatografía líquida de alta resolución acoplada a un espectrómetro de masa (HPLC-MS)**

La cromatografía líquida de alta resolución acoplada a un espectrómetro de masa es una técnica que permite la separación de los componentes de una muestra mediante interacciones físicas y/o químicas de los diferentes analitos, en su paso a través de una columna que contiene la fase estacionaria, y arrastrados por la fase móvil líquida (eluyente).

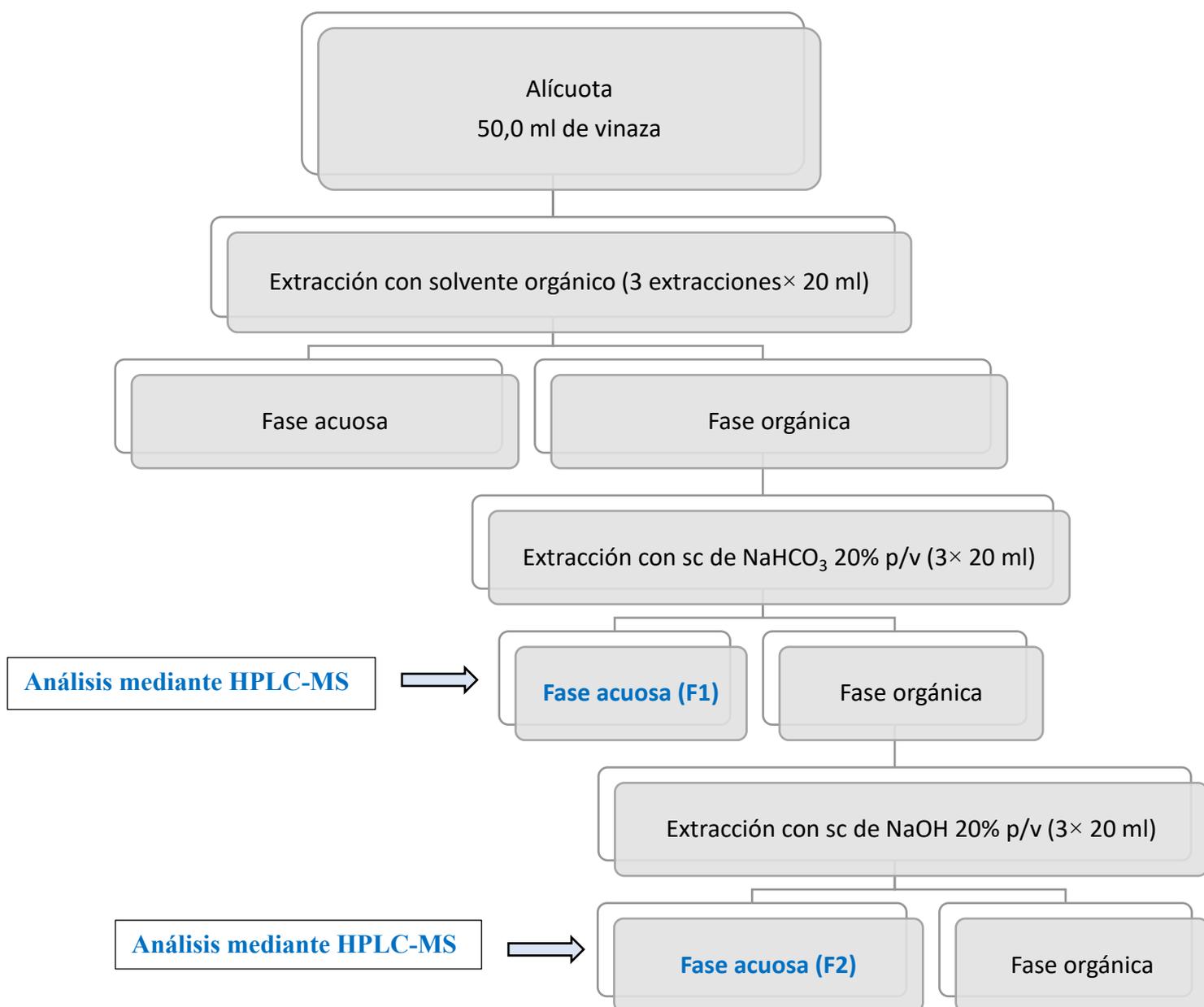
En primer lugar, se deben determinar las condiciones óptimas para que la separación sea efectiva. Al desarrollar un método analítico hay que tener en cuenta la columna utilizada, el material, las dimensiones, el filtro, el tipo de partícula, la forma, el diámetro del poro, y el rango de pH recomendado para el uso de la columna, así como para la estabilidad de los compuestos a analizar.

Existe un uso extendido de los procedimientos analíticos por HPLC, así como una diversidad de columnas comerciales. Con relación a los parámetros de operación deben definirse la secuencia de los blancos de inyección, sistemas estándar adecuados y las muestras, así como las velocidades de flujo, temperaturas, la preparación de la fase móvil y su gradiente, incluyendo el orden o la adición de los reactivos y los métodos de desgasificación y filtración.

#### Preparación de las muestras para el análisis por HPLC

En principio se realizaron sobre la muestra de vinaza extracciones con solventes orgánicos (acetato de etilo, diclorometano). Las fases orgánicas resultantes se extrajeron con soluciones de variada alcalinidad siguiendo la ruta ilustrada en la Figura 2.4.

Figura 2.4. Esquema del procedimiento seguido para el análisis por HPLC-MS



El procedimiento antes descrito se realizó con alícuotas de vinaza a pH original (4,74). El análisis de compuestos fenólicos presentes en los extractos se realizó mediante HPLC-MS. Las fracciones obtenidas utilizando como solvente acetato de etilo se nombrarán como F1A y F2A. Los extractos resultantes luego de utilizar diclorometano se nombrarán como F1D y F2D.

El cromatógrafo fue un sistema Agilent 1100 LC (Agilent Technologies Inc., EE. UU.) equipado con una bomba binaria y un detector de red de diodos (DAD), y acoplado con un cuadrupolo MSD VL (Agilent Technologies, EE. UU.) con una interfaz de

ionización por electropulverización (ESI). Se utilizó un inyector Rheodyne7725i con un bucle de 20  $\mu$ L. La adquisición y el análisis de los datos se realizaron con LC / MSD Agilent ChemStation. Las separaciones cromatográficas se realizaron en una columna Gemini C-18 (150 mm  $\times$  4 mm, tamaño de poro de 3 m). La columna se mantuvo a temperatura ambiente ( $22 \pm 1$  °C).

Las condiciones cromatográficas óptimas para la separación del compuesto fenólico se lograron utilizando dos fases móviles A (metanol) y B (agua que contiene 0.1% de ácido fórmico) en el siguiente perfil de gradiente: constante 20% A (2 min), de 20% A a 90% A a 7% / min (10 min), constante 90% A (8 min), desde 90% A a 10% A a 7% / min (10 min), constante 20% A (2 min). El tiempo total de ejecución fue de 32 minutos y el caudal se mantuvo constante en 0,5 ml / min.

La ionización por electropulverización se realizó utilizando nitrógeno para ayudar a la nebulización, a un caudal de 7 l/min, y una presión del nebulizador de 40 psi. La temperatura y el voltaje de los capilares se ajustaron a 330°C y 3000V, respectivamente. Se usó el modo de ion de exploración positiva para identificar los picos base valores m/z para cada pico cromatográfico. Los m/z fueron escaneados entre 50 y 1000 u.m.a.

Los diferentes compuestos fenólicos se identificaron tentativamente por medio de sus valores m/z y se verificaron los fragmentos obtenidos dentro de cada espectro de masas en comparación con los compuestos fenólicos encontrados previamente en la literatura [13-15].

### **2.5.9- Análisis por cromatografía gaseosa acoplada a un espectrómetro de masa (CG-MS)**

La cromatografía gaseosa acoplada a un espectrómetro de masa es una técnica que permite la separación de los componentes de una muestra mediante la interacción de los diferentes analitos previamente volatilizados en la cámara de inyección, con una fase estacionaria contenida en una columna capilar. En este caso la fase móvil está constituida por un gas inerte.

Esta técnica permite analizar y cuantificar compuestos trazas en mezclas complejas con un alto grado de efectividad.

La instrumentación requerida para cromatografía de gases es mucho más sencilla y económica que la empleada en HPLC. Sin embargo, en cromatografía de gases, la influencia de la temperatura sobre la distribución del equilibrio es considerable, a diferencia de la cromatografía líquida. Por ello, la cromatografía de gases presenta limitaciones en tres casos:

- compuestos poco volátiles, generalmente los de peso molecular superior a 300 u.m.a.
- compuestos sensibles a una elevación de la temperatura, incluso moderada (determinados compuestos de interés biológico).
- compuestos que se encuentran en forma iónica (puesto que son en general poco volátiles).

Por esta razón, la cromatografía de gases se emplea cuando los componentes de la mezcla problema son volátiles o semivolátiles y térmicamente estables a temperaturas de hasta 350-400°C. En cambio, cuando los compuestos a analizar son poco volátiles y/o termolábiles, la técnica separativa adecuada suele ser la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

Una mezcla de compuestos inyectada en el cromatógrafo de gases se separa en la columna cromatográfica obteniendo la elución sucesiva de los componentes individuales aislados que pasan inmediatamente al espectrómetro de masas. Cada uno de estos componentes se registra en forma de pico cromatográfico y se identifica mediante su respectivo espectro de masas. Por lo tanto, la cromatografía gaseosa y la cromatografía líquida de alta resolución fueron utilizadas en forma complementaria para determinar de modo exhaustivo la composición de la vinaza. La CG permitió identificar los compuestos volátiles extraídos previamente utilizando solventes orgánicos y con HPLC se determinaron compuestos de características ácidas o básicas que previamente fueron aislados mediante extracciones con solvente inerte y posteriores extracciones con solventes activos.

Para la caracterización por medio de cromatografía gaseosa se realizaron extracciones de la vinaza con diferentes solventes orgánicos de distinta polaridad (acetato de etilo y diclorometano) a pH ácido original 4,74, pH 7 y pH 9 para separar los distintos componentes. Los extractos se secaron agregándole el desecante sulfato de magnesio. Transcurrido un tiempo determinado los extractos fueron filtrados para eliminar dicho desecante. Finalmente se eliminó parte del solvente orgánico en rotavapor a fin de

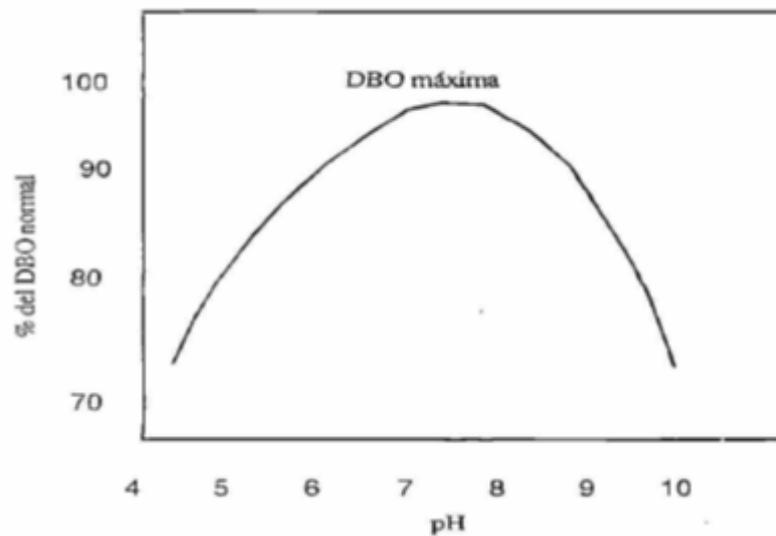
concentrar las muestras para luego analizarlas utilizando Cromatografía Gaseosa con un detector de Espectrometría de Masa marca HP 5890 Serie II Plus.

Las condiciones cromatográficas fueron las siguientes: Columna: HP5-MS, 30m x 0.25mm x 5µm. Gas portador: hidrógeno, 0,6 mililitros/minuto. Temperatura de inyección: 150°C. Temperatura del horno: 40°C (5 min), 20°C /min (12,5 min), 290°C (10 min). Interfase: 300°C. Fuente iónica: 280°C. Energía electrónica: 70 eV. La presión en el espectrómetro de masa,  $10^{-5}$  torr, previene reacciones ion-molécula.

### **2.5.10- Determinación de la demanda bioquímica de oxígeno (DBO)**

La demanda bioquímica de oxígeno (DBO) es una variable muy empleada en la caracterización de aguas residuales. La misma permite conocer la cantidad de oxígeno necesaria para la degradación bioquímica de la materia orgánica presente en una muestra de agua. Se utiliza para medir el grado de contaminación y se expresa en  $\text{mgO}_2/\text{l}$ . Los principales factores que influyen en la medición de la DBO son:

- *Temperatura*: el incremento de temperatura acelera los procesos bacteriológicos y la tasa de utilización del oxígeno [16].
- *pH*: se debe tener especial cuidado en ajustar el pH del agua residual al rango de 6,5 a 7,5 para obtener valores confiables de la DBO, ya que los microorganismos se desarrollan o sobreviven mejor en condiciones de pH neutro. En la Figura 2.5 se muestran los efectos del pH sobre los resultados de DBO.

**Figura 2.5. Efecto del pH en los resultados de la DBO**

El método estándar utilizado para determinar la DBO se denomina  $DBO_5$  y consiste en incubar una muestra de agua problema en la oscuridad y a una temperatura de  $20^{\circ}\text{C}$  durante 5 días. Durante este tiempo los microorganismos presentes en el agua metabolizan una gran parte de la materia orgánica degradable. Esta metabolización requiere el consumo del oxígeno disuelto por parte de estos microorganismos, de modo que la diferencia entre el oxígeno disuelto medidos antes y después del periodo de incubación proporciona una medida de la demanda biológica de oxígeno, esto es, el grado de contaminación orgánica del agua problema.

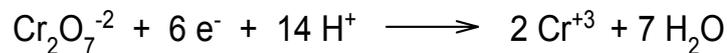
Para esta determinación se aplicó el método APHA 5210 B [17] realizando incubación de la muestra durante 5 días, a  $20^{\circ}\text{C}$  y fuera del contacto del aire, a un pH entre 7 y 7,5 en presencia de nutrientes y microelementos. Se determina el oxígeno disuelto en la muestra original y lo que queda después de 5 días de incubación. La diferencia define la  $DBO_5$ .

### **2.5.11- Determinación de la demanda química de oxígeno (DQO)**

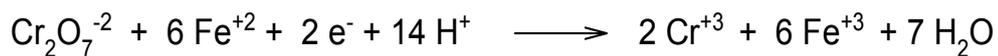
La demanda química de oxígeno (DQO) es un parámetro que mide la cantidad de oxígeno equivalente al contenido de materia orgánica de una muestra que es susceptible a oxidación mediante un oxidante químico fuerte. Este parámetro determina el contenido total de materia orgánica oxidable, sea biodegradable o no. La oxidación bajo condiciones controladas de acidez, temperatura y tiempo transforma la materia orgánica en dióxido de

carbono y agua. Se expresa en  $\text{mgO}_2/\text{L}$ . Cuanto mayor es la DQO, más contaminada está el agua. La DQO en aguas industriales puede situarse entre 50 y 2000  $\text{mgO}_2/\text{L}$ , aunque puede llegar a 5000 según el tipo de industria.

El análisis se fundamenta en someter a reflujo en presencia de sulfato de mercurio (II), un volumen determinado de muestra con una cantidad conocida de dicromato de potasio, con el ion plata como catalizador, en ácido sulfúrico concentrado, por un periodo determinado, durante el cual parte del dicromato es reducido por las sustancias reductoras presentes. Se valora el dicromato remanente con solución de sulfato de amonio y hierro (II). A partir de la cantidad de dicromato reducido se calcula el valor de la DQO (Un mol de dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ ) es equivalente a 1,5 moles de oxígeno ( $\text{O}_2$ ).



El exceso se titula con una solución de  $\text{Fe}^{+2}$  (sal de Mohr:  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) utilizando como indicador redox ferroína.



Este método se llevó a cabo calentando en condiciones de reflujo total (abierto), una muestra de 100 ml de vinaza (50 % v/v) con un exceso conocido de dicromato de potasio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) en presencia de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), durante un período de dos horas. La materia orgánica en la muestra se oxida. Como resultado, se consume el dicromato de color amarillo que se reemplaza por el ion crómico de color verdoso. Como catalizador se emplea sulfato de plata ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ); la medición se llevó a cabo por valoración titulométrica del dicromato restante con una solución valorada de sulfato ferroso amoniacal (o sal de Mohr) [ $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ].

### 2.5.12- Determinación del índice de biodegradabilidad

El monitoreo de la biodegradabilidad de aguas residuales puede proporcionar un elemento clave para la preevaluación de la eficacia de procesos de tratamiento, así como para evaluar el grado de contaminación potencial cuando el efluente se libera a las cuencas hidrográficas cercanas. La porción biodegradable de las aguas residuales es responsable del rápido crecimiento bacteriano, lo que puede conducir al deterioro de los recursos hídricos a los son vertidos [18-19].

Se han establecido varios métodos disponibles para estimar la biodegradabilidad de muestras de aguas residuales. Entre ellos, la relación entre la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y la demanda química de oxígeno (DQO) es uno de los sustitutos bien adoptados para estimar la biodegradabilidad [20].

La relación  $DBO_5/DQO$  indica la biodegradabilidad de las aguas residuales urbanas e industriales. A continuación, se detallan los rangos para los diferentes tipos de aguas residuales.

$\geq 0,4$  Aguas muy biodegradables

0,2 - 0,4 Aguas biodegradables

$\leq 0,2$  Aguas poco biodegradables.

## **2.6- Caracterización textural y química de los materiales adsorbentes**

Para caracterizar un material carbonoso es necesario realizar el estudio de su estructura porosa, así como de su química superficial. Esto permite conocer la efectividad del material en cuestión para ser utilizado como adsorbente.

En la presente tesis se realizó la caracterización de los carbones activados de manera textural y química.

La caracterización química estudia la estructura molecular y electrónica del sólido (grupos funcionales, capacidad de intercambio iónico, carga eléctrica superficial), mientras que la caracterización estructural analiza la estructura porosa (área superficial, volumen de poros, tipos de poros) que permite el tránsito de las distintas moléculas reaccionantes hacia y desde la superficie activa del sólido.

### **2.6.1- Determinación de las isotermas BET de adsorción de nitrógeno**

Uno de los métodos más usados para la medida de la superficie específica de un sólido poroso es la determinación de isotermas de adsorción de nitrógeno [21].

Para la determinación de la cantidad de gas adsorbido, se pueden emplear dos tipos de medida:

- ✚ Volumétrica: donde la cantidad de gas adsorbido se mide por cambios de presión en un volumen determinado.
- ✚ Gravimétrica: donde la cantidad de gas adsorbido se mide por cambios de masa con balanzas de alta precisión.

A partir de la isoterma experimental de adsorción de nitrógeno a 77 K se han elaborado modelos que permiten deducir los parámetros estructurales del adsorbente. Entre estos modelos, los de mayor aceptación a la hora de estudiar las propiedades estructurales de los materiales carbonosos son, por un lado, la teoría Brunauer, Emmett y Teller (conocida como la ecuación BET) mediante la cual se puede determinar la superficie específica y, por otro lado, la teoría del volumen de llenado de microporo, desarrollado por Dubinin-Radushkevich, basada en la teoría del potencial de Polanyi [22].

Como ya se mencionó anteriormente en la Introducción, la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (BET) está basada en que las fuerzas de atracción de van der Waals son las únicas responsables del proceso de adsorción.

A diferencia de la ecuación de BET, la ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR), no se basa en un modelo para describir la adsorción física de gases, sino que es un método empírico que tiene en cuenta las distintas energías de adsorción. Se expresa por medio de la Ecuación 2.25:

$$\ln W = \ln W_0 - \left(\frac{RT}{\beta E_0}\right)^2 \ln^2 \left(\frac{p^0}{p}\right) \quad [\text{Ecuación 2.25}]$$

Donde:

- ✓  $W$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) es el volumen de adsorbato condensado en los microporos a una temperatura  $T$  y a la presión  $p^0/p$ .
- ✓  $W_0$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) es el volumen total de microporos accesibles al adsorbato
- ✓  $\beta$  es el factor de afinidad adsorbato-adsorbente, respecto del benceno ( $\beta=1$ ), el cual para el caso del nitrógeno toma un valor de 0,34 [23].
- ✓  $E_0$  ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) es la energía característica de adsorción, valor medio de energía de adsorción en microporos.

Al graficar  $\ln W$  frente a  $\ln^2 (p^0/p)$  se obtiene una recta, cuya intersección con el eje de las ordenadas será  $\ln W_0$  y de la pendiente se podrá obtener  $E_0$ , parámetro relacionado con la anchura media de los poros.

Existen numerosos modelos teóricos que estudian la distribución de tamaño de poro, los generalmente utilizados son el método t-plot y el DFT (Density Functional Theory). Para el estudio específico de los microporos, se recurre al método t-plot [24]. Si la muestra presenta mesoporos cilíndricos, se aplica el método de BJH (Barrett-Joyner-Halenda) [25]. Todos los métodos de cálculo de distribución de volúmenes de poro se basan en la suposición que la isoterma experimental puede ser expresada como la suma de las isotermas de los poros individuales que forman la estructura porosa del sólido [26]. Matemáticamente, se expresa como la integral de las isotermas individuales por la distribución de tamaños de poros dada por la Ecuación 2.26:

$$n(p) = \int_{w_{\min}}^{w_{\max}} f(w)\rho(p, w)dw \quad [\text{Ecuación 2.26}]$$

Donde:

- ✓  $n(p)$  es la cantidad de gas adsorbido a la presión  $p$ .
- ✓  $W_{\max}$  y  $W_{\min}$  representan la anchura menor y mayor de los poros presentes.
- ✓  $f(w)$  es la distribución de volúmenes de poro en función de la anchura de poro.
- ✓  $\rho(p, w)$  es la densidad molar del adsorbato a la presión  $p$  en un poro de anchura  $w$ .

Para la obtención de las isotermas de adsorción se empleó el método volumétrico, en un equipo construido en vidrio pyrex. El experimento, de medición indirecta, consistió en medir diferencias de presiones y por aplicación de leyes de los gases ideales se determinó la cantidad de gas ( $N_2$ ) adsorbida sobre la superficie del carbón activado.

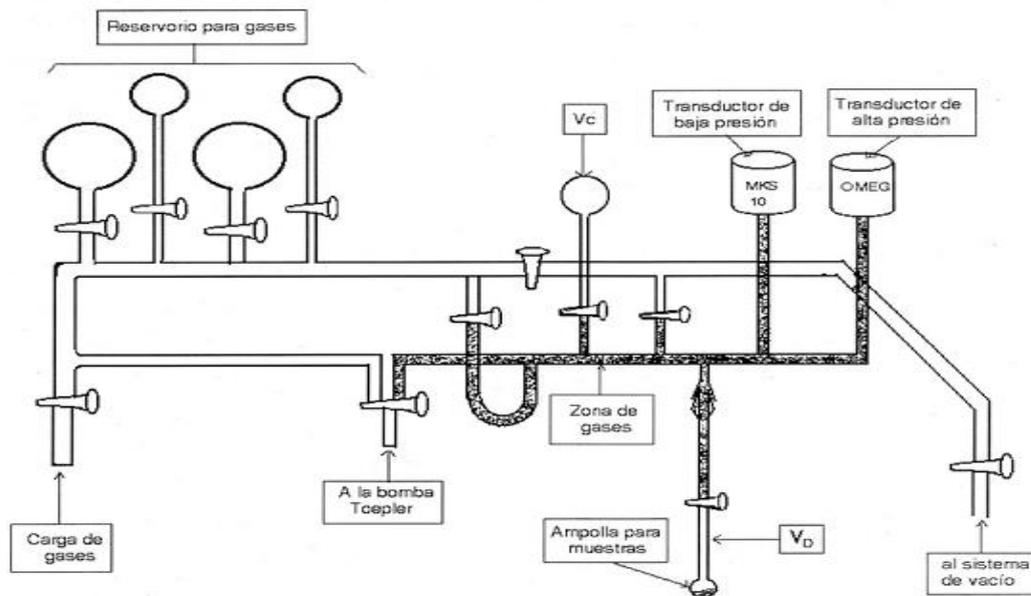
Previo a la determinación de las isotermas de adsorción de  $N_2$  sobre los cuatro carbones activados, se desgasificaron los carbones a  $250^\circ\text{C}$  por un periodo de 3 horas. La parte operativa de la técnica volumétrica consistió en admitir sucesivas cargas de  $N_2$  desde un espacio físico de volumen conocido a un recipiente que contenía el carbón. Una vez establecido el equilibrio, la presión del gas en el recipiente fue menor debido a que una parte de éste fue adsorbido, por lo tanto, la cantidad de gas adsorbido a la presión de

equilibrio estará dada por la diferencia entre la cantidad de gas admitida y la cantidad de gas requerida para llenar el espacio alrededor de la muestra. Las correspondientes isothermas de adsorción se construyeron punto por punto graficando el volumen adsorbido ( $V_{ads}$ ) calculado mediante la aplicación de las leyes de los gases ideales en función de las presiones de equilibrio ( $P_{eq}$ ) o  $V_{ads}$  vs  $P/P_0$ .

Las presiones se determinaron mediante manómetros de capacitancia MKS-Baratron 122AA-00010AB con una precisión de  $1,0 \times 10^{-3}$  mm de Hg.

Las temperaturas de trabajo se controlaron mediante un termostato. Las temperaturas se midieron con un termómetro digital Altronix – Pt100, con una precisión de  $0,1^\circ\text{C}$ . El método volumétrico se eligió debido a que, en el rango de temperaturas y presiones empleado, la precisión es satisfactoria y además es de bajo costo. En la Figura 2.6 se muestra un esquema del equipo utilizado.

**Figura 2.6. Esquema del equipo utilizado para determinar la adsorción volumétrica**



## 2.6.2- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se basa en la utilización de un haz de electrones en lugar de un haz de luz (como en el caso de la microscopía óptica) para formar una imagen. De la interacción entre los electrones incidentes con los átomos que componen la muestra se generan señales, las cuales pueden ser captadas con detectores específicos para cada una de ellas. El detector capta una señal y la convierte en una señal

electromagnética que es proyectada en una pantalla. Dicha imagen proyectada refleja las características superficiales de la muestra, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes.

En la microscopia SEM para crear las imágenes se utilizan comúnmente los electrones secundarios y también los electrones retrodispersados. El microscopio se encuentra internamente equipado con unos detectores que absorben la energía y la transforman en las siguientes imágenes y datos:

- ❖ Detector de electrones secundarios: (SEI – Secondary Electron Image) con los que obtenemos las imágenes de alta resolución.
- ❖ Detector de electrones retrodispersados: (BEI – Backscattered Electron Image) Con menor resolución de imagen, pero mayor contraste para obtener la topografía de la superficie.
- ❖ Detector de energía dispersiva: (EDS – Energy Dispersive Spectrometer) detecta los rayos X generados y permite realizar un análisis espectrográfico de la composición de la muestra.

El microscopio electrónico de barrido posee una gran profundidad de campo, la cual permite que enfoque a la vez una gran parte de la muestra.

Como características del análisis se puede destacar:

- ❖ Se producen imágenes de alta resolución, debido a esto, se pueden examinar las características espacialmente cercanas en la muestra con una alta magnificación.
- ❖ Las muestras conductoras pueden ser examinadas sin ningún tipo de tratamiento previo. Las muestras no conductoras (orgánicas, biológicas, vidrios, polímeros, etc.) necesitan una cubierta conductora metálica, para evitar carga eléctrica y daño por radiación.

Los análisis de microscopía SEM (Scan Electronic Microscope) de este trabajo se han realizado en un microscopio modelo JEOLJSM6400, dotado con un cañón de electrones de cátodo termoiónico con filamento de tungsteno y detector de 25kV. Las muestras fueron soportadas en discos de latón mediante cinta de grafito, y sin tratamiento previo, con la única precaución que estuvieran secas, ya que el agua provocaría que la imagen del microscopio sea difusa.

### 2.6.3- Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopia infrarroja es sumamente útil para determinaciones cualitativas de compuestos orgánicos. Dicha técnica se fundamenta en la absorción de radiación infrarroja por las moléculas en vibración. Aunque el espectro infrarrojo se extiende desde 10 a 14300  $\text{cm}^{-1}$ , desde el punto de vista funcional se divide en tres zonas: IR lejano donde se producen las absorciones debidas a cambios rotacionales, IR medio donde tienen lugar las vibraciones moleculares fundamentales (transiciones vibracionales desde el estado fundamental al primer estado excitado) y el IR cercano, donde se producen absorciones debidas a sobretornos (transiciones vibracionales desde el estado fundamental a estados excitados superiores) y combinaciones de las bandas fundamentales. El IR medio es el normalmente utilizado experimentalmente en determinación estructural. En la presente tesis se utilizó la región entre 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula.

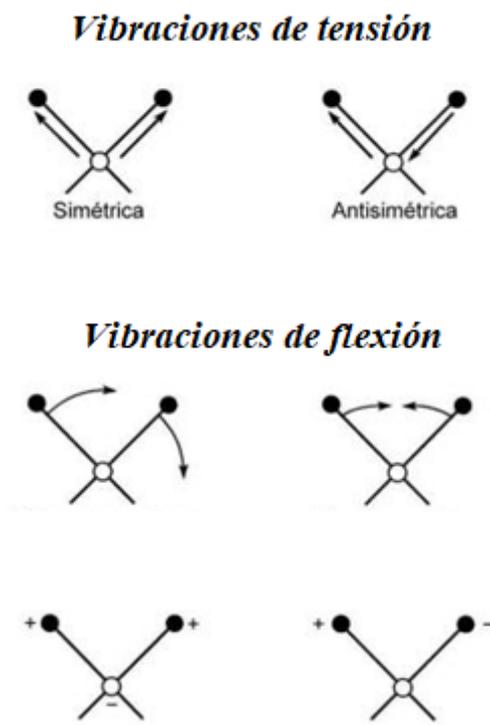
En otras palabras, dicha molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía suministrada por la luz infrarroja.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones

- ❖ de tensión: son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos.
- ❖ de flexión: son originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces.

En la Figura 2.7 se representan los diferentes tipos de vibraciones moleculares.

Figura 2.7. Tipos de vibraciones moleculares



Una de las ventajas de esta técnica es que se pueden analizar sustancias tanto en estado gaseoso, líquido o sólido (sean cristalinas o amorfas).

Los espectros infrarrojos suelen representarse como gráficos de transmitancia porcentual versus número de onda.

El análisis mediante espectroscopia infrarroja permitió determinar cualitativamente los grupos funcionales presentes en los cuatro carbonos activados. Para realizar las medidas se utilizó un espectrómetro modelo Thermo Nicolet Nexus 670, en un intervalo de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ , con un rango de  $1\text{cm}^{-1}$ . Las muestras sólidas se prepararon mezclando las mismas con KBr como electrolito soporte, en una relación de 1:15 (relación muestra/bromuro de potasio). Esta mezcla se trituró con un mortero de agar y luego se prensó, formando una pastilla traslúcida por la que pasa el haz de luz. Se utilizó la proporción 1:15 dado lo opaco y absorbente que es el carbón activado.

Los principales picos observados en el IR de la mayoría de los compuestos orgánicos se detallan en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Señales de compuestos orgánicos en el espectro IR

Grupo funcional	Número de Onda (cm <sup>-1</sup> )
$\nu$ O-H (fenoles)	3600-3200
$\nu$ N-H (pirroles)	3460
$\nu$ C-H (aromáticos)	3030-3050
$\nu$ C-H (alifáticos)	2990-2800
$\nu_s$ CH <sub>2</sub> (puente metileno sobre anillos aromáticos)	2921-2850
$\nu_{as}$ C=O (anhídridos)	1840
$\nu$ C=O (ésteres y ácidos)	1770-1725
$\nu$ C=O (aldehídos)	1760-1690
$\nu$ C=O (conjugados y en aldehídos)	1670-1650
$\nu$ COO <sup>-</sup> (carboxilatos)	1600-1535
$\nu$ C=C(aromático)	1606
$\delta$ C-H (aromático)	1600
$\delta$ CH <sub>3</sub> (alifático)	1450-1375
$\delta_s$ CH <sub>3</sub> -C=O	1347
$\nu$ C-O y O-H (alcohol, éter)	1350-1000
$\nu$ C-O en Ar-O-Ar	1200-1100
$\nu$ C-H (aromático)	800

$\nu$ : modo de tensión,  $\delta$ : modo de deformación.

#### 2.6.4- Método de Boehm

Boehm [27] desarrolló un método de titulación selectiva para identificar los grupos oxigenados superficiales de naturaleza ácida. El método se basa en la neutralización selectiva de los diversos grupos funcionales superficiales según su acidez, utilizando para ello diversas bases. Según Boehm, las bases de sodio permiten evitar la formación de precipitados. Las bases utilizadas en este método son: NaHCO<sub>3</sub>, asumiendo que neutraliza ácidos carboxílicos, NaOH, que neutraliza ácidos carboxílicos, lactonas y fenoles, y NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> que reacciona con todas las especies oxigenadas, incluso los ácidos más

débiles. El etóxido de sodio permite determinar carbonilos, pero este método ha sido bastante criticado, prefiriéndose la espectroscopía en el IR para su determinación.

Es un método utilizado como método estándar dada su simplicidad.

#### **2.6.4.1- Determinación de grupos ácidos**

A fin de determinar los grupos ácidos carboxílicos se puso en contacto cada uno de los carbones activados con solución de  $\text{NaHCO}_3$  de concentración 0,0500 M. Para ello, se pesaron 0,1000 g de cada carbón activado (CARBOPAL, CAT, CONCARBO Y CHAC) y se suspendieron en 100,0 ml de cada una de las soluciones mencionadas. Se mantuvieron a una temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , con agitación constante, durante 1 día. Luego de dejar decantar el carbón, se extrajeron alícuotas de 10,0 ml del sobrenadante de cada una de las soluciones en contacto con el carbón activado y se titularon con una solución de HCl 0,0518 M, previamente valorada utilizando carbonato de sodio como patrón primario.

Posteriormente se realizó el mismo tratamiento con solución de NaOH 0,0500 M y se procedió de la misma forma que en el caso anterior para determinar la cantidad total de grupos ácidos presentes en cada carbón. Por último, se realizó la resta de grupos carboxilos a la cantidad total de grupos ácidos, se obtuvo la cantidad de grupos fenólicos presentes.

#### **2.6.4.2- Determinación de grupos básicos**

Se pesaron 0,1000 g de cada carbón activado y se pusieron en contacto con soluciones de HCl 0,0563 M. Luego de mantener con agitación constante durante un día, se extrajeron alícuotas de 10,0 ml del sobrenadante de cada una de las soluciones y se titularon con una solución de NaOH 0,0539 M, previamente valorada utilizando biftalato de sodio como patrón primario.

#### **2.6.5- Determinación del punto de carga cero**

El análisis de la superficie de los carbones activados desde el punto de vista químico se completó con la medida del pH del punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{PCC}}$ ).

El punto de carga cero,  $pH_{PCC}$ , se define como el valor del pH en el cual la carga neta total (externa e interna) de las partículas sobre la superficie del material adsorbente es neutra, es decir, el número de sitios positivos y negativos es igual [28].

La determinación del punto de carga cero sirve como apoyo en la selección del valor propicio del pH, al cual debe efectuarse un proceso de remoción de contaminantes de estudio para alcanzar un proceso eficiente [29].

El pH en el punto de carga cero se determinó por el método de titulación de masas [30-31], pesando 0,0500; 0,2000; 0,4000; 0,6000; 0,8000 y 1,0000 g de cada carbón activado, y agregando 10,0 ml solución de cloruro de sodio 0,1000 M.

Los frascos se taparon y se dejaron en agitación a temperatura de 25°C durante 48 hs, para que las cargas del carbón se equilibren. Pasadas las 48 hs se midió el pH de cada una de las soluciones con un pH-metro Denver instrument UB 10.

## **2.6.6- Análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TGA/DTA)**

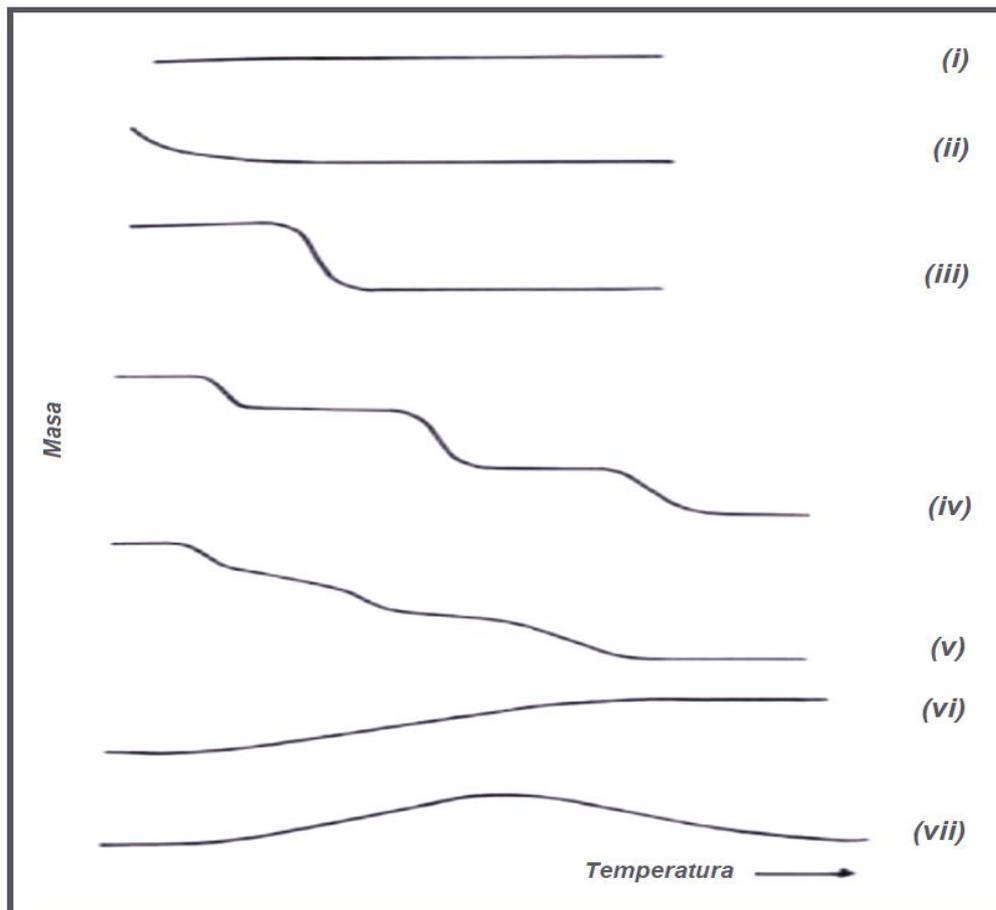
### **2.6.6.1- Análisis termogravimétrico (TGA)**

El análisis térmico es definido como un grupo de técnicas en la cual una propiedad de una muestra es monitoreada con relación al tiempo o la temperatura, en una atmósfera específica, a un régimen programado de temperatura [32].

En el análisis termogravimétrico se registra la pérdida de peso de una muestra a medida que se incrementa la temperatura, hasta temperaturas de 1200 °C, bajo condiciones controladas de velocidad de calentamiento y atmósfera de trabajo, obteniéndose por esta vía la curva denominada termograma. En general los experimentos de TGA utilizan un gas inerte para la purga de muestra, lo que permite que durante la descomposición la muestra sólo reaccione frente a los cambios de temperatura. Cuando un material es calentado o enfriado, su estructura y su composición química sufren cambios: fusión, solidificación, cristalización, oxidación, descomposición, transición, expansión, etc. Estas transformaciones se pueden medir, estudiar y analizar midiendo la variación de distintas propiedades de la materia en función de la temperatura.

La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica. En la Figura 2.8 se muestran los diferentes tipos de termogramas [33].

Figura 2.8. Diferentes tipos de Comportamiento Térmicos



*Tipo (i):* La muestra no sufre descomposición con pérdida de productos volátiles en el rango de temperatura mostrado. Pueden ocurrir reacciones de transición de fase, fundido, polimerización.

*Tipo (ii):* Representa una rápida pérdida de masa inicial que es característica de procesos de desorción o secado.

*Tipo (iii):* Indica que la descomposición de la muestra es un proceso simple. La curva se puede utilizar para definir los límites de estabilidad del reactivo, determinar la estequiometría e investigar la cinética de las reacciones.

*Tipo (iv):* Se demuestra una descomposición multietapa con intermedios relativamente estables. Se pueden definir los límites de estabilidad del reactivo e intermedios, y de forma más compleja la estequiometría la reacción.

*Tipo (v):* Indica una descomposición multietapa, pero los productos intermedios no son estables, y poca información se obtiene de la estequiometría de la reacción.

*Tipo (vi):* Se observa una ganancia de masa como consecuencia de la reacción de la muestra con la atmósfera que la rodea.

*Tipo (vii):* Representa que el producto de una reacción de oxidación se descompone a temperaturas elevadas.

### **2.6.6.2- Análisis térmico diferencial (DTA)**

El análisis térmico diferencial, consiste en medir la diferencia de temperaturas entre la muestra que está siendo sometida al proceso térmico (rampa de temperatura en un entorno controlado) y un patrón de referencia estable que no sufre cambios a lo largo de dicho proceso térmico. Esta diferencia de temperaturas es registrada para obtener la correspondiente curva DTA, que puede presentar máximos y/o mínimos. Los máximos indicarán la existencia de un proceso exotérmico, mientras que los mínimos evidencian un proceso endotérmico [34].

Esta información es registrada simultáneamente a la de variación de masa en función de la temperatura (TGA).

Los resultados proporcionados por el análisis de DTA sirven como complemento al análisis de las transformaciones sufridas por el carbón activado a las temperaturas de trabajo [35].

En general, las transiciones de fase, deshidratación, reducción y algunas reacciones de descomposición producen efectos endotérmicos, mientras que la cristalización, oxidación y otras reacciones de descomposición producen efectos exotérmicos.

Los análisis termogravimétricos se llevaron a cabo en una termobalanza Seiko Exstar 6000 TGA/DTA 6200. Las medidas se realizaron bajo atmósfera inerte, con un caudal de nitrógeno de  $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , y calentando desde temperatura ambiente hasta  $600^\circ\text{C}$  a una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

## **2.7- Experimentos de adsorción**

### **2.7.1-Determinación de la cantidad de compuestos orgánicos adsorbidos**

Para obtener las isotermas de adsorción de equilibrio es necesario establecer previamente el tiempo de contacto que debe transcurrir entre las dos fases, hasta que se alcanza el equilibrio. A tal fin, se realizaron estudios cinéticos para cada sistema adsorbato-adsorbente.

Tanto los estudios cinéticos como las isotermas de adsorción fueron cuantificados mediante dos métodos, uno ellos fue la medición de carbono orgánico total utilizando un analizador TOC (TOC-5000A SHIMADSU), el otro método se denomina Follin-Ciocalteu y estima la cantidad total de compuestos fenólicos. Para utilizar dicho método previamente debe realizarse una curva de calibración utilizando ácido protocatecúquico (ácido 3,4-dihidroxibenzoico).

### 2.7.2- Cinética de adsorción

Se realizó el estudio cinético de adsorción para cada sistema adsorbato-adsorbente y se lo comparó con los modelos teóricos ya mencionados en la introducción. Para tal fin se pesaron  $30,0 \pm 0,2$  mg de cada adsorbente en erlenmeyers y se adicionaron 100 ml de una solución de vinaza de concentración 3,0 %v/v. Para todos los experimentos se colocaron los mismos en un sistema termostatzado con agitación magnética a 300 rpm. Se extrajeron muestras de los diferentes sistemas a intervalos regulares de tiempo (cada 15 min durante la primera hora, cada 30 min durante las dos horas siguientes y luego cada 1 hora) midiéndose las concentraciones por medio de espectrofotometría UV-visible previo tratamiento con el reactivo de Folin-Ciocalteu cuyo resultado se denominará de aquí en adelante como TPC. En dichas muestras también se midieron los compuestos orgánicos totales denominado de aquí en adelante como TOC. Todos los experimentos fueron realizados por duplicado. Este procedimiento general se llevó a cabo con todos los adsorbentes. Para el cálculo de la cantidad de soluto adsorbido, se utilizó la Ecuación 2.27:

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)V}{m} \quad [\text{Ecuación 2.27}]$$

Donde  $C_o$  es la concentración inicial,  $C_t$  es la concentración medida a un tiempo  $t$  ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $V$  es el volumen de la solución empleada en cada sistema (L) y  $m$  es la masa de adsorbente (g).

### 2.7.3- Isotermas de adsorción

El método consiste en mantener en contacto, a temperatura constante, soluciones cuya concentración se encuentre entre 300 a 4000 mg.L<sup>-1</sup> para TOC y de 5 a 60 mg.L<sup>-1</sup> para concentraciones de TPC, que corresponden a factores de dilución que varían de 20 a 500 con agua destilada, con una cantidad exactamente pesada de carbón activado (30,0±0,2 mg), el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio y determinar entonces la concentración de carbono orgánico total (TOC) y compuestos fenólicos totales (TCP) remanentes en equilibrio (C<sub>e</sub>).

Este procedimiento se realizó para cada carbón activado (CAT, CHAC, CARBOPAL, CONCARBO) a tres temperaturas distintas (298 K, 313 K, y 323 K) y tres pH distintos (4,74; 7; 9). El equipo utilizado para mantener las soluciones a una temperatura y en agitación constante se representa en la Figura 2.9.

La capacidad de adsorción de equilibrio,  $q_e$  (mg.g<sup>-1</sup>), se calculó de acuerdo con la Ecuación 2.28:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad [Ecuación 2.28]$$

Donde,  $C_o$  y  $C_e$  (mg.L<sup>-1</sup>) son las concentraciones en fase líquida de TOC o TPC en el momento inicial y de equilibrio, respectivamente,  $V$  (mL) es el volumen de la solución y  $m$  (g) es el peso del carbón activado. Cada prueba de adsorción se realizó por triplicado. Los valores de pH de todas las soluciones se midieron antes y después de la adsorción.

Luego de graficar las isotermas se procedió a la modelización de cada una de ellas mediante el programa OriginPro 8.

**Figura 2.9. Equipo utilizado para la realización de las isotermas de adsorción**



#### **2.7.4- Isotermas de desorción**

Para la determinación de las isotermas de desorción, se utilizó el sistema de la adsorción una vez que este logra el equilibrio. A los erlenmeyers originales de adsorción, se les retiró 9 mL para realizar las cuantificaciones, y luego se reemplazó por igual cantidad de agua destilada (hasta completar los 10 mL en cada uno de ellos).

El objetivo de esta prueba es disminuir la contribución del soluto remanente en equilibrio (minimizar la contribución de TPC y TOC a través de la dilución); dicho reemplazo se lo tituló “primer lavado” (se retiran 9 ml en cada erlenmeyer, adicionando agua destilada en la misma cantidad extraída, agitando magnéticamente, dejando decantar el carbón y retirando otra vez 9 mL a los erlenmeyers). De esta manera, para la realización de la desorción, se fueron realizando “lavados” del sólido de manera de quedar con una cantidad muy pequeña de soluto inicial (cantidad de equilibrio de adsorción remanente) en la solución. Se realizaron tres lavados, controlando espectrofotométricamente en cada uno si la cantidad remanente en la solución disminuía en relación a la dilución realizada.

Finalmente, el valor de la lectura final de desorción de TPC y TOC es medido tomando una alícuota de la solución que queda en el erlenmeyer luego del tercer lavado (con el cuarto agregado de agua destilada, habiendo agitado y dejado reposar). La

cantidad de adsorbato que queda en el sólido (carbón) es la diferencia entre lo que se adsorbió inicialmente y lo que se desorbió.

## Referencias

- [1] APHA.1999. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. *American Public Health Association*, Washington DC.
- [2] Song, Z., Williams, C., Edyvean, R. G. 2004. Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation. *Desalination*. 164(3):249–259.
- [3] Ryan, D. 2008. A comparison of coagulant dosing options for the remediation of molasses process water. *Separation and Purification Technology*. 58(3):347– 352.
- [4] APHA. 1990. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. *American Public Health Association*, Washington DC.
- [5] Montoya C., Loaiza D., Torres P., Cruz C. H., Escobar J. C. 2011. Effect of increase of raw water turbidity on efficiency of conventional drinking water treatment. *Revista EIA*. 16:137-148.
- [6] APHA-AWWA-WEF. 2005. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21 th Edition. New York
- [7] Kruger N. 1994. The Bradford method for protein quantitation. *Methods Mol Biol*. 32:9-15.
- [8] Olson B., Markwell J. 2007. Assays for determination of protein concentration. *Curr Protoc Protein Sci*.
- [9] Syaichurrozi, I., Budiyono Y., Sumardiono, S. 2013. Predicting kinetic model of biogas production and biodegradability organic materials: Biogas production from vinasse at variation of COD/N ratio. *Bioresource Technology*. 149:390-397.
- [10] Kumar, S., Pandey, A. K. 2013. Chemistry and biological activities of flavonoids: An overview. *The Scientific World Journal*. 1-16.
- [11] Bravo, L. 1998. Polyphenols: Chemistry, dietary sources, Metabolism, and Nutritional Significance. *Nutrition Reviews*. 56(11):317-333.
- [12] Peterson, G.L. 1979. Review of the Folin protein quantitation method of Lowry, Rosebrough, Farr and Randall. *Analytical biochemistry*. 100(2) 201-220.
- [13] Neveu V., Perez-Jiménez, J., Vos, F., Crespy, V., Du Chaffaut, L., Mennen, L., Knox, C., Eisner, R., Cruz, J., Wishart, D., ScalbertA. 2010. Phenol-Explorer: anonline

comprehensive database on polyphenol contents in foods. Database, doi:10.1093/database/bap024.

[14] Rothwell, J. A., J. Pérez-Jiménez, V. Neveu, A. Medina-Ramon, N. M'Hiri, P. Garcia Lobato, C. Manach, K. Knox, R. Eisner, D. Wishart and A. Scalbert. 2013. Phenol-Explorer 3.0: a major update of the Phenol-Explorer database to incorporate data on the effects of food processing on polyphenol content. Database. doi:10.1093/database/bat070.

[15] Rothwell, J. A., M. Urpi-Sarda, M. Boto-Ordoñez, C. Knox, R. Llorach, R. Eisner, J. Cruz, V. Neveu, D. Wishart, C. Manach, C. Andres-Lacueva and A. Scalbert. 2012. Phenol-Explorer 2.0: a major update of the Phenol-Explorer database integrating data on polyphenol metabolism and pharmacokinetics in humans and experimental animals. Database. doi: 10.1093/database/bas031.

[16] Rivas Mijares G. 1967. Tratamiento del agua residual. *Tipografía Vargas S.A.*

[17] APHA. 2018. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. *American Public Health Association*, Washington DC.

[18] Servais, P., Anzil, A., Ventresque, C. 1989. Simple method for determination of biodegradable dissolved organic carbon in water. *Appl. Environ. Microbiol.* 55:2732-2734.

[19] Escobar, I.C., Randall, A.A., Taylor, J.S. 2001. Bacterial growth in distribution systems: Effect of assimilable organic carbon and biodegradable dissolved organic carbon. *Environ. Sci. Technol.* 35:3442-3447.

[20] Amat, A.M., Arques, A., García-Ripoll, A., Santos-Juanes, L., Vicente, R., Oller, I., Maldonado, M.I., Malato, S. 2009. A reliable monitoring of the biocompatibility of an effluent along an oxidative pre-treatment by sequential bioassays and chemical analyses. *Water Res.* 43:784-792.

[21] IUPAC. 1992. *British Standard 7591*, Parte 2.

[22] Byrne, J.F., Marsh, H. 1995. Porosity in carbons: characterization and application, Ed. Patrick, J.W., Edward Arnold, Gran Bretaña.

[23] Guillot, A., Stoeckli, F. 2001. Reference isotherm for high pressure adsorption of CO<sub>2</sub> by carbon at 273 K. *Carbon.* 39:2059.

- [24] Galarneau, A., Villemo, F., Rodriguez, J., Fajula, F., Coasne, B. 2014. Validity of the t-plot Method to Assess Microporosity in Hierarchical Micro/Mesoporous Materials. *Langmuir*. 30:13266–13274.
- [25] Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P.P. 1951. Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances: Computations from Nitrogen Isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* 73:3155–3158.
- [26] Saeton, N.A., Walton, J.P.R.B., Quirke, N. 1989) A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements, *Carbon* 27, 853-861 (1989).
- [27] Boehm, H. 1994. Some aspects of the Surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon* 32:759-769.
- [28] Franks, G., Meagher, L. 2003. The isoelectric points of sapphire crystals and alpha-alumina powder. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 214 (1-3): 99-110.
- [29] Babic, B., Milonjic, S., Polovina, M., Kaludierovic, B. 1999. Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. *Carbon*. 37 (3): 477–481
- [30] Kosmulski M. 2004. pH dependent surface charging and point of zero change. *J. Colloid. Inter. Scien.* 275(1):214-224.
- [31] Giraldo L., Moreno J. C. 2004. Determinación de la entalpía de inmersión y capacidad de adsorción de un carbón activado en soluciones acuosas de plomo, *Revista Colombiana de Química*. 33 (2): 87-97.
- [32] White J.E., W. James Catallo, B.L. Legendre a. Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. doi.org/10.1016/j.jaap.2011.01.004
- [33] Sanchez, L. 2016. Análisis térmico: TG y DTA. Retrieved from <http://www.uco.es/~iq2sagrl/TranspATG.pdf>

[34] Cyrulies, E., Echarri, R., Hall, M., Justianovich, S., Sartarelli, A., Vera, S. 2011. Refrigeradores solares en el noroeste de Córdoba “Un proyecto con capacidad de desarrollo local”. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente* Vol.15.

### *3-Resultados y Discusión*

### **3.1- Resultados. Caracterización de la vinaza de caña de azúcar**



### 3.1.1-Propiedades fisicoquímicas de la vinaza

En la Tabla 3.1 se resumen las propiedades fisicoquímicas de la vinaza obtenidas mediante cada una de las técnicas anteriormente desarrolladas.

**Tabla 3.1. Propiedades fisicoquímicas de la vinaza de caña de azúcar.**

Parámetro	Valor
pH	4,74
Color	Marrón oscuro
Densidad	1,025 g.mL <sup>-1</sup>
Temperatura	25,5 °C
Conductividad eléctrica	28 mS.cm <sup>-1</sup>
Sólidos Totales	83,0 g.L <sup>-1</sup>
Sólidos disueltos	25,9 g.L <sup>-1</sup>
Sólidos en suspensión	57,1 g.L <sup>-1</sup>
Porcentaje de humedad	92,4 %
Contenido de proteínas	< 0,1 g.L <sup>-1</sup>
Compuestos orgánicos totales (TOC)	182,05 g.L <sup>-1</sup>
Compuestos fenólicos totales (TPC)	0,675 g.L <sup>-1</sup>
DQO	15,344 g.L <sup>-1</sup>
DBO <sub>5</sub>	14,53 g.L <sup>-1</sup>
Índice de biodegradabilidad	0,94

#### pH

La vinaza estudiada presenta pH ácido, por lo que el vertido de dicho residuo sin tratamiento previo sobre cursos de agua puede provocar el deterioro de los mismos, afectando tanto la flora como la fauna presente en ella. Esta característica de la vinaza de caña de azúcar es común en vinazas obtenidas de materia prima de otros tipos, como la de Agave cocui, pH 4,13 [1] o la de remolacha, pH 5,1 [2].

La naturaleza ácida de las vinazas se puede correlacionar en parte a la presencia de ácidos orgánicos (acético, láctico, málico y oxálico), producidos por las levaduras (y

eventualmente bacterias) durante el proceso fermentativo en la producción de bioetanol [3-5].

### **Color**

El color determinado es marrón intenso, el cual puede atribuirse, usualmente, a la presencia de compuestos con diferentes pesos moleculares y estructuras. Dichos compuestos son productos creados durante la producción de bioetanol, por ejemplo, aquellos formados a partir de los cambios de pH y de temperatura [6].

Los principales colorantes determinados en vinazas de destilerías de alcohol son melanoidinas (resultantes de la reacción de Maillard), caramelos y productos de degradación alcalina (derivados del sobrecalentamiento de azúcares a altas temperaturas) [7-9]. Debido a que los compuestos fenólicos presentan características antioxidantes, pueden reducir o incluso inhibir la actividad microbiológica, tanto en el suelo como en los ambientes acuáticos [10] afectando ciclos biogeoquímicos naturales de vital importancia (por ej. del carbono y nitrógeno).

### **Densidad**

La densidad determinada es mayor a la densidad del agua debido a la carga iónica y orgánica presente en la vinaza.

### **Conductividad eléctrica**

El valor de conductividad eléctrica obtenido fue de  $28 \text{ mS.cm}^{-1}$ . Diferentes autores han determinado valores de la misma muy variables para vinazas resultantes de la obtención de alcohol, dependiendo del tipo y origen de estas [11-15].

Para el caso de vinazas obtenidas de la fermentación de melazas, se obtuvieron altos valores de conductividad eléctrica como  $18,5 \text{ mS.cm}^{-1}$  [16], mientras que se reportaron valores de  $25,3 \text{ mS.cm}^{-1}$  para vinazas de jugos [17]. Estos resultados demuestran que las vinazas tucumanas, originadas a partir de la fermentación de melaza de caña de azúcar, contienen una concentración de sales solubles muy elevada lo que las hace poco recomendables para su empleo en la agricultura, debido a que el principal efecto adverso que conlleva su aplicación en campos agrícolas es la salinización de los suelos.

### **Sólidos totales, Sólidos disueltos, Sólidos en suspensión, porcentaje de humedad**

La vinaza presentó un contenido de sólidos totales de  $83 \text{ g.L}^{-1}$ , estos valores son similares a los obtenidos en trabajos realizados sobre vinaza a partir de melaza de caña

de azúcar [18-19], quienes informaron concentraciones de sólidos totales de 81,5 g.L<sup>-1</sup> y 95,8 g.L<sup>-1</sup>.

Los sólidos en suspensión están directamente relacionados con la turbidez de la muestra. En la literatura no se ha encontrado información precisa acerca de los niveles de sólidos en suspensión de efluentes derivados de la producción de bioetanol.

Dentro de los 8,3 gr de solidos contenidos en 100 ml de vinaza, el 68,8 % corresponde a sólidos en suspensión y el 31,2 % a sólidos disueltos.

### **Contenido de proteínas**

No se observó una cantidad apreciable de proteínas presentes en la vinaza.

### **DQO y DBO<sub>5</sub>**

Se obtuvieron valores altos de DQO y DBO<sub>5</sub> que son consistentes con datos encontrados en trabajos realizados sobre vinaza [20] en los cuales los autores obtuvieron valores de DQO de 15,9 a 20,5 g.L<sup>-1</sup> y de DBO<sub>5</sub> de 14,8 a 20,9 g.L<sup>-1</sup>.

## **3.1.2- Estudio de la composición por medio de HPLC-MS**

Se pudieron detectar más de 80 compuestos fenólicos diferentes dentro de la fracción fenólica. Las Tablas 3.2 y 3.3 muestran las masas de los iones pseudomoleculares correspondiente a los picos que tienen una concentración relativa (medida como área) superior al 2%. Las tablas con los compuestos con concentración relativa menor a 2 % se ubican en el Anexo III.

Los iones pseudomoleculares aparecen, como comúnmente en el modo ESI positivo, como moléculas protonadas (señaladas como [M + H]<sup>+</sup>) o aductos con sodio y amonio ([M + Na]<sup>+</sup> y [M + NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup> respectivamente). Aunque uno de los aductos es (en cada caso) más abundante que los otros dos, la presencia de aductos minoritarios en el espectro (incluso en baja abundancia) se toma como una confirmación que el ion forma el aducto con M (H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> o NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). En la Tabla 3.2 el único pico que no aparece como aducto es el asignado como derivado de malvidina (Tiempo de retención= 20,50), ya que este compuesto es catiónico. Sin embargo, es importante afirmar que esta identificación es solo tentativa, ya que asociamos los pesos moleculares con las identidades de los compuestos, asumiendo que pertenecen a los compuestos fenólicos identificados hasta ahora en la literatura. Los cromatogramas correspondientes a las Tablas 3.2 y 3.3 se ubican en el Anexo I.

**Tabla 3.2. Compuestos fenólicos encontrados en la fracción F1A utilizando el modo ESI positivo**

Tiempo de retención (min)	Área relativa (%)	m/z	Identificación tentativa [ ion pseudomolecular]
16,20	2,64%	581,4	Luteolin 7-O-(2-apiosil-glucosido) [M+H] <sup>+</sup> Kaempferol 3-O-xilosil-glucosido [M+H] <sup>+</sup> Naringina[M+H] <sup>+</sup>
17,20	3,55%	932,6	Desconocido
17,55	4,97%	983,4	1,2,2'-Trisinaoilgentiobiosa [M+Na] <sup>+</sup>
18,20	2,45%	595,8	Apigenin 6,8-di-C-glucosido [M+H] <sup>+</sup> Crioseriol 7-O-apiosil-glucosido [M+H] <sup>+</sup> Luteolin 7-O-rutinosido [M+H] <sup>+</sup> Kaempferol 3-O-galactosido 7-O-ramnosido [M+H] <sup>+</sup> Kaempferol 3-O-rutinosido [M+H] <sup>+</sup> Isosakuranetin-7-O-rutinosido [M+H] <sup>+</sup> Poncirina[M+H] <sup>+</sup>
18,30	2,74%	826,0	Spinacetin 3-O-glucosyl-(1->6)-[apiosil(1->2)]-glucosido [M+Na] <sup>+</sup>
18,50	6,02 %	594,6	24-Metilcolesterol ferulato [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> 24-Metilenecolestanol ferulato [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> 24-Metillatosterol ferulato [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>
18,85	2,27 %	485,5	Crioseriol 7-O-glucosido [M+Na] <sup>+</sup> Isorhamnetin 3-O-rutinosido [M+Na] <sup>+</sup>
18,95	2,56 %	337,7	5-Pentadecilresorcinol [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>
19,05	2,09 %	289,0	Phlorin[M+H] <sup>+</sup> Eriodictiol[M+H] <sup>+</sup>
20,50	2,14 %	655,5	Malvidin 3,5-O-diglucosido[M] <sup>+</sup> Malvidin 3-O-(6"-cafeoil-glucosido) [M] <sup>+</sup>
20,90	3,39 %	343,8	Desconocido
21,40	2,52 %	619,1	Quercetin 3-O-glucosil-xilosido [M+Na] <sup>+</sup> Eriocitrin[M+Na] <sup>+</sup>

			Neoheriocitrin[M+Na] <sup>+</sup>
21,70	2,58 %	632,8	Quercetin 3-O-xilosil-glucuronido [M+Na] <sup>+</sup>
21,80	2,75 %	806,3	Patuletin 3-O-glucosil-(1->6)-[apiosyl(1->2)]-glucosido [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>
22,00	3,28 %	646,5	Desconocido
23,10	2,52 %	653,7	Quercetin 3-O-(6"-acetil-galactosido) 7-O-ramnosido [M+H] <sup>+</sup>
23,70	2,09 %	531,5	Desconocido
24,30	3,08 %	293,5	Apigenina[M+Na] <sup>+</sup> Baicaleina[M+Na] <sup>+</sup> Galangina[M+Na] <sup>+</sup> Genisteina[M+Na] <sup>+</sup>
25,10	3,17%	352,1	Avenantramida 2f [M+Na] <sup>+</sup>

**Tabla 3.3. Compuestos fenólicos encontrados en la fracción F2A utilizando el modo ESI positivo**

Tiempo de retención (min)	Área relativa (%)	m/z	Identificación tentativa [ ion pseudomolecular]
17,23	2,06%	550,2	Cianidin 3-O-(6''-succinil-glucosido)[M+H] <sup>+</sup> Pelargonidin 3-O-(6''-succinil-glucosido)[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> Malvidin 3-O-galactosido[M+Na] <sup>+</sup>
17,38	2,11%	727,9	Cianidin 3-O-xilosil-rutinosido [M+H] <sup>+</sup> (-)-Epicatequin-(2 <sup>a</sup> -7)(4 <sup>a</sup> -8)-epicatequin 3-O-galactosido [M+Na] <sup>+</sup>
17,81	2,28%	526,3	Desconocido
18,13	2,39%	456,2	Naringenin 7-O-glucosido[M+Na] <sup>+</sup> Naringin 4'-O-glucosido[M+Na] <sup>+</sup> Quercetin 3-O-arabinosido[M+Na] <sup>+</sup> Quercetin 3-O-xilosido[M+Na] <sup>+</sup>

			Ácido elágico arabinosido[M+Na] <sup>+</sup>
19,60	2,08%	498,0	Ácido elágico acetil-arabinosido[M+Na] <sup>+</sup> Ellagic acid acetyl-xyloside[M+Na] <sup>+</sup>
20,09	2,70%	676,5	Malvidin 3,5-O-diglucosido[M+Na] <sup>+</sup> Malvidin 3-O-(6"-caffeoil-glucosido)[M+Na] <sup>+</sup>
20,65	5,34%	723,8	1-Sinapoil-2-feruloilgentiobiosa[M+H] <sup>+</sup>
21,07	4,86%	625,1	Isorhamnetin 3-O-glucoside 7-O-rhamnoside[M+H] <sup>+</sup> Verbascosido[M+H] <sup>+</sup> Diosmina[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> Neodiosmin[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>
21,85	2,03%	505,8	Peonidin 3-O-(6"-acetil-galactosido)[M+H] <sup>+</sup> Peonidin 3-O-(6"-acetil-glucosido)[M+H] <sup>+</sup>
21,95	2,09%	562,4	Oleuropeína [M+Na] <sup>+</sup>
23,26	2,43%	664,3	Desconocido
23,33	2,38%	574,1	Lariciresinol-sesquilignina[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>
24,21	4,65%	840,5	Desconocido
24,78	3,93%	450,2	Cianidin 3-O-galactosido[M+H] <sup>+</sup> Cianidin 3-O-glucosido[M+H] <sup>+</sup> Peonidin 3-O-arabinosido[M+H] <sup>+</sup> Petunidin 3-O-arabinosido[M+H] <sup>+</sup> Pelargonidin 3-O-galactosido[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> Pelargonidin 3-O-glucosido[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>
32,09	4,43%	231,2	Desconocidos
32,90	3,04%	305,1	Dihidroquercetina[M+H] <sup>+</sup> Floretina[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>

Las Tablas 3.4 y 3.5 muestran los compuestos fenólicos encontrados en las fracciones F1A y F2A utilizando el modo ESI negativo.

Los iones pseudomoleculares aparecen comúnmente en el modo ESI negativo, como moléculas desprotonadas (señaladas como [M - H]<sup>-</sup>) o como aductos con agua [M

$-\text{H} + \text{H}_2\text{O}]^-$  y formiato  $[\text{M} + \text{HCOO}]^-$ . Los cromatogramas correspondientes a las Tablas 3.4 y 3.5 se ubican en el Anexo I.

**Tabla 3.4. Compuestos fenólicos encontrados en la fracción F1A utilizando modo ESI negativo**

Tiempo de retención (min)	Área relativa (%)	m/z	Identificación tentativa [ ion pseudomolecular]
15,48	0,69%	100,2	Desconocido
16,24	1,09%	219,0	Desconocido
16,46	1,84%	372,4	Desconocido
16,59	4,66%	168,8	3,4 dihidroxifenilglicol $[\text{M}-\text{H}]^-$ 4-etil-2-metoxifenol $[\text{M}-\text{H}+\text{H}_2\text{O}]^-$ Vainillina $[\text{M}-\text{H}+\text{H}_2\text{O}]^-$ Ácido 4-hidroxifenilacético $[\text{M}-\text{H}+\text{H}_2\text{O}]^-$
17,75	5,27%	176,9	Ferulaldehido $[\text{M}-\text{H}]^-$ Esculetina $[\text{M}-\text{H}]^-$
17,87	2,16%	100,2	Desconocido
20,03	3,80%	251,1	Acetil eugenol $[\text{M}+\text{HCOO}]^-$
20,45	1,45%	147,6	4-Propenilanol $[\text{M}-\text{H}]^-$ 4-Alilanol $[\text{M}-\text{H}]^-$ Ácido cinámico $[\text{M}-\text{H}]^-$
21,06	0,50%	187,0	3,4-Dihidroxifenilglicol $[\text{M}-\text{H}+\text{H}_2\text{O}]^-$ Ácido gálico $[\text{M}-\text{H}+\text{H}_2\text{O}]^-$
21,48	1,60%	357,3	5-Hydroxy-3',4',5',6,7,8-hexamethoxyflavone $[\text{M}-\text{H}]^-$ Matairesinol $[\text{M}-\text{H}]^-$ Pinoresinol $[\text{M}-\text{H}]^-$ 6-Prenilnaringenina $[\text{M}-\text{H}+\text{H}_2\text{O}]^-$ 8-Prenilnaringenina $[\text{M}-\text{H}+\text{H}_2\text{O}]^-$ Ácido cafeoil tartarico $[\text{M}+\text{HCOO}]^-$
23,15	9,22%	271,3	Buteina $[\text{M}-\text{H}]^-$ Naringenina $[\text{M}-\text{H}]^-$

			Arbutina[M-H] <sup>-</sup> 7,4'-Dihidroxi flavona[M-H+H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup> 5,7-dihidroxi flavona[M-H+H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup> 7,4'-Dihidroxi isoflavona[M-H+H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup>
23,83	2,72%	476,1	Kaempferol 3-O-ramnosido[M+HCOO] <sup>-</sup>
24,58	1,10%	129,1	Desconocido
24,94	4,18%	78,9	Desconocido

**Tabla 3.5. Compuestos fenólicos encontrados en la fracción F2A utilizando modo ESI negativo**

Tiempo de retención (min)	Área relativa (%)	m/z	Identificación tentativa [ ion pseudomolecular]
13,66	4,3%	163,0	2-Methoxi-5-prop-1-enilfenol[M-H] <sup>-</sup> 2-Methoxi-4-prop-2-enilbenzene [M-H] <sup>-</sup> Ácido m-Cumárico[M-H] <sup>-</sup> Ácido o-Cumárico[M-H] <sup>-</sup> Ácido p-Cumárico[M-H] <sup>-</sup> Cumarina[M-H+H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup>
13,96	2,75%	648,3	Desconocido
14,74	0,85%	271,9	Desconocido
16,98	2,30%	101,2	Desconocido
17,07	4,01%	264,4	Desconocido
17,29	3,61%	183,0	Ácido metoxifenilacético[M-H+H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup> Ácido dihidro-p-cumárico[M-H+H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup> 3,4-(Metilenedioxi)fenol[M+HCOO] <sup>-</sup> 4-Etil-1,2-dihidroxi benceno[M+HCOO] <sup>-</sup> Aldehido protocatecuico[M+HCOO] <sup>-</sup> Tirosol[M+HCOO] <sup>-</sup> Ácido 2-Hydroxybenzoico[M+HCOO] <sup>-</sup> Ácido 3-Hydroxybenzoico[M+HCOO] <sup>-</sup> Ácido 4-Hydroxybenzoico[M+HCOO] <sup>-</sup>

18,29	1,18%	210,7	2,3-Dihidroxi-1-guaiacilpropanona[M-H] <sup>-</sup> 3,5-Dihidroxiestilbeno[M-H] <sup>-</sup> Ácido ferúlico[M-H+H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup> Ácido isoferúlico[M-H+H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup> Ácido metoxifenilacético[M+HCOO] <sup>-</sup> Ácido dihidro-p-cumárico[M+HCOO] <sup>-</sup>
20,17	2,85%	229,2	2,3-Dihidroxi-1-guaiacilpropanona[M-H+H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup> 3,5-Dihidroxiestilbeno[M-H+H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup>
20,45	5,88%	146,5	1-Metoxi-4-prop-1-enilbenceno[M-H] <sup>-</sup> 1-Metoxi-4-prop-2-enilbenceno[M-H] <sup>-</sup> Ácido cinámico[M-H] <sup>-</sup>
21,12	5,00%	665,1	Naringin 6'-malonato[M-H] <sup>-</sup> Luteolin 7-O-(2-apiosil-6-malonil)-glucosido[M-H] <sup>-</sup>
21,73	1,03%	110,8	Fenol[M-H+H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup>
21,82	3,26%	244,0	Desconocido
22,43	1,81%	101,2	Desconocido
23,14	3,03%	431,9	Pelargonidin 3-O-galactosido[M-H] <sup>-</sup> Pelargonidin 3-O-glucosido[M-H] <sup>-</sup>
23,79	1,58%	152,2	Desconocido
24,12	1,91%	328,2	Ácido N-[4'-hidroxi-3'-metoxi-(E)-cinamoil]-5-hidroxiantranílico[M-H] <sup>-</sup>
24,48	2,40%	231,6	Desconocido
25,17	2,74%	113,5	Desconocido
26,34	1,16%	96,5	Desconocido
28,20	1,82%	326,8	Cinamoil glucosa[M-H+H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup> Sinapina[M-H+H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup>

Las Tablas 3.6 y 3.7 muestran los compuestos fenólicos encontrados en las fracciones F1D y F2D utilizando el modo ESI positivo.

Los iones pseudomoleculares aparecen comúnmente en el modo ESI positivo, como moléculas protonadas (señaladas como  $[M + H]^+$ ) o como aductos con sodio y amonio ( $[M + Na]^+$  y  $[M + NH_4]^+$  respectivamente). Los cromatogramas correspondientes a las Tablas 3.6 y 3.7 se ubican en el Anexo I.

**Tabla 3.6. Compuestos fenólicos encontrados en la fracción F1D utilizando el modo ESI positivo**

Tiempo de retención (min)	Área relativa (%)	m/z	Identificación tentativa [ ion pseudomolecular]
10,38	3,64%	802,0	Desconocido
10,76	3,12%	697,0	Crisoeriol 7-O-(6"-malonil-apiosil-glucosido) $[M+NH_4]^+$
10,85	2,65%	812,3	Desconocido
11,07	3,10%	421,8	Apigenin 7-O-glucosido $[M+H]^+$ 5-Heneicosylresorcinol $[M+NH_4]^+$ Oleosido 11-metilester $[M+NH_4]^+$
14,48	2,67%	531,0	Desconocido
15,01	2,62%	446,3	Desconocido
15,37	2,77%	70,6	Desconocido
15,66	2,51	130,8	Desconocido
16,09	2,71	689,3	Naringin 6'-malonato $[M+Na]^+$ Luteolin 7-O-(2-apiosil-6-malonil)-glucosido $[M+Na]^+$
16,29	2,28	170,6	4-Propenilanol $[M+Na]^+$ 4-Alilanol $[M+Na]^+$ Ácido cinámico $[M+Na]^+$
16,51	3,33	340,0	6,8-Dihidrokaempferol $[M+Na]^+$ 3,5,7,3',4',5'-Hexahidroflavona $[M+Na]^+$
16,88	2,60	329,2	Ácido cafeoil tartárico $[M+NH_4]^+$
17,25	3,00	659,7	Delfinidin 3-O-feruloil-glucosido $[M+NH_4]^+$

			Kaempferol 3-O-(6"-acetil-galactosido) 7-O-ramnosido[M+Na] <sup>+</sup>
17,32	2,01	990,1	Desconocido
17,45	3,69	996,7	Spinacetin 3-O-(2"-feruloilglucosil)(1->6)-[apiosil(1->2)]-glucosido[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>
17,82	3,04	988,6	
18,77	2,42	328,6	p-Coumaroil tirosina[M+H] <sup>+</sup> (+)-Galocatequina[M+Na] <sup>+</sup> (-)-Epigalocatequina[M+Na] <sup>+</sup>
19,15	2,43	720,7	Cianidin 3-O-(6"-malonil-3"-glucosil-glucosido)[M+Na] <sup>+</sup>
29,22	2,22	220,6	Galato de etilo[M+Na] <sup>+</sup> Ácido 3,5-dimethoxi-4-hidroxibenzoico[M+Na] <sup>+</sup>
29,60	2,19	286,3	Desconocido

**Tabla 3.7. Compuestos fenólicos encontrados en la fracción F2D utilizando el modo ESI positivo**

Tiempo de retención (min)	Área relativa (%)	m/z	Identificación tentativa [ ion pseudomolecular]
13,63	6,59%	430,5	5,7,4'-Trihidroxi-6-geranilflavanona[M+Na] <sup>+</sup>
13,96	4,01%	674,1	Quercetin 3-O-(6"-acetil-galactosido) 7-O-ramnosido[M+Na] <sup>+</sup>
14,70	2,36%	741,7	1-sinapoil-2-feruloilgentiobiosa[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>
16,85	5,24%	253,2	Desconocido
17,02	5,70%	999,8	Desconocido
17,18	5,93%	166,1	4-Propenilanol[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> 4-Alilanol[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> Ácido cinámico[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>

18,24	2,51%	773,3	Kaempferol 3,7,4'-O-triglucosido[M+H] <sup>+</sup> Kaempferol 3-O-soforosido 7-O-glucosido[M+H] <sup>+</sup> Quercetin 3-O-glucosil-ramnosil-galactosido[M+H] <sup>+</sup> Quercetin 3-O-glucosil-ramnosil-glucosido[M+H] <sup>+</sup>
20,15	2,92%	600,3	Desconocido
20,57	5,31%	698,5	Cianidin 3-O-(6"-malonil-3"-glucosil-glucosido)[M+H] <sup>+</sup>
21,08	4,21%	628,5	Delfinidin 3,5-O-diglucosido[M+H] <sup>+</sup> Delfinidin 3-O-glucosil-glucosido [M+H] <sup>+</sup>
21,65	2,01%	353,2	Desconocido
21,80	3,17%	333,6	Ácido carnósico[M+H] <sup>+</sup> Ácido 4-O-glucosido gálico [M+H] <sup>+</sup> Galoil glucosa[M+H] <sup>+</sup> 5,7,3',4'-Tetrahidroxi-6-metoxiflavona[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> 3,5,7,4'-Tetrahidroxi-3'-metoxiflavona[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> 7-Metil-quercetina[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> Hidroxitirosol 4-O-glucosido[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> Ácido protocatecuico 4-O-glucosido[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>
26,23	1,17%	506,5	Peonidin 3-O-(6"-acetil-galactosido)[M+H] <sup>+</sup> Peonidin 3-O-(6"-acetil-glucosido)[M+H] <sup>+</sup>

Las Tablas 3.8 y 3.9 muestran los compuestos fenólicos encontrados en las fracciones F1D y F2D utilizando el modo ESI negativo.

Los iones pseudomoleculares aparecen, como comúnmente en el modo ESI negativo, como moléculas desprotonadas (señaladas como  $[M - H]^-$ ) o como aductos con agua  $[M - H + H_2O]^-$  y formiato  $[M + HCOO]^-$ . Los cromatogramas correspondientes a las Tablas 3.8 y 3.9 se ubican en el Anexo I.

**Tabla 3.8. Compuestos fenólicos encontrados en la fracción F1D utilizando el modo ESI negativo**

Tiempo de retención (min)	Área relativa (%)	m/z	Identificación tentativa [ ion pseudomolecular]
14,18	4,23%	487,8	Pelargonidin 3-O-(6''-succinil-glucosido)[M-HCOO] <sup>-</sup>
15,16	1,14%	63,2	Desconocido
15,63	3,08%	283,6	7,4'-Dihidroxi-3'-methoxiflavona[M-H] <sup>-</sup> Metilgalangina[M-H] <sup>-</sup> 5,7-Dihidroxi-4'-metoxiisoflavona[M-H] <sup>-</sup> 7,4'-Dihidroxi-6-methoxiisoflavona [M-H] <sup>-</sup>
18,71	6,08%	74,5	Desconocido
19,57	6,88%	400,4	Desconocido
19,75	0,53%	86,1	Desconocido
20,44	7,60%	135,6	Desconocido
21,01	2,25%	254,2	Desconocido
21,95	1,52%	469,1	Ácido dilactone valenoico[M-H] <sup>-</sup> 3-Hidroxifloretin 2'-O-glucosido[M-H+H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup> (+)-Catequin 3-O-glucosa[M-H+H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup>
22,71	6,74%	88,2	Desconocido
22,98	0,54%	300,3	Peonidina[M-H] <sup>-</sup>
23,15	9,33%	161,0	4-Hydroxycumarina[M-H] <sup>-</sup> 7-Hydroxycumarina[M-H] <sup>-</sup>
23,53	0,58%	146,2	Desconocido

23,85	2,11%	77,7	Desconocido
-------	-------	------	-------------

**Tabla 3.9. Compuestos fenólicos encontrados en la fracción F2D utilizando el modo ESI negativo**

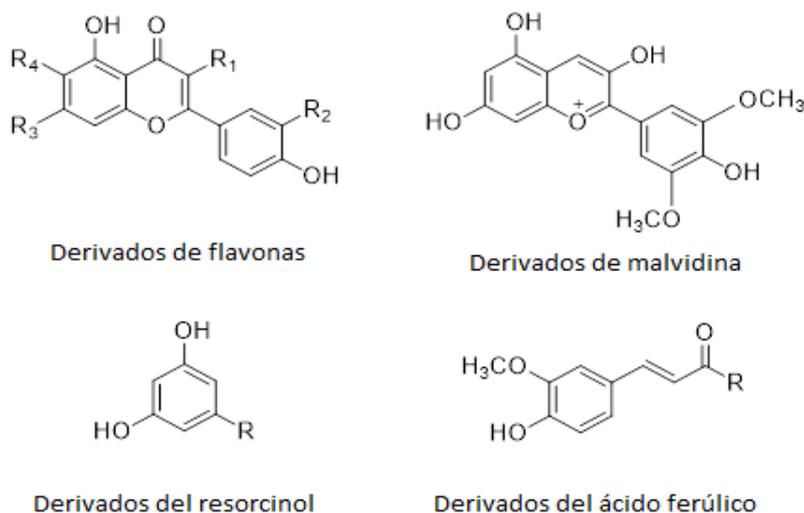
Tiempo de retención (min)	Área relativa (%)	m/z	Identificación tentativa [ ion pseudomolecular]
13,35	0,93%	395,6	Desconocido
14,85	1,66%	254,7	5,7-Dihidroxi flavanona[M-H] <sup>-</sup> 3,5-Dimetil-resveratrol[M-H] <sup>-</sup>
15,14	7,32%	399,1	Xantohumol[M-HCOO] <sup>-</sup> Isoxantohumol[M-HCOO] <sup>-</sup> Episesamina[M-HCOO] <sup>-</sup> Sesamina[M-HCOO] <sup>-</sup> Ácido 3-Cafeoilquinico[M-HCOO] <sup>-</sup> Ácido 4-Cafeoilquinico[M-HCOO] <sup>-</sup> Ácido 5-Cafeoilquinico[M-HCOO] <sup>-</sup>
16,53	1,21%	264,0	Desconocido
17,65	3,83%	359,4	Ciclolariciresinol[M-H] <sup>-</sup> Isolariciresinol[M-H] <sup>-</sup> Lariciresinol[M-H] <sup>-</sup> Ácido rosmarinico[M-H] <sup>-</sup> 5,6,7,4'-Tetrametoxiflavona[M-H+H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup> Ácido 4-O-glucosido cafeico[M-H+H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup> Cafeoil glucosa[M-H+H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup>
18,43	1,92%	102,2	Desconocido
18,73	1,82%	270,6	Buteína[M-H] <sup>-</sup> Naringenina[M-H] <sup>-</sup> Arbutina[M-H] <sup>-</sup> 7,4'-Dihidroxi flavona[M-H+H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup> 5,7-Dihidroxi flavona [M-H+H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup> 7,4'-Dihidroxiisoflavona[M-H+H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup>

19,14	2,91%	202,5	6,7-Furanocumarina[M-H+H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup> 1,4-Naftoquinona[M-HCOO] <sup>-</sup>
19,45	2,57%	250,7	4-Alil-2-metoxifenol acetato[M-HCOO] <sup>-</sup>
19,75	0,84%	113,0	Desconocido
20,18	1,69%	421,0	5-Heneicosilresorcinol[M-H+H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup> Oleosido 11-metilester[M-H+H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup> Todolactol A[M-HCOO] <sup>-</sup> 5-Nonadecilresorcinol[M-HCOO] <sup>-</sup>
20,73	3,91%	406,8	6-GeraniInaringenina[M-H] <sup>-</sup> Resveratrol 3-O-glucosido[M-H+H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup> Resveratrol 5-O-glucosido[M-H+H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup> Ligstrosido-aglycona[M-HCOO] <sup>-</sup>
21,21	7,91%	232,7	5,7,3',4'-Tetrahydroxy-6-methoxyflavona[M-H+H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup> 3,5,7,4'-Tetrahidroxi-3'-metoxiflavona[M-H+H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup> 7-Metil-quercetina[M-H+H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup> Hidroxitirosol 4-O-glucosido[M-H+H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup> ácido 4-O-glucosido protocatecuico[M-H+H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup>
21,75	3,30%	579,6	Naringina[M-H] <sup>-</sup> Narirutin [M-H] <sup>-</sup> Luteolin 7-O-(2-apiosil-glucosido) [M-H] <sup>-</sup> Kaempferol 3-O-xilosil-glucosido [M-H] <sup>-</sup> Malvidin 3-O-(6"-acetil-galactosido) [M-HCOO] <sup>-</sup> Cianidin 3-O-(6"-malonil-glucosido) [M-HCOO] <sup>-</sup> Malvidin 3-O-(6"-acetil-glucosido) [M-HCOO] <sup>-</sup>
23,09	5,75%	165,4	ácido methoxifenilacético[M-H] <sup>-</sup> ácido dihidro-p-cumárico[M-H] <sup>-</sup> 4-Propenilanol[M-H+H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup> 4-Alilanol[M-H+H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup> Ácido cinámico[M-H+H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup> Vinilfenol [M-HCOO] <sup>-</sup>
23,30	2,05%	136,8	Sesamol[M-H] <sup>-</sup>
23,87	1,01%	271,1	Buteina[M-H] <sup>-</sup>

			Naringenina[M-H] <sup>-</sup> Arbutina[M-H] <sup>-</sup> 7,4'-Dihidroxi flavona[M-H+H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup> 5,7-dihidroxi flavona[M-H+H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup> 7,4'-Dihidroxiisoflavona[M-H+H <sub>2</sub> O] <sup>-</sup>
24,31	0,79%	84,0	Desconocido
25,45	0,73%	301,0	Desconocido
25,79	1,64%	147,1	Desconocido

Como observación general, los compuestos fenólicos más abundantes en la vinaza (incluso cuando algunas identidades tienen más de una posibilidad conocida) se pueden clasificar como flavonas y derivados de flavonas, derivados de resorcinol, derivados de malvidina y derivados de ácido ferúlico. Las estructuras básicas se muestran en el Figura 3.1.

**Figura 3.1. Esquema de las estructuras básicas de los compuestos fenólicos encontrados en la vinaza**



### 3.1.3- Caracterización por medio de CG-MS

Los resultados obtenidos a partir del análisis por medio de cromatografía gaseosa acoplada a un detector de espectrometría de masa de los extractos provenientes de la

vinaza se representan en las siguientes Tablas 3.10-3.15. Los espectros correspondientes a dichos análisis se ubican en el Anexo II.

**Tabla 3.10. Compuestos orgánicos presentes en la fase orgánica (diclorometano) a pH 4,74**

<b>Compuesto</b>	<b>Área relativa (%)</b>
1-butilheptilbenceno	6,270
1-propiloctilbenceno	4,100
1-etilnonilbenceno	3,030
1-metildecilbenceno	7,005
1-propilnonilbenceno	8,030
1-etildecilbenceno	8,214
1-metilundecilbenceno	9,231
1-pentiloctilbenceno	10,610
1-butilnonilbenceno	7,890
1-etilundecilbenceno	7,107
1-propildecilbenceno	8,430
1-hexiloctilbenceno	3.123

**Tabla 3.11. Compuestos orgánicos presentes en la fase orgánica (diclorometano) a pH 7**

<b>Compuesto</b>	<b>Área relativa (%)</b>
Butano-1,4-diol	2,653
Benzoato de bencilo	9,021
1-butilnonilbenceno	4,329
1-propildecilbenceno	5,004
1-nonadeceno	6,851

**Tabla 3.12. Compuestos orgánicos presentes en la fase orgánica (diclorometano) a pH 9**

<b>Compuesto</b>	<b>Área relativa (%)</b>
Decano	3,093
1-pentilheptilbenceno	4,531
1-butiloctilbenceno	1,005
Nonano	6,234
1-nonadeceno	3,562

**Tabla 3.13. Compuestos orgánicos presentes en la fase orgánica (acetato de etilo) a pH 4,74**

<b>Compuesto</b>	<b>Área relativa (%)</b>
Butano-1,3-diol	1,067
1-etilnonilbenceno	3,05
1-pentiloctilbenceno	1,084
1-nonadeceno	5,890
1-etilnonilbenceno	6,832

**Tabla 3.14. Compuestos orgánicos presentes en la fase orgánica (acetato de etilo) a pH 7**

<b>Compuesto</b>	<b>Área relativa (%)</b>
Butano-1,2-diol	7,067
2-hidroxilbenzoato de bencilo	7,247
2,6-dimetoxifenol	2,653
Benzoato de bencilo	5,000
1-etilnonilbenceno	0,503
1-pentiloctilbenceno	8,056
1-propildecilbenceno	9,021

**Tabla 3.15. Compuestos orgánicos presentes en la fase orgánica (acetato de etilo) a pH 9**

1-propilooctilbenceno	3,010
1-etilundecilbenceno	5,700
1-metilundecilbenceno	0,010
Butano-2,3-diol	7,247
Butano-1,3-diol	4,120
2,6-dimetoxifenol	5,030
1-pentilooctilbenceno	11,020
1-etilnonilbenceno	10,300

Puede observarse a partir de los análisis realizados sobre los extractos orgánicos, que la vinaza presenta en su composición una gran variedad de compuestos orgánicos, en su mayoría hidrocarburos. Dichos hidrocarburos son tanto aromáticos como alifáticos.

Si bien estos compuestos no han sido cuantificados, su aporte a la composición de la vinaza puede considerarse importante, dado que si comparamos los compuestos orgánicos totales ( $182\text{g.L}^{-1}$ ) con los sólidos totales ( $83\text{g.L}^{-1}$ ), hay al menos  $182-83=99\text{g.L}^{-1}$  de compuestos orgánicos volátiles (que se pierden en el proceso de calentamiento de la determinación de sólidos totales). Sin embargo, entre esos compuestos volátiles hay algunos que no se extraen (como el etanol o el ácido acético), y por eso la cuantificación no es del todo fiable.

### **3.2- Resultados. Caracterización de los adsorbentes**



Se escogieron como adsorbentes cuatro carbones activados comerciales los cuales presentan diferentes propiedades texturales.

En esta sección se describe la caracterización textural, morfológica y química de los cuatro tipos de carbones activados comerciales. Los adsorbentes empleados se denominaron:

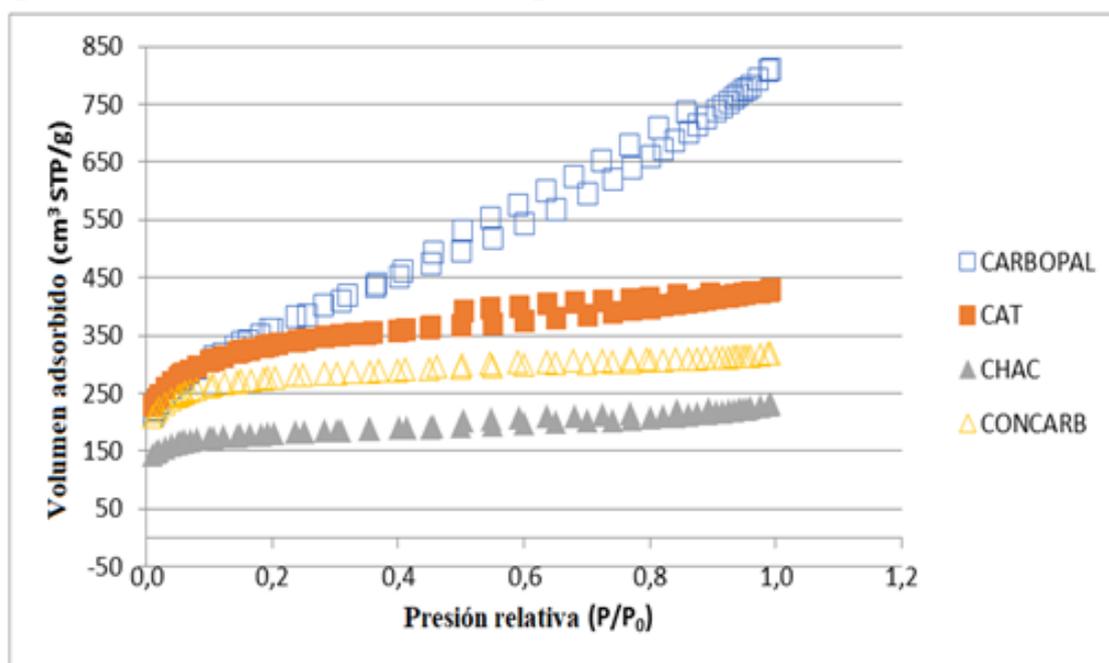
- ✓ CAT
- ✓ CARBOPAL
- ✓ CONCARBO
- ✓ CHAC

Los nombres acotados son los que se utilizarán para referirse a estos adsorbentes de aquí en adelante. A continuación, se muestran los resultados del estudio de la estructura interna y la naturaleza de los distintos grupos funcionales presentes en la superficie de los materiales carbonosos.

### 3.2.1- Caracterización textural

En la Figura 3.2 se muestran las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K obtenidas para los materiales carbonosos CAT, CHAC, CARBOPAL y CONCARBO

**Figura 3.2. Isothermas de adsorción de nitrógeno de los cuatro carbones activados**



En estos gráficos se muestra el volumen de nitrógeno adsorbido (en  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) en condiciones estándar de temperatura y presión frente a la presión relativa. Puede observarse el ciclo de adsorción representado por las curvas inferiores y de desorción representado por las curvas superiores, así como el ciclo de histéresis que se forma entre las mismas.

En base al informe técnico más reciente de IUPAC [21] se pueden caracterizar cualitativamente algunos aspectos que presentan los materiales carbonosos utilizados como adsorbentes. Considerando estas recomendaciones, las cuatro isotermas de fisisorción corresponden a isotermas de Tipo IV, típicas de los adsorbentes mesoporosos. El comportamiento de adsorción en los mesoporos está determinado por las interacciones adsorbente-adsorbato y por las interacciones entre las moléculas en el estado condensado. En la isoterma tipo IV, la condensación capilar se acompaña de histéresis.

A partir de estas isotermas de adsorción y de los tratamientos matemáticos correspondientes, se aplicaron diferentes modelos de análisis que permitieron caracterizar a los sólidos.

La superficie específica se calculó a partir de la ecuación de BET, y los valores de superficie externa y volumen de microporos se obtuvieron a partir del método t-plot. En cuanto a la estimación de la distribución de tamaño de poros, se obtuvieron mediante el método DFT (ampliamente utilizado para carbones microporosos) y también mediante el método BJH. Los valores se muestran resumidos en la Tabla 3.16.

**Tabla 3.16. Propiedades texturales de los cuatro carbones activados**

Carbón activado	Superficie ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )			Volumen de microporos ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Tamaño de poro medio (nm)
	$S_{\text{micro}}$	$S_{\text{ext}}$	$S_{\text{BET}}$		
CAT	579,5	609,9	1189,4	0,25	2,23
CHAC	459,5	178,4	637,9	0,20	2,24
CARBOPAL	98,5	1189,2	1287,7	0,039	3,89
CONCARBO	659,5	321,8	981,3	0,28	2,00

El término  $S_{\text{BET}}$  se refiere a la superficie específica del material;  $S_{\text{externa}}$  se obtuvo mediante el método t-plot y se refiere al área superficial externa, mientras que  $S_{\text{micro}}$  representa la superficie de los microporos. El volumen total de poro fue calculado a partir de la cantidad de  $\text{N}_2$  adsorbido empleando  $p/p^0 = 0,95$  [22], mientras que el volumen de microporo se determinó empleando el método de Dubinin-Radushkevich [23]. El volumen de mesoporo también se obtuvo a partir de la isoterma de adsorción de  $\text{N}_2$ , en el rango de presiones relativas  $p/p_0$ : 0,40-0,95, suponiendo que el volumen molar de nitrógeno líquido es  $35 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  [24].

En el caso del tamaño de poro medio, los mismos fueron obtenidos a partir del método Barrette-Joynere-Hanlenda (BJH) [25, 26]. En el método BJH, llamado así por las iniciales de sus creadores, se presenta un modelo geométrico-físico de la desorción. Este análisis supone que los poros son cilíndricos y que la cantidad de adsorbato en equilibrio con la fase vapor se produce mediante adsorción física en las paredes y condensación capilar, por lo tanto, es adecuado en el análisis de sólidos mesoporosos.

La superficie del microporo ( $S_{\text{micro}}$ ) disminuye en el orden  $\text{CONCARBO} > \text{CAT} > \text{CHAC} > \text{CARBOPAL}$ . El volumen de microporos tiene el mismo orden (0,28; 0,20; 0,25; 0,039  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  para CONCARBO, CHAC, CAT Y CARBOPAL respectivamente). Sin embargo, la superficie total ( $S_{\text{BET}}$ , en  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) tiene un orden bastante diferente  $\text{CARBOPAL} (1288) > \text{CAT} (1189) > \text{CONCARBO} (981) > \text{CHAC} (638)$ .

Por último, el carbón que presenta el mayor tamaño de poro medio es el carbón CARBOPAL.

### **3.2.2- Caracterización mediante microscopia electrónica de barrido**

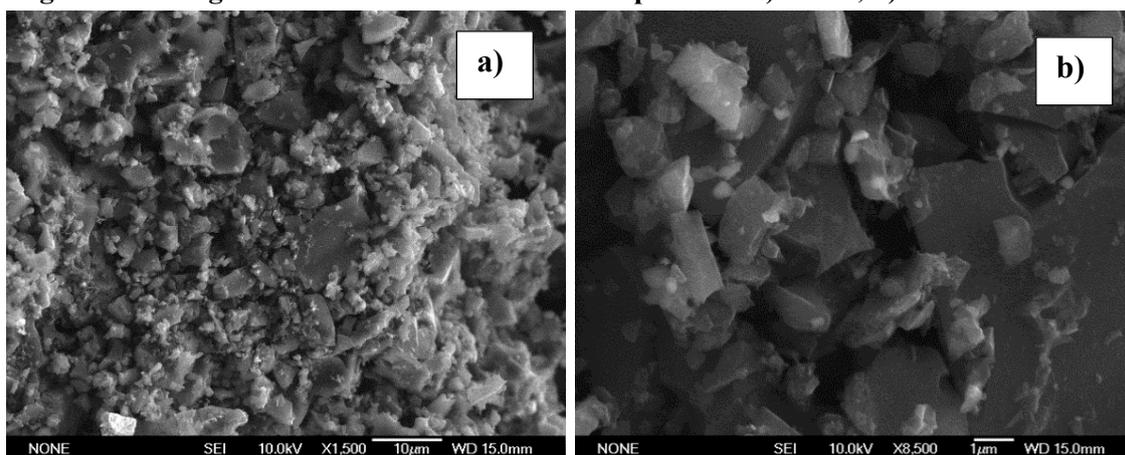
Los carbones activados fueron caracterizados morfológicamente mediante microscopia electrónica de barrido (SEM).

En las Figuras 3.3, 3.4, 3.5 y 3.6 se pueden observar las imágenes correspondientes a los carbones CAT, CHAC, CARBOPAL y CONCARBO respectivamente.

La Figura 3.3 muestra las imágenes SEM del carbón activado CAT. La microfotografía de la izquierda (a) es una ampliación x1500, mientras la microfotografía de la derecha (b) es una ampliación x8500 .

Se puede observar una estructura no uniforme la cual presenta irregularidades. A partir de la imagen más ampliada, no se pueden distinguir presencia de macroporos ya que se ve la textura totalmente lisa.

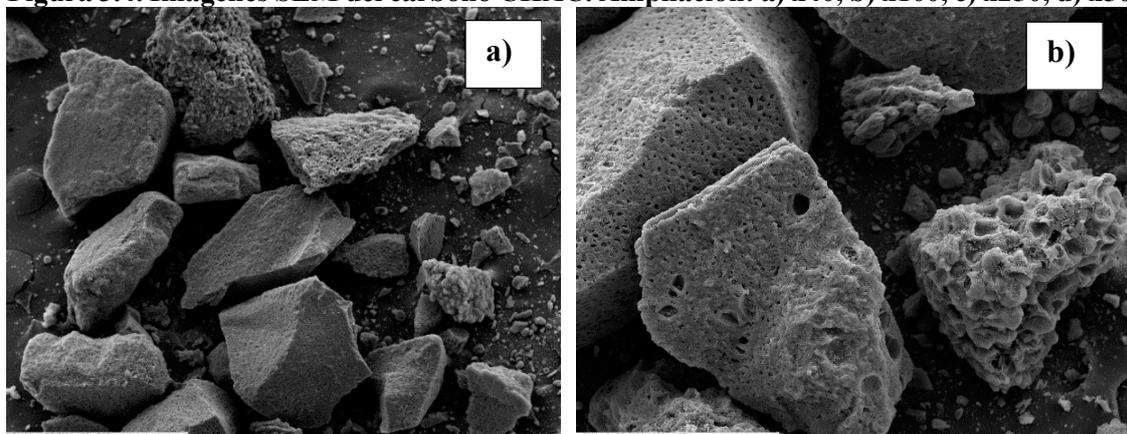
**Figura 3.3. Imágenes SEM del carbono CAT. Ampliación: a) x1500, b) x8500**

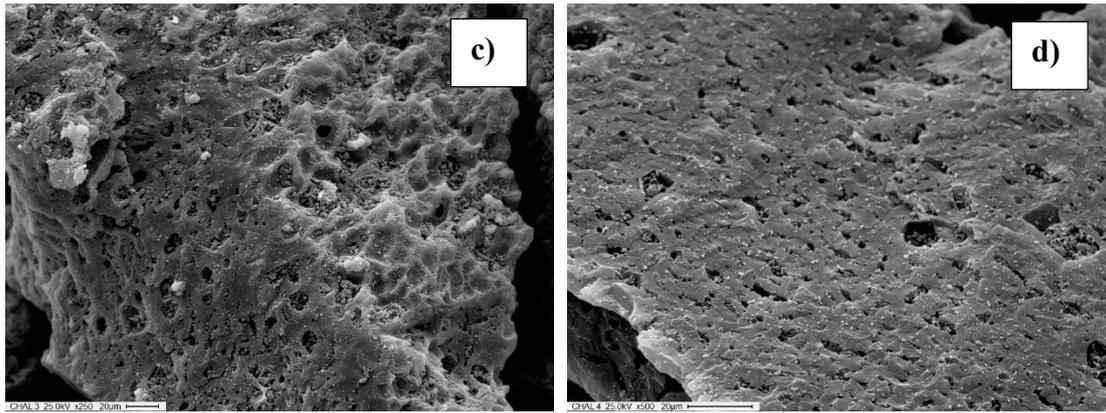


En la Figura 3.4 se observan las imágenes SEM del carbón activado CHAC. La microfotografía ubicada arriba a la izquierda (a) es una imagen ampliada x40, mientras la imagen ubicada arriba a la derecha (b) corresponde a la ampliación de x100. Las microfotografías ubicadas debajo corresponden a ampliación x250 (c) y x500 (d) a la izquierda y derecha respectivamente.

No se observa una estructura homogénea. En la imagen x500 puede visualizarse la presencia de macroporos.

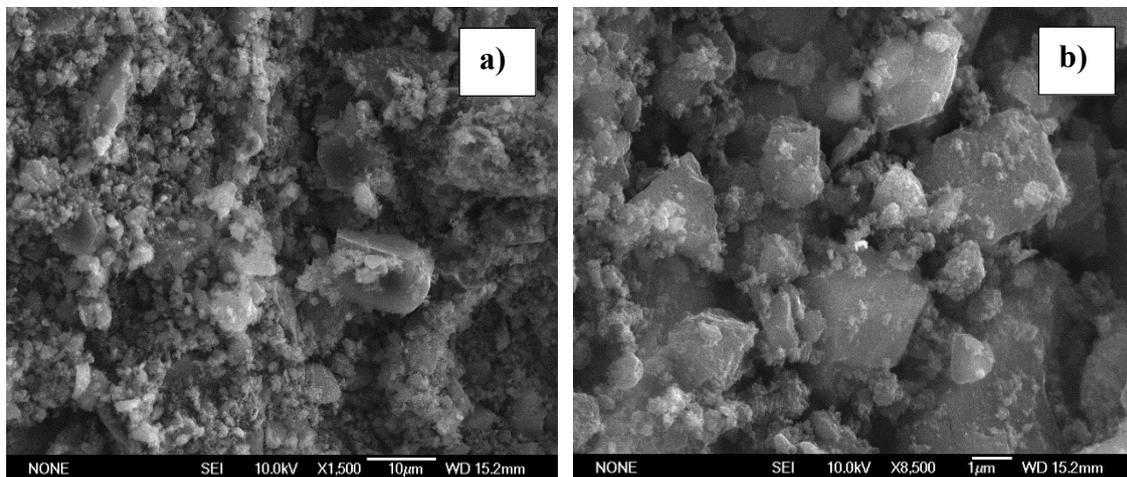
**Figura 3.4. Imágenes SEM del carbono CHAC. Ampliación: a) x40, b) x100, c) x250, d) x500**





Las imágenes en la Figura 3.5 son las microfotografías del carbón CARBOPAL. La microfotografía de la izquierda (a) es una ampliación x1500, mientras la microfotografía de la izquierda (b) es una ampliación x8500. En este caso tampoco se observa una estructura homogénea. En la microfotografía (b), no se pueden distinguir los poros. Dado que los materiales no se tamizaron antes de realizar las microscopías, no se pudo distinguir la homogeneidad de éstas, observándose algunas partículas de mayor tamaño.

**Figura 3.5. Imágenes SEM del carbono CARBOPAL. Ampliación: a) x1500, b) x8500**

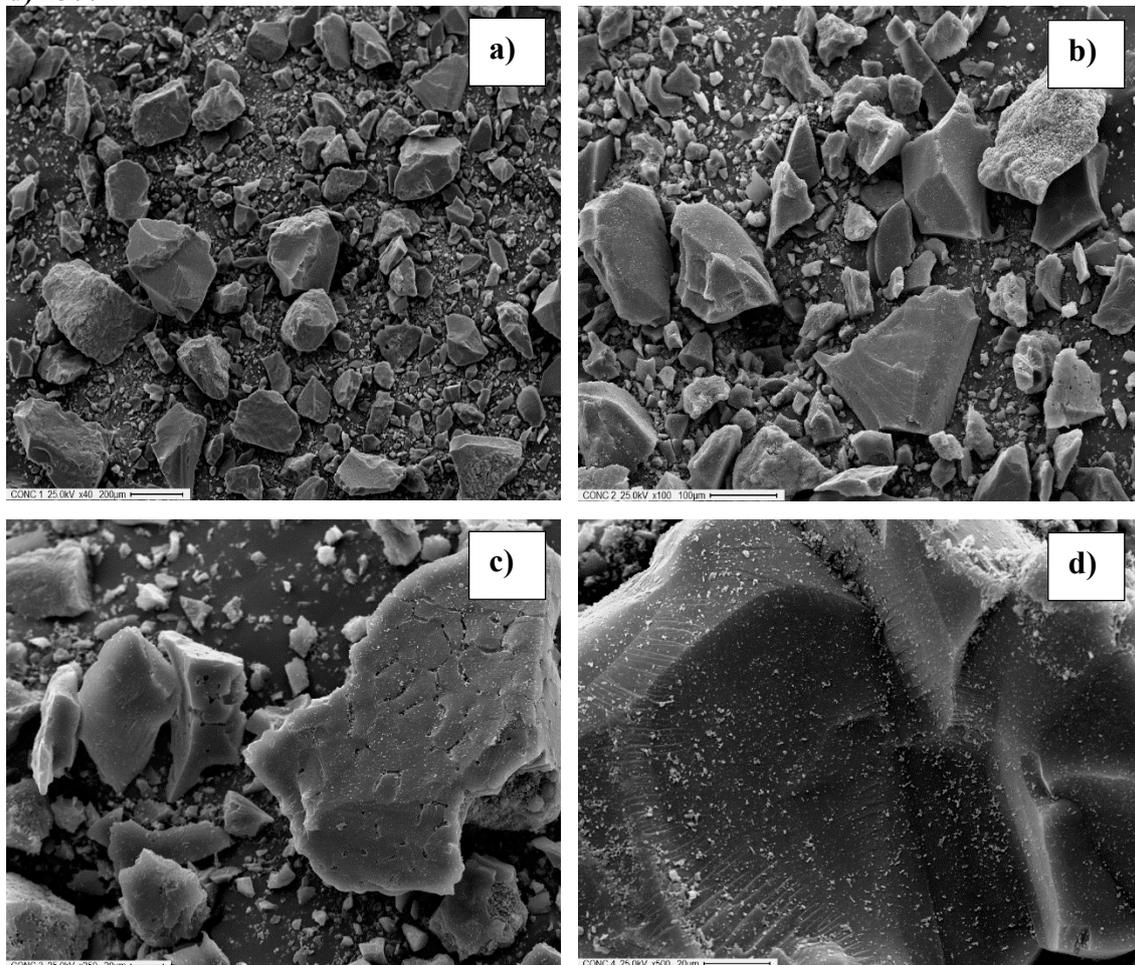


En la Figura 3.6 se muestran las microfotografías del carbón activado CONCARBO.

La microfotografía ubicada en la parte superior izquierda (a) es una imagen ampliada x40, mientras la imagen a su derecha (b) corresponde a la ampliación de x100. Las microfotografías de la parte inferior corresponden a ampliaciones x250, x500 a la izquierda (c) y derecha (d) respectivamente.

Se observan irregularidades superficiales como en los casos de los carbones CAT, CHAC y CARBOPAL. No se observa la presencia de macroporos en la imagen ampliada al x500, ya que esta se observa perfectamente lisa.

**Figura 3.6. Imágenes SEM del carbono CONCARBO. Ampliación: a) x40, b) x100, c) x250, d) x500**



### 3.2.3- Espectros FT- IR

Se realizó la determinación cualitativa de los grupos funcionales presentes en la superficie de los carbones activados a través de espectroscopia infrarroja FT-IR. Las Figuras 3.7, 3.8, 3.9 y 3.10 muestran el espectro infrarrojo de los carbones CAT, CHAC CARBOPAL y CONCARBO respectivamente.

Figura 3.7. Espectro infrarrojo del carbón CAT

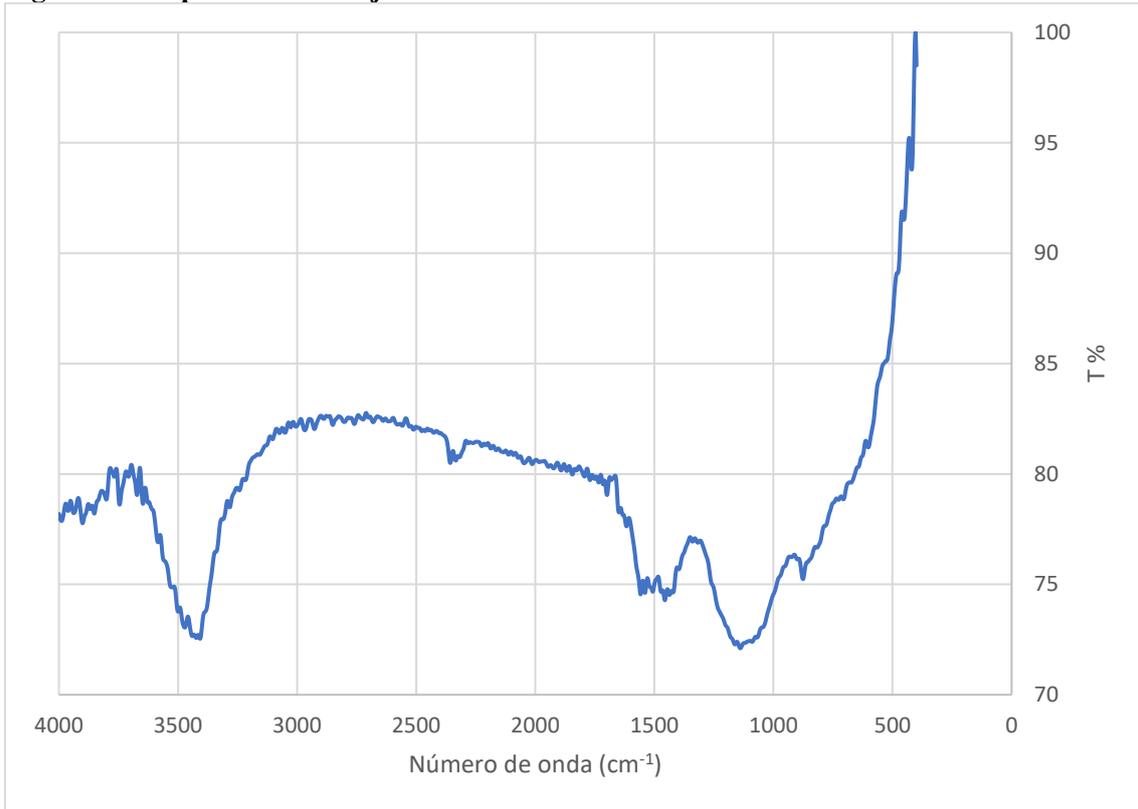
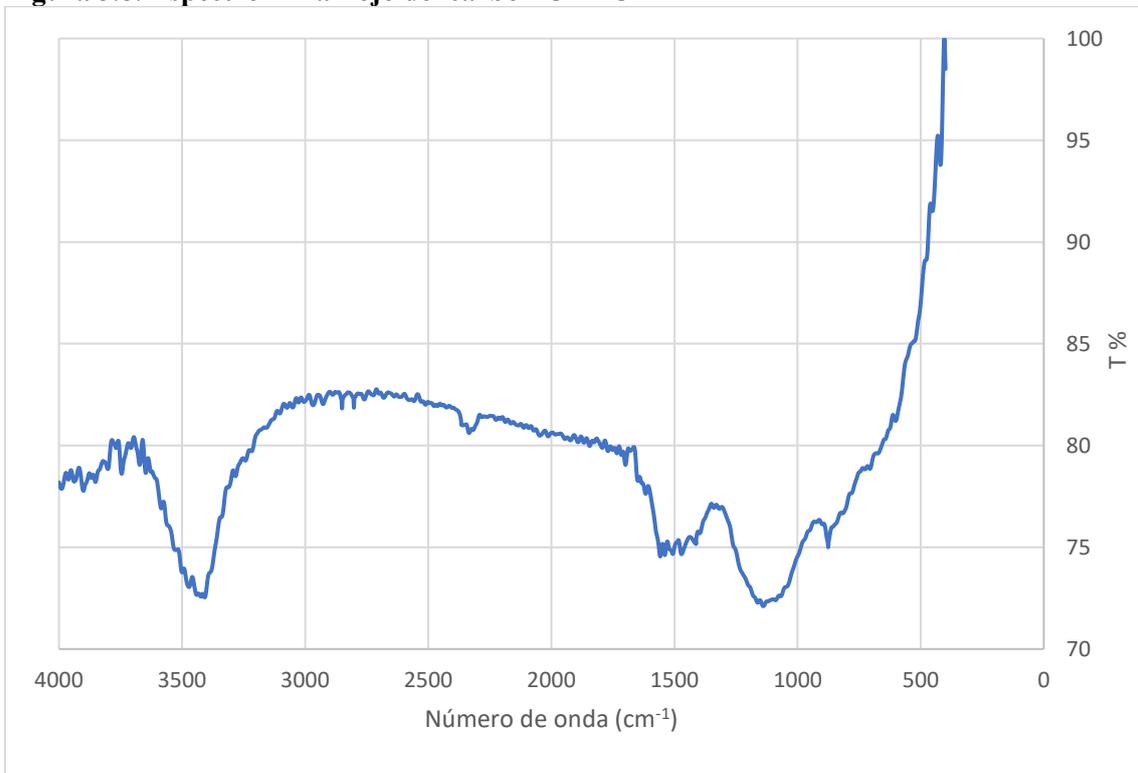
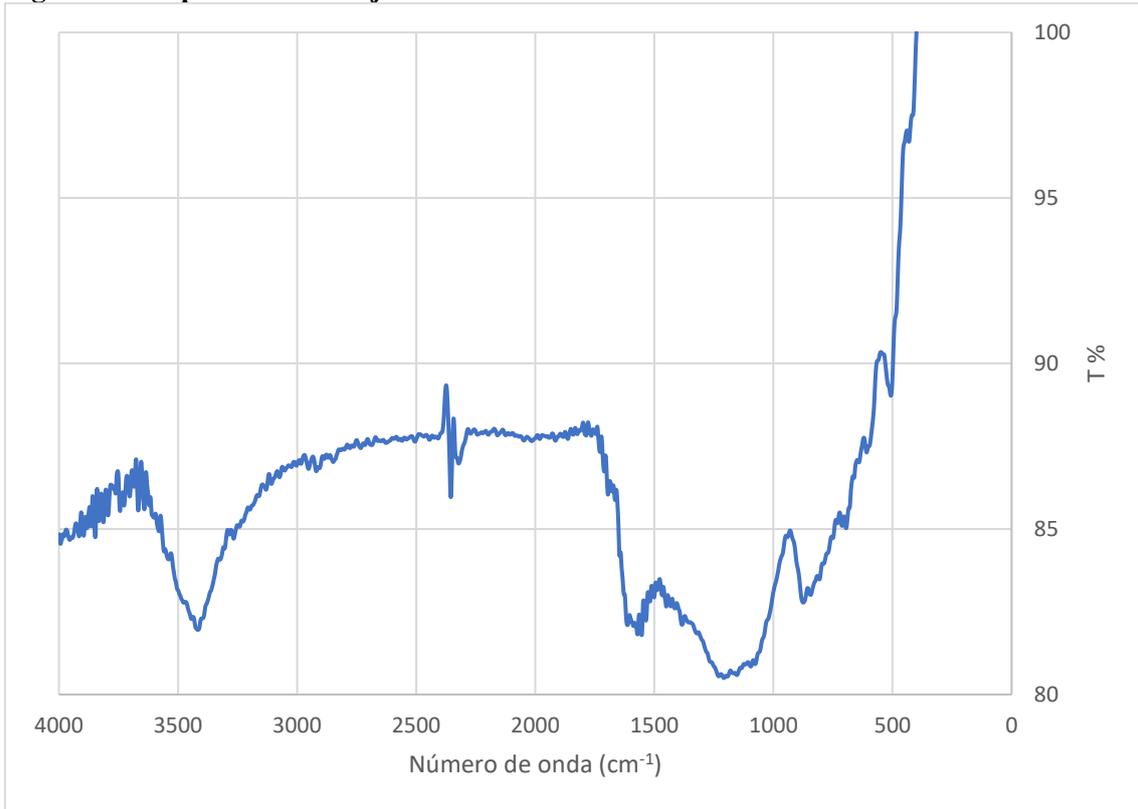


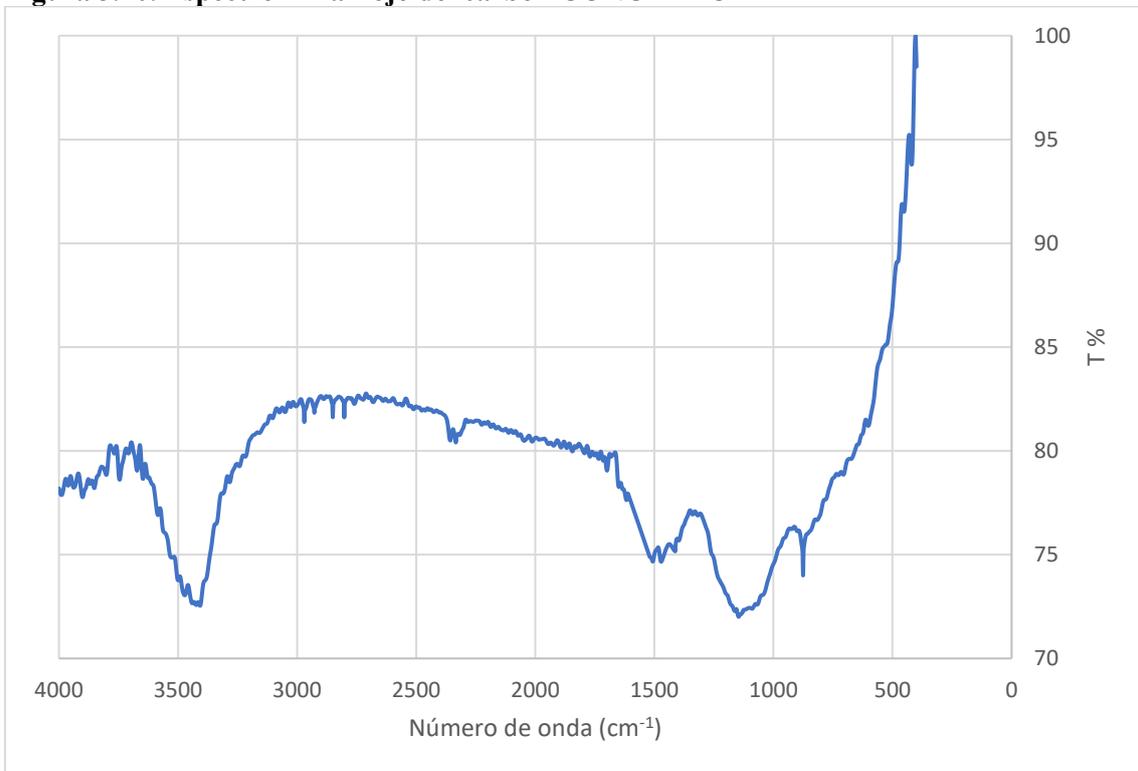
Figura 3.8. Espectro infrarrojo del carbón CHAC



**Figura 3.9. Espectro infrarrojo del carbón CARBOPAL**



**Figura 3.10. Espectro infrarrojo del carbón CONCARBO**



Debido al origen carbonoso de los cuatro carbones activados puede visualizarse que los espectros son similares. [27-32].

En los cuatro casos se observa una banda de intensidad aguda alrededor de los  $3500\text{ cm}^{-1}$ . Esto se atribuye al grupo hidroxilo proveniente de los grupos fenólicos superficiales. En los cuatro carbones se observa una diferencia marcada en la intensidad de la misma con respecto a las demás bandas.

Las bandas ubicadas a  $2850\text{-}2920\text{ cm}^{-1}$  en los cuatro espectros son características de la presencia de grupos alifáticos. Estas bandas son poco intensas en el caso de CAT y CARBOPAL y se observan con mayor intensidad en los carbones CHAC y CONCARBO.

A  $1453\text{ cm}^{-1}$ , en el caso de CAT, se observa una pequeña banda debido al modo de deformación de grupos  $\text{CH}_3$ , que debería manifestarse en todos los carbones, aunque podría estar oculta por otras bandas presentes. En la región espectral entre  $1700$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$  es frecuente que existan solapamientos de diversas bandas.

En el intervalo de  $1000\text{-}1260\text{ cm}^{-1}$  se observa una banda pronunciada en todos los espectros, indicativa de modos de tensión C-O debidas a ácidos carboxílicos, alcoholes y ésteres que presentan los cuatro materiales adsorbentes.

En los cuatro espectros en la zona entre  $800\text{-}950\text{ cm}^{-1}$  se observan señales de deformación fuera del plano de C-H en el anillo aromático, y en la región comprendida entre  $1582\text{-}1585\text{ cm}^{-1}$  aparecen señales características de modos de tensión C=O de grupos lactona y carbonilo.

Podemos concluir entonces, que en los cuatro carbones se observó la presencia de bandas características de la presencia de grupos ácidos carboxílicos, alcoholes y éteres. También se observó la presencia de bandas características de grupos lactonas y carbonilo.

El espectro del carbón CAT presentó, a diferencia del resto de los carbones, una banda en  $1453\text{ cm}^{-1}$ , característica de la presencia de grupos  $\text{CH}_3$ .

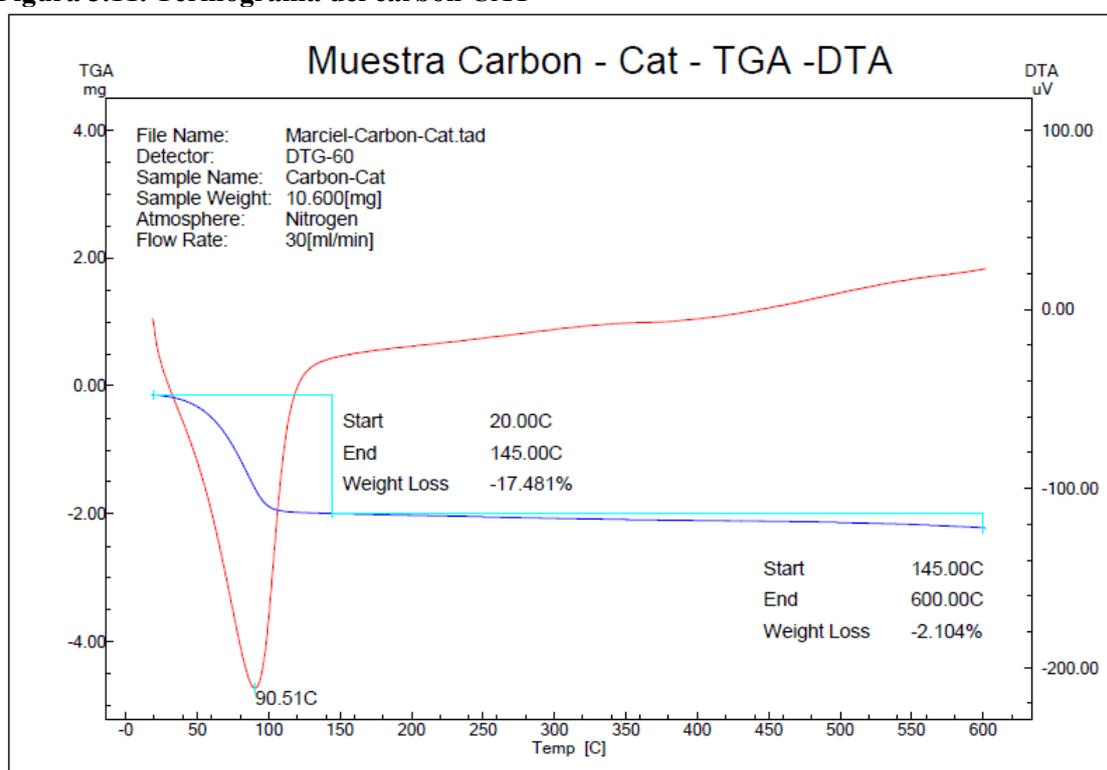
Los carbones activados CHAC y CONCARBO presentan mayor contenido de grupos alifáticos.

### 3.2.4- Análisis termogravimétrico

A continuación, se muestran los termogramas de los cuatro carbones activados utilizados. Se registró la masa de la muestra de manera continua en función de la temperatura (aumento gradual de la misma) en una atmósfera inerte. Previo al análisis las muestras fueron secadas durante 2 hs a 40°C en tambor de vacío.

Las Figuras 3.11, 3.12, 3.13 y 3.14 corresponden a los termogramas obtenidos del análisis de los cuatro carbones CAT, CHAC, CARBOPAL y CONCARBO respectivamente.

Figura 3.11. Termograma del carbón CAT

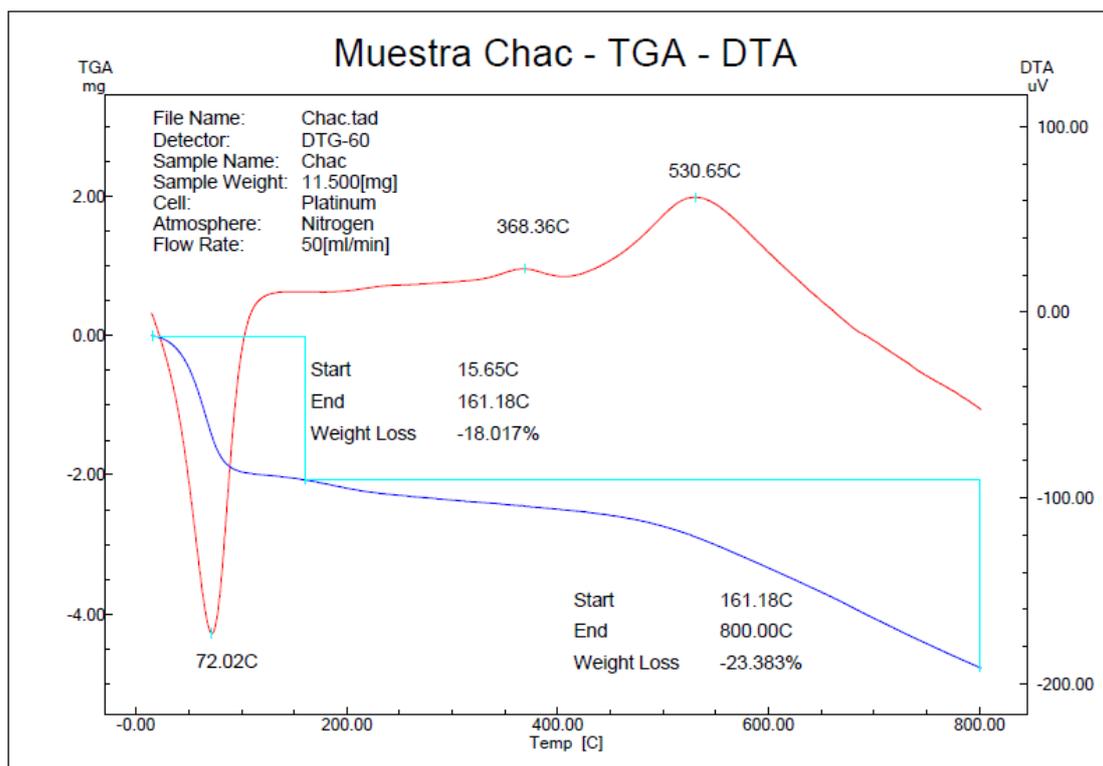


La curva de color azul corresponde a la curva TGA, la cual presenta la forma de termograma tipo III. Este tipo de termograma indica que la descomposición de la muestra es un proceso simple.

La curva de color rojo es la curva DTA. Dicha curva muestra diferentes depresiones que permiten explicar la conformación del material de partida. En el intervalo de temperatura entre 80 y 100 °C la pérdida de masa corresponde a la deshidratación del material.

Las temperaturas en las cuales aparecen las especies de CO y CO<sub>2</sub>, varían dependiendo del tipo de carbón utilizado, las condiciones de oxidación y los métodos de análisis. A lo largo del intervalo de temperatura analizado (temperatura máxima 600°C), las pérdidas de masa son mínimas, entonces se puede concluir que el CAT no presenta una gran diversidad de grupos funcionales.

**Figura 3.12. Termograma del carbón CHAC**

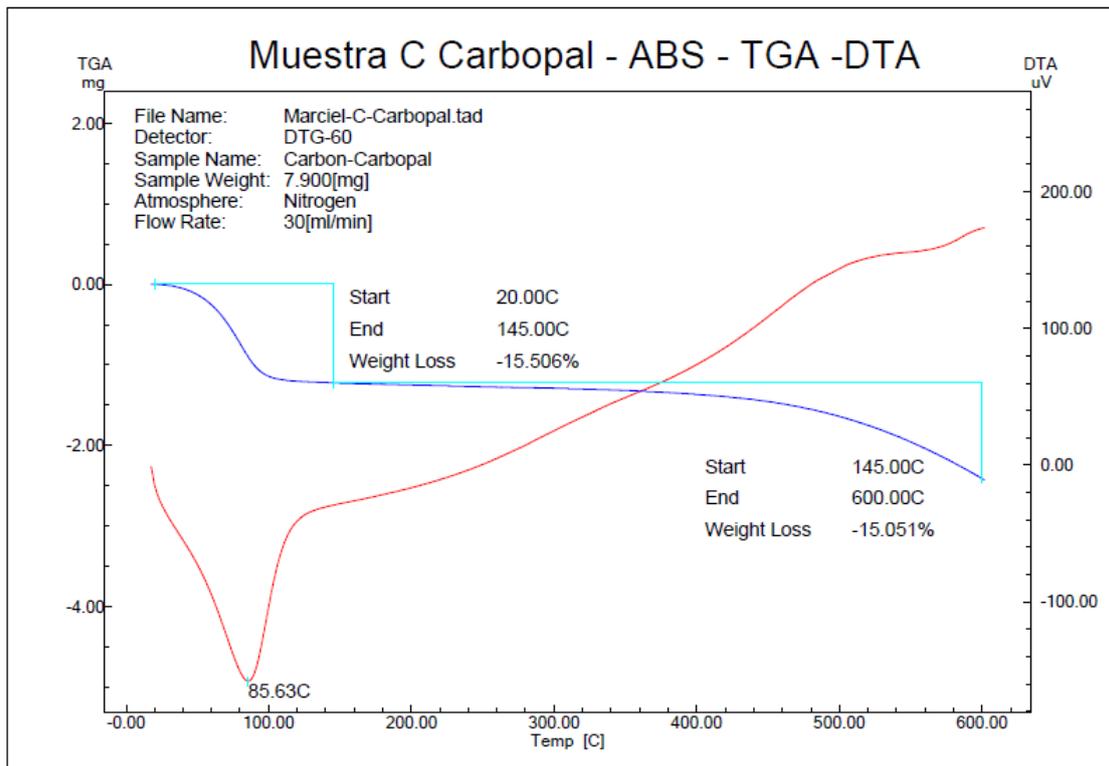


La curva de color azul corresponde a la curva TGA. Dicha curva puede clasificarse como termograma tipo III al igual que en el caso del carbón CAT.

La curva DTA está representada por medio de la curva de color rojo, en la cual se logra apreciar un descenso correspondiente a un pico exotérmico comprendido entre 50 °C y 100 °C, resultado de la pérdida de masa debido a la pérdida de agua superficial del material.

Puede observarse también, la presencia de dos picos que representan procesos endotérmicos en los rangos 350-400 °C y 500-650 °C dichos procesos pueden deberse a transiciones de fase, reducción y reacciones de descomposición de grupos carboxilo, anhídrido y lactona.

Figura 3.13. Termograma del carbón activado CARBOPAL

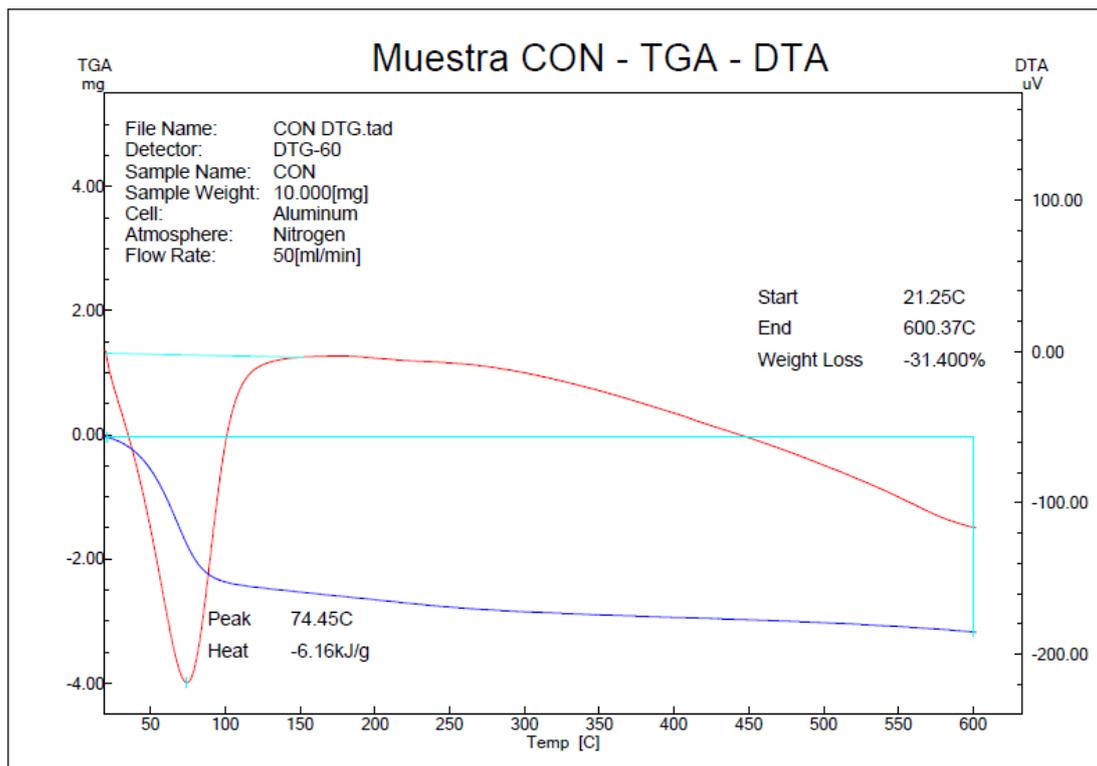


Nuevamente la curva color azul representa la curva TGA, dicho termograma puede clasificarse como tipo III, la cual indica que la descomposición es un proceso simple.

El análisis del CARBOPAL muestra al igual que para los carbones CAT y CHAC una pronunciada pérdida de masa debida a moléculas de agua en el intervalo de 70 a 100 °C.

Se observa la presencia de un pico poco pronunciado que representa un proceso endotérmico en el rango 450-550 °C. Dicho proceso puede deberse a la descomposición de grupos carboxilo, anhídrido y lactona.

Figura 3.14. Termograma del carbón CONCARBO



En este caso la curva color azul representa la curva TGA, dicho termograma puede clasificarse como en el caso de los otros carbones activados como de tipo III, la cual indica que la descomposición es un proceso simple.

Al analizar la curva de color rojo, la cual corresponde al análisis DTA, puede observarse que por debajo de los 100 °C la muestra presenta una pérdida de peso que se corresponde al igual que en los otros carbones activados analizados, con la reacción exotérmica debida a la pérdida de agua superficial.

Se observa que a partir de 450 °C comienza una depresión de la curva que por razones de los límites del equipamiento utilizado para este análisis, no puede determinarse el valor del pico.

### 3.2.5- Método de titulación de Boehm

Los resultados obtenidos de la realización de las titulaciones ácido-base se resumen en la Tabla 3.17.

**Tabla 3.17. Concentraciones de grupos ácidos o básicos superficiales de los cuatro carbones activados**

Carbón	Ácido Fuerte	Ácido Débil	Base
<b>CAT</b>	$5 \times 10^{-4}$ moles.g <sup>-1</sup>	nd	nd
<b>CHAC</b>	$3 \times 10^{-4}$ moles.g <sup>-1</sup>	nd	$1 \times 10^{-4}$ moles.g <sup>-1</sup>
<b>CARBOPAL</b>	$8 \times 10^{-4}$ moles.g <sup>-1</sup>	nd	$1 \times 10^{-4}$ moles.g <sup>-1</sup>
<b>CONCARBO</b>	$1,36 \times 10^{-4}$ moles.g <sup>-1</sup>	nd	nd

nd= no detectable.

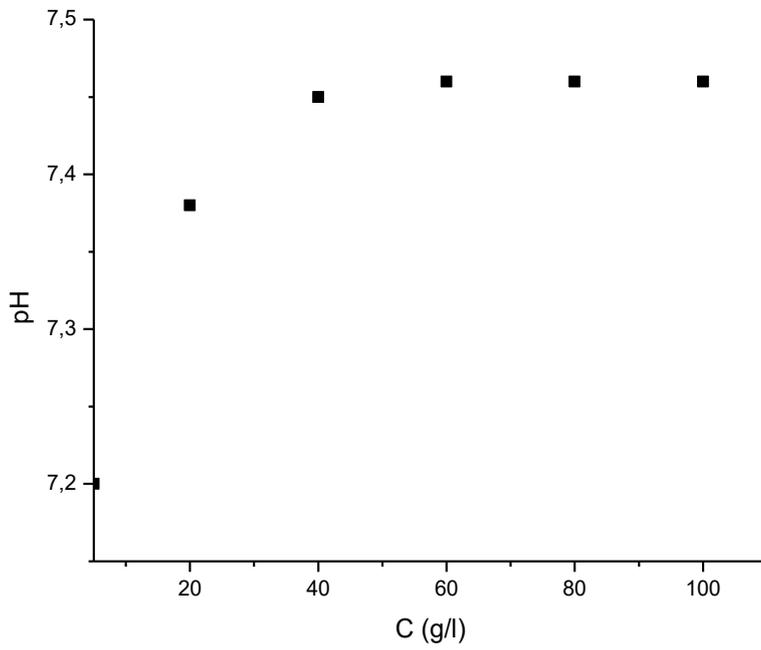
A partir de los resultados obtenidos de las titulaciones de Boehm se puede observar que los carbones CHAC Y CARBOPAL poseen grupos ácidos y básicos superficiales, mientras que en los carbones CAT y CONCARBO solo puede observarse la presencia de grupos ácidos superficiales.

Este estudio se complementa con la determinación del punto de carga cero de cada carbón activado. Los resultados de dichos parámetros se describen a continuación.

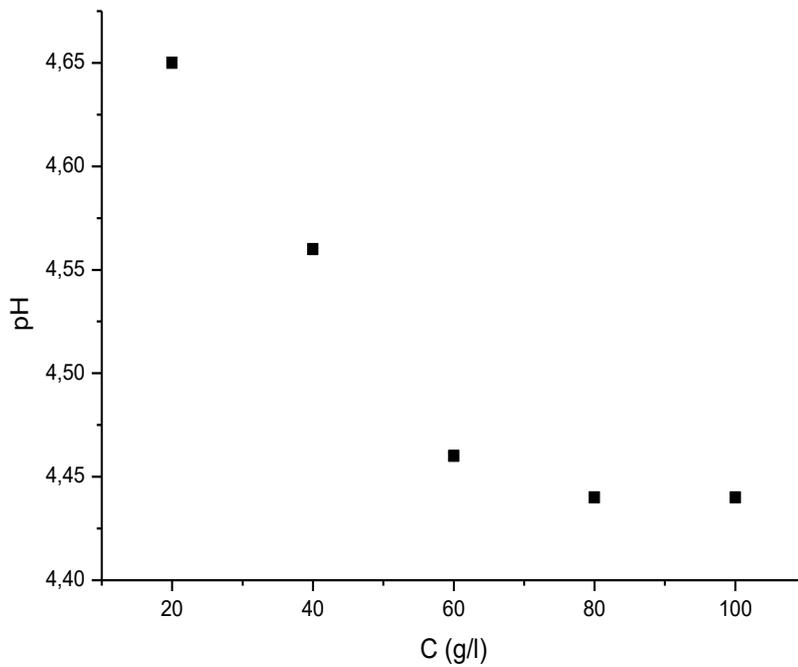
### 3.2.6-Determinación del punto de carga cero

En las Figuras 3.15 a 3.18 se muestran las variaciones de pH en función de concentración para los cuatro carbones activados utilizados. La Tabla 3.18 muestra los puntos de carga cero resultantes de los cuatro carbones activados.

**Figura 3.15. Variación del pH en función de la concentración de una suspensión acuosa de CAT**



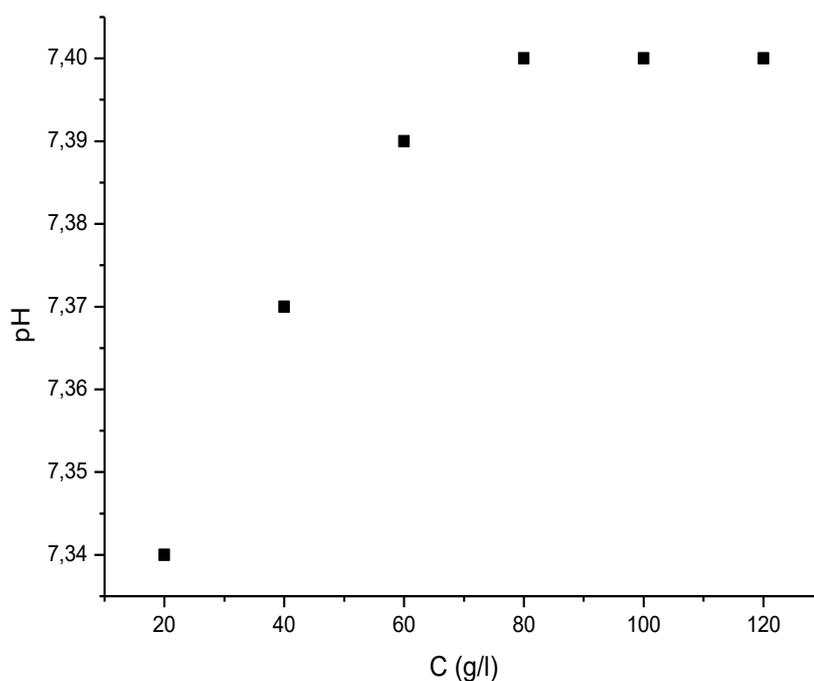
**Figura 3.16. Variación del pH en función de la concentración de una suspensión acuosa de CARBOPAL.**



**Figura 3.17. Variación del pH en función de la concentración de una suspensión acuosa de CONCARBO**

c

**Figura 3.18. Variación del pH en función de la concentración de una suspensión acuosa de CHAC**



**Tabla 3.18. Puntos de carga cero correspondientes a los carbones activados**

Carbón	pH <sub>pcc</sub>
CAT	7,5
CHAC	7,4
CARBOPAL	4,4
CONCARBO	7,5

Tres de los carbonos activados (CAT, CHAC y CONCARBO) aparecen como materiales neutros en soluciones acuosas, pero tienen grupos potencialmente ácidos en sus superficies. El carbón CHAC es el único de ellos tres que también muestra grupos funcionales básicos. Por otro lado, CARBOPAL muestra una marcada reacción ácida hacia el agua, aunque contiene grupos ácidos y básicos en su superficie.

Se puede concluir que, de los cuatro carbones, CARBOPAL es el único con características ácidas, CAT, CONCARBO y CHAC tienen superficies neutras. CAT y CONCARBO solo tienen grupos funcionales ácidos en sus superficies; CARBOPAL y CHAC tienen grupos funcionales ácidos y básicos en sus superficies.

A modo de resumen se expresan en la siguiente Tabla 3.19 los resultados más relevantes obtenidos de la caracterización fisicoquímica de los cuatro carbones activados.

**Tabla 3.19. Resultados obtenidos en la caracterización de los adsorbentes**

	SBET	Tamaño medio de poro	Resultados SEM Presencia de macroporos	Resultados IR	Resultados TGA-DTA	Resultado de la titulación de Boehm	pH pcc
<b>CAT</b>	1189,4	2,23	NO	-Agua -Grupos alquílicos -Ácidos carboxílicos -Alcoholes -Ésteres -Lactonas -Carbonilos	-Agua	gr. ácidos ( $5 \cdot 10^{-4}$ moles.g <sup>-1</sup> )	7,5
<b>CHAC</b>	637,9	2,24	SI	-Agua -Grupos alquílicos -Ácidos carboxílicos -Alcoholes -Ésteres -Lactonas -Carbonilos	-Agua -Ác. carboxílicos -Anhídridos -Cetonas	gr. ácidos ( $2 \cdot 10^{-4}$ moles.g <sup>-1</sup> )  gr. básicos ( $1 \cdot 10^{-4}$ moles.g <sup>-1</sup> )	7,4
<b>CARBOPAL</b>	1287	3,89	NO	-Agua -Grupos alquílicos -Ácidos carboxílicos -Alcoholes -Ésteres -Lactonas -Carbonilos	-Agua -Ác. carboxílicos -Anhídridos -Cetonas	gr. ácidos ( $2 \cdot 10^{-4}$ moles.g <sup>-1</sup> )  gr. básicos ( $1 \cdot 10^{-4}$ moles.g <sup>-1</sup> )	4,4
<b>CONCARBO</b>	981,3	2,00	NO	-Agua -Grupos alquílicos -Ácidos carboxílicos -Alcoholes -Ésteres -Lactonas -Carbonilos	-Agua	gr. ácidos ( $1,36 \cdot 10^{-4}$ moles.g <sup>-1</sup> )	7,5

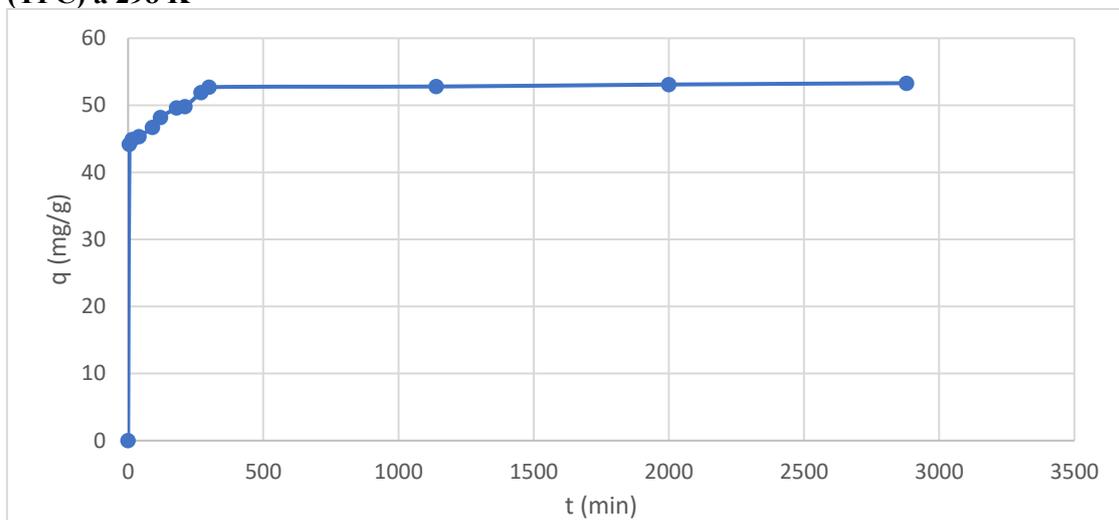
### 3.3- Resultados. Experimentos de adsorción



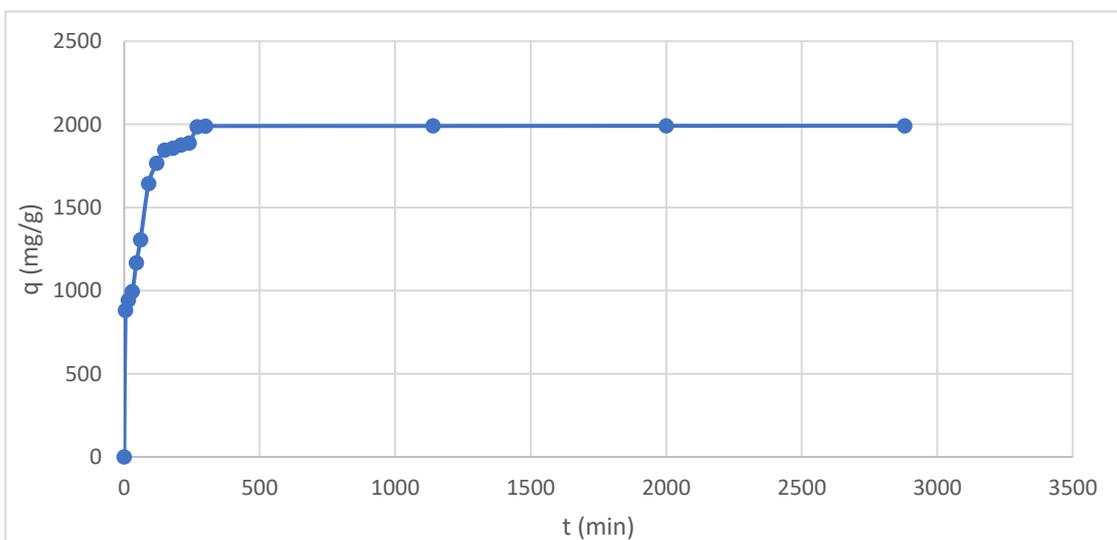
### 3.3.1- Cinéticas de adsorción

Las Figuras 3.19 a 3.26 muestran las cinéticas de adsorción sobre los carbones CAT, CHAC, CARBOPAL y CONCARBO en función del tiempo. Para cada uno de los carbones se estudió la cinética de TPC y TOC. Se observa un incremento significativo de la capacidad de adsorción en los primeros 60 min debido a que inicialmente existe un gran número de sitios activos disponibles para la adsorción. La cinética de adsorción es rápida, alcanzando el equilibrio en 5 hs en todos los casos.

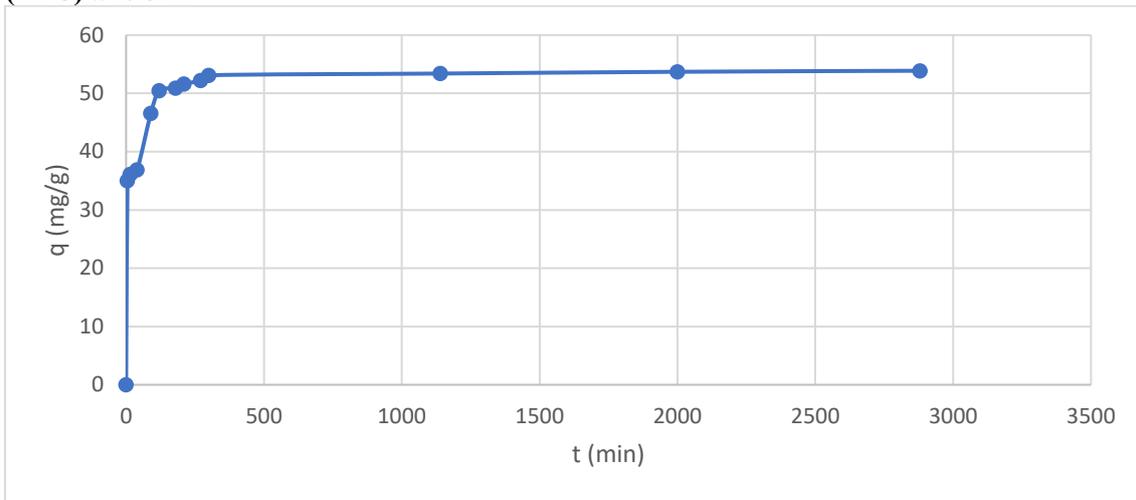
**Figura 3.19. Cinética de adsorción sobre carbón CAT de los compuestos fenólicos totales (TPC) a 298 K**



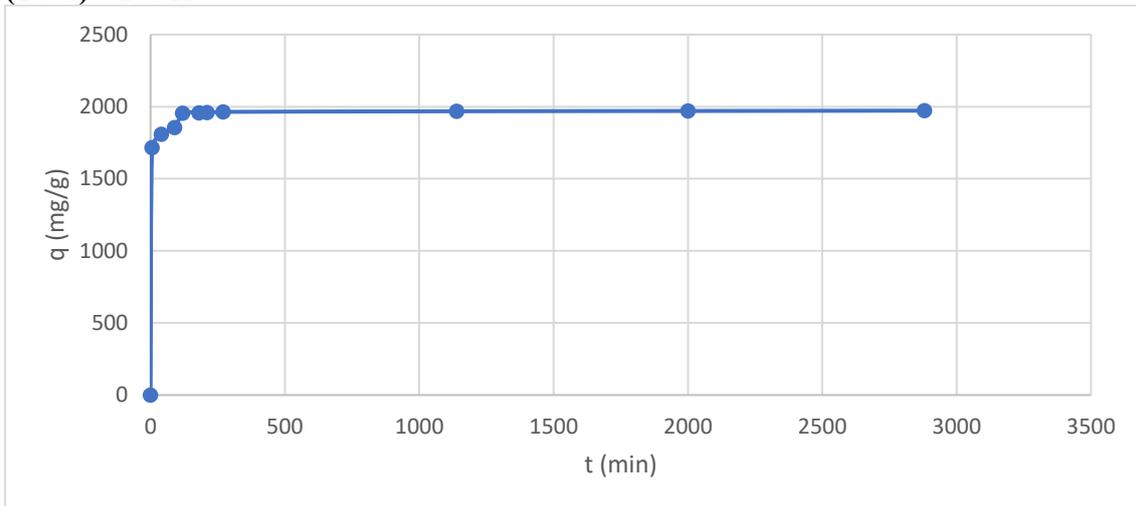
**Figura 3.20. Cinética de adsorción sobre carbón CAT de los compuestos orgánicos totales (TOC) a 298 K**



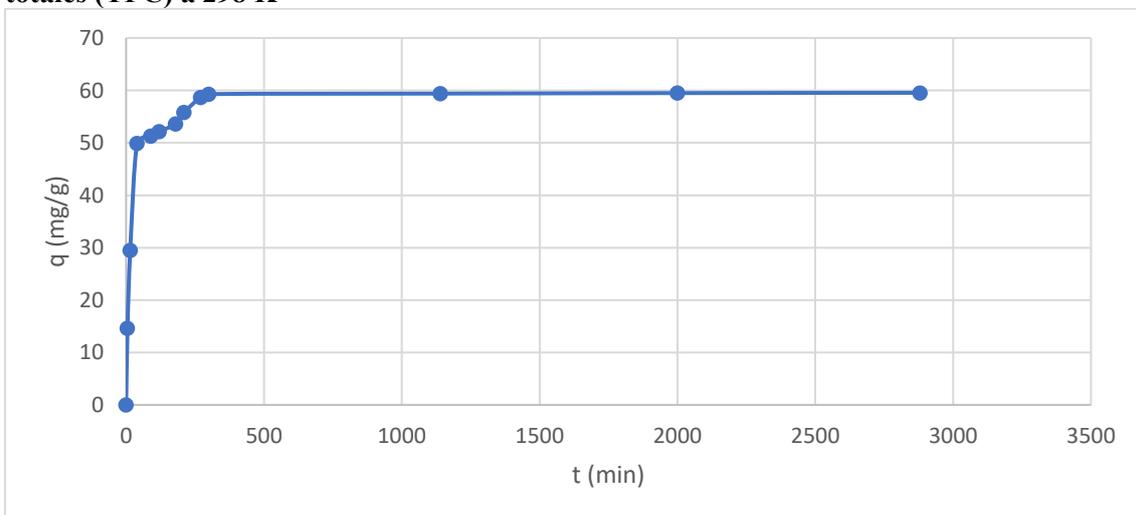
**Figura 3.21. Cinética de adsorción sobre carbón CHAC de los compuestos fenólicos totales (TPC) a 298 K**



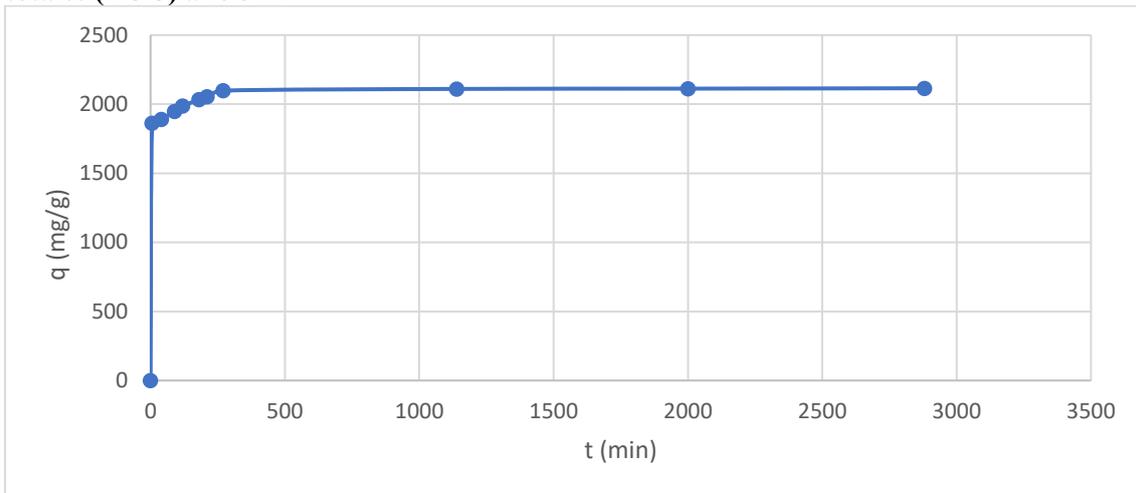
**Figura 3.22. Cinética de adsorción sobre carbón CHAC de los compuestos orgánicos totales (TOC) a 298 K**



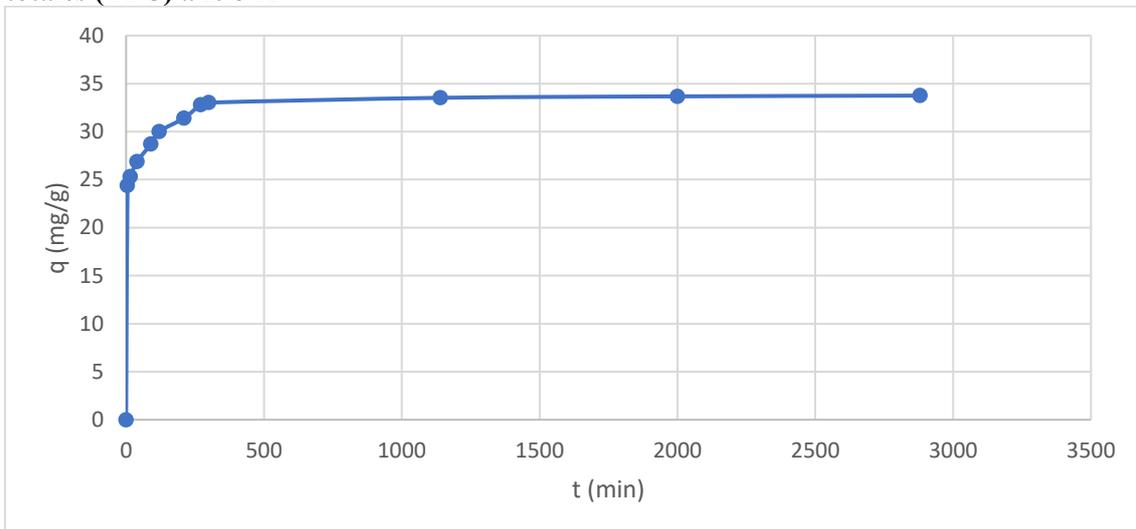
**Figura 3.23. Cinética de adsorción sobre carbón CARBOPAL de los compuestos fenólicos totales (TPC) a 298 K**



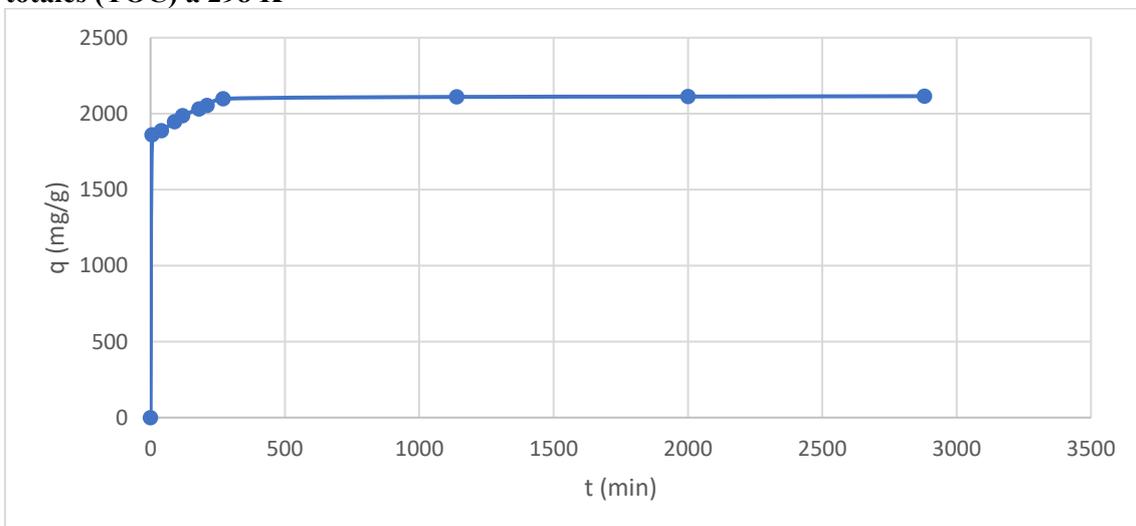
**Figura 3.24. Cinética de adsorción sobre carbón CARBOPAL de los compuestos orgánicos totales (TOC) a 298 K**



**Figura 3.25. Cinética de adsorción sobre carbón CONCARBO de los compuestos fenólicos totales (TPC) a 298 K**



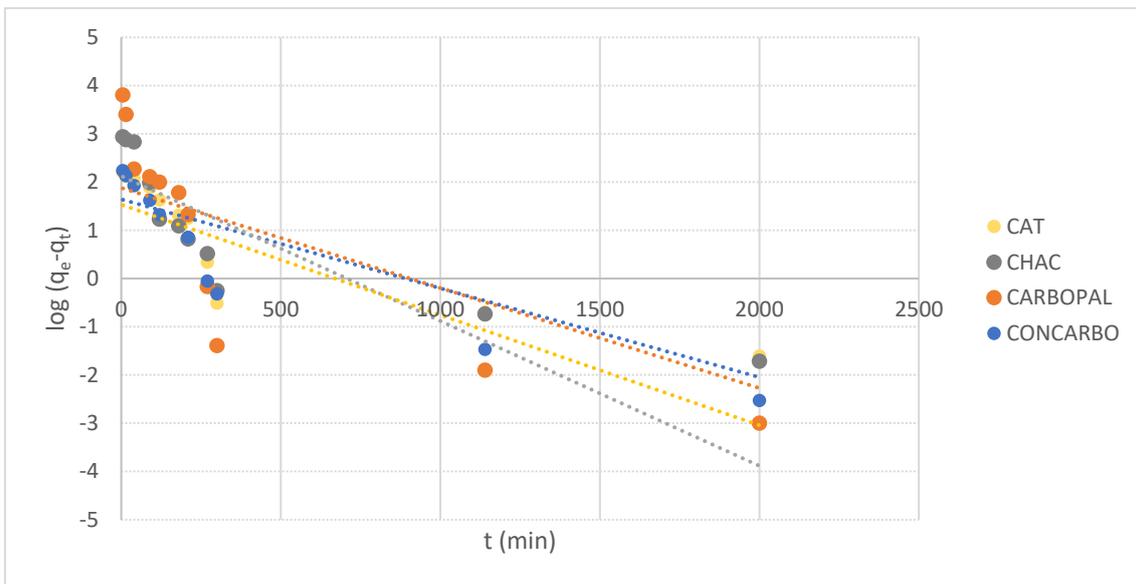
**Figura 3.26. Cinética de adsorción sobre carbón CONCARBO de los compuestos orgánicos totales (TOC) a 298 K**



### 3.3.2-Modelado de cinética de adsorción

Los datos cinéticos se ajustaron a los distintos modelos teóricos de adsorción. Las Figuras 3.27, 3.28 y 3.29 representan ajustes de acuerdo con los modelados teóricos de pseudo primer orden, pseudo segundo orden y del modelo de Elovich respectivamente, para las isotermas de TPC. La Tabla 3.20 muestra los valores obtenidos para los distintos modelados.

**Figura 3.27. Linealización cinética de pseudo primer orden para adsorción de TPC**



**Figura 3.28. Linealización cinética de pseudo segundo orden para adsorción de TPC**

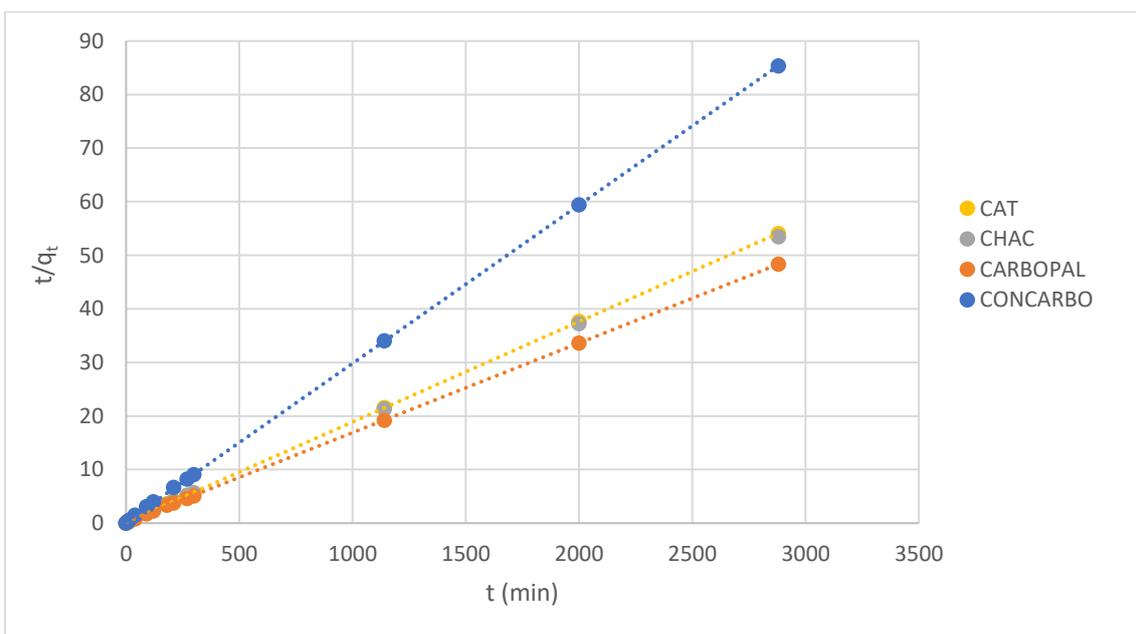


Figura 3.29. Linealización cinética del modelo de Elovich para adsorción de TPC

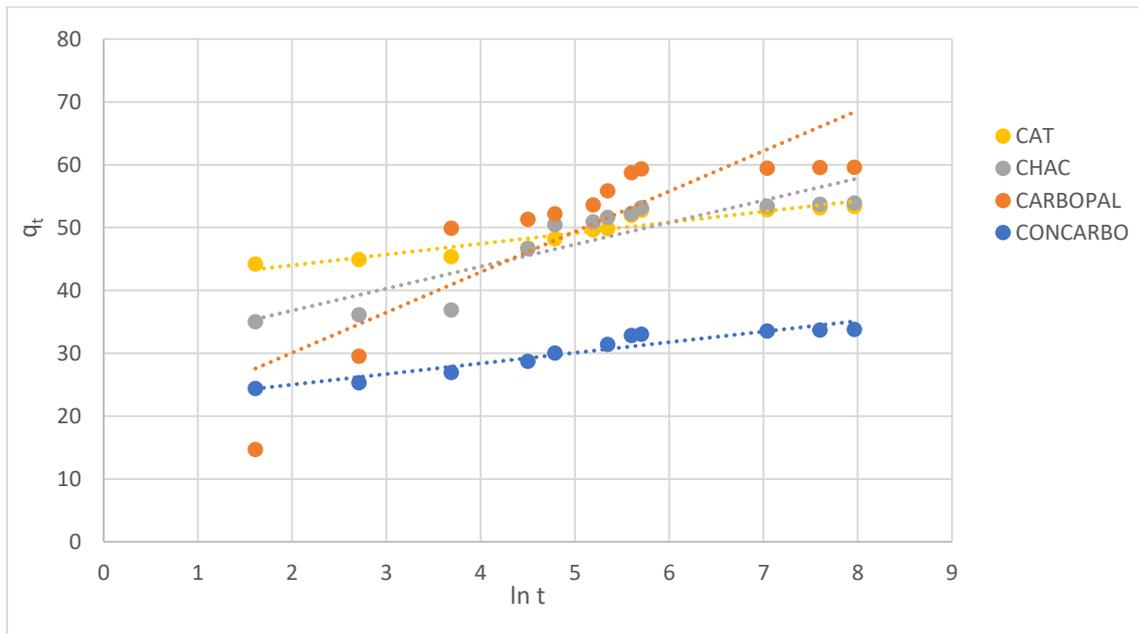


Tabla 3.20. Parámetros cinéticos de adsorción de TPC sobre CAT, CHAC, CARBOPAL y CONCARBO

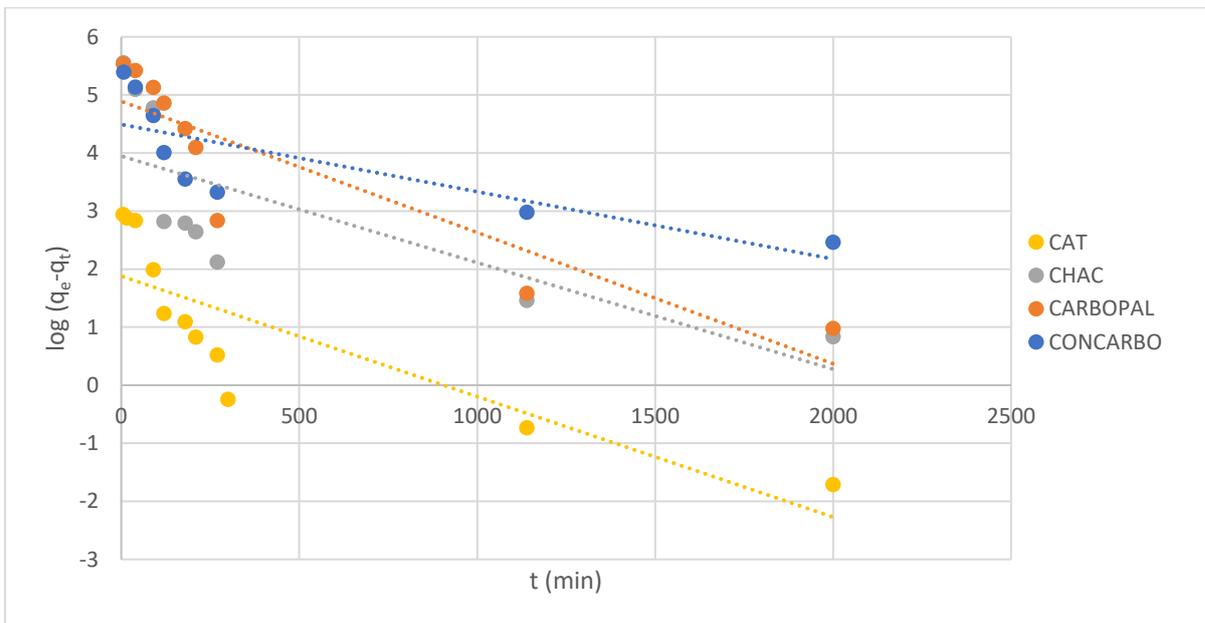
Modelo cinético	Parámetro	CAT	CHAC	CARBOPAL	CONCARBO
		Valor	Valor	Valor	Valor
Pseudo primer orden	$k_1(\text{min}^{-1})$	0,0018	0,0021	0,003	0,0023
	$q_e^{\text{cal}}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	5,169	6,5509	8,3728	4,63
	$R^2$	0,7423	0,6915	0,6969	0,8319
Pseudo segundo orden	$k_2(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$4,15 \cdot 10^{-4}$	$4,15 \cdot 10^{-4}$	$5,99 \cdot 10^{-4}$	$2,115 \cdot 10^{-3}$
	$q_e(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	6,711	6,053	5,277	3,741
	$R^2$	0,9999	0,9987	0,9976	0,9979
Modelo de Elovich	A	297,194	233,194	290,131	303,14
	$\beta$	0,0316	0,0256	0,0756	0,0476
	$R^2$	0,8826	0,8928	0,8824	0,8994

Basándose en los ajustes lineales, el modelo que mejor se adapta, para los cuatro carbones activados, es el de pseudo segundo orden, existiendo una muy buena correlación entre los datos experimentales y los predichos por el modelo para los adsorbentes. La adsorción se produce rápidamente debido a que los adsorbentes utilizados poseen una elevada mesoporosidad. Como consecuencia se puede confirmar que la adsorción es más

rápida en los mesoporos, siendo estos en general, los transportadores hacia poros de menor diámetro. [33]

Las Figuras 3.30, 3.31 y 3.32 representan ajustes de acuerdo a los modelados teóricos de pseudo primer, pseudo segundo orden y del modelo de Elovich respectivamente, para las isotermas de TOC. La Tabla 3.21 muestra los valores obtenidos para los distintos modelados.

**Figura 3.30. Linealización cinética de pseudo primer orden para adsorción de TOC**



**Figura 3.31. Linealización cinética de pseudo segundo orden para adsorción de TOC**

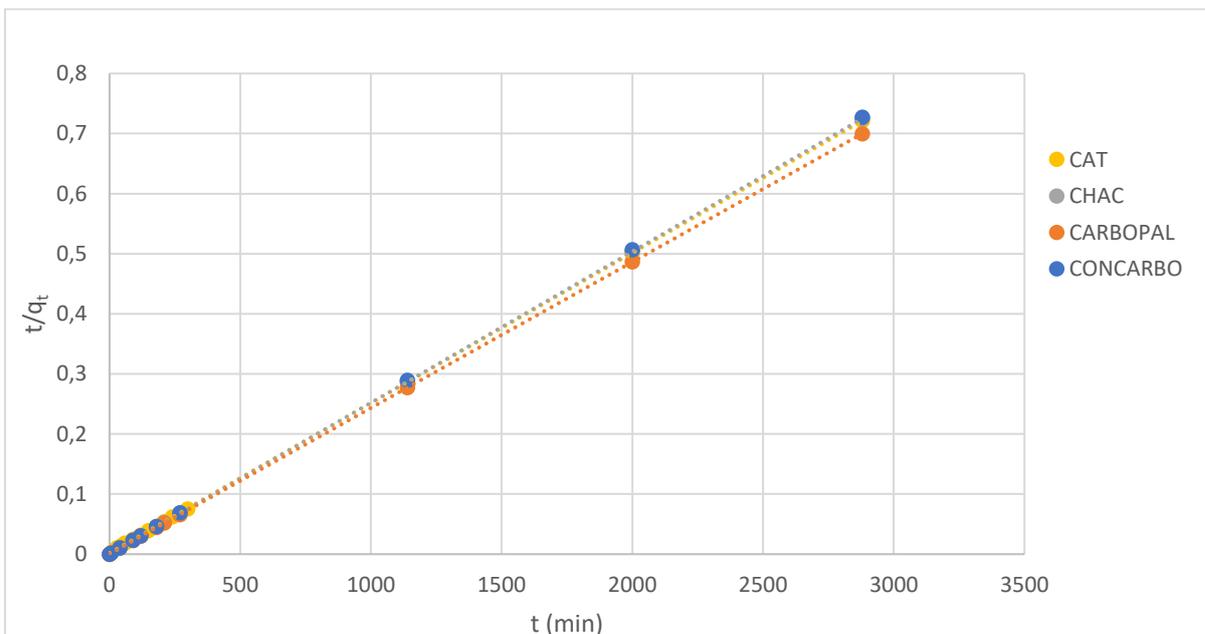


Figura 3.32. Linealización cinética del modelo de Elovich para adsorción de TOC

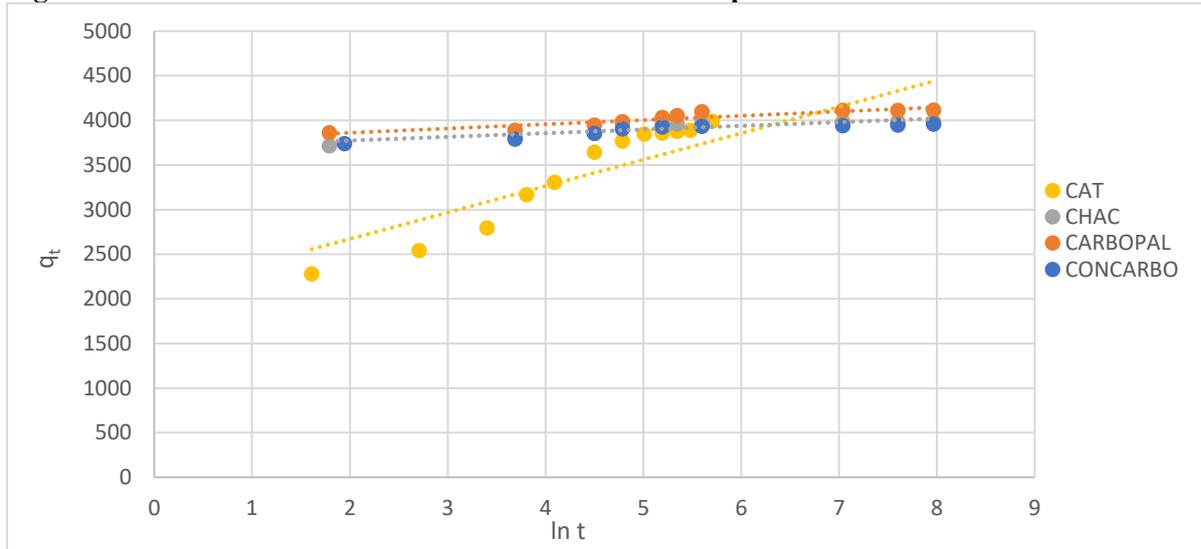


Tabla 3.21. Parámetros cinéticos de adsorción de TOC sobre CAT, CHAC, CARBOPAL y CONCARBO

Modelo cinético	Parámetro	CAT	CHAC	CARBOPAL	CONCARBO
		Valor	Valor	Valor	Valor
Pseudo-primero orden	$k_1(\text{min}^{-1})$	0,013	0,0018	0,0023	0,0012
	$q_e^{\text{cal}}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	1496,8	51,748	139,95	89,32
	$R^2$	0,9372	0,5587	0,8172	0,6257
Pseudo-segundo orden	$k_2(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$5,78\cdot 10^{-10}$	$2,70\cdot 10^{-11}$	$7,10\cdot 10^{-11}$	$4,8\cdot 10^{-11}$
	$q_e(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	588,24	11	2500	2500
	$R^2$	0,9984	3333,3 3 0,9968	0,9979	0,9959
Modelo de Elovich	A	291,372	276,72	285,32	311,36
	$\beta$	0,3175	0,6175	0,415	0,5270
	$R^2$	0,9160	0,9365	0,9353	0,9153

Del mismo modo que en el caso de la adsorción de compuestos fenólicos totales el modelo que mejor se adapta, para los cuatro carbones activados, es el de pseudo segundo orden, existiendo una muy buena correlación entre los datos experimentales y los predichos por el modelo

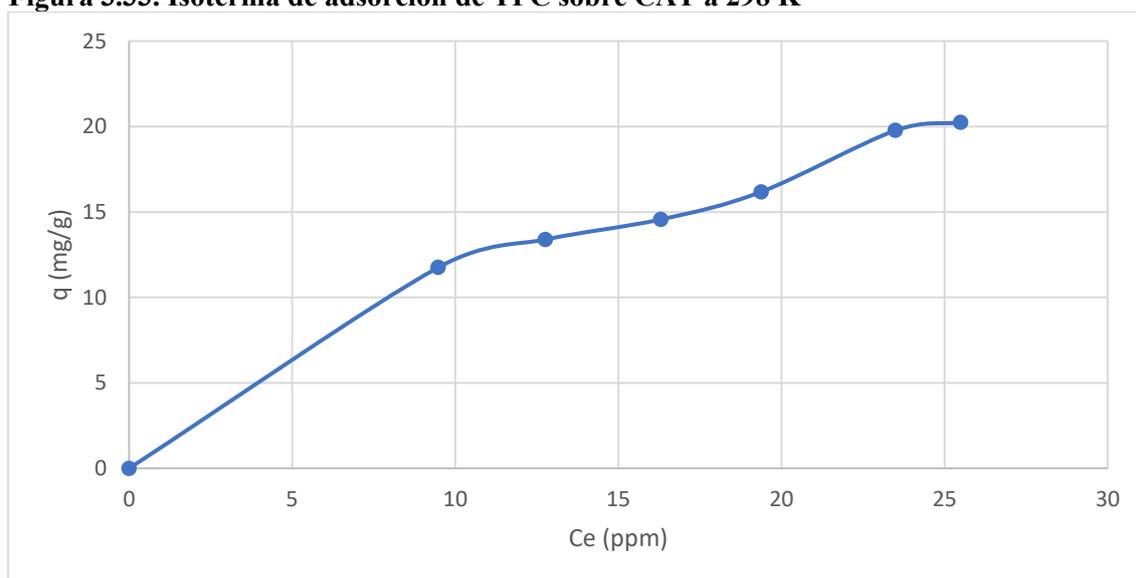
### 3.3.3- Carbón Activado CAT

#### 3.3.3.1- Isoterma de equilibrio de adsorción

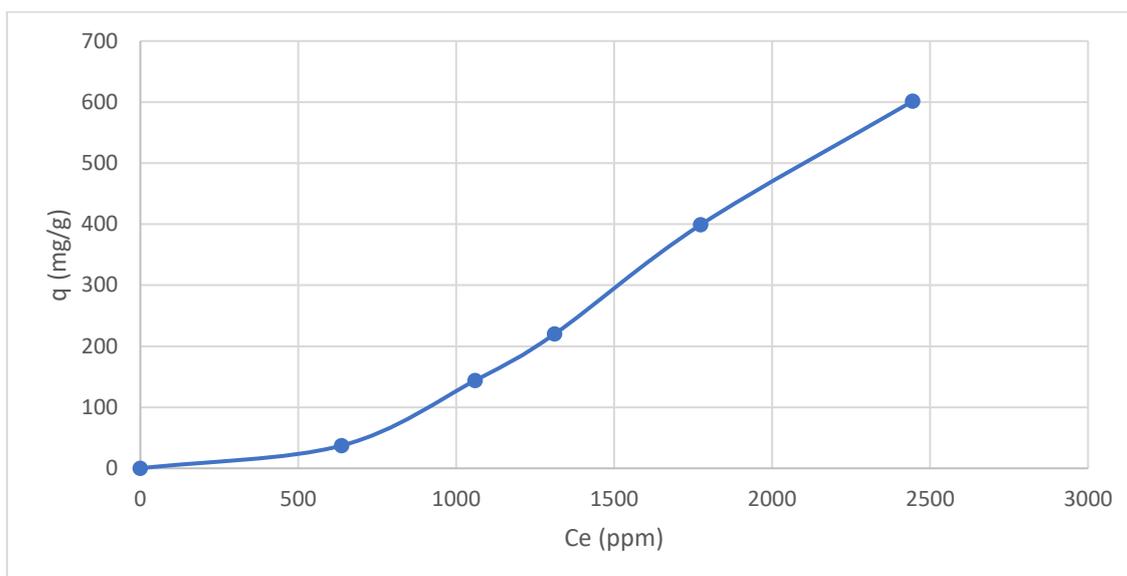
Para los cuatro carbones activados (CAT, CHAC, CARBOPAL y CONCARBO) se determinaron las isotermas de adsorción de compuestos fenólicos totales (TPC) y de compuestos orgánicos totales (TOC) presentes en soluciones de vinaza, asegurándose la reproducibilidad mediante la repetición de las mismas al menos tres veces.

Las concentraciones de TPC variaron desde 5 a 60 mg.L<sup>-1</sup> y las de TOC desde 300 a 4000 mg.L<sup>-1</sup>. Las masas de carbón utilizado fueron de 0,03±0,005 g y el pH de las soluciones iniciales fue de 4,7±0,2. La Figuras 3.33 y 3.34 muestran las isotermas de adsorción de equilibrio de la vinaza sobre el carbón CAT a temperatura ambiente (298 K) de TPC y TOC respectivamente.

**Figura 3.33. Isoterma de adsorción de TPC sobre CAT a 298 K**



Esta isoterma se puede clasificar como tipo S4 según Giles y colaboradores [34]. La clasificación con isoterma S indica que la adsorción se ve favorecida a medida que aumenta la concentración de adsorbato en la solución. Dicha isoterma presenta una corta meseta que significa que las moléculas de soluto adsorbidas exponen una superficie que tiene casi la misma afinidad por el soluto que la que presentaba la superficie original.

**Figura 3.34. Isotherma de adsorción de TOC sobre CAT a 298K**

Esta isoterma se puede clasificar como tipo S1 según Giles y colaboradores. El adsorbato tiene aproximadamente la misma afinidad por el adsorbente y por sí mismo, o es ligeramente más afín a sí mismo que al adsorbente, por lo cual una vez que se ha adsorbido una molécula ésta actúa también como sitio libre para que otra molécula se adsorba. Esto conduce a un recubrimiento desigual, con partes limpias, partes cubiertas con monocapa y partes cubiertas con multicapa.

### 3.3.3.2-Modelado de la isoterma de adsorción de TPC

Con el fin de una mejor comprensión del proceso de adsorción las isotermas obtenidas se simularon utilizando el programa OriginPro 8, basándose en los modelos descritos en la sección Introducción. La Figura 3.35 muestra los ajustes para cada modelo. La Tabla 3.22 muestra los valores obtenidos de las correlaciones con los diferentes modelos

Figura 3.35. Modelado de la adsorción de TPC de la vinaza sobre el carbón CAT

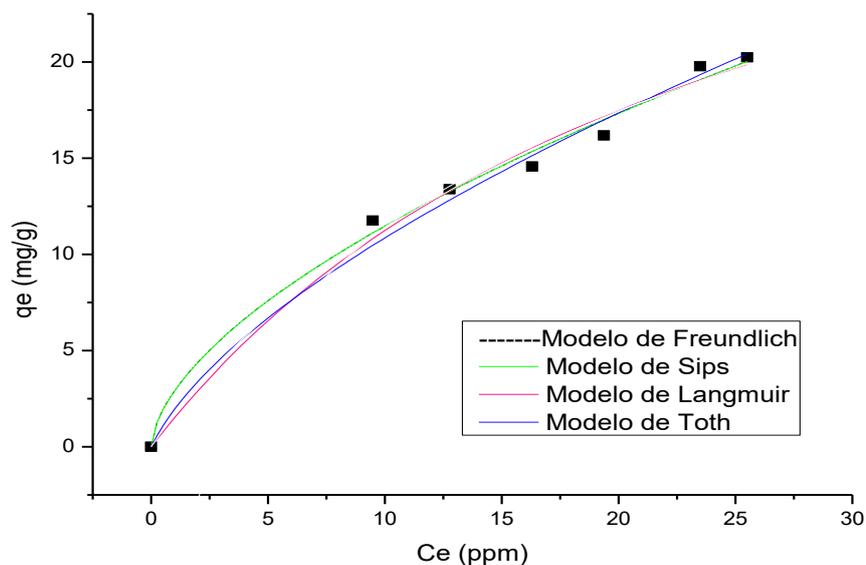


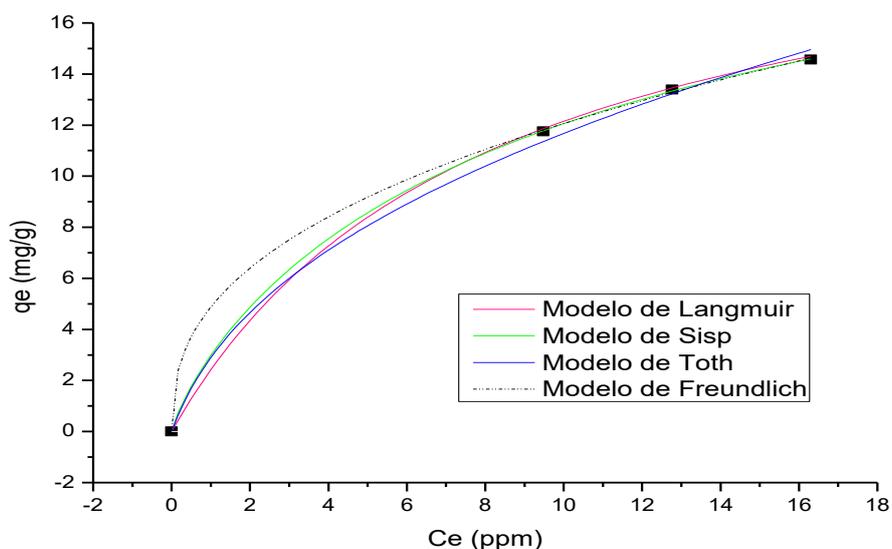
Tabla 3.22. Parámetros de los diferentes modelos y coeficientes de correlación estimados para adsorción de TPC sobre CAT

Modelo	Carbón CAT	
	Parámetro	Valor
Freundlich	$K_F$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$2,9 \pm 0,1$
	$n_F$	$1,67 \pm 0,02$
	$R^2$	0,9903
Langmuir	$Q_{sat}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$39,4 \pm 0,2$
	$K_L$ ( $L \cdot mg^{-1}$ )	$0,04 \pm 0,01$
	$R^2$	0,9851
Sips	$Q_{sat}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	$2558,3 \pm 0,1$
	K	$1,2 \cdot 10^{-5} \pm 0,00001$
	n	$1,67 \pm 0,02$
	$R^2$	0,9878
Toth	A	$28,31 \pm 0,01$
	$K_T$	$5,5 \pm 0,2$
	t	$4,8 \pm 0,3$
	$R^2$	0,9827

Para obtener un mejor ajuste de la isoterma experimental con los modelos teóricos, se modeló solo la primera parte de la misma, correspondiente a la formación de la primera capa adsorbida.

En la Figura 3.36 se representan las modelizaciones sobre la primera parte de la isoterma experimental. La Tabla 3.23 muestra los valores obtenidos de las correlaciones con los diferentes modelos.

**Figura 3.36. Modelado de la adsorción de TPC de la vinaza sobre el carbón CAT**



**Tabla 3.23. Parámetros de los diferentes modelos y coeficientes de correlación estimados para adsorción de TPC sobre CAT**

Modelo	Carbón CAT	
	Parámetro	Valor
Freundlich	$K_F$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$4,9\pm 0,1$
	$n_F$	$2,5\pm 0,2$
	$R^2$	0,9998
Langmuir	$Q_{\text{sat}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$22,1\pm 0,1$
	$K_L$ ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ )	$0,12\pm 0,01$
	$R^2$	0,9997
Sips	$Q_{\text{sat}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$25,3\pm 0,1$
	$K$	$0,091\pm 0,002$
	$n$	$1,19\pm 0,02$
	$R^2$	0,9999

Toth	A	1,01±0,01
	$K_T$	4,18±0,01
	t	1,9±0,2
	$R^2$	0,9925

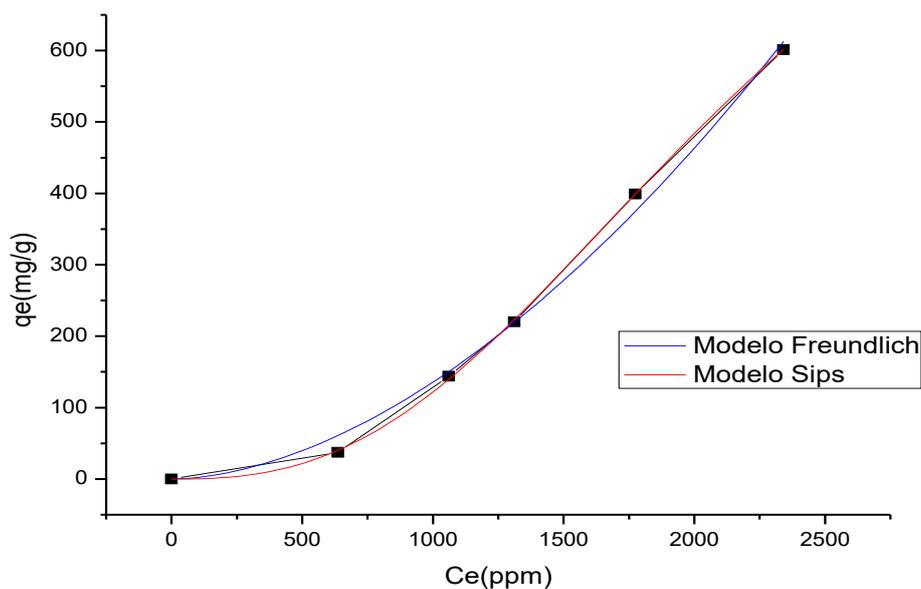
Basándose en los factores de correlación no lineales, el modelo que mejor se adapta para este sistema es el modelo de Sips.

El parámetro  $n$  en el modelo de Sips está asociado a la heterogeneidad energética del sistema adsorbente-adsorbato, que puede provenir del adsorbente, del adsorbato o de una combinación de ambos [35]. Por lo tanto, cuando este parámetro se aproxima a 1 se puede sugerir que el sistema es energéticamente homogéneo, mientras que a medida que  $n$  se aleja de 1 el sistema adsorbente-adsorbato es energéticamente heterogéneo. Por ende, el valor de  $n$  obtenido (1,19) sugiere que el sistema es un sistema energéticamente heterogéneo.

### 3.3.3.3- Modelado de la isoterma de adsorción de TOC

La isoterma de TOC obtenida se ajustó a los diferentes modelos teóricos. La Figura 3.37 detalla los resultados del ajuste para cada modelo. La Tabla 3.24 muestra los valores obtenidos de las correlaciones con los diferentes modelos.

**Figura 3.37. Modelado de la adsorción de TOC de la vinaza sobre el carbón CAT**



**Tabla 3.24. Parámetros de los diferentes modelos y coeficientes de correlación estimados para la adsorción de TOC sobre CAT**

Modelo	Carbón CAT	
	Parámetro	Valor
Freundlich	$K_F$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$6,4\cdot 10^{-4}\pm 0,00003$
	$n_F$	$0,5\pm 0,1$
	$R^2$	0,9937
Sips	$Q_{\text{sat}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$1148,21\pm 0,01$
	$K$	$4,3\cdot 10^{-4}\pm 0,00001$
	$n$	$0,38\pm 0,02$
	$R^2$	0,9997

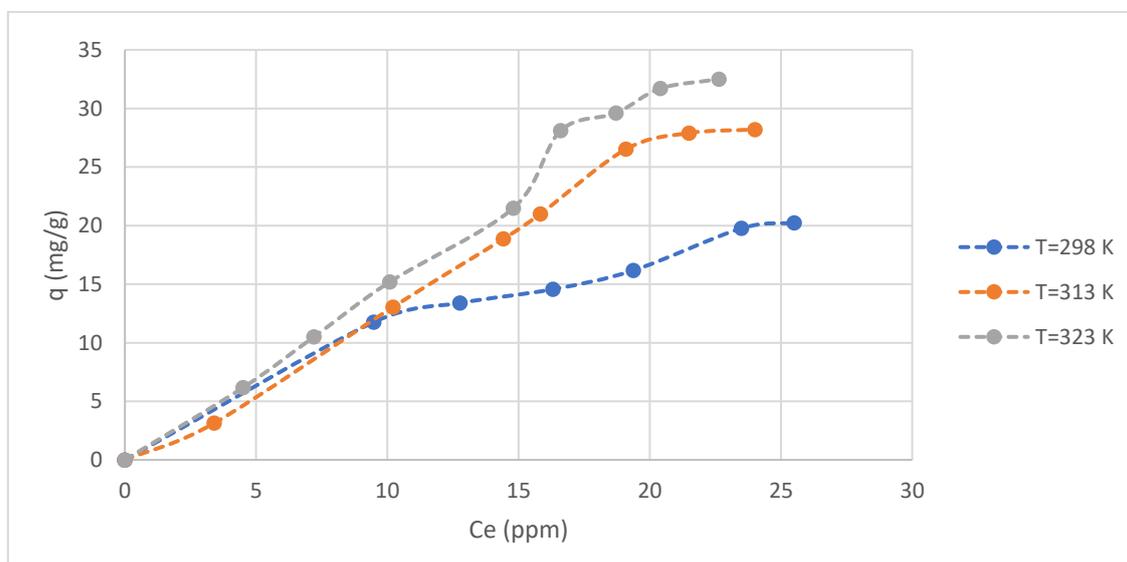
Basado en los factores de correlación no lineales, el modelo que mejor se adapta para este sistema es el modelo de Sips.

Nuevamente el parámetro  $n$  es distinto de 1, lo cual sugiere que el sistema adsorbente-adsorbato es energéticamente heterogéneo.

### 3.3.3.4- Efecto de la temperatura

Se realizaron los estudios correspondientes a fin de determinar el efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción de la vinaza sobre el carbón CAT. La Figura 3.38 muestra las isotermas de adsorción de vinaza sobre el carbón activado CAT a 298 K, 313 K y 323 K.

**Figura 3.38. Efecto de la temperatura en la adsorción de TPC sobre carbón CAT**



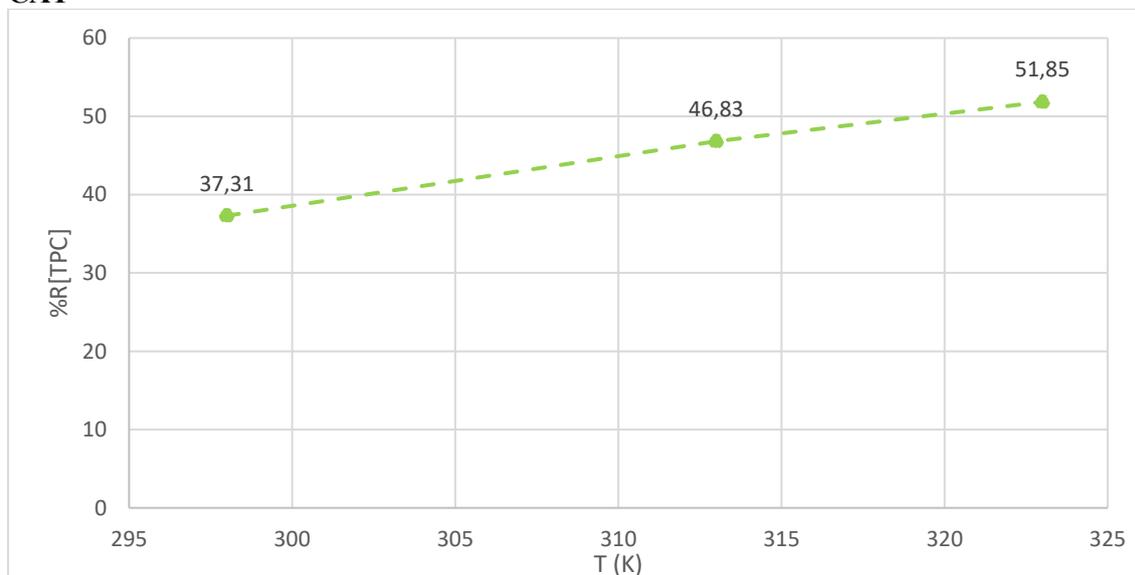
Las isotermas obtenidas a 313 K y a 323 K se encuadran en una clasificación distinta a la isoterma obtenida a temperatura ambiente. Dichas isotermas se clasifican según Giles como isotermas tipo S2.

Se puede observar que a medida que aumenta la temperatura, la adsorción se ve favorecida. Para corroborar este dato se calculó el porcentaje de remoción de TPC (% R[TPC]) en un punto dado ( $C_0$ :  $60 \text{ mg.L}^{-1}$ ) de cada isoterma, utilizando la Ecuación 3.1.

$$\% R[TPC] = \frac{[TPC]_{inicial} - [TPC]_{final}}{[TPC]_{inicial}} \times 100 \quad [\text{Ecuación 3.1}]$$

Los resultados obtenidos al aplicar la Ecuación 3.1 para un punto determinado en las isotermas obtenidas a cada temperatura se colocaron en la Figura 3.39.

**Figura 3.39. Dependencia del % R[TPC] con la temperatura en la adsorción sobre el carbón CAT**



Basándose en los resultados obtenidos puede corroborarse que la adsorción de TPC aumenta al aumentar la temperatura, logrando remover cerca del 50% de los compuestos fenólicos a 325 K.

El estudio de la termodinámica de adsorción es una herramienta para obtener una visión en los comportamientos de adsorción. Analizando los valores de los parámetros termodinámicos es posible establecer características propias de la evolución de sistemas tales como la espontaneidad del proceso y la cantidad de energía cedida o adsorbida.

La energía libre ( $\Delta G^\circ$ ) permite discernir si un proceso es espontáneo o no. Valores negativos de  $\Delta G^\circ$  implican un proceso espontáneo, mientras que valores positivos

significan que es necesario aportar energía al sistema ya que el sistema no es capaz de evolucionar por sí solo. Dicho  $\Delta G^\circ$  se calcula a partir de la Ecuación 3.2.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad [\text{Ecuación 3.2}]$$

Estas ecuaciones se utilizan en primera instancia a nivel de sistemas de gases ideales, pero su uso puede ser extendido a adsorción en interfases sólido-líquido muy diluido, ya que ello implica que la distancia intermolecular es lo suficientemente grande para garantizar un comportamiento del tipo gas ideal.

El  $\Delta G^\circ$  puede relacionarse con la constante de equilibrio del proceso a través de la Ecuación 3.3.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \quad [\text{Ecuación 3.3}]$$

A partir de cambios en las temperaturas de adsorción se puede realizar un análisis termodinámico del sistema y calcular los valores de entalpía ( $\Delta H^\circ$ ) y entropía ( $\Delta S^\circ$ ) utilizando las relaciones de Van't Hoff (Ecuación 3.4).

$$\ln K_{eq} = \frac{\Delta H^\circ}{RT} - \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad [\text{Ecuación 3.4}]$$

A medida que la concentración de adsorbato disminuye y se aproxima a 0, los valores de  $K_{eq}$  se obtienen trazando una línea recta de  $\ln(q_e \cdot C_e^{-1})$  vs  $q_e$  basada en un análisis de cuadrados mínimos con extrapolación de  $q_e$  a 0, siendo la intersección del eje horizontal el valor correspondiente a  $\ln K_{eq}$ .

Al aplicar la ecuación, los valores de  $\ln K$  se grafican vs  $1/T$ . Los valores de  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  se calculan a partir de la pendiente y de la ordenada al origen del gráfico. La Tabla 3.25 resume los valores calculados para estas funciones termodinámicas.

**Tabla 3.25. Parámetros termodinámicos calculados para adsorción de TPC sobre CAT**

Adsorbente	T (K)	$\Delta G^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
CAT	298	-0,454	6±2	23±4
	313	-0,766		
	323	-1,029		

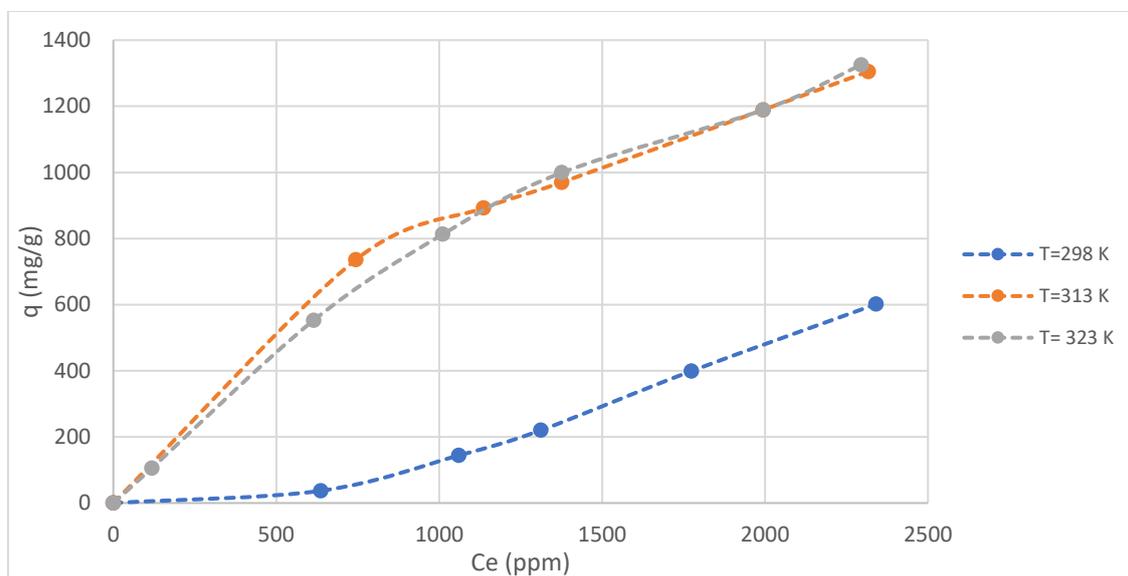
En general, las magnitudes del valor de  $\Delta H^\circ$  se encuentran en el rango de 2,1 a 20,9 kJ/mol para adsorciones físicas y de 80 a 200 kJ/mol para adsorciones químicas.

Se observa que el  $\Delta H^\circ$  del proceso de adsorción presenta un valor de 6,40 kJ/mol, lo cual sugiere que en dicha adsorción las fuerzas de interacción de Van der Waals representan un factor muy importante, siendo el proceso regido por fisisorción.

El valor positivo de  $\Delta S^\circ$  indica un aumento del desorden en la interfase solución adsorbente durante el proceso de adsorción [36, 37].

En la Figura 3.40 se muestran las isotermas de adsorción de TOC sobre el carbón activado CAT a 298 K, 313 K y 323 K.

**Figura 3.40. Efecto de la temperatura en la adsorción de TOC sobre carbón CAT**



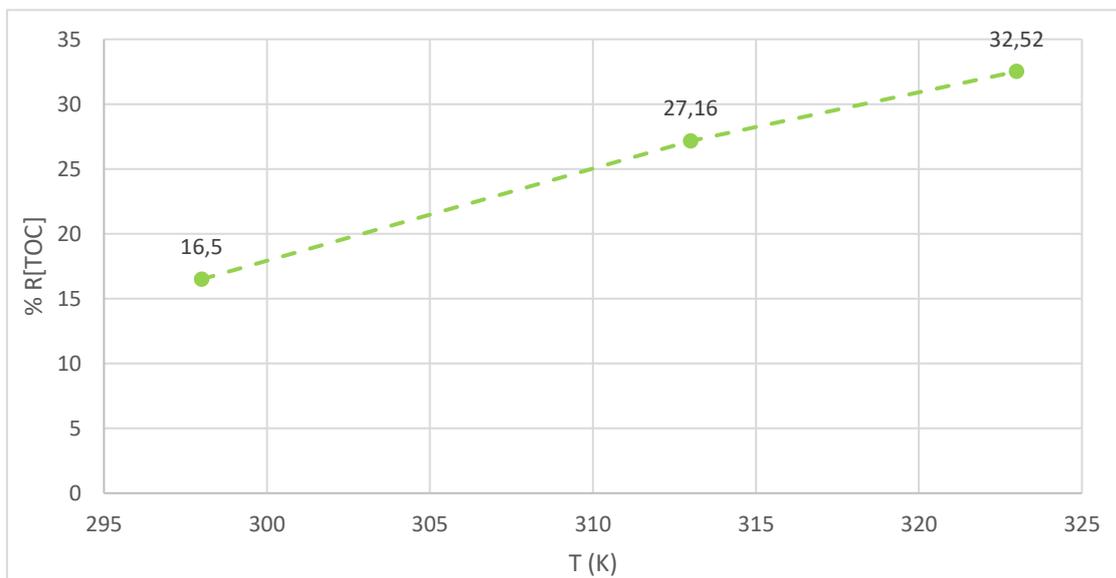
Puede observarse que al igual que en el caso de la adsorción de TPC la capacidad de adsorción aumenta a medida que aumenta la temperatura. Sin embargo, las isotermas de 313 K y 323 K cambian su forma, dando como resultado una clasificación según Giles diferente a la isoterma de 298 K. Dichas isotermas corresponden al tipo L2 en las cuales puede observarse que a medida que aumenta la concentración en la fase líquida, la cantidad adsorbida aumenta más lentamente.

Con el fin de ratificar el aumento de la adsorción de TOC con respecto a la temperatura se calculó el porcentaje de remoción de TOC (% R[TOC]) en un punto dado ( $C_0$ : 4000 mg.L<sup>-1</sup>) de cada isoterma utilizando la Ecuación 3.5.

$$\% R[TOC] = \frac{[TOC]_{inicial} - [TOC]_{final}}{[TOC]_{inicial}} \times 100 \quad [Ecuación 3.5]$$

Los resultados obtenidos al aplicar la Ecuación 3.5 se graficaron en la Figura 3.41.

**Figura 3.41. Dependencia del % R[TOC] con la temperatura en la adsorción sobre el carbón CAT**



Puede observarse que se produce un aumento en la remoción de TOC al aumentar la temperatura.

Se calcularon los valores de  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  para este sistema. La Tabla 3.26 resume los resultados obtenidos.

**Tabla 3.26. Parámetros termodinámicos calculados para adsorción de TPC sobre CAT**

Adsorbente	T (K)	$\Delta G^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
CAT	298	2,34	26±1	80±4
	313	1,14		
	323	0,34		

El valor de  $\Delta H^\circ$  se encuentra entre los límites que marcan si un proceso se rige mayoritariamente por fisisorción o por quimisorción, dando como resultado la coexistencia de ambos procesos de adsorción. [38].

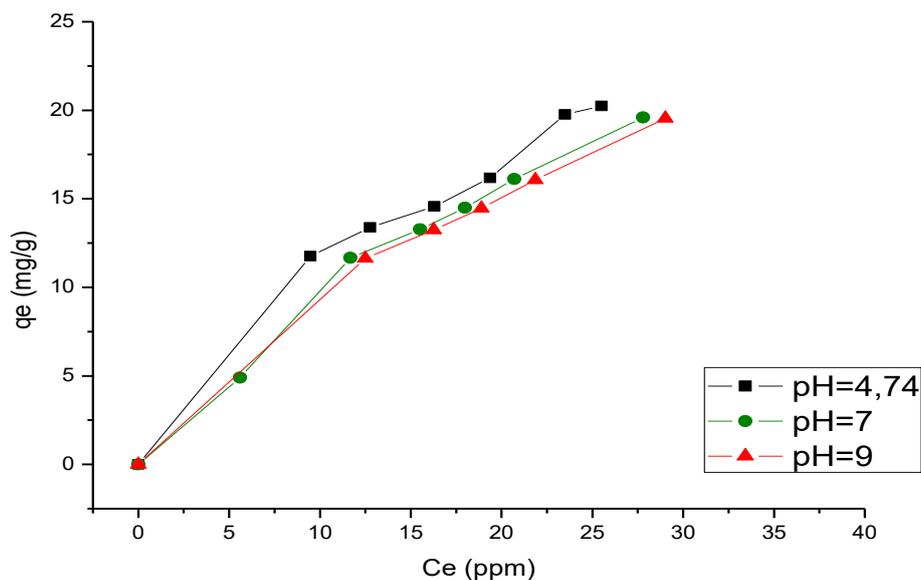
El valor positivo de  $\Delta S^\circ$  indica un aumento del desorden en la interfase solución adsorbente durante el proceso de adsorción.

### 3.3.3.5-Efecto del pH

El valor de pH de la solución influye en los mecanismos de adsorción e interacciones entre el adsorbato y el adsorbente. De hecho, el valor del pH modifica no solo la estructura de las funciones orgánicas de las moléculas, sino también la carga de los sitios de los carbones activados. Cabe destacar entonces que, si el pH del medio es mayor al punto de carga cero del carbón habrá un predominio de cargas negativas sobre la superficie de dicho adsorbente. De modo contrario, si el pH del medio es menor al valor de pH del punto de carga cero, el carbón tendrá su superficie cargada positivamente.

Como conclusión, cuando el carbón tenga una carga neta negativa será favorecida la adsorción de cationes, y cuando tenga carga neta positiva adsorberá eficientemente aniones. Se estudió el efecto del pH en la eficiencia de las adsorciones de TPC y TOC, a 298 K. Las Figuras 3.42 y 3.43 muestran las isothermas obtenidas a diferentes valores de pH.

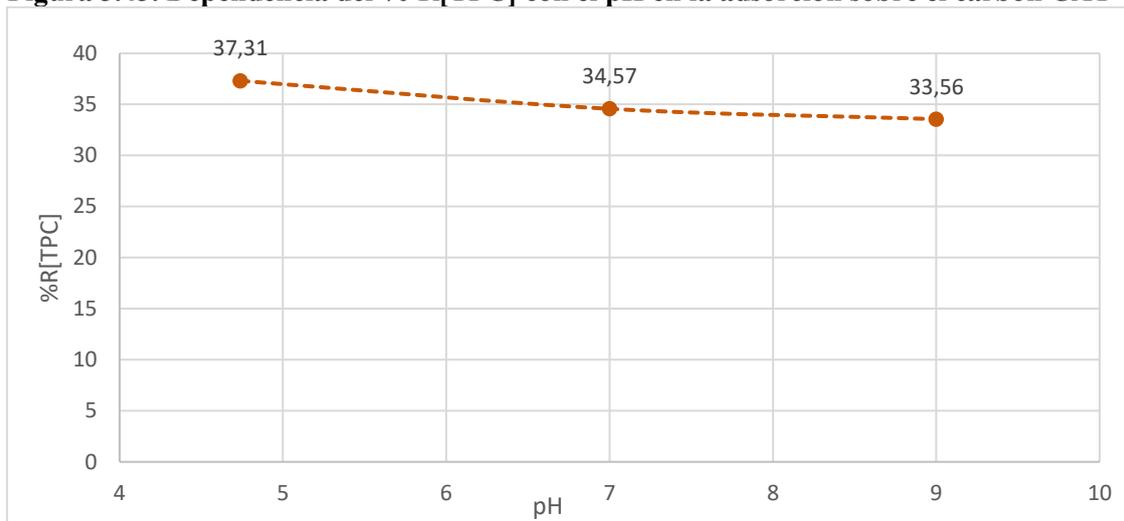
**Figura 3.42. Efecto del pH en la adsorción de TPC sobre carbón CAT**



Puede observarse que al variar el pH la forma de las isothermas obtenidas se mantiene, es decir, se clasifican según Giles como tipo S4. La capacidad de adsorción disminuye a medida que aumenta el pH del medio.

Se calculó utilizando la Ecuación 3.1 el porcentaje de remoción de TPC (% R[TPC]) en un punto dado de cada isoterma. En la Figura 3.43 se muestran los resultados obtenidos.

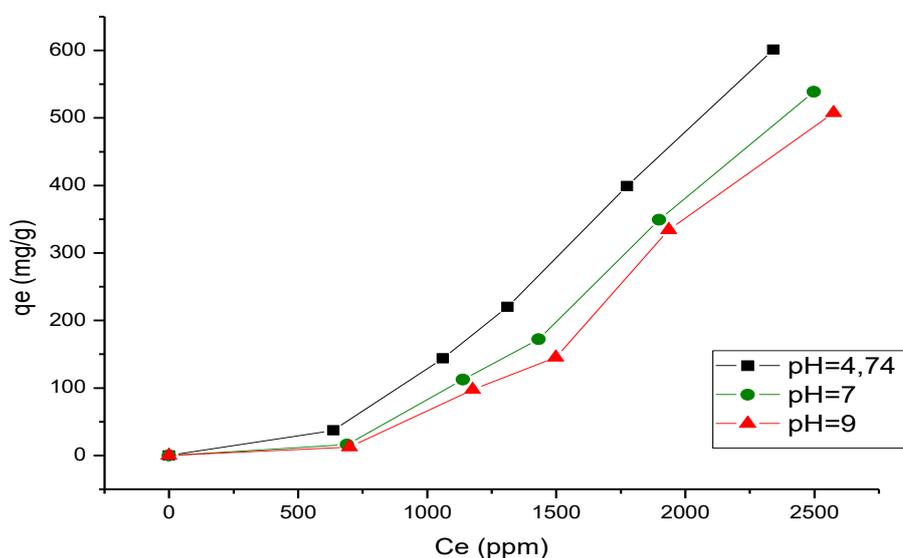
**Figura 3.43. Dependencia del % R[TPC] con el pH en la adsorción sobre el carbón CAT**



Se puede corroborar la disminución del porcentaje de remoción de TPC al disminuir el pH. Esta disminución es del 2,74% al cambiar de pH ácido a neutro, mientras que es del 3,75 % al variar de pH ácido a pH básico.

A continuación, en la Figura 3.44 se muestra el efecto del pH en las isotermas de adsorción de TOC utilizando como adsorbente el carbón CAT.

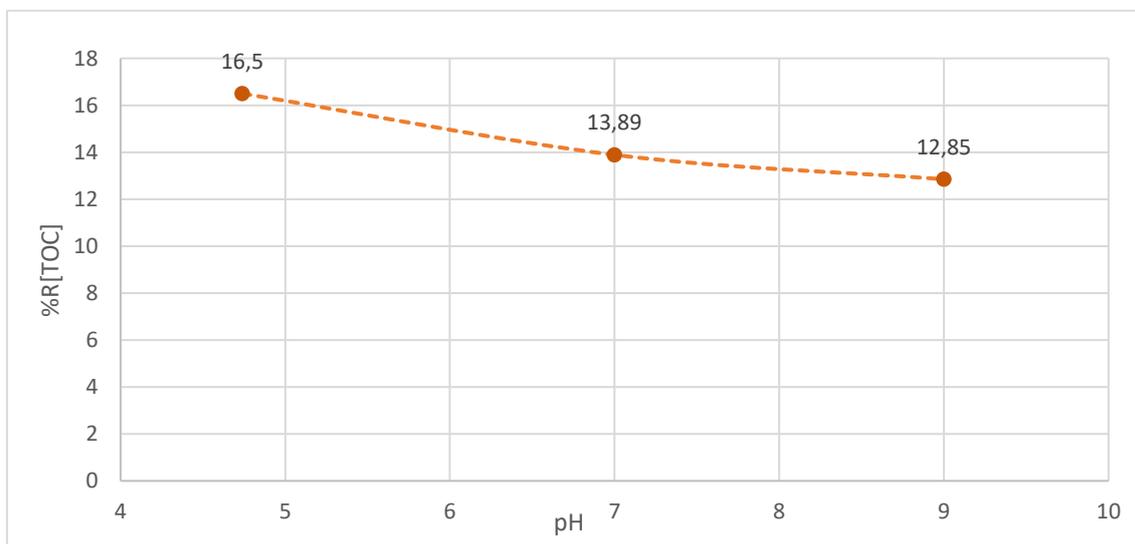
**Figura 3.44. Efecto del pH en la adsorción de TOC sobre carbón CAT**



Como en el caso de la adsorción de TPC, las isotermas de TOC obtenidas al variar el pH no sufren modificaciones en su forma. Las tres isotermas pueden clasificarse según Giles como de tipo S1. La capacidad de adsorción es mayor cuanto más ácido es el pH del medio.

Se calculó utilizando la Ecuación 3.5 el porcentaje de remoción de TOC (% R[TOC]) en un punto dado de cada isoterma. En la Figura 3.45 se muestran los resultados obtenidos.

**Figura 3.45. Dependencia del % R[TOC] con el pH en la adsorción sobre el carbón CAT**



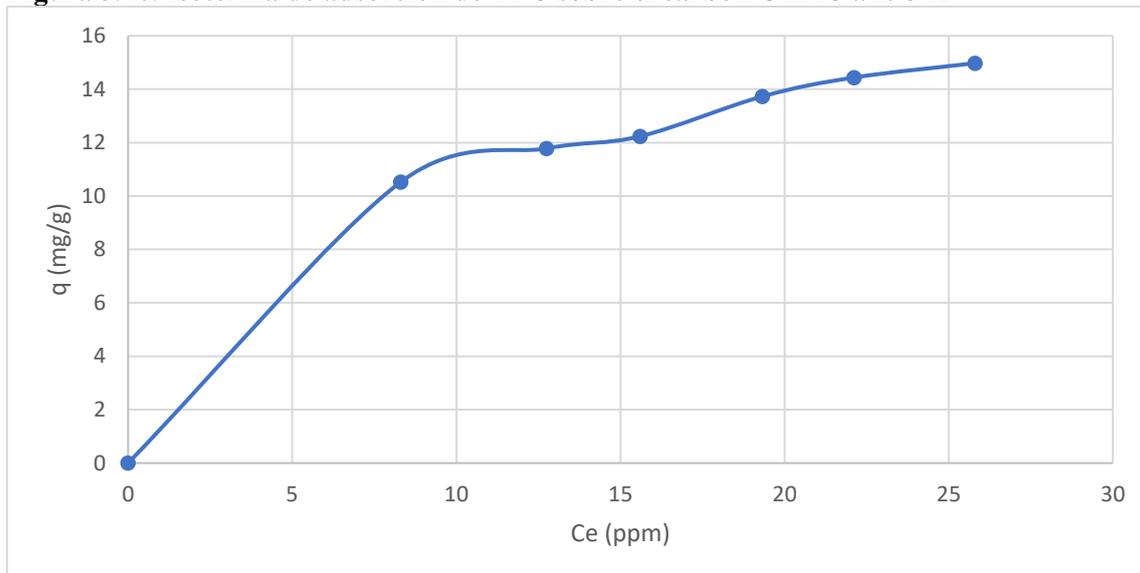
Se observa una disminución del porcentaje de remoción de TOC al aumentar el pH.

### 3.3.4-Carbón Activado CHAC

#### 3.3.4.1-Isotermas de equilibrio de adsorción

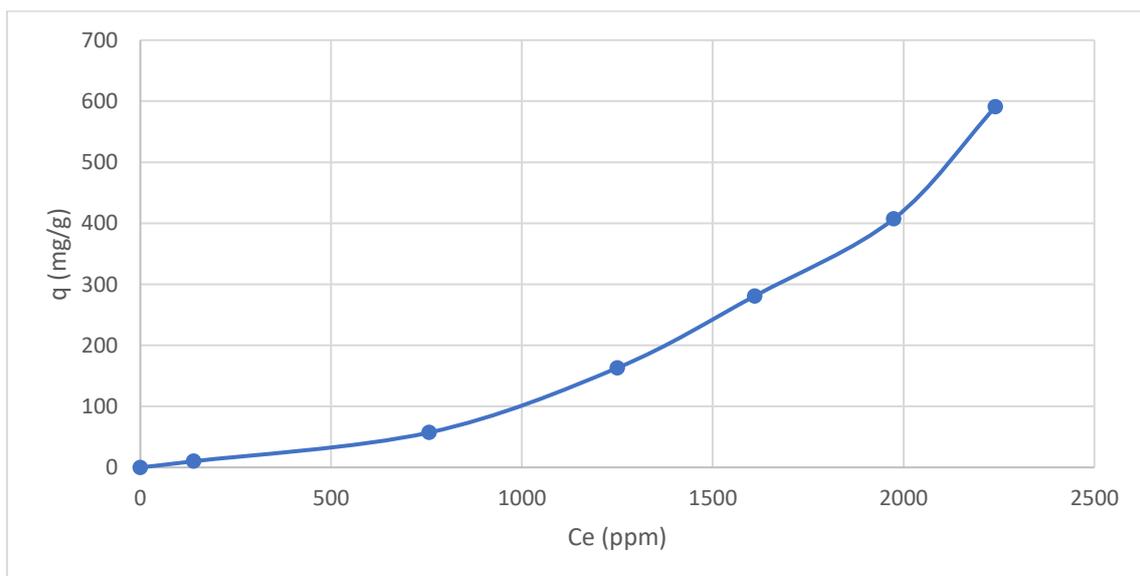
Las Figuras 3.46 y 3.47 representan las isotermas de adsorción de la vinaza sobre el carbón CHAC, a 298 K y pH 4,74 de TPC y TOC respectivamente.

**Figura 3.46. Isoterma de adsorción de TPC sobre el carbón CHAC a 298 K**



Esta isoterma se puede clasificar como tipo S2 según Giles. Dicha isoterma indica que a medida que aumenta la concentración, la adsorción se ve favorecida.

**Figura 3.47. Isoterma de adsorción de TOC sobre el carbón CHAC a 298 K**



En este caso la isoterma se clasifica como tipo S1. Este tipo de isoterma se caracteriza por una pendiente inicial que se incrementa con la concentración de adsorbato

en la solución. Se trata de una "adsorción cooperativa", que opera si las interacciones adsorbato-adsorbato son más fuertes que las interacciones adsorbato-adsorbente. Esta condición favorece el agrupamiento de las moléculas de adsorbato en la superficie, ya que éstas se enlazan con más fuerza entre ellas que con la superficie.

### 3.3.4.2-Modelado de la isoterma de adsorción de TPC

Con el fin de una mejor comprensión del proceso de adsorción las isotermas obtenidas se simularon basándose en los modelos descritos anteriormente. Los resultados se detallan en la Figura 3.48. La Tabla 3.27 muestra los valores obtenidos de las correlaciones con los diferentes modelos.

Figura 3.48. Modelado de la adsorción de TPC de la vinaza sobre el carbón CHAC

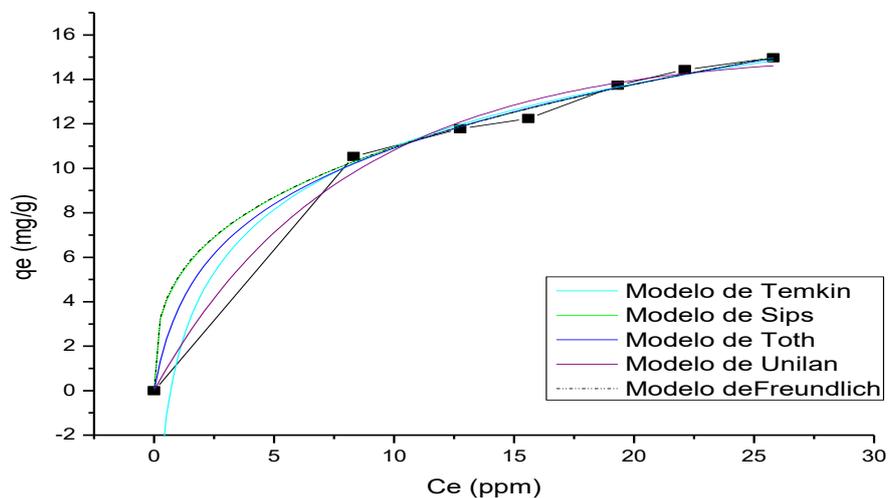


Tabla 3.27. Parámetros de los diferentes modelos y coeficientes de correlación estimados para adsorción de TPC sobre CHAC

Modelo	Carbón CARBOPAL	
	Parámetro	Valor
Freundlich	$K_F$ (mg.g <sup>-1</sup> )	6,1±0,3
	$n_F$	1,8±0,2
	$R^2$	0,9726
Sips	$Q_{sat}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	353,8±0,1
	$K$	4,3.10 <sup>-6</sup> ±0,0000002
	$n$	2,9±0,2
	$R^2$	0,9980

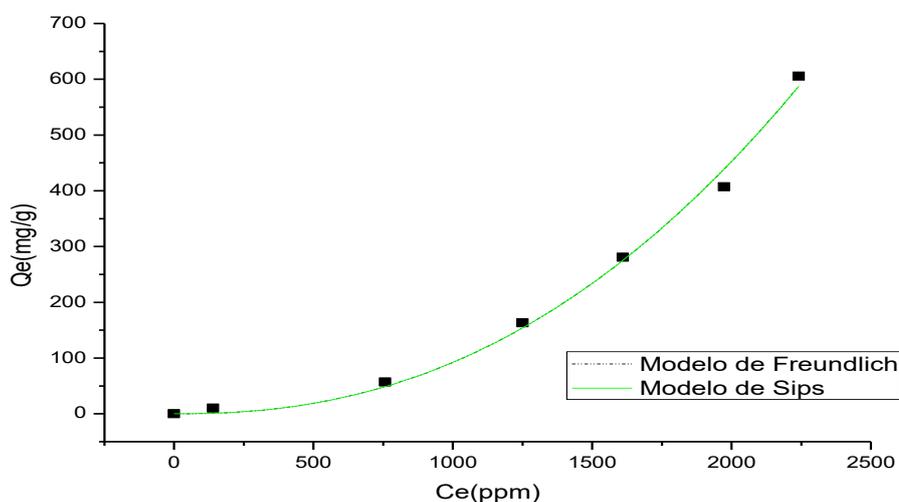
Toth	A	1,01±0,01
	$K_T$	5,3±0,3
	t	1,4±0,1
	$R^2$	0,9964
Temkin	A	1,43±0,01
	R	1,54±0,02
	B	0,5±0,1
	T	1,54±0,02
	$R^2$	0,9936
Freundlich	$K_F$ (mg.g <sup>-1</sup> )	5,11±0,03
	$n_F$	3,02±0,01
	$R^2$	0,9976

Se observa una buena correlación entre los datos experimentales y los predichos por el modelo de Sips. El valor de n lejano del valor 1 describe la heterogeneidad energética del sistema adsorbente-adsorbato.

### 3.3.4.3. Modelado de la isoterma de adsorción de TOC

Las isotermas obtenidas se simularon basándose en los modelos teóricos descritos en la sección Introducción. Los resultados se detallan en la Figura 3.49. La Tabla 3.28 muestra los valores obtenidos de las correlaciones con los diferentes modelos.

Figura 3.49. Modelado de la adsorción de TOC de la vinaza sobre el carbón CHAC



**Tabla 3.28. Parámetros de los diferentes modelos y coeficiente de correlación para la adsorción de compuestos orgánicos totales sobre CHAC**

Modelo	Carbón CHAC	
	Parámetro	Valor
Freundlich	$K_F$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$1,2 \cdot 10^{-5} \pm 0,000002$
	$n_F$	$0,4 \pm 0,1$
	$R^2$	0,9926
Sips	$Q_{sat}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$2,77819 \cdot 10^6 \pm 0,2$
	$K$	$1,1 \cdot 10^{-5} \pm 0,000003$
	$n$	$0,43 \pm 0,02$
	$R^2$	0,9931

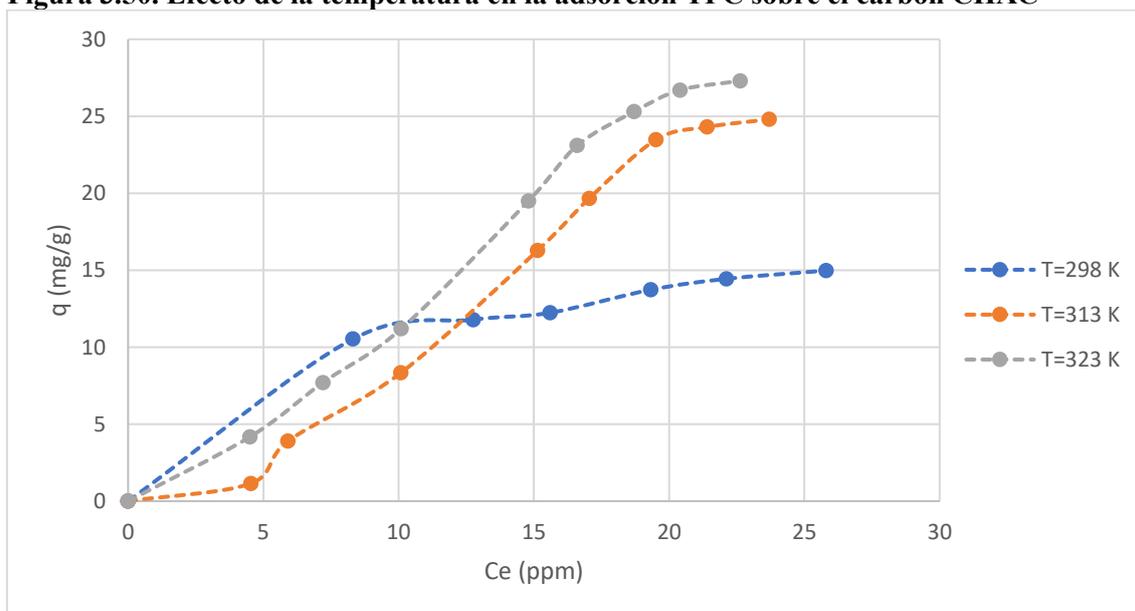
Basado en los factores de correlación no lineales, el modelo que mejor se adapta para este sistema es el modelo de Sips.

### 3.3.4.4- Efecto de la temperatura

Se realizaron los estudios correspondientes a fin de determinar el efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción de la vinaza sobre carbón CHAC.

En la Figura 3.50 se muestran las isotermas de adsorción de TPC sobre el carbón activado CHAC a 298 K, 313 K y 323 K.

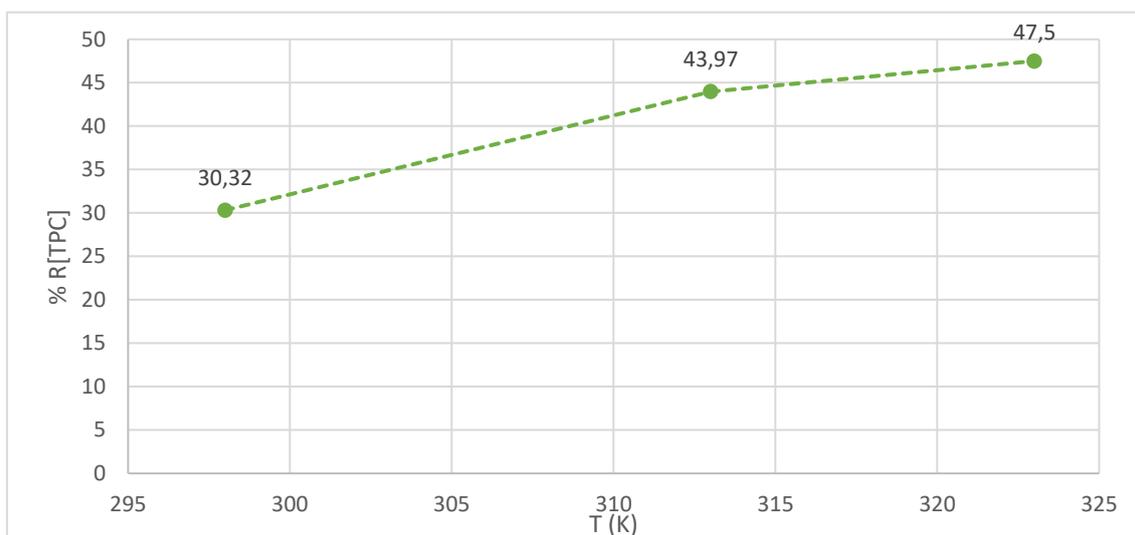
**Figura 3.50. Efecto de la temperatura en la adsorción TPC sobre el carbón CHAC**



Las isotermas obtenidas a 313 K y a 323 K se clasifican como isotermas tipo S2 mientras la isoterma a temperatura ambiente se clasifica como tipo L2.

Puede observarse que a medida que aumenta la temperatura, el proceso de adsorción se ve favorecido. Para constatar este dato se calculó el porcentaje de remoción de TPC (% R[TPC]) en un punto dado de cada isoterma, utilizando la Ecuación 3.1. En la Figura 3.51 se muestran los resultados obtenidos.

**Figura 3.51. Dependencia del % R[TPC] con la temperatura en la adsorción sobre el carbón CHAC**



Se observa que la remoción de TPC aumenta un 13,6 % cuando aumenta la temperatura a 313 K y un 17,1 % cuando se aumenta de 298 K a 323 K.

Se calcularon los valores de  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  para evaluar este sistema. La Tabla 3.29 resume los resultados obtenidos.

**Tabla 3.29. Parámetros termodinámicos calculados para adsorción de TPC sobre CHAC**

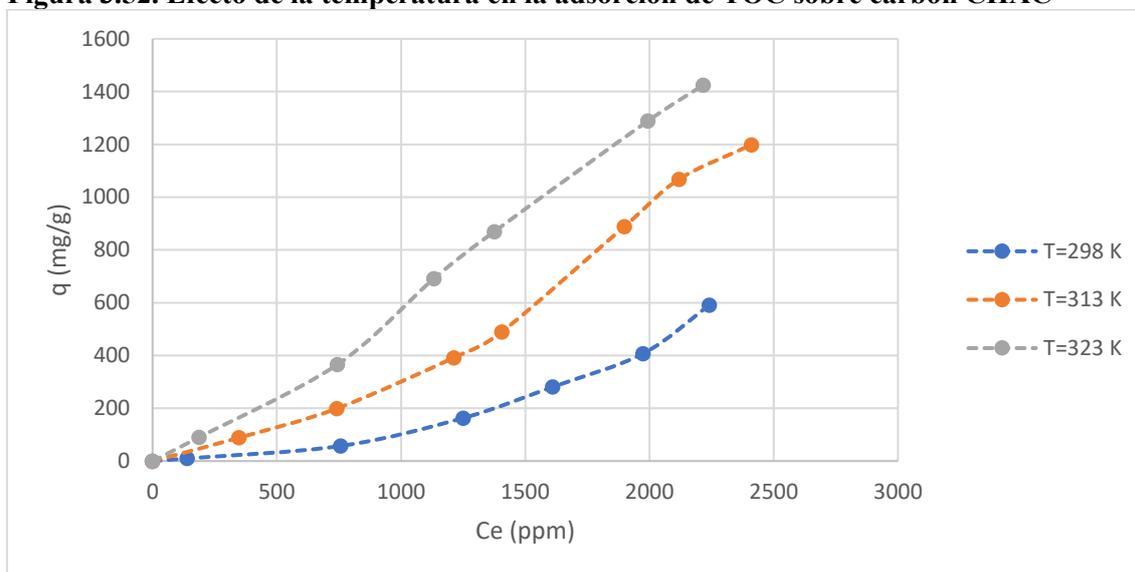
Adsorbente	T (K)	$\Delta G^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
CHAC	298	-5,542	2,8±0,5	1±1
	313	-5,677		
	323	-5,767		

Puede observarse que el  $\Delta H^\circ$  del proceso de adsorción presenta un valor de 2,8 kJ/mol, lo cual indica que el proceso se rige por fisisorción.

El valor de  $\Delta S^\circ$  positivo (1 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>) indica un aumento del desorden en la interfase solución adsorbente durante el proceso de adsorción.

Las Figura 3.52 muestran las isotermas de adsorción de TOC sobre el carbón activado CHAC a 298 K, 313 K y 323 K.

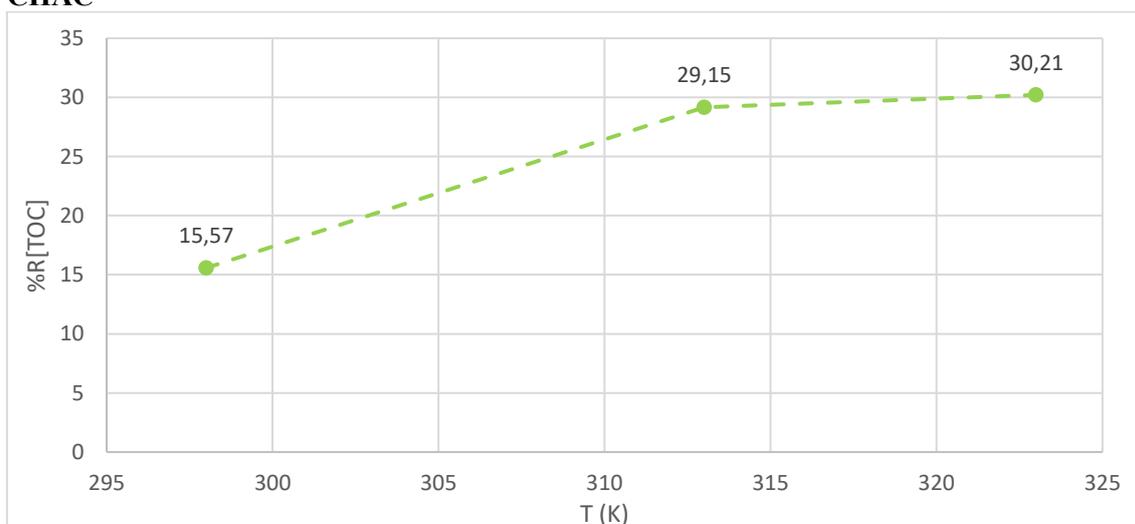
**Figura 3.52. Efecto de la temperatura en la adsorción de TOC sobre carbón CHAC**



Se observa que las isotermas obtenidas no cambian su forma con el aumento de la temperatura, clasificándose como tipo S1. Al igual que en la adsorción de TPC se observa un aumento en la adsorción con el aumento de la temperatura.

Se calculó utilizando la Ecuación 3.5 el porcentaje de remoción de TOC (% R[TOC]) en un punto dado de cada isoterma. En la Figura 3.53 se muestran los resultados obtenidos.

**Figura 3.53. Dependencia del % R[TOC] con la temperatura en la adsorción sobre el carbón CHAC**



A partir de los resultados obtenidos se puede constatar que la adsorción se ve favorecida al aumentar la temperatura.

Se calcularon los valores de  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  para este sistema. La Tabla 3.30 resume los valores calculados para estas funciones termodinámicas.

**Tabla 3.30. Parámetros termodinámicos calculados para adsorción de TOC sobre CHAC**

Adsorbente	T (K)	$\Delta G^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
CHAC	298	3,27	20±1	55±3
	313	2,45		
	323	1,895		

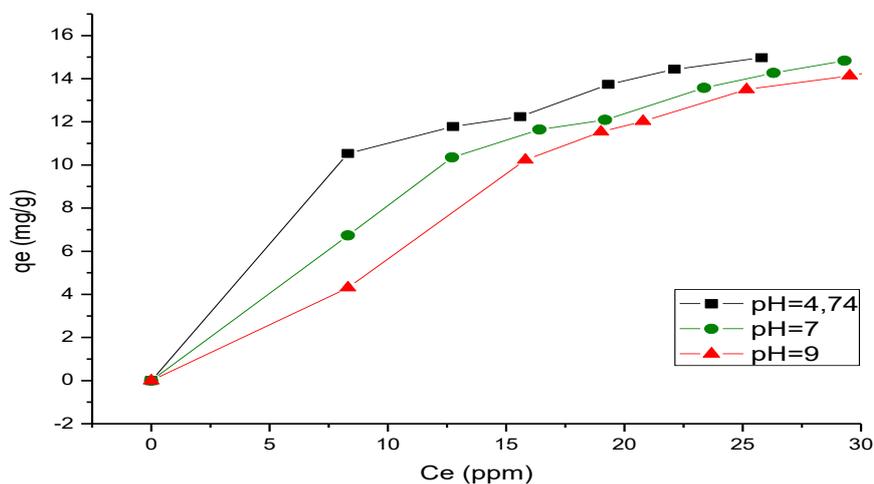
El valor de  $\Delta H^\circ$  obtenido, 20 kJ.mol<sup>-1</sup>, indica que el proceso se rige por el fenómeno de fisisorción.

El valor de  $\Delta S^\circ$  positivo (55 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>) indica un aumento del desorden en la interfase solución adsorbente durante el proceso de adsorción.

### 3.3.4.5- Efecto del pH

Las Figuras 3.54 muestra las isotermas de TPC obtenidas a diferentes valores de pH sobre el carbón CHAC.

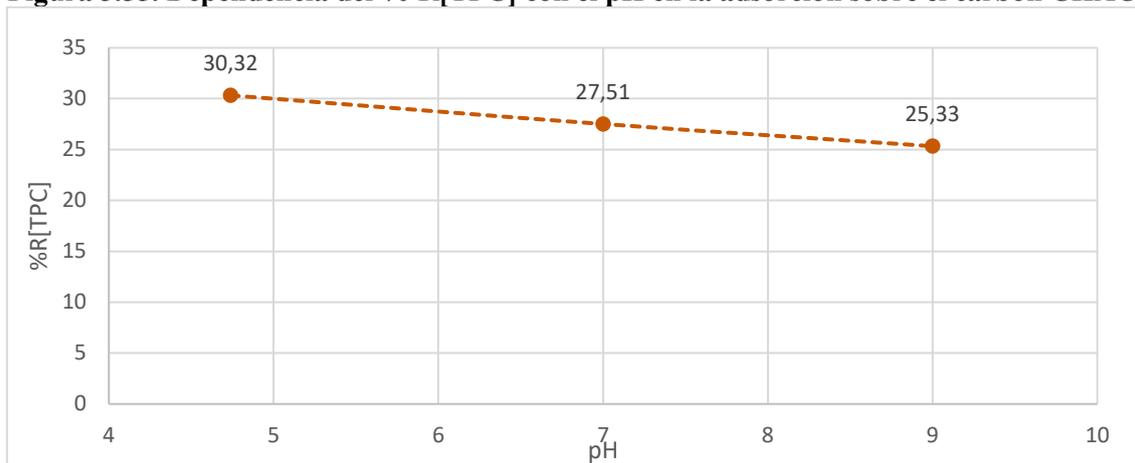
**Figura 3.54. Efecto del pH en la adsorción de TPC sobre el carbón CHAC**



Puede observarse que al variar el pH la forma de las isotermas obtenidas se mantiene, es decir, siguen formando parte de la misma clasificación según Giles. La capacidad de adsorción disminuye a medida que aumenta el pH del medio.

Se calculó utilizando la Ecuación 3.1 el porcentaje de remoción de TPC (% R[TPC]) en un punto dado de cada isoterma. En la Figura 3.55 se muestran los resultados obtenidos.

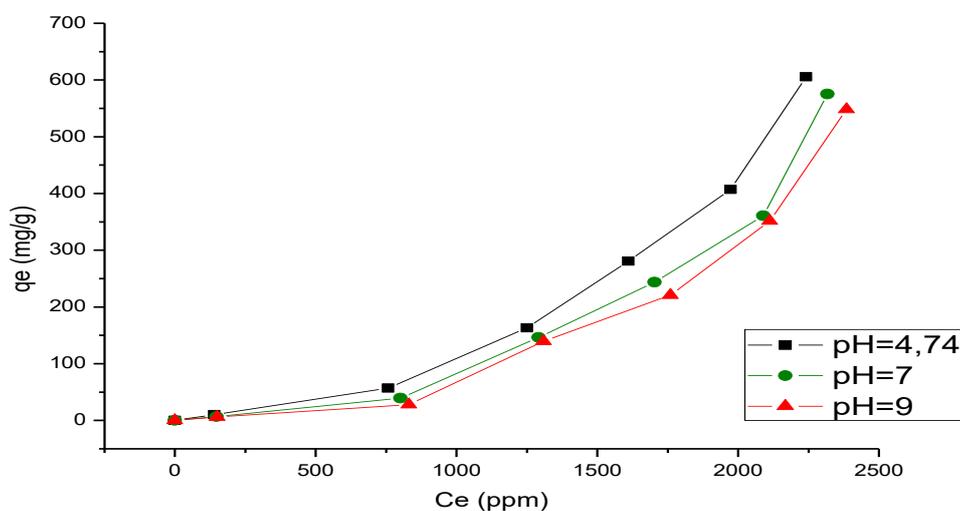
**Figura 3.55. Dependencia del % R[TPC] con el pH en la adsorción sobre el carbón CHAC**



Se observa una disminución del porcentaje de remoción del 5 % al cambiar el pH del medio a básico.

La Figura 3.56 muestra las isotermas de TOC obtenidas a diferentes valores de pH sobre el carbón CHAC.

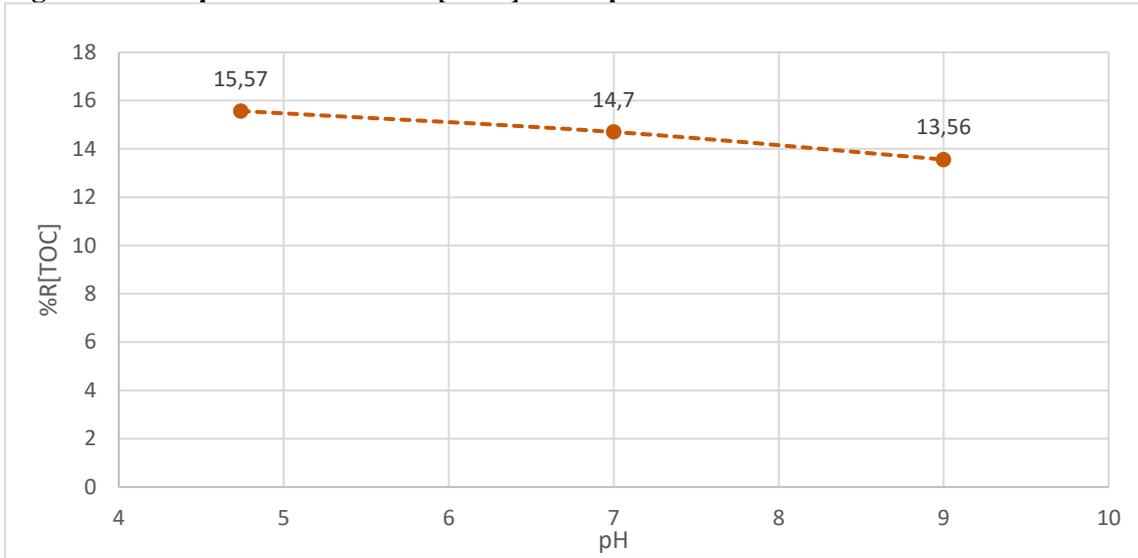
**Figura 3.56. Efecto del pH en la adsorción de TOC sobre el carbón CHAC**



Puede observarse que al variar el pH la forma de las isotermas obtenidas se mantiene, es decir, siguen formando parte de la misma clasificación según Giles. La capacidad de adsorción disminuye a medida que aumenta el pH del medio.

Se calculó utilizando la Ecuación 3.5 el porcentaje de remoción de TOC (% R[TOC]) en un punto dado de cada isoterma. En la Figura 3.57 se muestran los resultados obtenidos.

Figura 3.57. Dependencia del % R[TOC] con el pH en la adsorción sobre el carbón CHAC



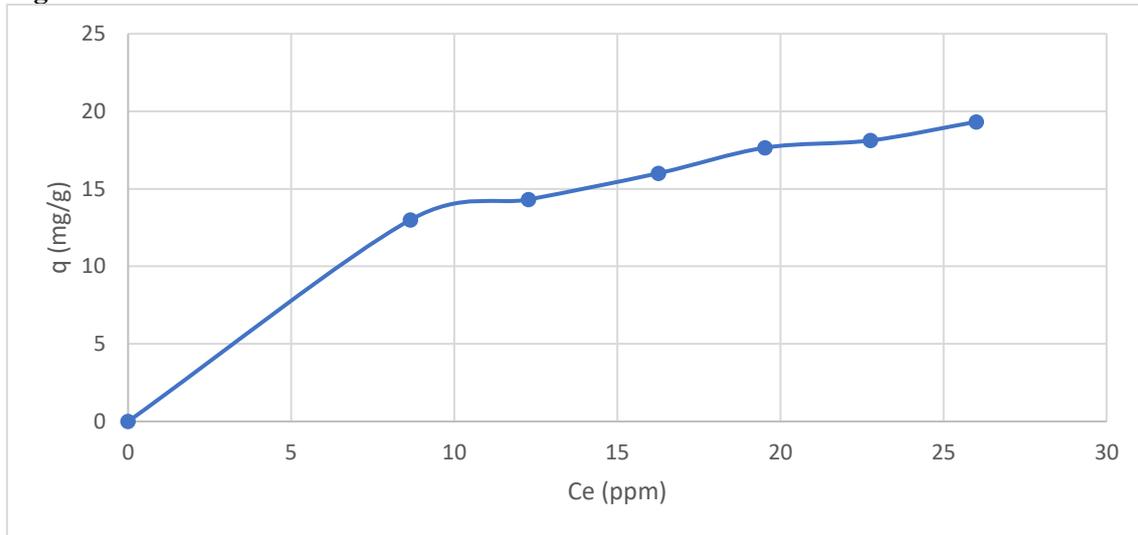
Se corrobora la disminución del porcentaje de remoción de TOC al aumentar el pH

### 3.3.5- Carbón Activado CARBOPAL

#### 3.3.5.1-Isotermas de equilibrio de adsorción

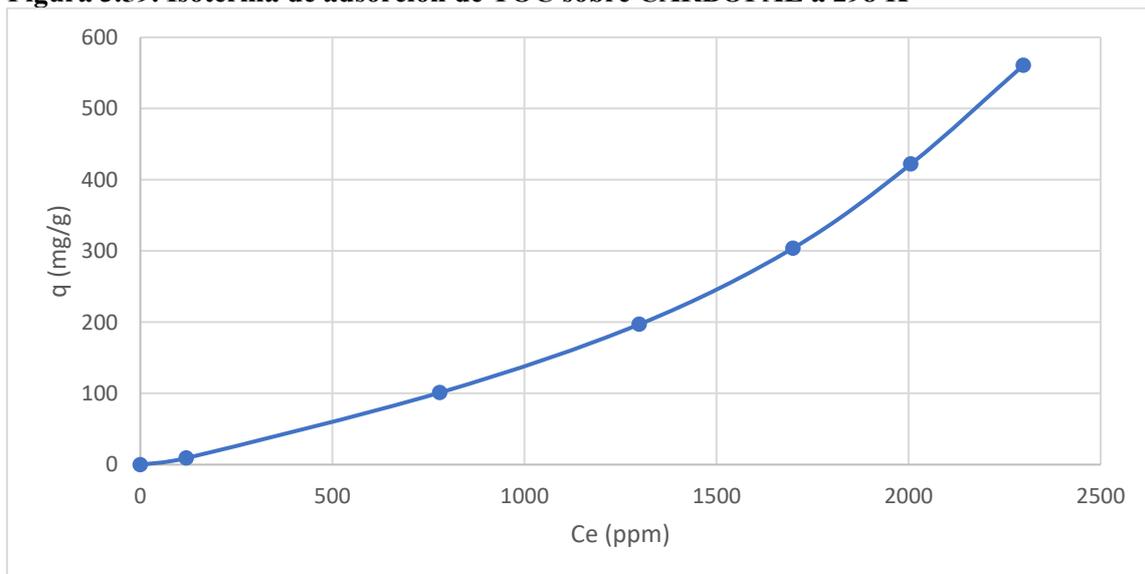
Las Figuras 3.58 y 3.59 representan las isotermas de adsorción de la vinaza sobre CARBOPAL, a 298 K y pH 4,74 de TPC y TOC respectivamente.

**Figura 3.58. Isoterma de adsorción de TPC sobre CARBOPAL a 298 K**



Esta isoterma se puede clasificar como tipo L2 según Giles. La cual indica que a medida que aumenta la concentración de adsorbato, la adsorción aumenta más lentamente.

**Figura 3.59. Isoterma de adsorción de TOC sobre CARBOPAL a 298 K**

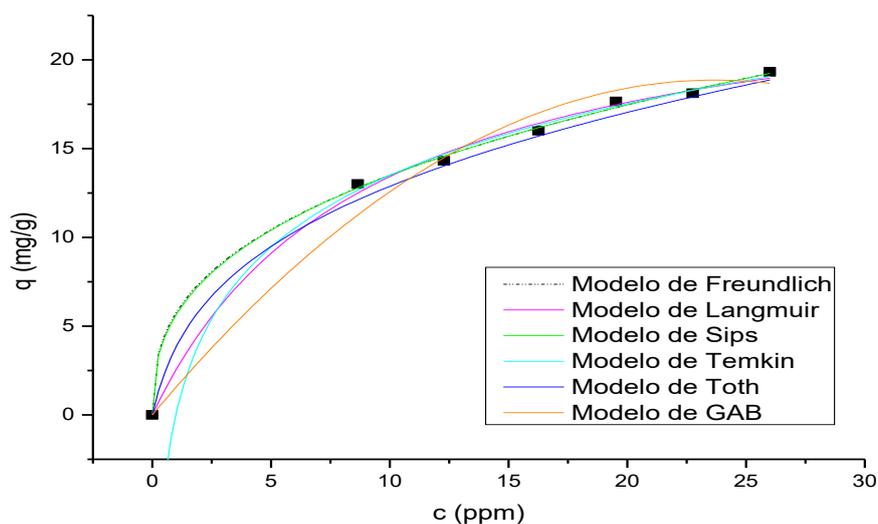


Al igual que las isotermas de TOC para los carbones activados CAT y CHAC, esta isoterma se puede clasificar como tipo S1 según Giles. Dicha isoterma se caracteriza por una pendiente inicial que se incrementa con la concentración del adsorbato en la solución.

### 3.3.5.2- Modelado de la isoterma de adsorción de TPC

Las isotermas obtenidas se adaptaron a los modelos de isotermas descritos en la sección introducción. Los resultados se detallan en la Figura 3.60. La Tabla 3.31 muestra los valores obtenidos de las correlaciones con los diferentes modelos.

**Figura 3.60. Modelado de la adsorción de vinaza sobre CARBOPAL**



**Tabla 3.31. Parámetros de los diferentes modelos y coeficientes de correlación estimados para la adsorción de TPC sobre CARBOPAL**

Modelo	Carbón CARBOPAL	
	Parámetro	Valor
Freundlich	$K_F$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$5,7\pm 0,2$
	$n_F$	$2,6\pm 0,1$
	$R^2$	0,9985
Langmuir	$Q_{\text{sat}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$25,6\pm 0,1$
	$K_L$ ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ )	$0,11\pm 0,01$
	$R^2$	0,9964
Sips	$Q_{\text{sat}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$393,7\pm 0,1$
	$K$	$4,3\cdot 10^{-5}\pm 0,000002$
	$n$	$2,5\pm 0,2$
	$R^2$	0,9986

Toth	A	1,04±0,02
	$K_T$	5,96±0,03
	t	1,5±0,3
	$R^2$	0,9896
Temkin	A	1,01±0,02
	R	1,70±0,04
	B	0,5±0,1
	T	1,70±0,04
	$R^2$	0,9959
GAB	Qsat (mg.g <sup>-1</sup> )	75,4±0,1
	$K_1$	0,021±0,002
	$K_2$	0
	R	0,9691

Basados en los coeficientes de correlación no lineales el modelo que mejor se adapta es el modelo de Sips. Dicho modelo describe la distribución de la energía de adsorción en la superficie heterogénea del adsorbente. A baja concentración de adsorbato, este modelo se convierte en el modelo de isoterma de Freundlich, mientras que a alta concentración de adsorbato se convierte en la isoterma de Langmuir. El valor de n obtenido (2,5) indica la magnitud de la heterogeneidad energética del sistema adsorbente-adsorbato.

### 3.3.5.3- Modelado de la isoterma de adsorción de TOC

Las isothermas obtenidas se simularon basándose en modelos teóricos. Los resultados se detallan en la Figura 3.61. La Tabla 3.32 muestra los valores obtenidos de las correlaciones con los diferentes modelos.

Figura 3.61. Modelado de la adsorción de TOC sobre CARBOPAL

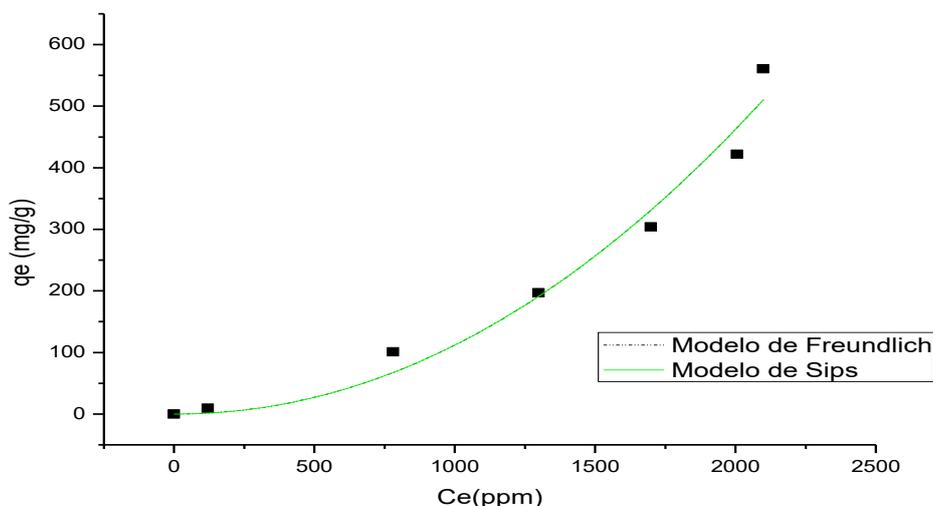


Tabla 3.32. Parámetros de los diferentes modelos y coeficientes de correlación estimados para la adsorción de TOC sobre CARBOPAL

Modelo	Carbón CARBOPAL	
	Parámetro	Valor
Freundlich	$K_F$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$1,9 \cdot 10^{-4} \pm 0,00001$
	$n_F$	$0,07 \pm 0,01$
	$R^2$	0,9717
Sips	$Q_{sat}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$3,1 \cdot 10^{10} \pm 0,1$
	K	$0,02 \pm 0,01$
	n	$0,31 \pm 0,02$
	$R^2$	0,9747

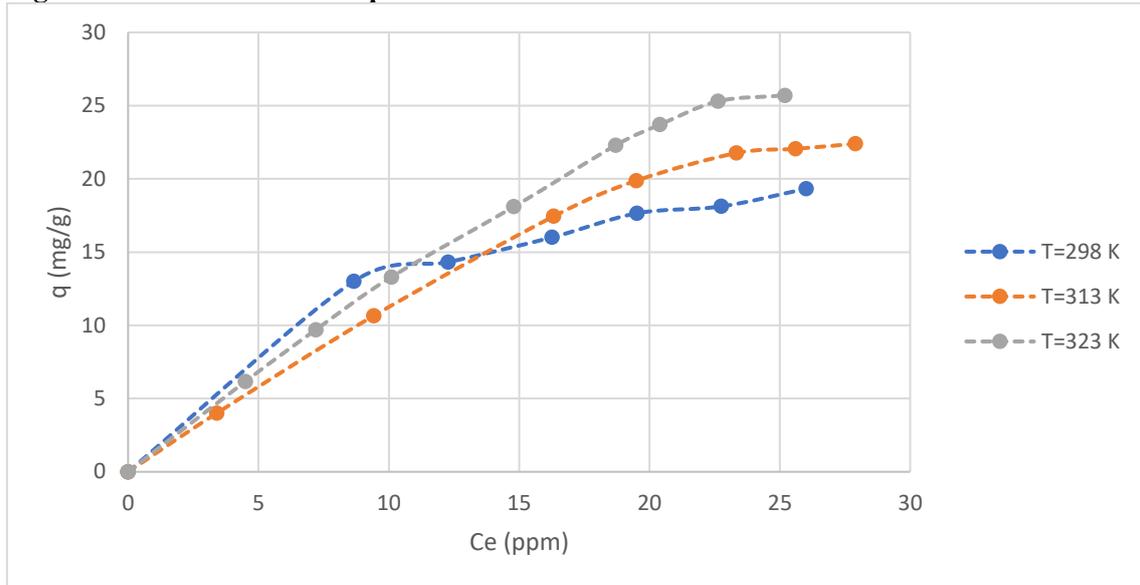
Al igual que en las isotermas de adsorción de TPC basándose en los coeficientes de correlación no lineales el modelo que mejor se adapta es el modelo de Sips.

### 3.3.5.4-Efecto de la temperatura

Se realizaron los estudios correspondientes a fin de determinar el efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción de la vinaza sobre carbón CARBOPAL.

La Figura 3.62 muestra las isotermas de adsorción de TPC sobre el carbón activado CARBOPAL a 298 K, 313 K y a 323 K.

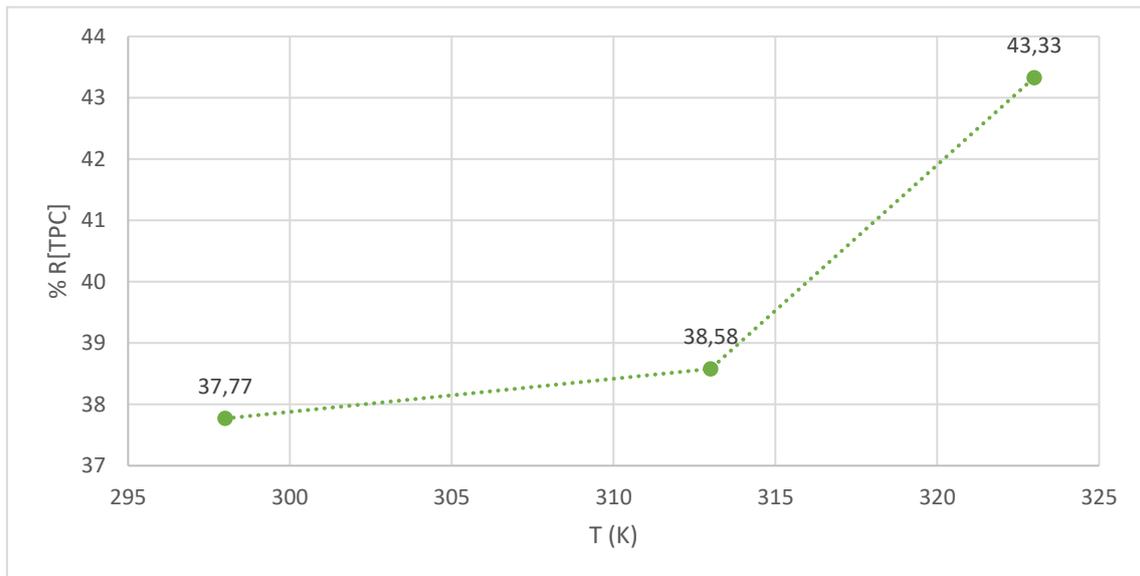
**Figura 3.62. Efecto de la temperatura en la adsorción de TPC sobre carbón CARBOPAL**



Puede observarse que la forma de las isothermas se mantiene al aumentar la temperatura. Dichas isothermas se clasifican según Giles como isothermas tipo S2.

Puede observarse que la capacidad de adsorción aumenta cuando aumenta la temperatura. Para cuantificar dicho resultado se calculó el % R[TPC] utilizando la Ecuación 3.1. Los resultados obtenidos se graficaron en la Figura 3.63.

**Figura 3.63. Dependencia de % R[TPC] con la temperatura en la adsorción sobre el carbón CARBOPAL**



Se observa un aumento de alrededor de un 1 % al aumentar 15 K la temperatura, y alrededor de un 5,5 % al aumentar 25 K.

Se calcularon las funciones termodinámicas del sistema con el fin de obtener más información sobre el proceso de adsorción. La Tabla 3.33 resume los valores calculados para las funciones termodinámicas.

**Tabla 3.33. Parámetros termodinámicos calculados para la adsorción de TPC sobre CARBOPAL**

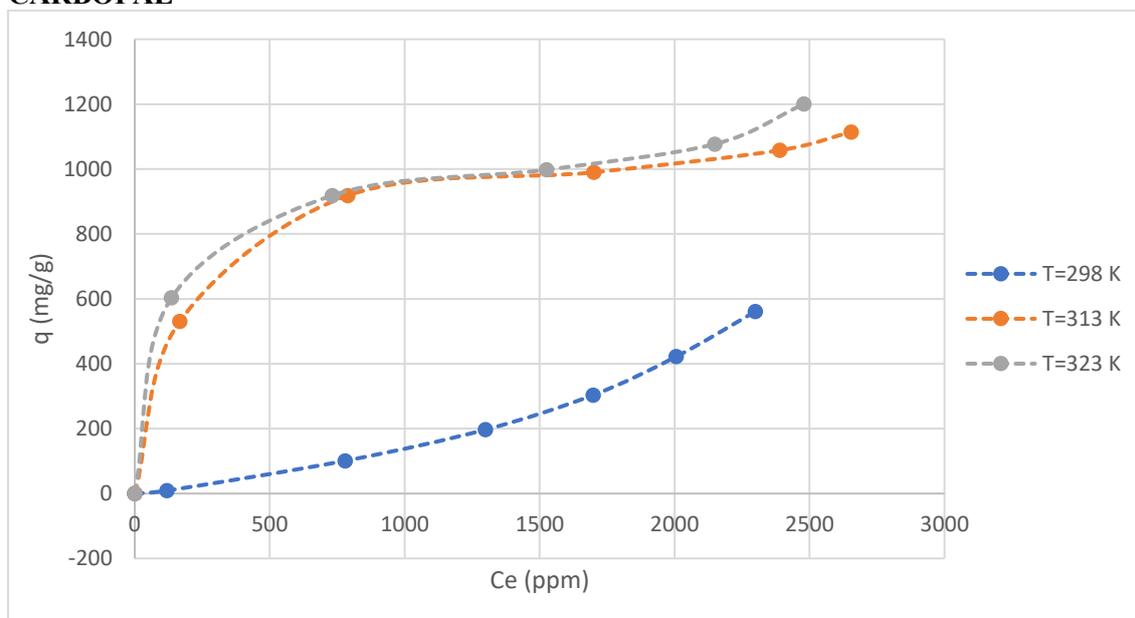
Adsorbente	T (K)	$\Delta G^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
CARBOPAL	298	0,166	6±5	18±2
	313	-0,104		
	323	-0,284		

Se obtuvo un valor de  $\Delta H^\circ$  de 6 kJ.mol<sup>-1</sup>, el cual indica que el proceso se rige por el fenómeno de fisisorción.

El valor de  $\Delta S^\circ$  positivo (18 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>) indica que el orden del adsorbato en la interfase sólido/solución es aleatorio.

La Figura 3.64 muestra las isothermas de adsorción de TOC sobre el carbón activado CARBOPAL a 298 K, 313 K y a 323 K.

**Figura 3.64. Efecto de la temperatura sobre la adsorción de TOC de vinaza sobre carbón CARBOPAL**

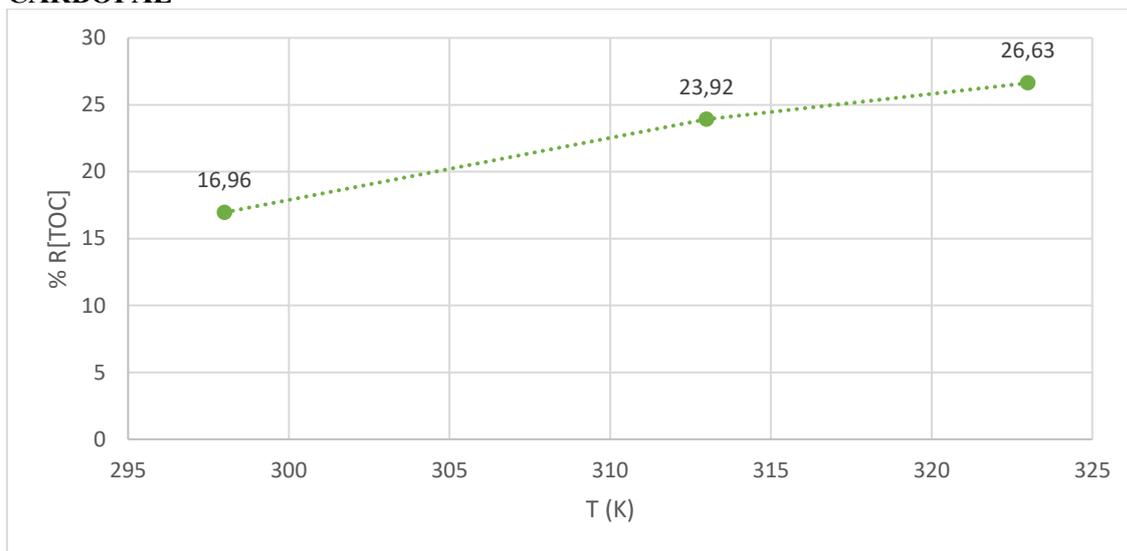


Se observa como en el caso de la adsorción de TPC, un aumento en la capacidad de adsorción al aumentar la temperatura, pero en este caso se produce un aumento más pronunciado. La forma de las isothermas obtenidas a mayor temperatura se clasifican según

Giles como tipo L3 mientras la isoterma obtenida a temperatura ambiente se clasifica como tipo S1.

Se calculó el % R[TOC] mediante la Ecuación 3.5 los resultados se grafican en la Figura 3.65.

**Figura 3.65. Dependencia de % R[TOC] con la temperatura en la adsorción sobre carbón CARBOPAL**



Se observa un aumento de alrededor de un 7 % al aumentar 15 K la temperatura, y alrededor de un 9,6 % al aumentar 25 K.

Se calcularon las funciones termodinámicas para el sistema. La Tabla 3.34 resume los valores calculados para las funciones termodinámicas.

**Tabla 3.34. Parámetros termodinámicos calculados para la adsorción de TOC sobre CARBOPAL**

Adsorbente	T (K)	$\Delta G^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
CARBOPAL	298	1,934	28±3	87±1
	313	0,629		
	323	-0,241		

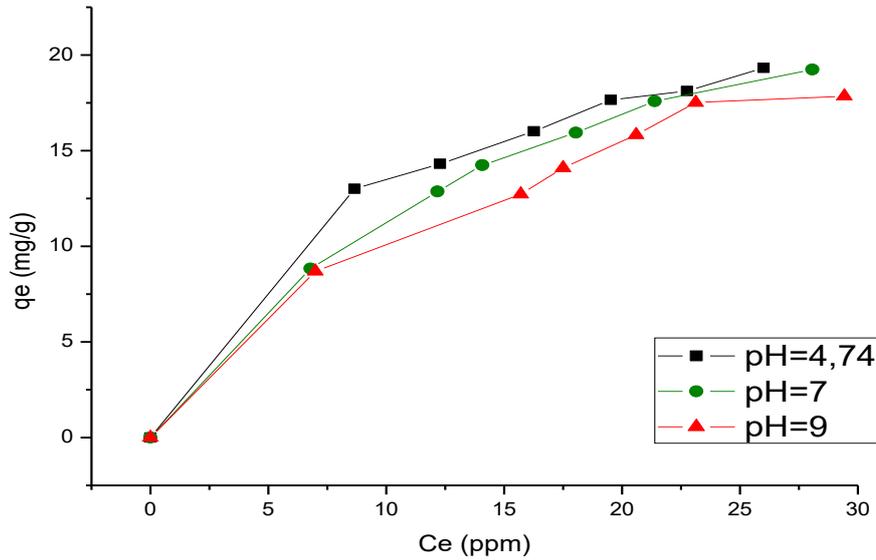
El valor de  $\Delta H^\circ$  obtenido fue de 28 kJ.mol<sup>-1</sup>, se encuentra entre los límites que marcan si un proceso se rige mayoritariamente por fisisorción o por quimisorción, dando como resultado la coexistencia de ambos procesos de adsorción.

El valor obtenido de  $\Delta S^\circ$  indica un aumento del desorden en la interfase solución adsorbente durante el proceso de adsorción.

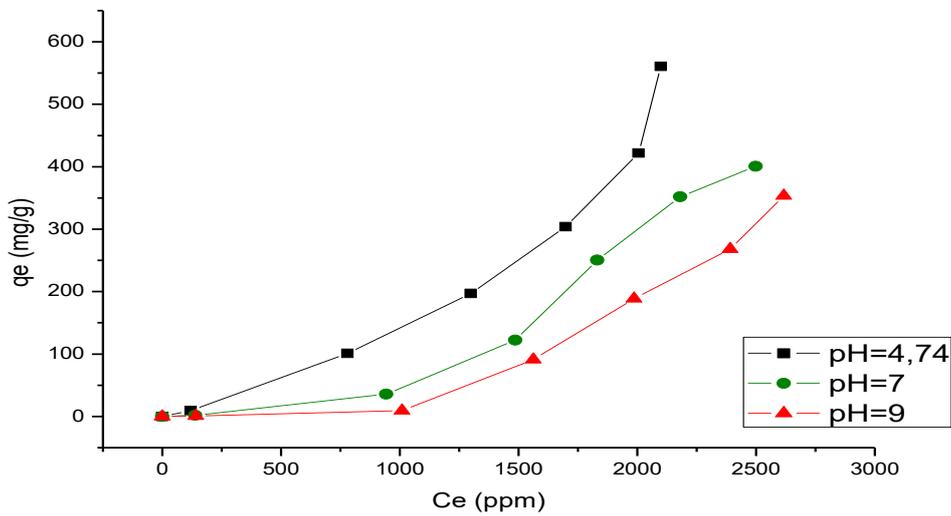
### 3.3.5.5- Efecto del pH

Las Figuras 3.66 y 3.67 muestran las isotermas de adsorción obtenidas a diferentes valores de pH sobre el carbón CARBOPAL.

**Figura 3.66. Efecto del pH en la adsorción de TPC sobre el carbón CARBOPAL**



**Figura 3.67. Efecto del pH en la adsorción de TOC sobre el carbón CARBOPAL**

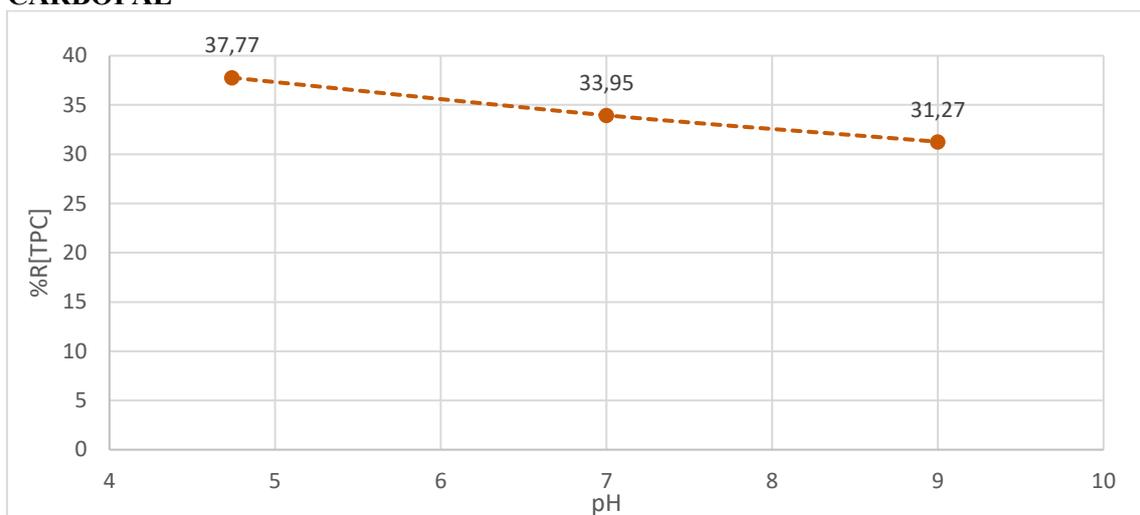


En ambos casos, se observa un aumento en la capacidad de adsorción al disminuir el pH. Esto se debe a que el pH en el punto de carga cero del carbón CARBOPAL es de 4,4, por lo tanto, como el pH del medio es mayor, la superficie del carbón tendrá carga neta negativa mientras que los componentes de la vinaza estarán protonados debido a la acidez del medio. A pH 7, los compuestos presentes en la vinaza no tendrán carga, por lo

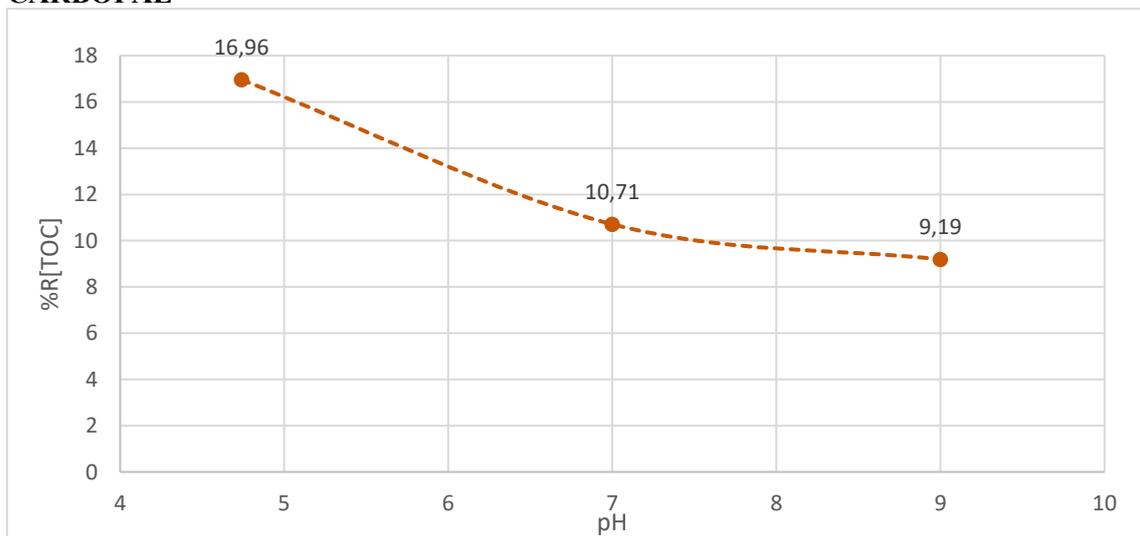
que la capacidad de adsorción disminuye. Consecuentemente, disminuye aún más cuando el pH es básico dado que tanto la superficie del carbón como los componentes de la vinaza presentan carga neta negativa.

Se calcularon porcentajes de remoción de TPC utilizando la Ecuación 3.1 y el porcentaje de remoción de TOC utilizando la Ecuación 3.5. Las Figuras 3.68 y 3.69 muestran los resultados obtenidos.

**Figura 3.68. Dependencia del % R[TPC] con el pH en la adsorción sobre el carbón CARBOPAL**



**Figura 3.69. Dependencia del % R[TOC] con el pH en la adsorción sobre el carbón CARBOPAL**



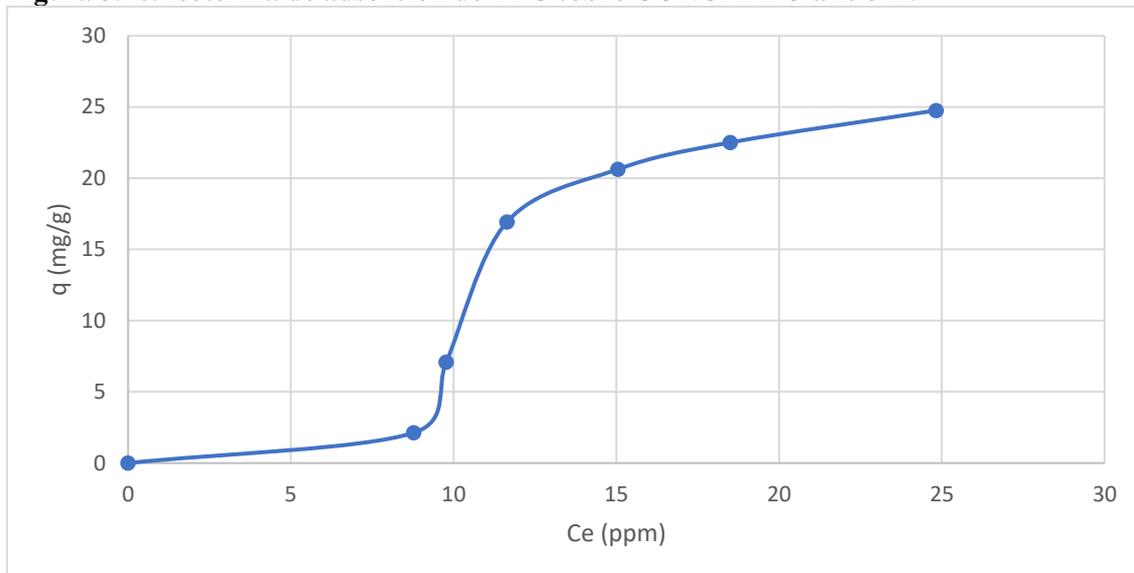
En los dos casos se observa una disminución de la remoción al aumentar el pH. El %R[TPC] disminuye un 6,5 % al cambiar el pH de ácido a básico y un 3,82 % al cambiarlo de pH ácido a neutro. El %R[TOC] disminuye un 7,77 % al cambiar de pH ácido a básico y 6,25 % de ácido a neutro.

### 3.3.6- Carbón Activado CONCARBO

#### 3.3.6.1- Isotermas de equilibrio de adsorción

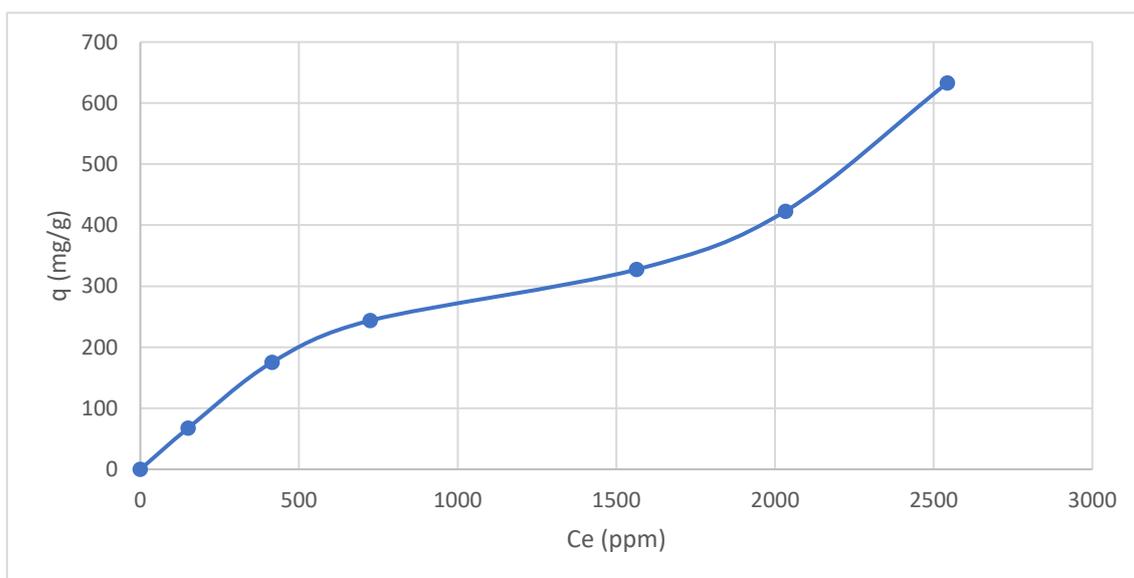
Las Figuras 3.70 y 3.71 representan las isotermas de adsorción de la vinaza sobre CONCARBO, a 298 K y pH 4,74 de TPC y TOC respectivamente.

**Figura 3.70. Isoterma de adsorción de TPC sobre CONCARBO a 298 K.**



Esta isoterma se puede clasificar como tipo S2 según Giles. Dicha isoterma indica que a medida que aumenta la concentración, la adsorción se ve favorecida.

**Figura 3.71. Isoterma de adsorción de TOC sobre CONCARBO a 298 K**



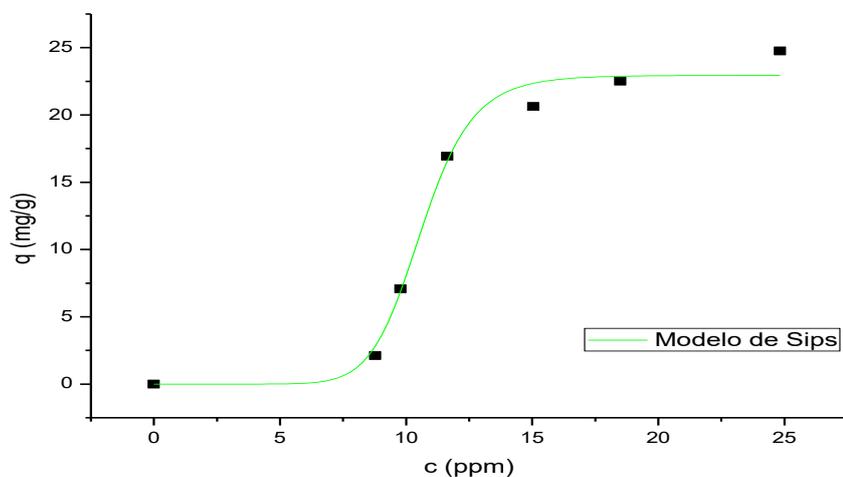
Esta isoterma se puede clasificar como tipo S3 según Giles. Dicha isoterma presenta una corta meseta que significa que las moléculas de soluto adsorbidas exponen

una superficie que tiene casi la misma afinidad por el soluto que la que presentaba la superficie original.

### 3.3.6.2-Modelado de la isoterma de adsorción de TPC

Las isothermas obtenidas se simularon basándose en los modelos descritos en la sección introducción. Los resultados se detallan en la Figura 3.72. La Tabla 3.35 muestra los valores obtenidos de las correlaciones con los diferentes modelos.

**Figura 3.72. Modelado de la adsorción de TPC sobre CONCARBO**



**Tabla 3.35. Parámetros de los diferentes modelos y coeficientes de correlación estimados**

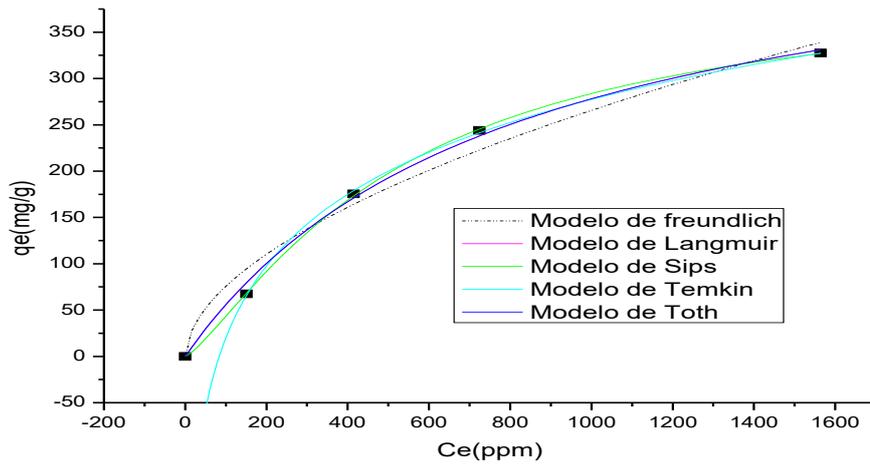
Modelo	Carbón CONCARBO	
	Parámetro	Valor
Sips	$Q_{sat}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	22,94±0,01
	K	0,094±0,002
	n	0,017±0,002
	R <sup>2</sup>	0,9831

El único modelo que se adaptó a los datos experimentales obtenidos fue el modelo de Sips. El valor de n (0,017) distinto de 1 da información sobre la heterogeneidad energética del sistema.

### 3.3.6.3-Modelado de la isoterma de adsorción de TOC

Las isotermas obtenidas se compararon con los modelos teóricos de igual manera que las anteriores isotermas. Los resultados se detallan en la Figura 3.73. La Tabla 3.36 muestra los valores obtenidos de las correlaciones con los diferentes modelos.

**Figura 3.73. Modelado de la adsorción de TOC sobre CONCARBO**



**Tabla 3.36. Parámetros de los diferentes modelos y coeficientes de correlación estimados para la adsorción de TPC sobre CONCARBO**

Modelo	Carbón CONCARBO	
	Parámetro	Valor
Freundlich	$K_F$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$6,11\pm 0,02$
	$n_F$	$1,8\pm 0,3$
	$R^2$	0,9725
Langmuir	$Q_{\text{sat}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$499,21\pm 0,05$
	$K_L$ ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ )	$0,003\pm 0,001$
	$R^2$	0,9959
Sips	$Q_{\text{sat}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$406,89\pm 0,01$
	$K$	$0,002\pm 0,001$
	$n$	$0,78\pm 0,02$
	$R^2$	0,9998
Toth	$A$	$795,4\pm 0,3$
	$K_T$	$499,22\pm 0,02$
	$t$	1
	$R^2$	0,9939

Temkin	A	0,012±0,001
	R	3,52±0,03
	B	0,11±0,01
	T	3,52±0,03
	R <sup>2</sup>	0,9987

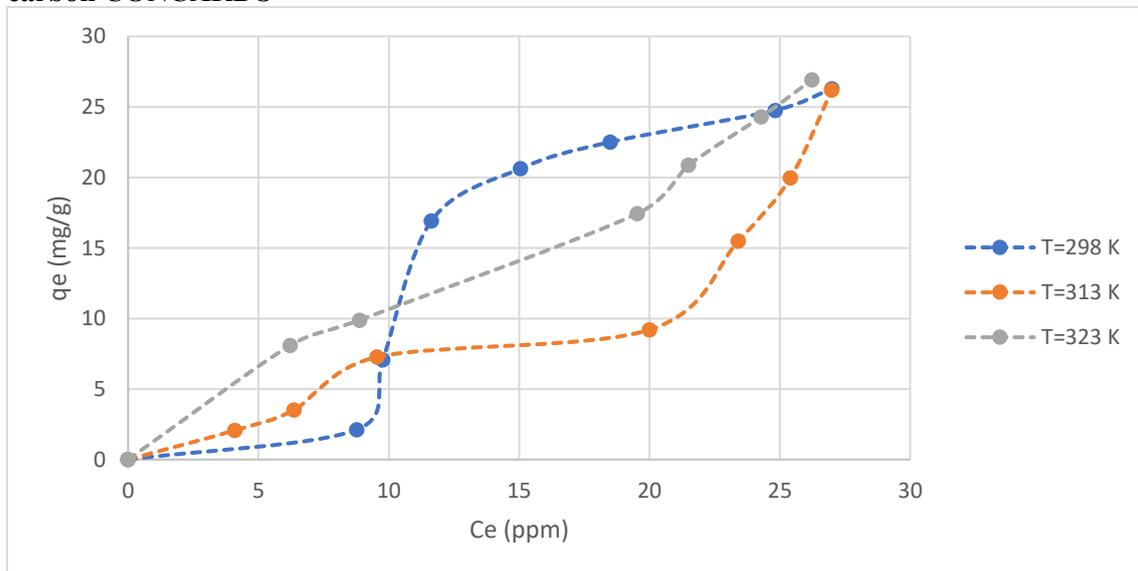
Al igual que en la adsorción de TPC, el modelo que mejor se adapta a la adsorción experimental de TOC es el modelo de Sips.

### 3.3.6.4- Efecto de la temperatura

Se han llevado a cabo los estudios correspondientes a fin de determinar el efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción de la vinaza sobre carbón CONCARBO.

Las Figura 3.74 muestra las isoterma de adsorción de vinaza sobre el carbón activado CONCARBO a 298 K, 313 K y a 323 K de TPC.

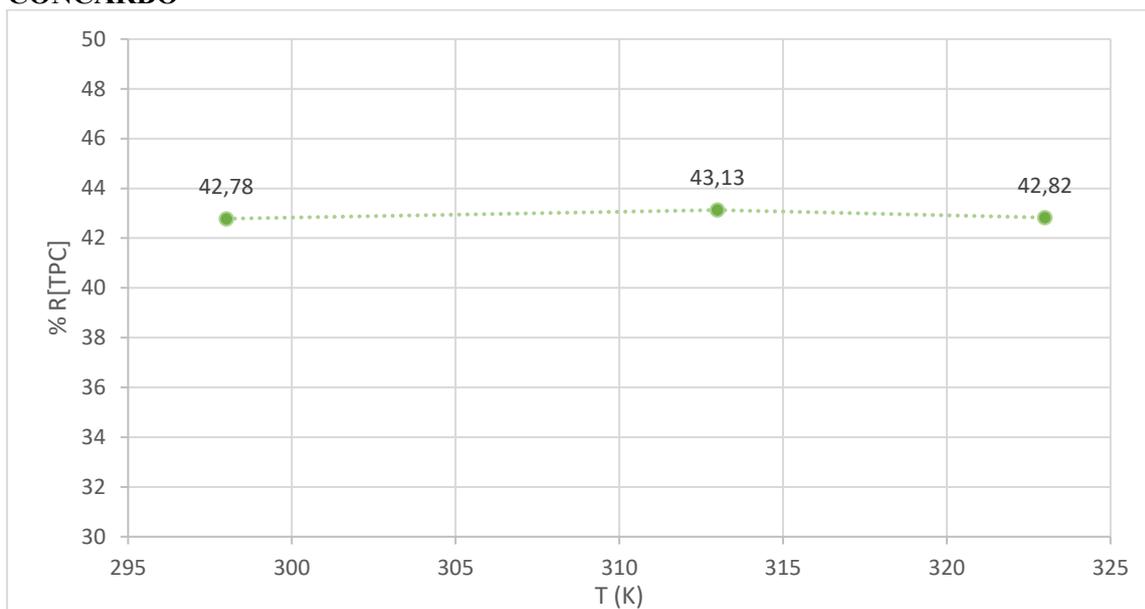
**Figura 3.74. Isotherma de adsorción de TPC a las temperaturas 298 K, 313 K y 323 K sobre carbón CONCARBO**



En este caso no se observa como en los casos anteriores, que la adsorción se vea favorecida con el aumento de la temperatura.

Se calculó el % R[TPC] utilizando la Ecuación 3.1. Los resultados obtenidos se colocaron en la Figura 3.75.

**Figura 3.75. Dependencia del % R[TPC] con la temperatura en la adsorción sobre CONCARBO**



Puede observarse que el menor % R[TPC] se produce a 298 K como en el caso de los demás carbones. El mayor % R[TPC] se produce a 313 K. Por lo tanto, no se observa un comportamiento progresivo creciente de la adsorción al aumentar la temperatura.

Se calcularon las constantes termodinámicas  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  para obtener información sobre el comportamiento de dicho sistema. La Tabla 3.37 resume los valores calculados para dichas funciones termodinámicas.

**Tabla 3.37. Parámetros termodinámicos calculados para la adsorción de TPC sobre CONCARBO**

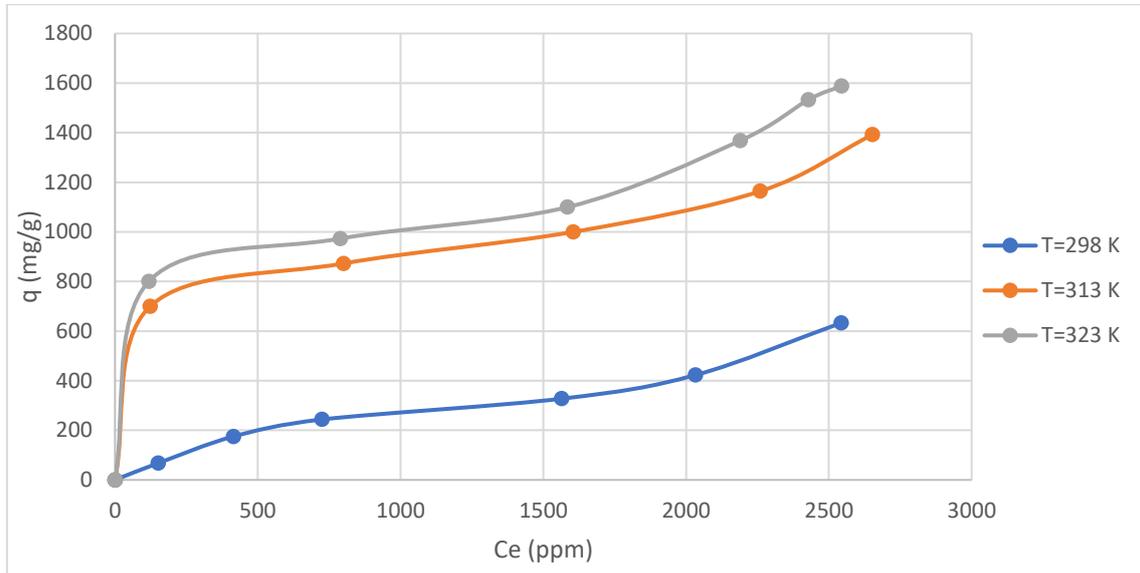
Adsorbente	T (K)	$\Delta G^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
CONCARBO	298	1,178	13±2	39±1
	313	0,593		
	323	0,203		

El valor de obtenido de  $\Delta H^\circ$  de este proceso de adsorción es 13 kJ.mol<sup>-1</sup>. Dicho valor sugiere que dicho proceso se rige por el fenómeno de fisisorción.

El valor de  $\Delta S^\circ$  positivo obtenido indica que el orden del adsorbato en la interfase sólido-solución es aleatorio.

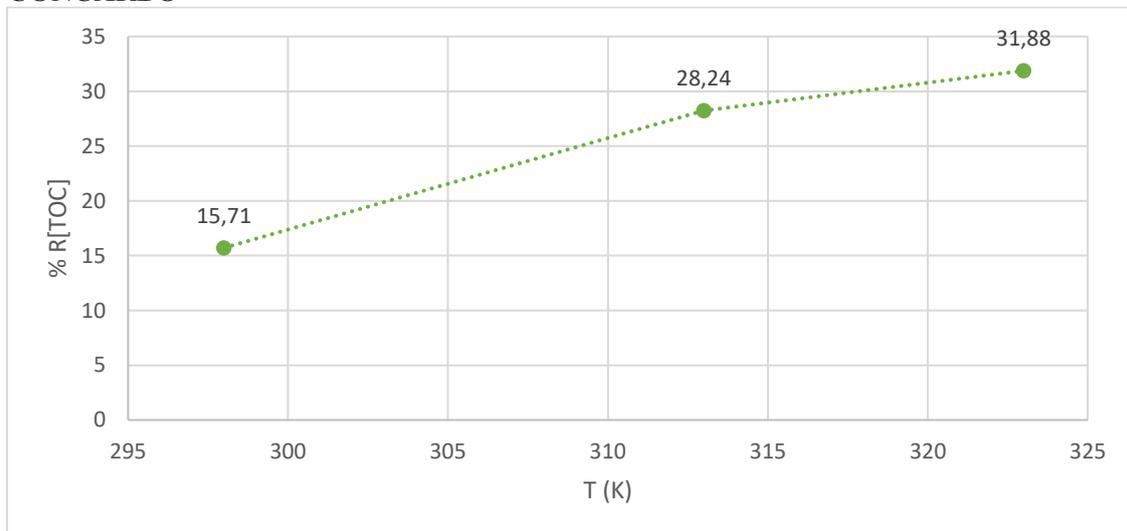
Las Figura 3.76 muestra las isoterma de adsorción de vinaza sobre el carbón activado CONCARBO a 298 K, 313 K y a 323 K de TOC.

**Figura 3.76. Isotherma de adsorción de TOC a las temperaturas 298 K, 313 K y 323 K sobre el carbón CONCARBO**



Se puede observar que para este sistema la capacidad de saturación de la monocapa aumenta cuando aumenta la temperatura. Los valores obtenidos de los % R[TOC] a partir de la Ecuación 3.5 se grafican en la Figura 3.77.

**Figura 3.77. Dependencia del % R[TOC] con la temperatura en la adsorción sobre carbón CONCARBO**



Se observa que el % R[TOC] aumenta al aumentar la temperatura. Hay un aumento del % R[TOC] de 12,5 % al aumentar 15 K la temperatura, y alrededor de un 16 % al aumentar 25 K.

Se calcularon las funciones termodinámicas para dicho sistema. La Tabla 3.38 resume los valores calculados para las funciones termodinámicas.

**Tabla 3.38. Parámetros termodinámicos calculados para la adsorción de TOC sobre CONCARBO**

Adsorbente	T (K)	$\Delta G^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (kJ.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
CONCARBO	298	1,114	20±2	62±3
	313	0,184		
	323	-0,436		

El valor de  $\Delta H^\circ$  obtenido indica que al igual que la adsorción de TPC sobre el carbón CONCARBO se rige por el fenómeno de fisorción.

Al igual que en la absorción de TPC, el valor positivo de  $\Delta S^\circ$  indica que el orden del adsorbato en la interfase sólido-solución es aleatorio.

### 3.3.6.5-Efecto del pH

Las Figuras 3.78 y 3.79 muestran las isotermas obtenidas a diferentes valores de pH sobre el carbón CONCARBO de TPC y TOC respectivamente

**Figura 3.78. Efecto del pH en la adsorción de TPC sobre el carbón CONCARBO**

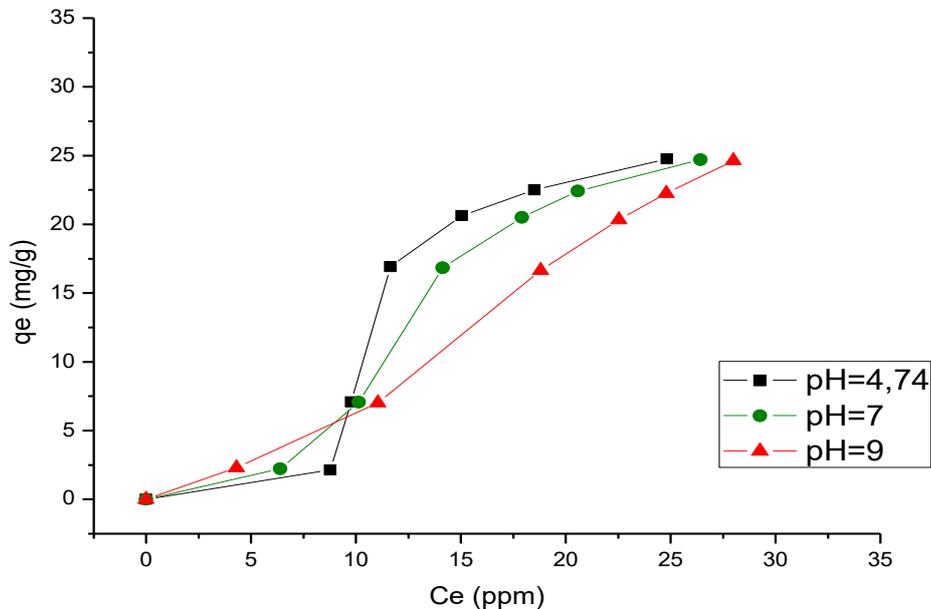
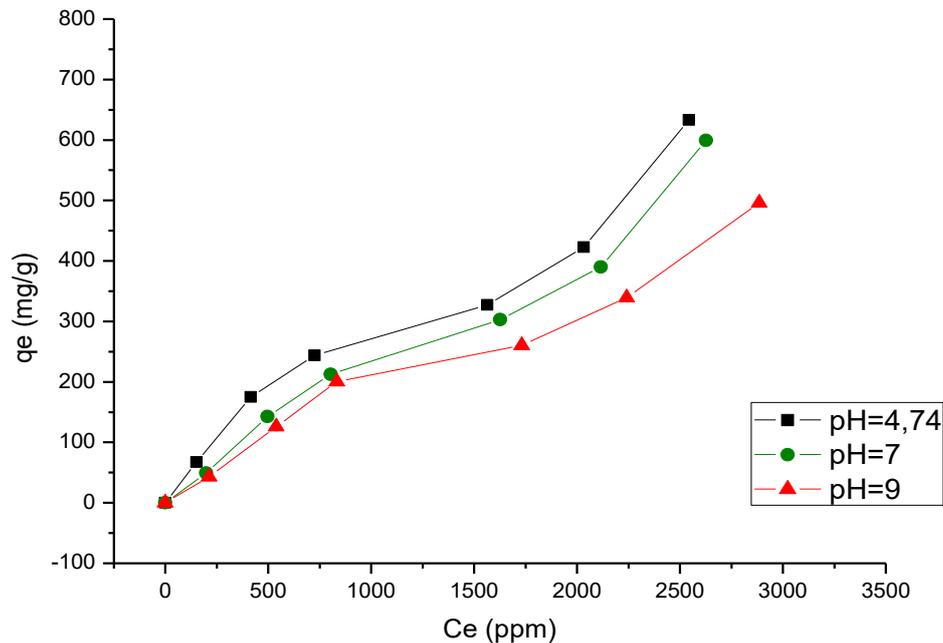


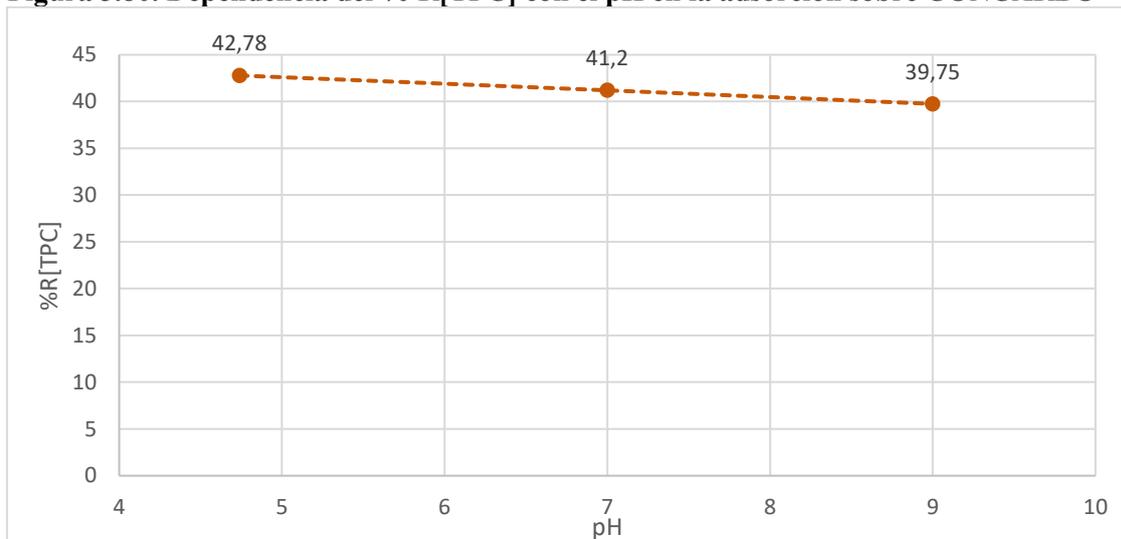
Figura 3.79. Efecto del pH en la adsorción de TOC sobre el carbón CONCARBO



Puede observarse que la capacidad de adsorción disminuye a medida que aumenta el pH del medio. También se observa que al variar el pH la forma de las isothermas obtenidas se mantiene, es decir, siguen formando parte de la misma clasificación según Giles. El carbón CONCARBO posee un punto de carga cero de 7,5, por lo tanto, a pH neutro tanto el carbón como la mayoría de los componentes de la vinaza no tendrán carga. Por debajo de pH=7 el carbón estará cargado positivamente mientras que los componentes de la vinaza pueden o no, dependiendo de su naturaleza y sus pKa, estar protonados o no. Que la capacidad de adsorción descienda al aumentar el pH comprueba la presencia de compuestos que no están protonados a pH 4,74.

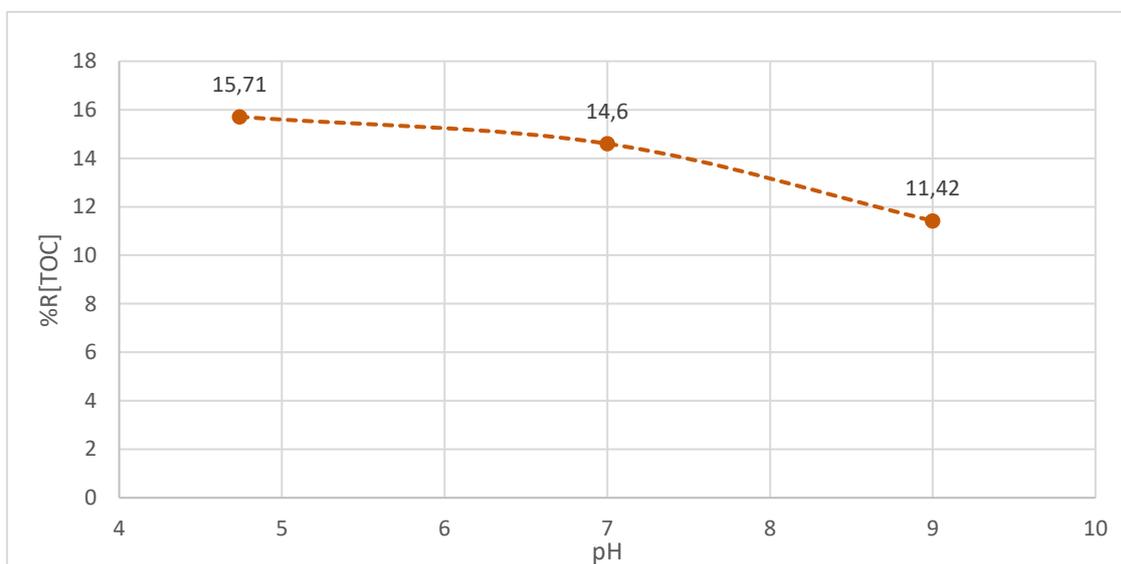
Se calcularon los % R[TPC] utilizando la Ecuación 3.1 y los %R[TOC] utilizando la Ecuación 3.5. Los resultados obtenidos se colocaron en la Figura 3.80 y la Figura 3.81 respectivamente.

**Figura 3.80. Dependencia del % R[TPC] con el pH en la adsorción sobre CONCARBO**



Se puede corroborar la disminución de la remoción de TPC con el aumento del pH. Dicha disminución es de 1,58 % al cambiar de pH ácido a pH neutro y de 3,03 % al variar de pH ácido a básico.

**Figura 3.81. Dependencia del % R[TOC] con la temperatura en la adsorción sobre CONCARBO**



Se observa una disminución de 1,1 % al variar el pH del medio de ácido a neutro y una disminución de 4,29 % al realizar la adsorción en medio básico.

### 3.3.7- Isotermas de desorción

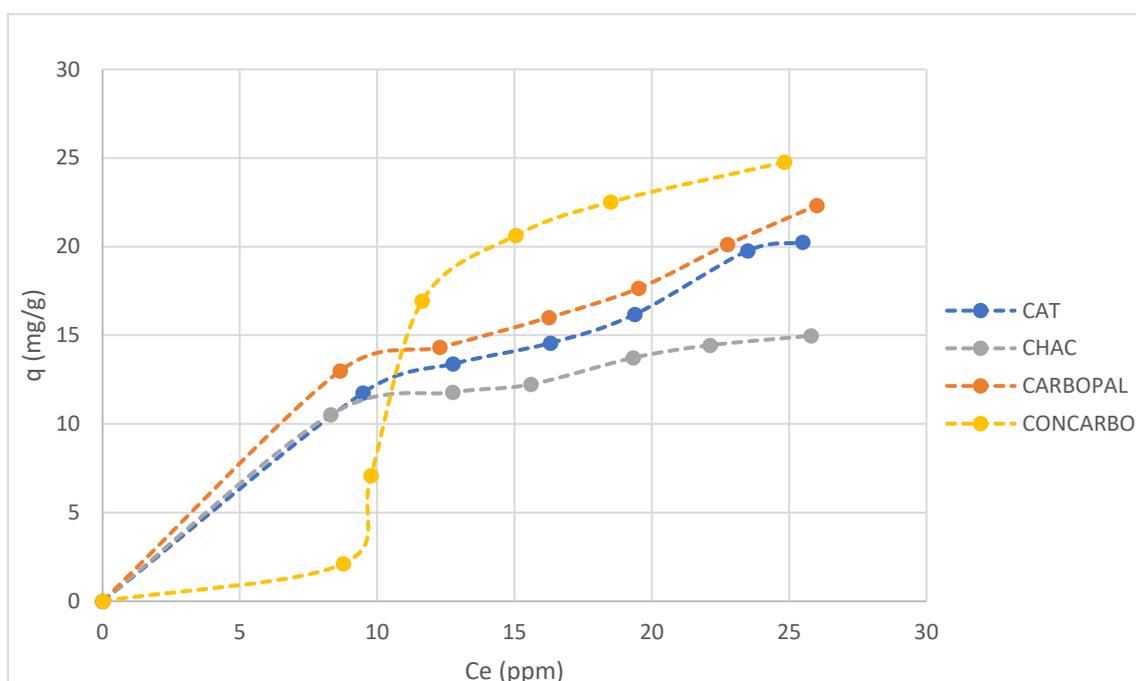
Para los cuatro carbones activados (CAT, CHAC, CARBOPAL, CONCARBO), se determinaron las isotermas de desorción en solución acuosa, a 298K, asegurándose la reproducibilidad mediante la repetición de estas al menos dos veces. En los cuatro carbones activados estudiados se observó la imposibilidad de desorber los componentes de la vinaza en agua. En otras palabras, la sensibilidad de los métodos de cuantificación no permitió detectar cantidades medibles de los componentes.

### 3.3.8- Comparación de la adsorción sobre los cuatro adsorbentes

Se realizó una comparación de la adsorción a 298 K y a pH original de la vinaza sobre cada uno de los carbones activados utilizados.

En las Figuras 3.82 y 3.83 se muestran las isotermas obtenidas de TPC y TOC respectivamente.

**Figura 3.82. Isotermas de TPC sobre los cuatro carbones activados a 298 K y pH 4,74**



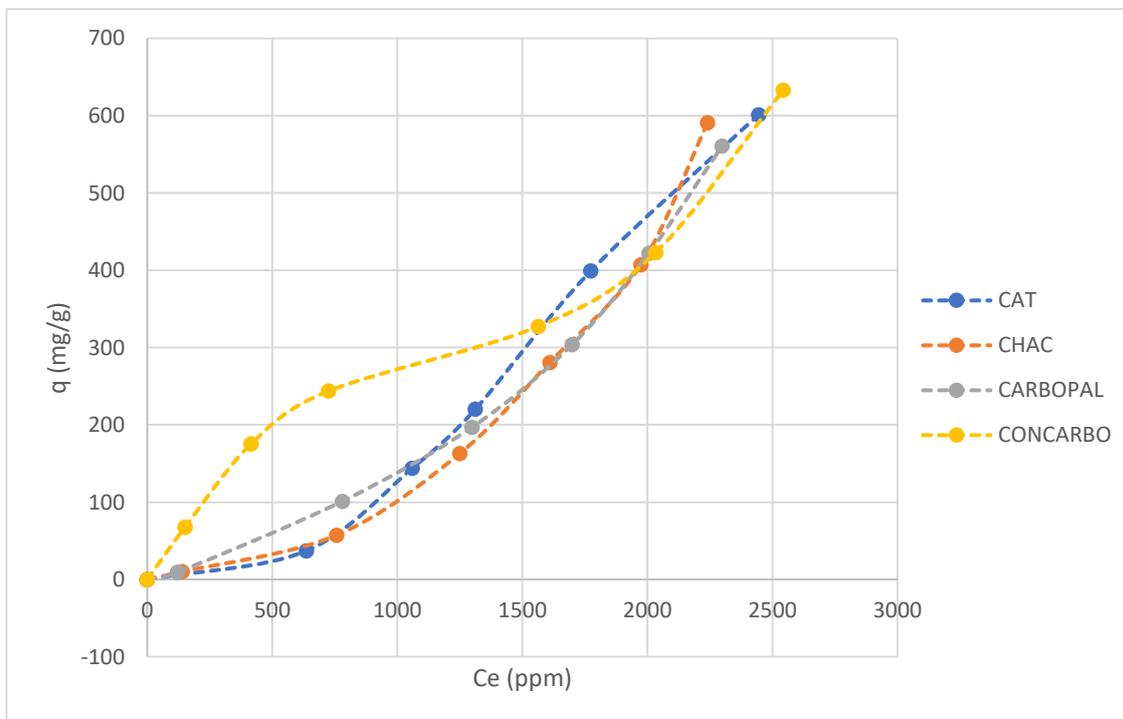
Basándose en los valores obtenidos a partir de los modelados de las isotermas puede concluirse que el carbón CARBOPAL es el que presenta el mayor valor de capacidad de

saturación de la monocapa. Lo cual se correlaciona con el hecho de que el carbón CARBOPAL es el adsorbente que presenta mayor área superficial. En el gráfico de las isotermas obtenidas experimentalmente puede observarse que sólo el carbón CONCARBO alcanza el valor de saturación de la monocapa coincidiendo con el valor predicho por el modelo.

Al comparar los porcentajes de remoción de TPC (%R[TPC]) obtenidos para los cuatro carbones activados utilizados a pH 4,74 y temperatura 298 K (condiciones estándar de trabajo experimental) puede verse que el que resultó más efectivo fue el carbón CONCARBO, el cual removió de la solución inicial el 42,78 % de los compuestos fenólicos totales, mientras el carbón CARBOPAL removió el 37,77 %, el carbón CAT el 37,31 % y el carbón CHAC 30,32 %. Esto se debe a que el carbón CONCARBO alcanzó la capacidad máxima de saturación de la monocapa en dichas condiciones experimentales.

De todas maneras, los porcentajes de recuperación de TPC de los cuatro carbones activados son valores relativamente altos, por lo que resultan ser buenos adsorbentes de los compuestos fenólicos totales.

**Figura 3.83. Isotermas de TOC sobre los cuatro carbones activados a 298 y pH 4,74**



En el caso de las isotermas de TOC, al igual que en las isotermas de TPC, el carbón CARBOPAL es el que presenta el mayor valor de la capacidad de saturación de la monocapa. Nuevamente, solo puede observarse en las isotermas obtenidas

experimentalmente que el carbón CONCARBO alcanza el valor de saturación de la monocapa, pero en este caso se observa un valor experimental menor al predicho por el modelo. Debido a la forma de las isothermas sobre CAT, CHAC y CARBOPAL no pueden visualizarse las capacidades de saturación de la monocapa experimental.

Al comparar los porcentajes de remoción de TOC (%R[TOC]) obtenidos para los cuatro carbones activados utilizados a pH 4,74 y temperatura 298 K, puede verse que el más efectivo fue el carbón CARBOPAL, el cual removió de la solución inicial el 16,96 % de los compuestos orgánicos totales, mientras el carbón CAT el 16,50 %, el carbón CHAC 15,57 % y el carbón CONCARBO 15,71 %. Esto se correlaciona con los datos obtenidos a partir de las isothermas modelizadas y con el hecho de que el área superficial del carbón es mayor al de los demás carbones utilizados.

Los valores del porcentaje de remoción de TOC para los cuatro carbones activados son relativamente menores a los porcentajes de remoción de TPC debido a que los compuestos fenólicos son una parte de una gran cantidad de compuestos orgánicos e inorgánicos que componen la vinaza.

Se puede concluir que para una mayor remoción de los compuestos fenólicos el carbón más efectivo es el carbón CONCARBO. Para mejorar el proceso de adsorción se debe aumentar la temperatura (313 K) y mantener el pH ácido (4,74). Mientras para una mayor remoción de compuestos orgánicos totales el carbón más efectivo es el carbón CARBOPAL. Para mejorar el proceso de adsorción debe aumentarse la temperatura (323 K) y mantenerse el pH ácido (4,74).

Sin embargo, en los dos casos, los restantes carbones no presentaron valores bajos de remoción como para asegurar que no son efectivos en los procesos de adsorción. Resultando ser en general buenos adsorbentes para la remediación de aguas contaminadas con vinaza.

## Referencias

- [1] Gómez Toro, J. M. 1996. Efecto de la aplicación de vinaza en la producción y la calidad de la caña de azúcar. *Caña de Azúcar* 14 (1): 15-34.
- [2] Robertiello, A. 1981. Upgrading of Agricultural and Agroindustrial waste: The treatment of distillery effluents (vinasse) in Italy. *Agriculture Waste* 4: 387-395.
- [3] Taherzadeh, M.J., Karimi, K. 2007. Acid-based hidrolisis processes for ethanol from lignocellulosic materials: A review. *BioResources*. 2 (3): 472-499.
- [4] Parnaudeau, V., Condom, N., Oliver, R., Cazevieuille, P., Recous, S. 2008. Vinasse organic matter quality and mineralization potential, as influenced by raw material, fermentation, and concentration processes. *Bioresource Technology*. 99 (6): 1553-1562.
- [5] Nasr, N., Elbeshbishy, E., Hafez, H., Nakhla, G., El Naggar, M.H. 2011. Bio-hydrogen production from thin stillage using conventional and acclimatized anaerobic digester sludge. *International Journal of Hydrogen Energy*. 36 (20): 12761-12769.
- [6] Coca, M., García, M.T., Gonzalez, G., Pena, M., García, J.A. 2004. Study of coloured components formed in sugar beet processing. *Food Chemistry*. 86 (3): 421-433.
- [7] Wilkie, A. C., Riedesel, K. J., Owens, J.M. 2000. Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks. *Biomass and Bioenergy*. 19 (2): 63-102.
- [8] Pant, D., Adholeya, A. 2007b. Identification, ligninolytic enzyme activity and decolorization potential of two fungi isolated from a distillery effluent contaminated site. *Water, Air, and Soil Pollution*. 183 (1-4): 165-176.
- [9] Espana-Gamboa, E., Mijangos-Cortes, J., Barahona-Perez, L., Dominguez Maldonado, J., Hernandez-Zarate, G., Alzate-Gaviria, L. 2011. Vinasses: Characterization and treatments. *Waste Management & Research*. 29 (12): 1235-1250.
- [10] Mohana, S., Acharya, B. K., Madamwar, D. 2009. Distillery spent wash: Treatment technologies and potential applications. *Journal of Hazardous Materials*. 163 (1): 12-25.
- [11] Pathak, H., Joshi, H.C., Chaudhary, A., Chaudhary, R., Kalra, N., Dwiwedi, M. K. 1999. Soil amendment with distillery effluent for wheat and rice cultivation. *Water, Air, and Soil Pollution*. 113 (1-4): 133-140.

- [12] Ramana, S., Biswas, A. K., Kundu, S., Saha, J. K., Yadava, R. B. R. 2002. Effect of distillery effluent on seed germination in some vegetable crops. *Bioresource Technology*. 82 (3): 273-275.
- [13] Jimenez, A. M., Borja, R., Martín, A. 2003. Aerobic-anaerobic biodegradation of beet molasses alcoholic fermentation wastewater. *Process Biochemistry*. 38 (9): 1275-1284.
- [14] Fuess, L. T. 2013. Potencial contaminante e energetico da vinhaca: riscos de contaminacao ao solo e recursos hidricos e recuperacao de energia a partir da digestao anaerobica. *Master of Science*. dissertation. In Sao Paulo State University, Rio Claro, SP, Brazil.
- [15] Silva, W. P., Almeida, C. D. G. C., Rolim, M. M., Silva, E. F. F., Pedrosa, E. M. R., Silva, V. G. F. 2014. Monitoramento da salinidade de aguas subterraneas em varzea cultivada com cana-deacucar fertirrigada com vinhaca. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. 18 (4): 394-401.
- [16] Mariano, A. P., Crivelaro, S. H. R., Angelis, D. D. F. D., Bonotto, D. M. 2009. The use of vinasse as an amendment to ex-situ bioremediation of soil and groundwater contaminated with diesel oil. *Brazilian Archives of Biology and Technology*. 52 (4): 1043-1055.
- [17] Nandy, T., Shastry, S., Kaul, S. N. 2002. Wastewater management in a cane molasses distillery involving bioresource recovery. *Journal of Environmental Management*. 65 (1): 25-38.
- [18] Harper, G. L. 1980. Combustion system development for firing of pulverized bagasse. *Thesis*. In Louisiana State University, Mechanical Engineering Department, Baton Rouge, LA. USA.
- [19] Valdes, A. 2007. Los residuales liquidos de la produccion del alcohol. In Taller gestao de energia e residuos na agroindustria socroalcoholeira. Red temática IVH. Empleo de la biomasa azucarera como fuente de alimento energia, derivados y su relacion con la preservacion del medio ambiente (BAZDREAM). Pirassununga, Brasil.

- [20] Zúñiga Cerón, V., Gandini Ayerbe, M. A. 2013. Caracterización ambiental de las vinazas de residuos de caña de azúcar resultantes de la producción de etanol. *Dyna*. 80, (177): 124-131.
- [21] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodríguez-Reinoso, J., Rouquerol, and Sing, K. S. W. 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*. 87: 9-10.
- [22] Haghseresht, H., Lu, G. 1998. Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-rejected-derived adsorbents. *Energy and Fuels*. 12: 1100-1107.
- [23] Dubinin, M.M. 1960. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically non uniform surfaces. *Chem. Rev.* 60: 235-241.
- [24] Newcombe, G., Drikas, M. 1997. Adsorption of NOM activated carbon: electrostatic and non-electrostatic effects. *Carbon* 35: 1239-1250.
- [25] Gregg, S., Sing, K. 1982. Adsorption, surface area and porosity. 2nd ed. *Academic Press*.
- [26] Villarroel-Rocha, J., Barrera, D., Sapag, K. 2014. Introducing a self-consistent test and the corresponding modification in the Barrett, Joyner and Halenda method for poresize determination. *Micropor. Mesopor. Mat.* 200: 68-78.
- [27] O'Reilly, J.M., Mosher, R.A. 1983. Functional groups in carbon black by FTIR spectroscopy. *Carbon* 21: 47-51.
- [28] Silverstein, R.M., Bassier, G.C., Morrill, T.C. 1991 Spectrometric Identification of Organic Compounds, Ed. *John Wiley & Sons*, Nueva York.
- [29] Pradhan, B.K., Sandle, N.K. 1999. Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons. *Carbon*. 37: 1323-1332.
- [30] Venter, J.J., Vannice, M.A. 1988. Applicability of “drifts” for the characterization of carbon-supported metal catalysts and carbon surfaces. *Carbon* 26: 889-902.
- [31] Ishizaki, C., Martí, I. 1981. Surface oxides structures on a commercial activated carbon. *Carbon*. 19: 409-412.
- [32] Donnet, J.B. 1968. The chemical reactivity of carbons. *Carbon* 6: 161-176.

- [33] Delgado L.F., Charles, P., Glucina, K., Morlay, C. 2012. The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon -A review. *Sci. Total Environ.* 435-436: 509-525.
- [34] Giles, C.H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N., Smith, D. 1960. Studies in Adsorption: Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms and Its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Area Solids. *Journal of the Chemical Society* 14:3973-3993.
- [35] Langmuir, I. 1916. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Part I. Solids. *J. Am. Chem. Soc.*, 38 (11): 2221.
- [36] Z. Aksu, A. İ. Tatlı, and Ö. Tunç. 2008. A comparative adsorption/biosorption study of Acid Blue 161: Effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters. *Chemical Engineering Journal*. 142 (1): 23-39.
- [37] Z. Aksu and I. A. Isoglu. 2006. Use of agricultural waste sugar beet pulp for the removal of Gemazol turquoise blue-G reactive dye from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. 137(1): 418-30.
- [38] Molina Sabio M., Salinas Martinez, C., Rodriguez Reinoso, F., Puente Ruiz, C., Linares Solano, A. 1985. A comparison of different tests to evaluate the apparent Surface area of activated carbons. *Carbon*. 23: 1.

## 4- Conclusiones

Este estudio muestra que la vinaza de caña de azúcar posee una elevada carga orgánica. Los resultados obtenidos de su caracterización evidencian que la vinaza se puede catalogar como un residuo ácido, con alto contenido de materia orgánica, sales y con una importante concentración de fenoles, características que hacen a este subproducto potencialmente tóxico para ser vertido a las fuentes superficiales sin previo tratamiento.

Mediante la cromatografía gaseosa se pudo concluir que la vinaza presenta en su composición una gran variedad de hidrocarburos, tanto aromáticos como alifáticos.

Complementariamente, utilizando cromatografía líquida de alta resolución se observó la presencia numerosos compuestos orgánicos, entre los que se pudieron cuantificar los compuestos fenólicos totales constituidos en su mayoría por antocianinas, flavonoides, derivados del resorcinol y del ácido ferúlico.

Se realizó la adsorción de muestras de vinaza sobre cuatro clases de carbón activados: CAT, CHAC, CARBOPAL, CONCARBO. El carbón CARBOPAL presentó la mayor capacidad de saturación de la monocapa a temperatura ambiente tanto para compuestos fenólicos totales como para compuestos orgánicos totales debido a que, este adsorbente, posee la mayor superficie específica y el tamaño de poro medio. Puede corroborarse entonces, que los compuestos que componen la vinaza son voluminosos (desde el punto de vista molecular).

La capacidad de adsorción de los cuatro carbones activados aumenta cuando el pH del medio es ácido. Se observó también que la capacidad de adsorción aumenta con el aumento de la temperatura, esto podría deberse a que al aumentar la temperatura disminuye la viscosidad del medio y permite que el adsorbato pueda ingresar con mayor velocidad dentro de los poros.

Al comparar los porcentajes de remoción de TPC (%R[TPC]) obtenidos para los cuatro carbones activados utilizados a pH 4,74 y temperatura 298 K, puede verse que el más efectivo fue el carbón CONCARBO, el cual removió de la solución inicial el 42,78 % de los compuestos fenólicos totales.

El carbón CARBOPAL removió el 37,77 %, el carbón CAT el 37,31 % y el carbón CHAC 30,32 %. Los porcentajes de recuperación de TPC de los cuatro carbones activados

son valores relativamente altos, por lo que resultan ser buenos adsorbentes de los compuestos fenólicos totales.

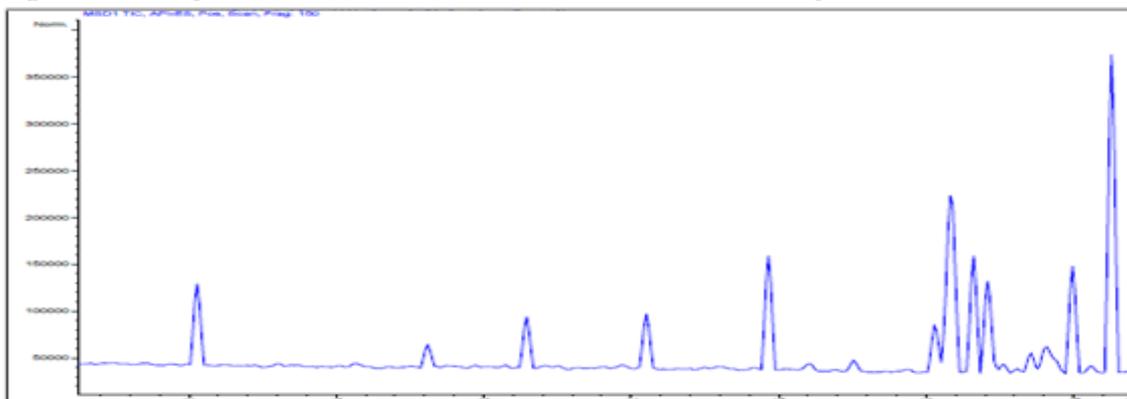
De la comparación de los porcentajes de remoción de TOC (%R[TOC]) se obtuvo que el más efectivo fue el carbón CARBOPAL (16,96 %). Sin embargo, los cuatro carbones removieron entre un 15-17 % los compuestos orgánicos totales de la solución inicial.

Los valores del porcentaje de remoción de TOC para los cuatro carbones activados son menores a los porcentajes de remoción de TPC debido a que los compuestos fenólicos son una parte de la gran cantidad de compuestos orgánicos e inorgánicos que componen la vinaza.

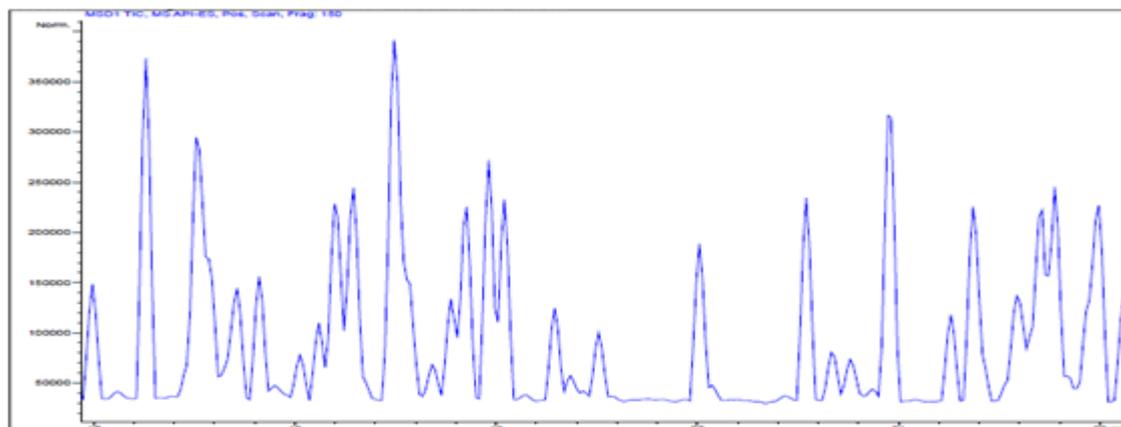
Los resultados obtenidos en los ensayos de adsorción mostraron la factibilidad de aplicar un tratamiento de adsorción a la vinaza de caña de azúcar para separar compuestos fenólicos y remover su color, lo que podría representar una ventaja para el tratamiento de este efluente.

# Anexo I

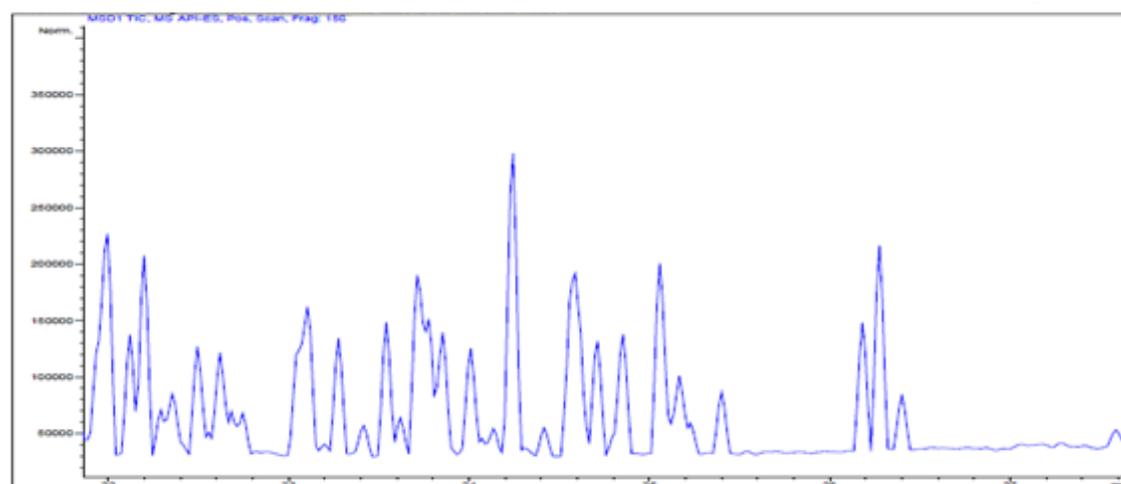
**Figura AI.1. Espectro de la fracción F1A utilizando el modo ESI positivo. Parte 1.**



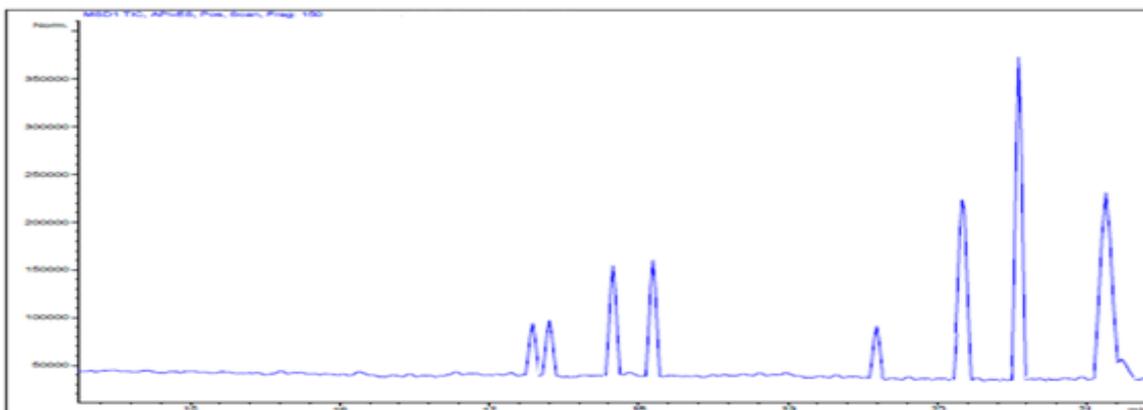
**Figura AI.2. Espectro de la fracción F1A utilizando el modo ESI positivo. Parte 2.**



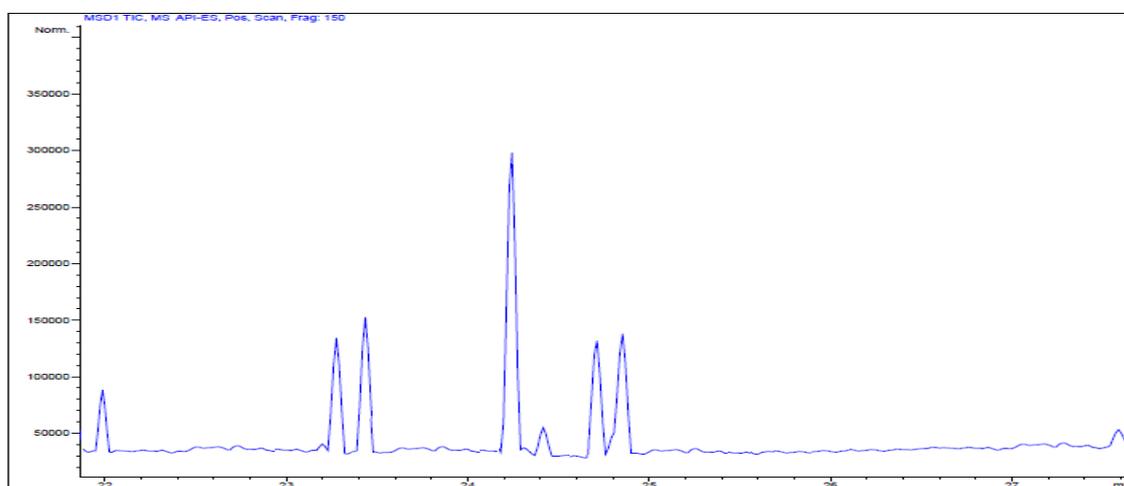
**Figura AI.3. Espectro de la fracción F1A utilizando el modo ESI positivo. Parte 3.**



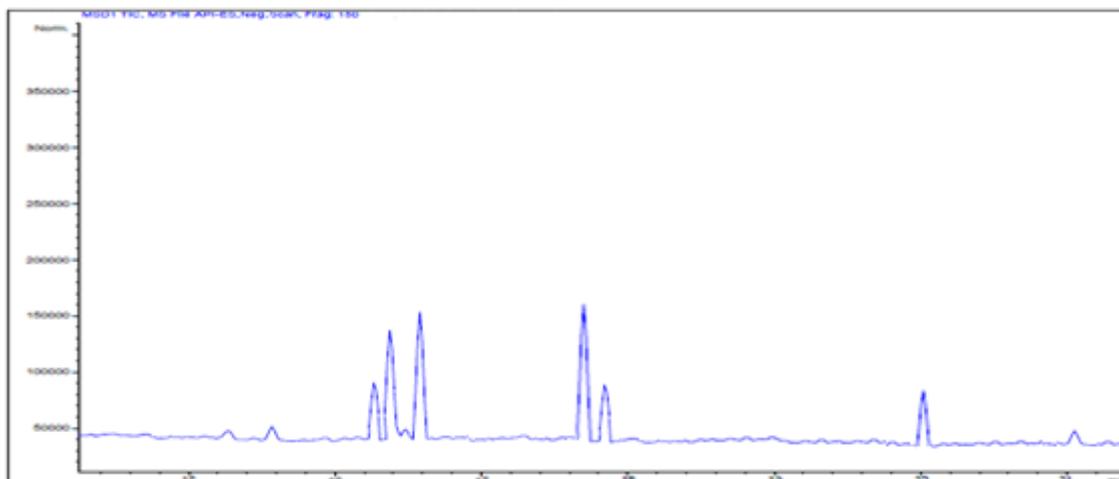
**Figura AI.4. Espectro de la fracción F2A utilizando el modo ESI positivo. Parte 1.**



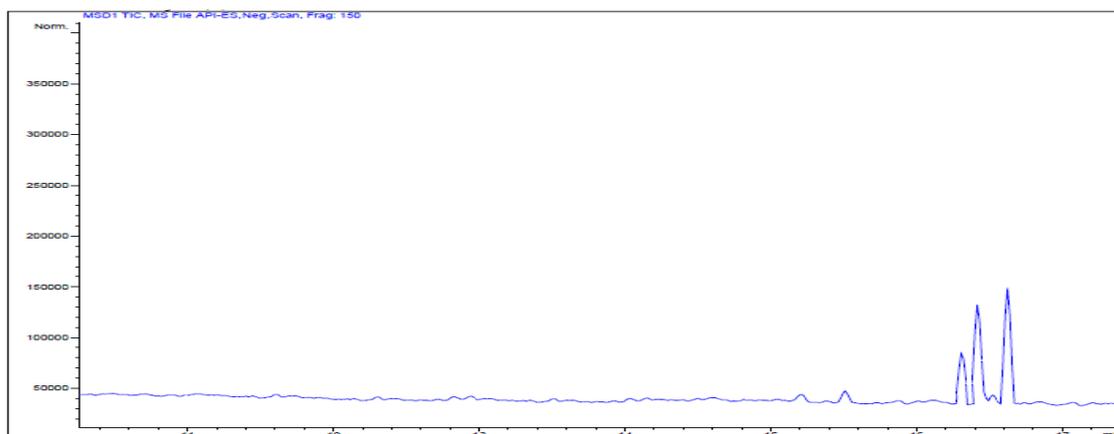
**Figura AI.5. Espectro de la fracción F2A utilizando el modo ESI positivo. Parte 2.**



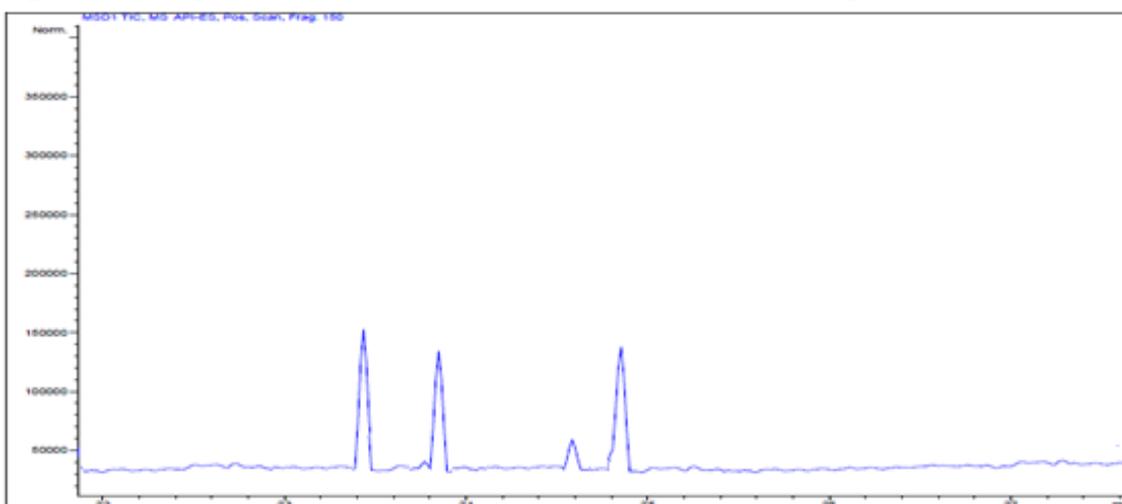
**Figura AI.6. Espectro de la fracción F1A utilizando el modo ESI negativo. Parte 1.**



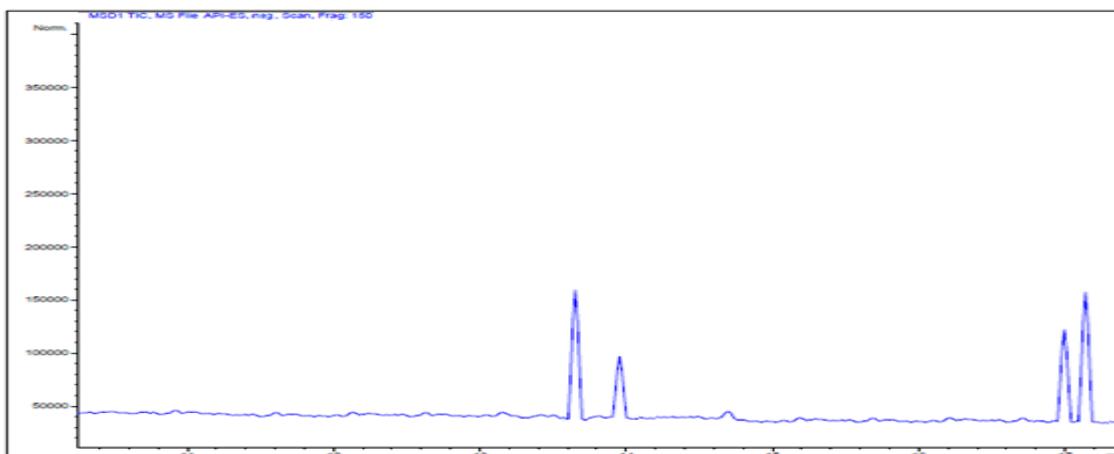
**Figura AI.7. Espectro de la fracción F1A utilizando el modo ESI negativo. Parte 2.**



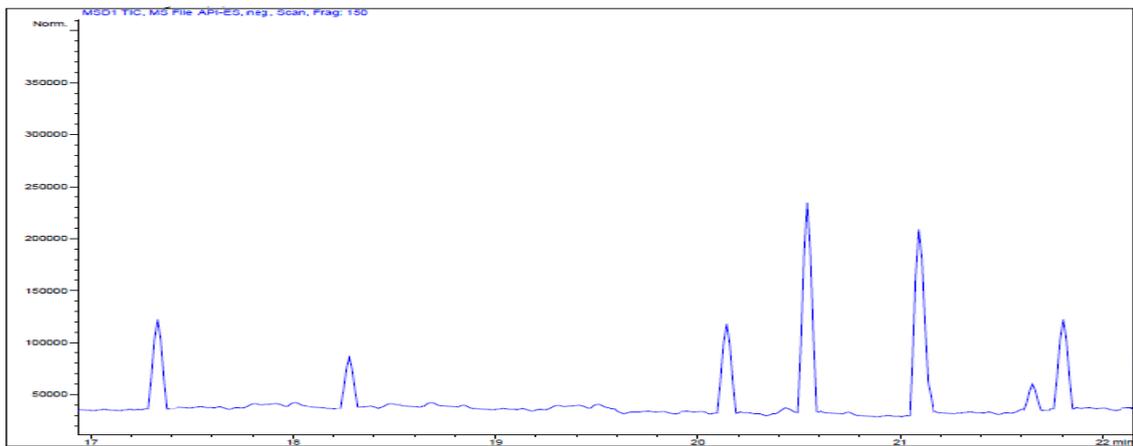
**Figura AI.8. Espectro de la fracción F1A utilizando el modo ESI negativo. Parte 3.**



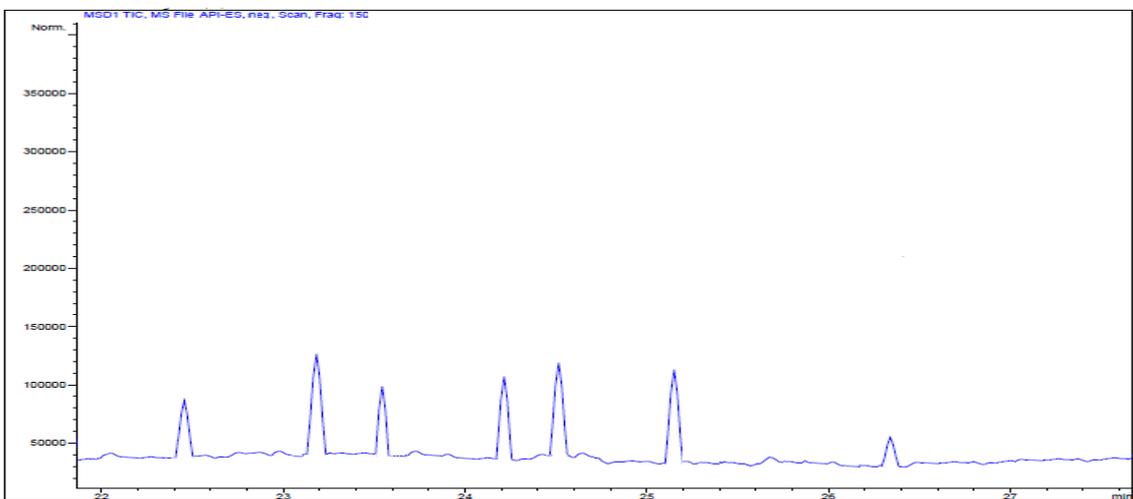
**Figura AI.9. Espectro de la fracción F2A utilizando el modo ESI negativo. Parte 1.**



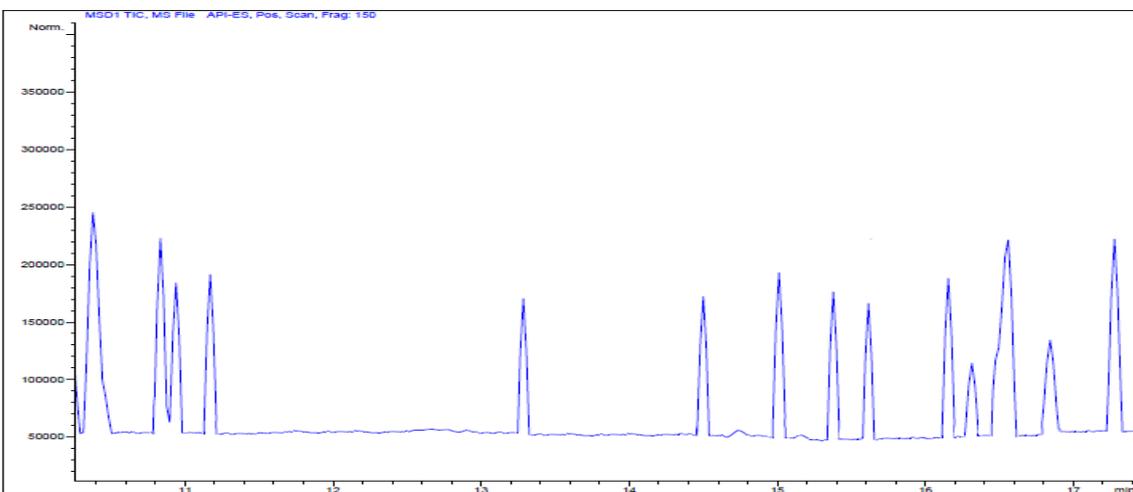
**Figura AI.10. Espectro de la fracción F2A utilizando el modo ESI negativo. Parte 2.**



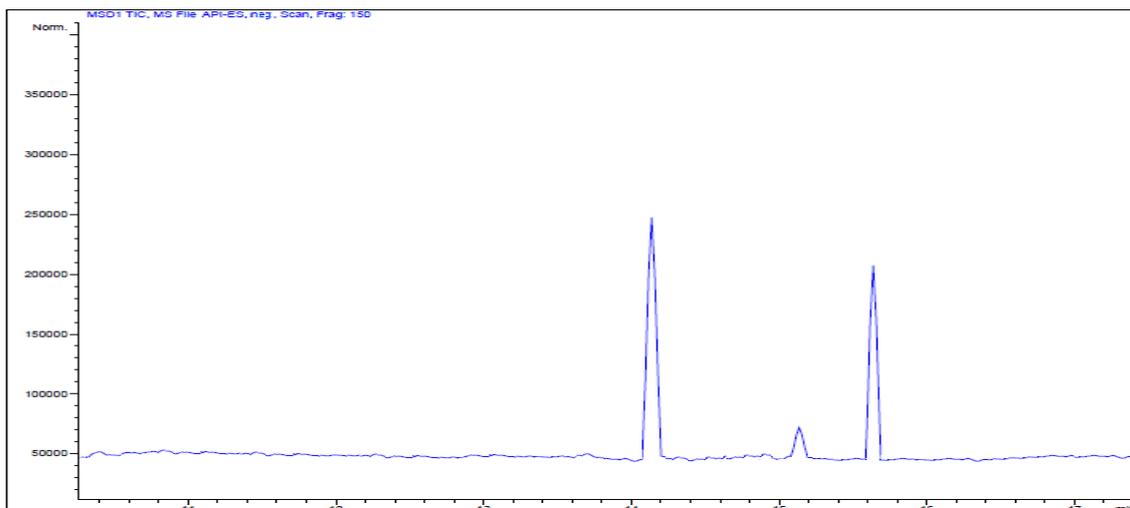
**Figura AI.11. Espectro de la fracción F2A utilizando el modo ESI negativo. Parte 3.**



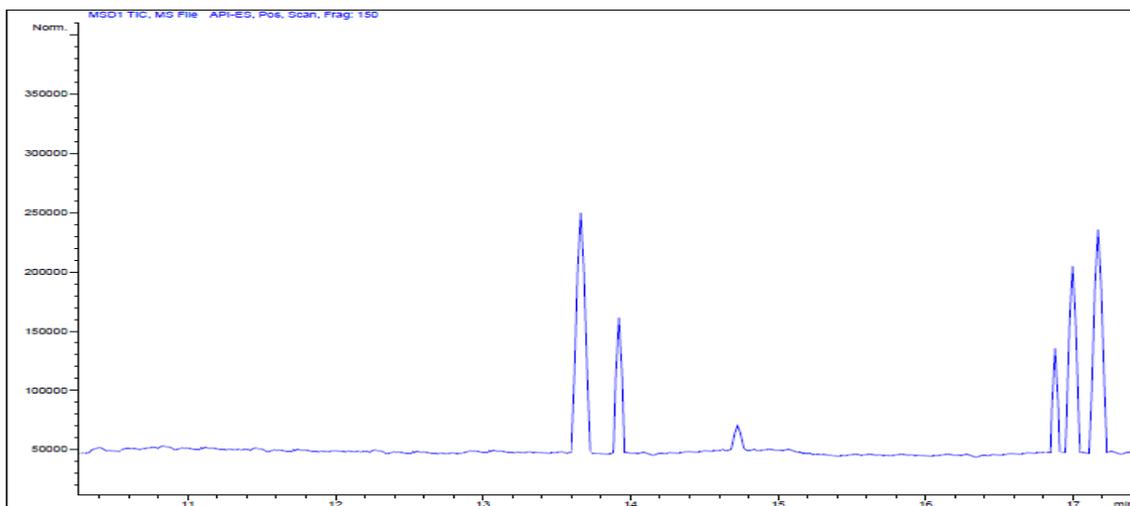
**Figura AI.12. Espectro de la fracción F1D utilizando el modo ESI positivo. Parte 1.**



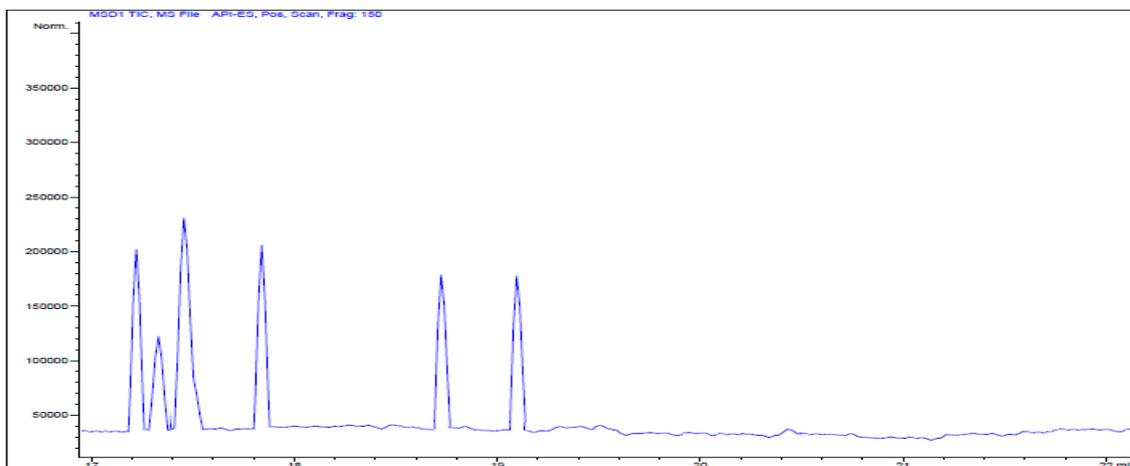
**Figura AI.13. Espectro de la fracción F1D utilizando el modo ESI positivo. Parte 2.**



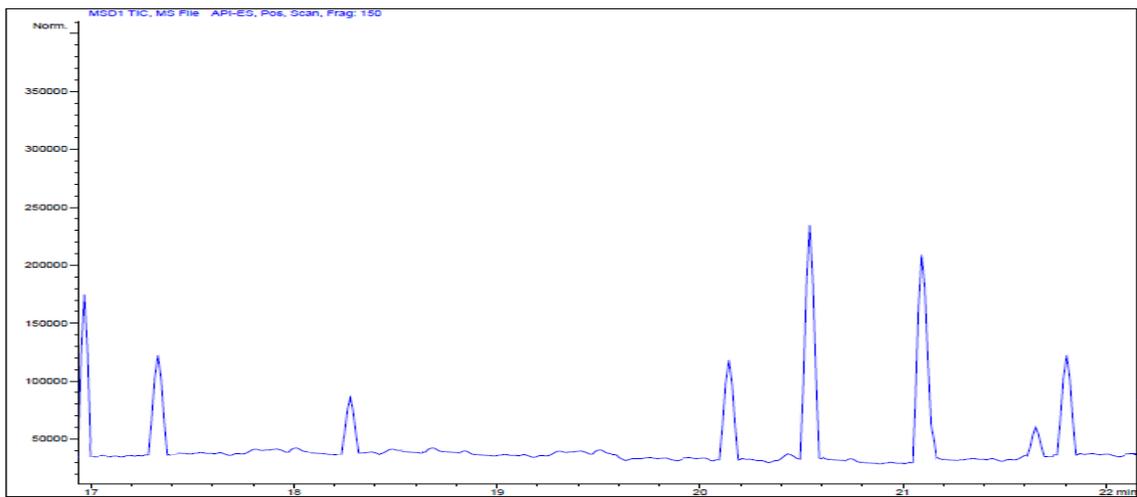
**Figura AI.14. Espectro de la fracción F2D utilizando el modo ESI positivo. Parte 1.**



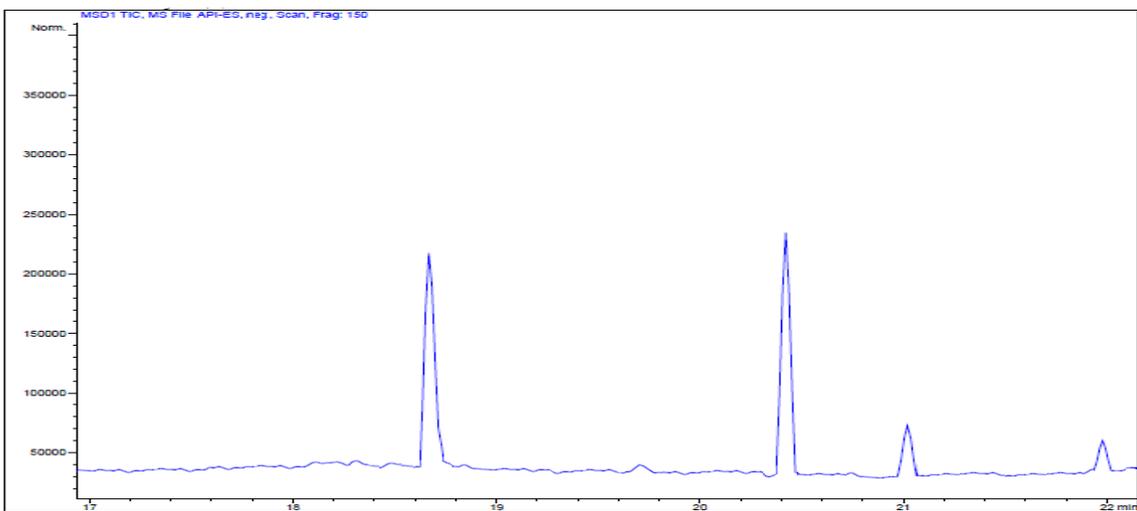
**Figura AI.15. Espectro de la fracción F2D utilizando el modo ESI positivo. Parte 2.**



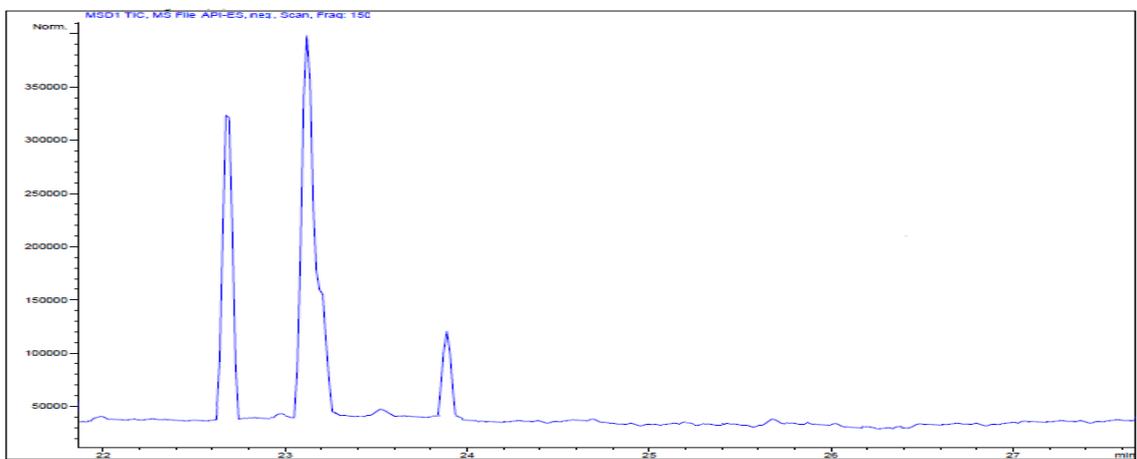
**Figura AI.16. Espectro de la fracción F1D utilizando el modo ESI negativo. Parte 1.**



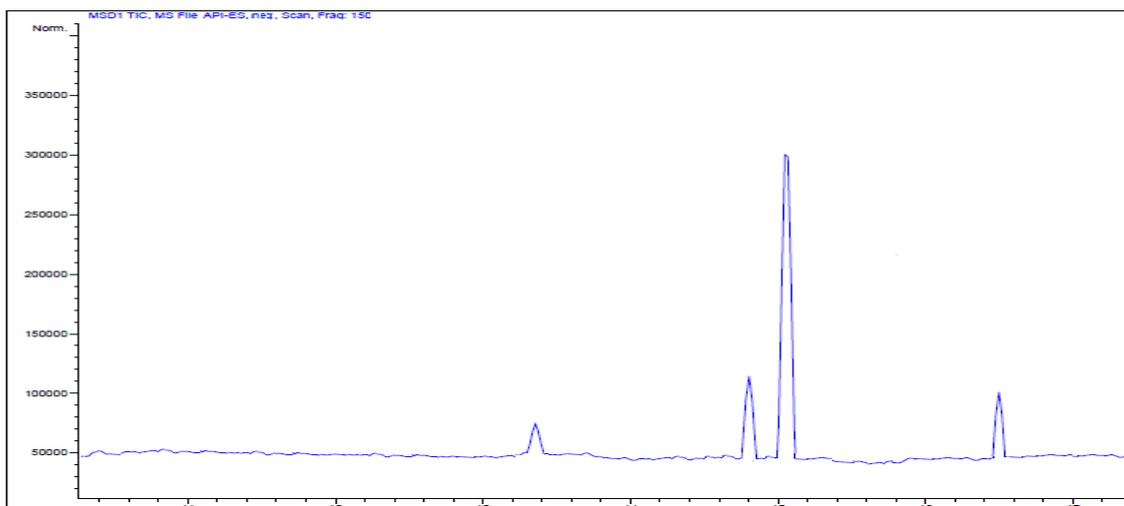
**Figura AI.17. Espectro de la fracción F1D utilizando el modo ESI negativo. Parte 2.**



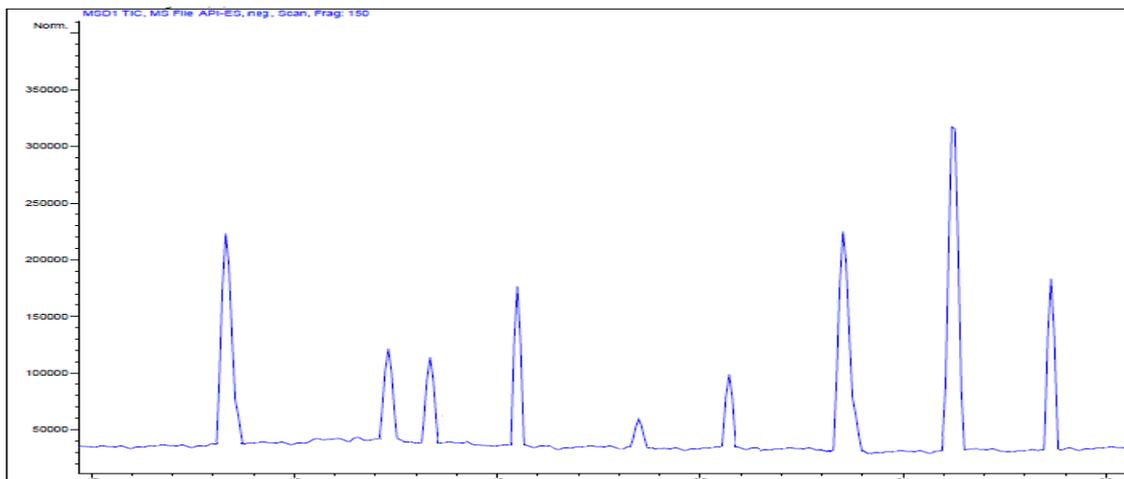
**Figura AI.18. Espectro de la fracción F1D utilizando el modo ESI negativo. Parte 3.**



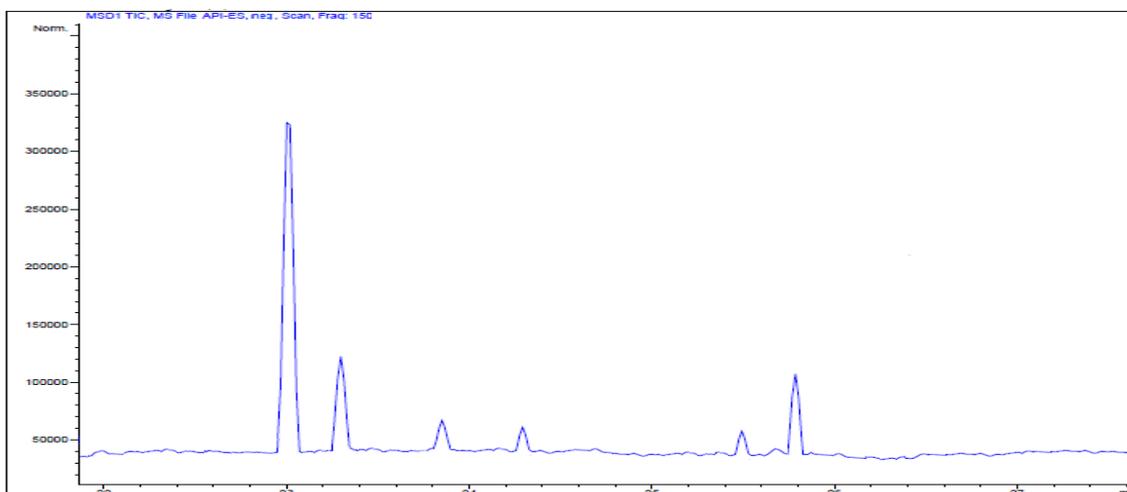
**Figura AI.19. Espectro de la fracción F2D utilizando el modo ESI negativo. Parte 1.**



**Figura AI.20. Espectro de la fracción F2D utilizando el modo ESI negativo. Parte 2.**



**Figura AI.21. Espectro de la fracción F2D utilizando el modo ESI negativo. Parte 3.**



## Anexo II

Figura AII.1. Espectro del extracto orgánico (diclorometano) a pH 4,74

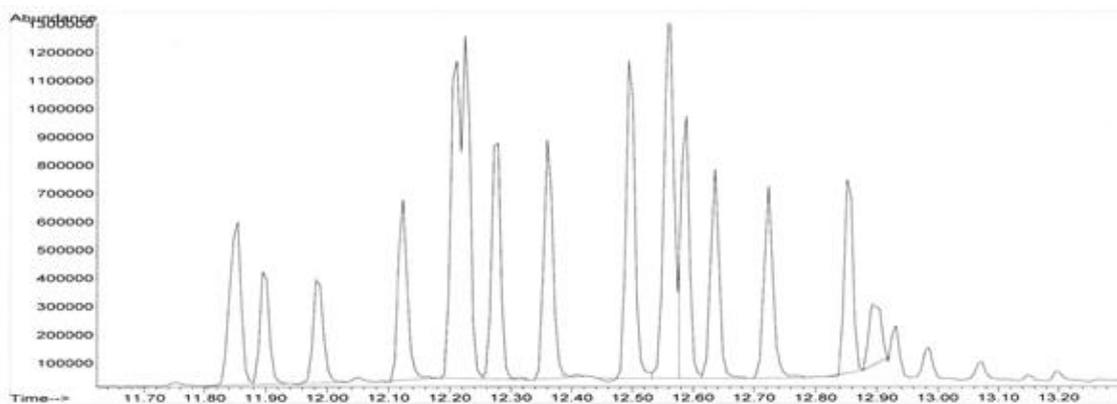


Figura AII.2. Espectro del extracto orgánico (diclorometano) a pH 7

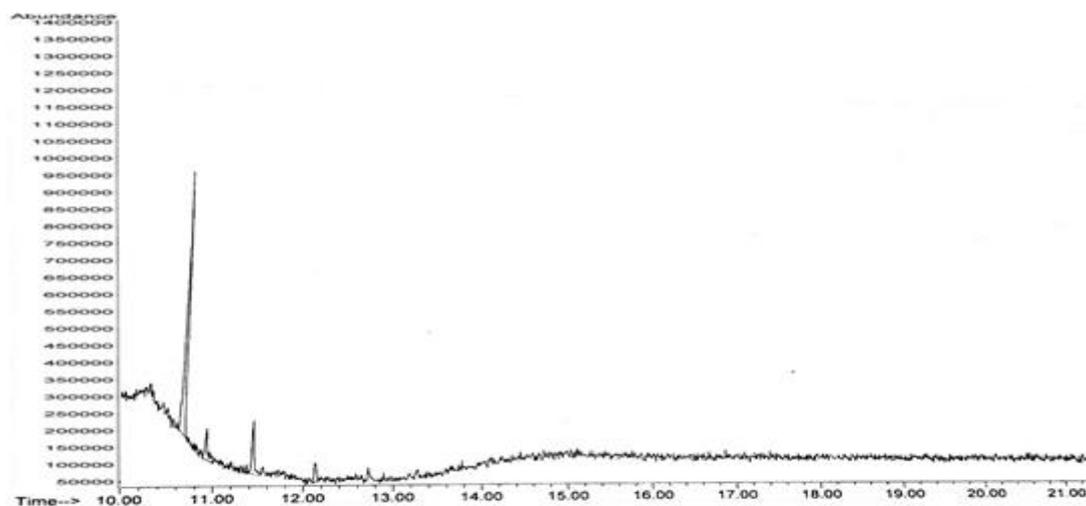


Figura AII.3. Espectro del extracto orgánico (diclorometano) a pH 9

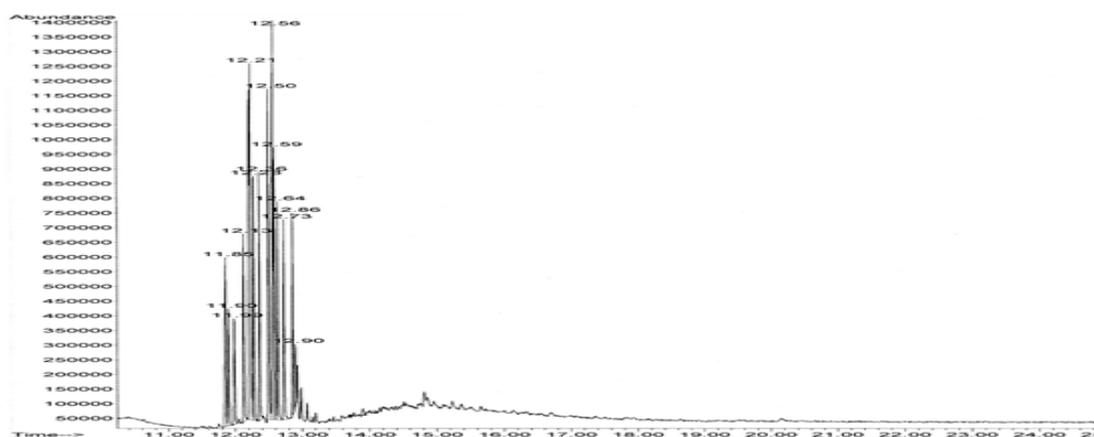


Figura AII.4. Espectro del extracto orgánico (acetato de etilo) a pH 4,74

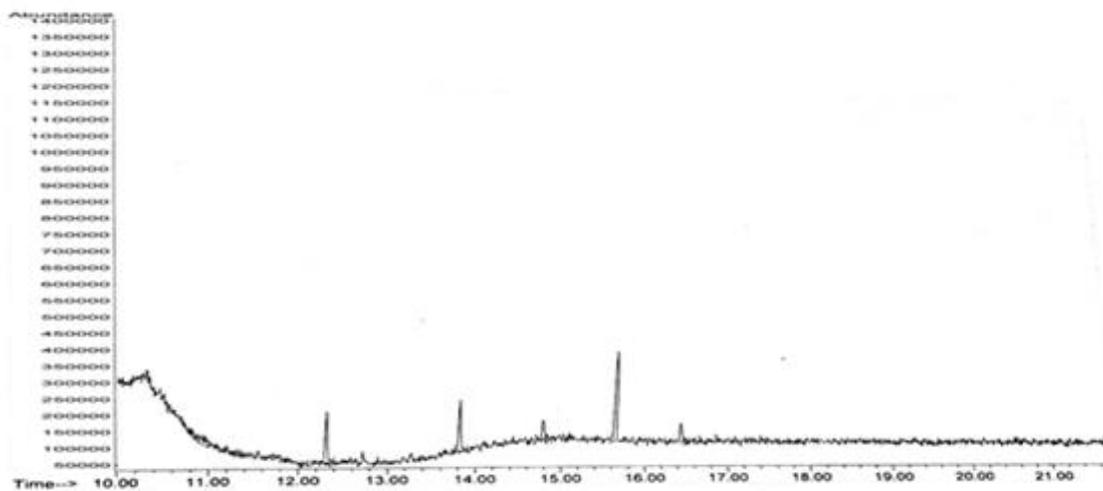


Figura AII.5. Espectro del extracto orgánico (acetato de etilo) a pH 7

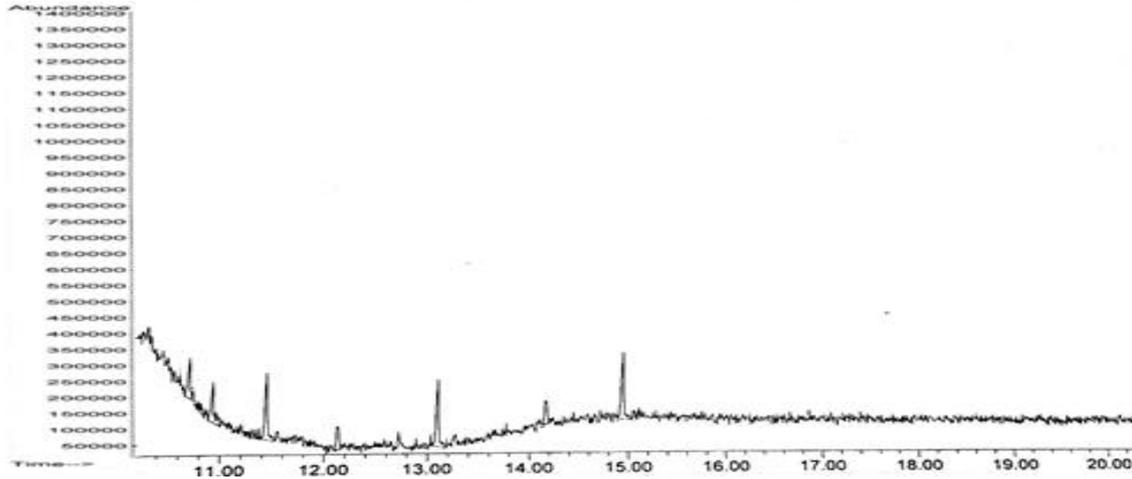
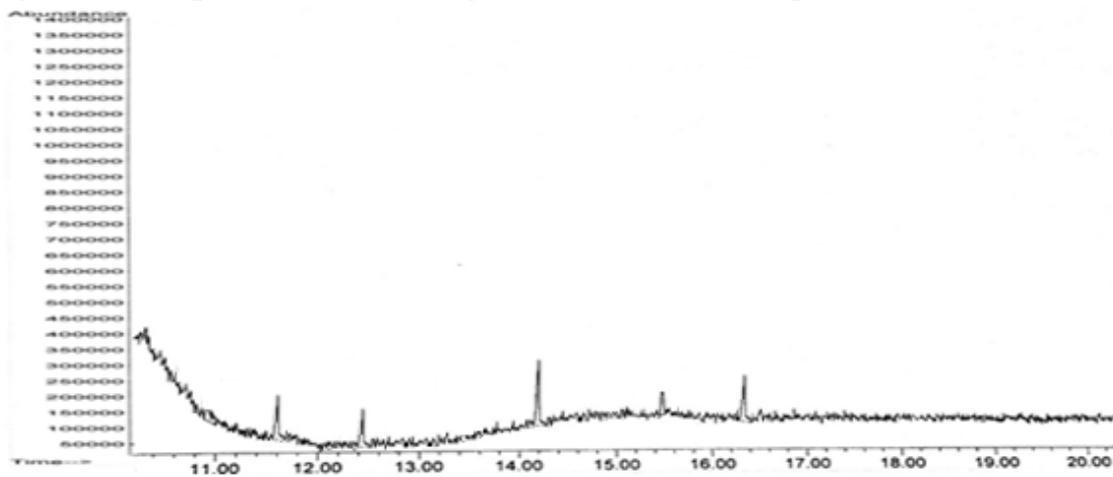


Figura AII.6. Espectro del extracto orgánico (acetato de etilo) a pH 9



## Anexo III

**Tabla AIII.1. Compuestos fenólicos encontrados en la fracción F1A de área relativa menor a 2 % utilizando el modo ESI positivo**

Tiempo de retención (min)	Área relativa (%)	m/z	Identificación tentativa [ion pseudomolecular]
11.10	0,90%	461.9	5-Pentacosilresorcinol [M+H] <sup>+</sup>
12.60	0,24%	658.2	Malvidin 3-O-(6"-p-coumaroil-glucosido) [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>
13.30	0,52%	722.0	Desconocido
14.10	0,63%	77.9	Desconocido
14.90	1,25%	465.1	Ácido elagico glucosido [M+H] <sup>+</sup> Myricetin 3-O-rhamnosido [M+H] <sup>+</sup> Quercetin 3-O-galactosido [M+H] <sup>+</sup> Quercetin 3-O-glucosido [M+H] <sup>+</sup> Quercetin 4'-O-glucosido [M+H] <sup>+</sup>
16.10	0,40%	408.8	6-Geranylaringenina [M+H] <sup>+</sup>
16.30	1,31%	650.0	Apigenin 7-O-(6"-malonyl-apiosyl-glucoside) [M+H] <sup>+</sup>
16.40	1,14%	777.5	1,2-Disinapoilgentiobiosa [M+Na] <sup>+</sup>
17.00	1,20%	196.7	Ácido hidroxicafeico [M+H] <sup>+</sup>
17.70	1,63%	256.3	Desconocido
17.80	1,33%	390.0	Sinensetina [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> Tangeretina [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> 7-Oxomatairesinol [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> Sesamolinal [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> Arctigenina [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>
18.00	0,52%	425.9	6-Geranylaringenina [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>
18.10	0,77%	314.1	Ácido p-Coumaroil tartárico [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>
18.70	0,40%	126.4	Desconocido
18.80	1,04%	344.0	Ácido feruloil tartárico [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>
19.30	1,02%	581.4	Luteolin 7-O-(2-apiosil-glucosido) [M+H] <sup>+</sup> Kaempferol 3-O-xilosil-glucosido [M+H] <sup>+</sup> Naringina [M+H] <sup>+</sup>
19.50	0,82%	283.1	Desconocido
20.00	1,83%	245.7	Piceatannol [M+H] <sup>+</sup>
20.70	0,61%	339.2	Ácido 3-p-coumaroilquinico [M+H] <sup>+</sup> Ácido 4-p-coumaroilquinico [M+H] <sup>+</sup> Ácido 5-p-coumaroilquinico [M+H] <sup>+</sup> Ácido p-coumaroilquinico [M+H] <sup>+</sup> Dimetoxicurcumina [M+H] <sup>+</sup>
20.80	0,59%	383.2	Desconocido
21.30	0,93%	248.9	Desconocido
21.60	1,63%	358.3	Esculina [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> 6-Prenilaringenina [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> 8-Prenilaringenina [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>
22.10	1,09%	664.6	Desconocido
22.20	1,89%	638.3	Desconocido
22.40	0,76%	850.9	Desconocido

22.50	1,17%	466.5	6-Hidroxiluteolin 7-O-rhamnosido [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> Luteolin 6-C-glucosido [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> Luteolin 7-O-glucosido [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> Kaempferol 3-O-galactosido [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> Kaempferol 3-O-glucosido [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> Quercetin 3-O-rhamnosido [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>
22.60	1,43%	552.5	Luteolin 7-O-malonyl-glucosido [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> 5,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxy-6:7- metillenedioxiflavone 4'-O-glucuronido [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> Kaempferol 3-O-(6"-malonil-glucosido) [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>
22.75	0,35%	221.4	Ácido etil éster gálico [M+Na] <sup>+</sup> Ácido Siringico [M+Na] <sup>+</sup>
23.30	1,11%	488.4	Ácido dilactona Valoneico [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>
23.40	0,26%	919.2	1-Sinapoil-2,2'-diferuloilgentiobiosa [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>
23.55	1,26%	317.0	Ácido protocatecuico 4-O-glucosido [M+H] <sup>+</sup> Nepetina [M+H] <sup>+</sup> Isorhamnetina [M+H] <sup>+</sup> Rhamnetina [M+H] <sup>+</sup> Hidroxitirosol 4-O-glucosido [M+H] <sup>+</sup>
23.60	0,33%	477.9	Ácido elagico acetil-arabinosido [M+H] <sup>+</sup> Ácido elagico acetil -xilosido [M+H] <sup>+</sup>
23.80	1,07%	468.1	Miricetin 3-O-arabinosido [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> Dihidroquercetin 3-O-rhamnosido [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> Eriodictiol 7-O-glucosido [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>
23.90	1,30%	289.0	florin [M+H] <sup>+</sup> Eriodictiol [M+H] <sup>+</sup>
24.00	1,11%	527.4	Dimetiloleuropeina [M+H] <sup>+</sup>
24.40	0,22%	392.0	5-Nonadecenilresorcinol [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>
24.60	1,33%	429.0	Piceatannol 3-O-glucosido [M+Na] <sup>+</sup>
24.70	1,11%	789.2	Patuletin 3-O-glucosil-(1->6)-[apiosil(1->2)]- glucosido [M+H] <sup>+</sup>
24.90	1,34%	775.9	Desconocido
25.20	1,12%	225.0	Ácido sinapico [M+H] <sup>+</sup>
25.40	0,48%	464.6	Apigenin 7-O-glucuronido [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> Glicitina [M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>
26.20	1,19%	849.1	Desconocido
26.30	1,90%	457.1	Ácido elagico arabinosido [M+Na] <sup>+</sup> Quercetin 3-O-arabinosido [M+Na] <sup>+</sup> Quercetin 3-O-xilosido [M+Na] <sup>+</sup> Naringenin 7-O-glucosido [M+Na] <sup>+</sup> Naringin 4'-O-glucosido [M+Na] <sup>+</sup>
26.40	0,49%	513.5	Kaempferol 3-O-acetil-glucosido [M+Na] <sup>+</sup> Quercetin 3-O-acetil-rhamnosido [M+Na] <sup>+</sup>
27.20	0,15%	371.0	Episesaminol [M+H] <sup>+</sup> Sesaminol [M+H] <sup>+</sup>