Universidad Nacional de Mar del Plata
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería en Materiales

PROYECTO FINAL

Evaluación de desechos de la industria cervecera local como potenciales adsorbentes de contaminantes inorgánicos y generadores de matrices cerámicas

Presentado por

Tiziana Arnaldi

Para optar el grado académico de Ingeniera en Materiales

Dirección

Dr. Adrián Cristobal

Co-dirección

Dra. Lucía Yohai

Dr. Sebastián Gass

14 de agosto de 2026

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo no habría sido posible sin el acompañamiento y la ayuda de muchas personas, tanto en el ámbito personal como en el académico.

En primer lugar, quiero agradecer a mi profesor de la escuela secundaria, Mario Pablo, quien fue el primero en motivarme a iniciar una carrera tan apasionante como Ingeniería en Materiales.

Agradezco profundamente a mis padres, Silvano y Fabiana, quienes me enseñaron la importancia de estudiar, desafiarme y no darme por vencida. Ellos estuvieron a mi lado y celebraron cada uno de mis logros a lo largo de estos años.

A Stefano y a mis hermanos, por ser mi sostén emocional, escucharme siempre y comprender mejor que nadie las alegrías y los esfuerzos que implicó esta etapa.

A mis amigos, por hacer que todo el trayecto fuera mucho más ameno, entre jornadas de estudio, meriendas compartidas y noches interminables preparándonos para rendir cada examen.

También quiero expresar mi agradecimiento a mi director, Adrián Cristóbal, y a mis codirectores, Lucía Yohai y Sebastián Gass, por haber convertido esta etapa final en una experiencia tan enriquecedora, por estar siempre disponibles para ayudarme y acompañar cada paso de este proyecto. Agradezco también a Dixon, quien estuvo presente y me brindó su ayuda durante las numerosas repeticiones de los ensayos experimentales. De todos ellos aprendí muchísimo y agradezco haber tenido la oportunidad de formar parte de sus proyectos.

Por último, agradezco a la Universidad Nacional de Mar del Plata y al Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales por haber sido espacios fundamentales para mi formación, aprendizaje y crecimiento a lo largo de estos años.

RESUMEN

El bagazo cervecero es un residuo generado en grandes cantidades por la industria cervecera, cuya elevada humedad y rápida degradación dificultan su almacenamiento y disposición, lo que puede ocasionar inconvenientes ambientales. El objetivo de este trabajo fue evaluar el bagazo y su biocarbón como adsorbentes de Cu(II) y As(V) en soluciones sintéticas, así como analizar su posterior incorporación en matrices cerámicas. Para ello, se acondicionaron y caracterizaron ambos materiales, se realizaron ensayos de adsorción y se estudió la presencia de los contaminantes sobre las biomasas luego del proceso de adsorción.

Posteriormente, tanto los materiales vírgenes como aquellos con los contaminantes previamente adsorbidos se incorporaron en una proporción del 10 % en masa como sustitutos parciales de las materias primas cerámicas. Se determinaron las propiedades físicas y mecánicas de las piezas obtenidas y se realizaron ensayos de lixiviado para evaluar la inmovilización de los contaminantes.

Los ensayos realizados permitieron comprobar la capacidad adsorbente del bagazo y de su biocarbón frente a los elementos estudiados. Las matrices con biocarbón exhibieron mejores propiedades mecánicas que aquellas elaboradas con bagazo, y algunas formulaciones verificaron el requisito mínimo de resistencia a la compresión adoptado como referencia para mampostería. Los ensayos de lixiviado evidenciaron una liberación reducida de Cu y As, lo que demostró una inmovilización efectiva después de la sinterización. Asimismo, la evaluación económica permitió estimar que la sustitución parcial de insumos convencionales podría generar ahorros, cuya importancia dependería de la escala de implementación.

En conjunto, los resultados obtenidos indican que la estrategia propuesta constituye una alternativa técnica y ambientalmente viable para valorizar el bagazo cervecero y promover la economía circular.

Palabras clave: *bagazo cervecero, biocarbón, adsorción, contaminantes inorgánicos, matrices cerámicas, economía circular.*

ÍNDICE

TABLA DE ABREVIATURAS 1
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN 3
1.1. Presencia de contaminantes inorgánicos en cuerpos de agua 3
1.2. Problemática ambiental de las industrias cerveceras 7
1.2.1. Evolución de la industria cervecera en las estrategias ambientalistas 10
1.2.2. Aprovechamiento de residuos cerveceros como adsorbentes y materia prima cerámica 10
1.3. Objetivos 11
1.3.1. Objetivo general 11
1.3.2. Objetivos específicos 11
CAPÍTULO 2: TRATAMIENTOS Y CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA 12
2.1. Definición de la arcilla 12
2.1.1. Obtención y acondicionamiento de la arcilla 15
2.2. Definición y tratamiento del bagazo cervecero 15
2.2.1. Acondicionamiento del bagazo y su biocarbón 16
2.3. Ensayos de caracterización de las materias primas 18
2.3.1. Técnicas de caracterización 18
2.4. Resultados y conclusiones 21
2.4.1. Microscopía electrónica de barrido con análisis por energía dispersiva de rayos X (SEM-EDS) 21
2.4.2. Fluorescencia de rayos X (FRX) 24
2.4.3. Difracción de rayos X (DRX) 25
2.4.4. Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) 27
2.4.5. Análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TGA-DTA) 28
CAPÍTULO 3: ADSORCIÓN DE CONTAMINANTES 31
3.1. Ensayos de adsorción 31
3.1.1. Especies en disolución acuosa en función del pH 31
3.1.2. Determinación del pH de carga cero de los residuos 32
3.1.3. Metodología de los ensayos 33
3.1.4. Espectrofotometría UV-Visible 35
3.2. Capacidad de adsorción del bagazo y su biocarbón 37
3.2.1. Cinéticas de adsorción 37
3.2.2. Isotermas de adsorción 41

3.3. Caracterización de los residuos luego de los ensayos de adsorción 45
3.3.1. Cobre 46
3.3.2. Arsénico 47
CAPÍTULO 4: CONFORMADO Y CARACTERIZACIÓN DE LAS PIEZAS CERÁMICAS 49
4.1. Matrices cerámicas como alternativa para la valorización de residuos 49
4.2. Procesamiento de conformado de la matriz cerámica 50
4.2.1. Dosificación de la materia prima 50
4.2.2. Etapas de procesamiento del ladrillo 51
4.3. Caracterización de las matrices cerámicas 53
4.3.1. Pérdida de peso 53
4.3.2. Contracción volumétrica 54
4.3.3. Densidad picnométrica 55
4.3.4. Porosidad y absorción de agua 56
4.4. Ensayos de las piezas cerámicas 58
4.4.1. Ensayos mecánicos 58
4.4.2. Ensayo de lixiviado 67
CAPÍTULO 5: EVALUACIÓN ECONÓMICA 69
5.1. Introducción 69
5.2. Contexto productivo e implementación industrial 70
5.2.1. Proceso productivo actual 70
5.2.2. Esquema de implementación de la tecnología propuesta 72
5.2.3. Supuestos considerados para la evaluación económica 74
5.3. Evaluación económica de la industria cervecera 75
5.4. Evaluación económica de la planta de tratamiento de efluentes 76
5.4.1. Equipamiento requerido 76
5.4.2. Costos de inversión (CAPEX) 77
5.4.3. Costos operativos (OPEX) 78
5.4.4. Sustitución del adsorbente comercial 80
5.5. Evaluación económica de la industria ladrillera 80
5.5.1. Equipamiento requerido y costos de inversión (CAPEX) 81
5.5.2. Costos operativos (OPEX) 82
5.5.3. Ahorro asociado a las materias primas 82
CAPÍTULO 6: CONCLUSIÓN 84

CAPÍTULO 7: TRABAJOS A FUTURO 86
BIBLIOGRAFÍA 87

TABLA DE ABREVIATURAS

Abreviatura	Significado
AAS	Espectroscopía de absorción atómica
ADA	Autoridad del Agua
AySA	Agua y Saneamientos Argentinos S.A.
BSG	Bagazo cervecero (Brewer's spent grain)
CAA	Código Alimentario Argentino
CAPEX	Costos de inversión (Capital Expenditures)
CIC	Capacidad de intercambio catiónico
CIRSOC	Centro de Investigación de los Reglamentos Nacionales de Seguridad para las Obras Civiles
CMS	Sociedad de Minerales de Arcilla (Clay Minerals Society)
CSTR	Reactor de tanque agitado continuo (Continuous Stirred Tank Reactor)
DBO	Demanda bioquímica de oxígeno
DDTC	Dietilditiocarbamato
DQO	Demanda química de oxígeno
DRX	Difracción de rayos X
DTA	Análisis térmico diferencial (Differential Thermal Analysis)
EDAR	Estación Depuradora de Aguas Residuales
EDS	Espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy)
EPA	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (Environmental Protection Agency)
FRX	Fluorescencia de rayos X
FTIR	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
IARC	Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer
ICP-MS	Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente

Abreviatura	Significado
INAL	Instituto Nacional de Alimentos
IR	Radiación infrarroja
IRAM	Instituto Argentino de Normalización y Certificación
LL	Límite líquido
LOI	Pérdida por ignición (Loss on Ignition)
MOR	Módulo de rotura (Modulus of Rupture)
ODS	Objetivos de Desarrollo Sostenible
OMS	Organización Mundial de la Salud
OPEX	Costos operativos (Operating Expenditures)
pHpzc	pH correspondiente al punto de carga cero
PL	Límite plástico
PPV	Pérdida de peso en verde
PPS	Pérdida de peso durante el sinterizado
PPT	Pérdida de peso total
RSS	Suma de cuadrados de los residuos (Residual Sum of Squares)
SEM	Microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy)
SENASA	Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria
TGA	Análisis termogravimétrico (Thermogravimetric Analysis)
TCLP	Procedimiento de lixiviación para la caracterización de la toxicidad (Toxicity Characteristic Leaching Procedure)
UASB	Reactor anaerobio de manto de lodos de flujo ascendente (Upflow Anaerobic Sludge Blanket)
USD	Dólares estadounidenses

CAPÍTULO 1
INTRODUCCIÓN

1.1. Presencia de contaminantes inorgánicos en cuerpos de agua

Durante los últimos cien años, el proceso de industrialización ha crecido a un ritmo acelerado, incrementando la explotación de los recursos naturales. En consecuencia, la diversidad de métodos, procesos y tratamientos de extracción ha derivado en niveles de contaminación insostenibles, intensificando la problemática ambiental a escala global. En este contexto, el ambiente se ha visto gravemente afectado por diversos contaminantes, entre los que se destacan los metales pesados [1].

Se denomina metal pesado a todo elemento metálico o metaloide que presenta un peso atómico comprendido entre 63,5 (Cu) y 200,6 (Hg), o bien una densidad relativamente elevada en comparación con el agua (4 a 7 g/mL) [2], [3], [4]. En este contexto, el término “metal pesado” se emplea para describir elementos metálicos y metaloides que resultan potencialmente peligrosos o generan impactos negativos sobre los ecosistemas y la salud humana [5].

En bajas concentraciones, algunos metales pesados como el hierro, el zinc, el cobre y el manganeso son esenciales para la supervivencia humana y el correcto funcionamiento de diversos procesos biológicos. No obstante, estos mismos elementos pueden transformarse en agentes tóxicos cuando se encuentran en concentraciones elevadas (Ver Tabla 1). Por otro lado, algunos metales como el arsénico, el cadmio, el plomo, el talio y el mercurio presentan efectos adversos incluso a concentraciones muy bajas [6].

La presencia de metales pesados en el ambiente se encuentra estrechamente vinculada a actividades antropogénicas. Sin embargo, ciertos elementos como el arsénico, pueden presentarse de manera natural como resultado de procesos geológicos y geoquímicos, tales como la disolución reductiva, la desorción alcalina, la oxidación de sulfuros y la actividad geotermal. Estos procesos favorecen la meteorización de minerales y la posterior movilización del arsénico en aguas subterráneas [7].

Entre las principales fuentes de contaminación se destacan los efluentes provenientes de la minería, las descargas industriales asociadas a procesos metalúrgicos, la corrosión de tuberías, la lixiviación de metales desde vertederos de residuos y desagües, así como el uso de agroquímicos en el sector agrícola, tales como pesticidas, insecticidas y fertilizantes [5].

La contaminación del agua por compuestos inorgánicos constituye uno de los principales problemas ambientales de la actualidad. Los metales y metaloides en cuestión, presentan una elevada estabilidad química, no son biodegradables y poseen la capacidad de acumularse en los organismos vivos (bioacumulación) [8]. Esta característica incrementa el riesgo de efectos tóxicos crónicos sobre el ambiente y los seres vivos [5].

A nivel nacional, la empresa Agua y Saneamientos Argentinos S.A. (AYSA), en su área de concesión, se rige por la Ley Nacional N.º 26221, la cual establece límites y condiciones para las descargas de efluentes, definidos en diversos decretos y en la Resolución N.º 79179/90.

Cada provincia posee autonomía para regular los límites de vertidos industriales y comerciales, y los límites en aguas de consumo, dentro de su jurisdicción. En la Tabla 1 se presentan tanto los límites nacionales como los correspondientes a la provincia de Buenos Aires, a la cual pertenece la ciudad de Mar del Plata. En dicha provincia, la Autoridad del Agua (ADA) es el organismo encargado de la reglamentación y el control, estableciendo los límites de descarga a colectoras cloacales y cuerpos de agua superficiales según la Resolución N.º 336/2003. Asimismo, se incluyen los valores guía para aguas de consumo humano establecidos por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA), la Organización Mundial de la Salud (OMS) y el Código Alimentario Argentino (CAA).

Tabla 1. Límites de vertidos industriales y comerciales

Metal pesado	Límites permitidos en el vertido Argentina (mg/L)		Límites permitidos en aguas de consumo (mg/L)		
	Nacional[1]	Provincia de Buenos Aires[2]	EPA[3]	OMS[4]	CAA[5]
Cinc (Zn)	-	≤ 5,0 (cloaca) ≤ 2,0 (agua superficial) ≤ 5,0 (mar abierto)	5,0	5,0	5,0
Cobre (Cu)	-	≤ 2,0 (cloaca) ≤ 1,0 (agua superficial) ≤ 2,0 (mar abierto)	1,3	2,0	1,0
Níquel (Ni)	-	≤ 3,0 (cloaca) ≤ 2,0 (agua superficial) ≤ 2,0 (mar abierto)	0,6	0,07	0,02
Mercurio (Hg)	0,005 (cloaca, conducción pluvial y curso de agua)	≤ 0,02 (cloaca) ≤ 0,005 (agua superficial) ≤ 0,005 (mar abierto)	0,002	0,006	0,001
Cadmio (Cd)	0,1 (cloaca, conducción pluvial y curso de agua)	≤ 0,5 (cloaca) ≤ 0,1 (agua superficial) ≤ 0,1 (mar abierto)	0,005	0,003	0,005
Plomo (Pb)	0,5 (cloaca, conducción pluvial y curso de agua)	≤ 1,0 (cloaca) ≤ 0,1 (agua superficial) ≤ 0,1 (mar abierto)	0,0015	0,01	0,05
Cromo (Cr)	0,2 Cr (VI) 2 Cr (III) (cloaca, conducción pluvial y curso de agua)	≤ 2,0 (cloaca) ≤ 2,0 (agua superficial) Cr Total	0,1	0,05	0,05
Arsénico (As)	0,5 (cloaca, conducción pluvial y curso de agua)	≤ 0,5 (cloaca) ≤ 0,5 (agua superficial) ≤ 0,5 (mar abierto)	0,01	0,01	0,01

1. RESOLUCIÓN N° 79179/90. ANEXO A Límites permisibles.

2. RESOLUCION N° 336/2003. ANEXO II Parámetros de calidad de las descargas límites admisibles.

3. USEPA, 2019. National Primary Drinking Water Regulations. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC.

4. WHO, 2017b. In: Progress on Drinking Water, Sanitation and Hygiene: 2017 Update and SDG Baselines. (UNICEF), United Nations Children's Fund.

5. Código Alimentario Argentino. Capítulo XII: Bebidas analcohólicas. Bebidas hídricas, agua y agua gasificada. Agua potable, Art 982.

En las aguas residuales sin tratar, los metales pesados suelen encontrarse en concentraciones elevadas. Las tecnologías convencionales de tratamiento de aguas residuales presentan limitaciones importantes frente a la remoción de contaminantes inorgánicos. Además, estos procesos suelen implicar elevados costos operativos, alta demanda energética o de insumos químicos y la generación de subproductos residuales que requieren un tratamiento adicional.

Entre las técnicas de tratamiento de aguas residuales empleadas con mayor frecuencia se encuentran los siguientes procesos físico-químicos:

- Tamizado (screening): consiste en el paso del efluente a través de rejas o mallas que retienen sólidos gruesos como plásticos, trapos o residuos grandes. Es una etapa preliminar que protege equipos utilizados posteriormente y evita obstrucciones en el sistema [9].
- Sedimentación: se basa en la separación de partículas suspendidas por acción de la gravedad. Los sólidos más densos se depositan en el fondo formando lodos, mientras que el agua clarificada se retira por la parte superior [9].
- Flotación: en este proceso se introducen microburbujas de aire que se adhieren a partículas livianas (grasas, detergentes, sólidos), haciéndolas ascender a la superficie para su remoción [9].
- Filtración: consiste en hacer pasar el agua a través de un medio poroso (arena, carbón, membranas) que retiene partículas finas no removidas en etapas previas. Este proceso resulta útil para eliminar partículas coloidales, sólidos en suspensión y microorganismos. El método más tradicional es la filtración biológica [10].
- Coagulación o floculación: implica la adición de coagulantes (sales de Al o Fe) que neutralizan cargas de partículas coloidales, permitiendo su aglomeración en flóculos más grandes que luego pueden sedimentar. Principalmente usado para remover turbidez y materia orgánica [9].
- Oxidación: proceso mediante el cual se adicionan agentes oxidantes al agua contaminada, con el objetivo de transformar los contaminantes en especies más simples, menos tóxicas o más fácilmente removibles en etapas posteriores [11].
- Tratamientos anaeróbicos: técnica biológica utilizada para degradar materia orgánica presente en aguas residuales en ausencia de oxígeno. Este proceso es llevado a cabo por microorganismos anaerobios que transforman los compuestos orgánicos en biogás, compuesto principalmente por metano y dióxido de carbono [12]. Existen distintos tipos de sistemas de digestión anaerobia o biodigestores, como reactores UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket), CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor) o lagunas anaerobias.

Dada la poca eficiencia o los altos costos operativos de las técnicas de tratamientos de agua convencionales frente a la remoción de este tipo de contaminantes, la adsorción se presenta como una alternativa tecnológica posible y económicamente viable, especialmente cuando se emplean materiales de bajo costo obtenidos a partir de residuos industriales o agroindustriales.

En el presente trabajo se seleccionaron como contaminantes de estudio el cobre (Cu^{2+}) y el arsénico (As^{5+}), debido a su elevada relevancia ambiental y sanitaria.

La contaminación por cobre en los recursos hídricos a nivel mundial se está volviendo cada vez más grave. El cobre se encuentra en el ambiente tanto por fuentes naturales, por la meteorización de minerales, como por actividades humanas. Entre estas últimas se destacan el drenaje ácido de minas, efluentes industriales, corrosión de tuberías y su uso intensivo en agricultura como pesticida y fungicida, lo que aumenta su acumulación en suelos y su posterior movilización hacia aguas superficiales y subterráneas [13]. Si bien el cobre es un micronutriente esencial, puede resultar perjudicial en concentraciones elevadas (Ver Tabla 1), generando efectos adversos tanto en la salud humana como en el ambiente. La presencia de cobre en concentraciones excesivas puede resultar tóxica para organismos acuáticos, afecta el crecimiento vegetal y altera comunidades microbianas, comprometiendo el equilibrio de los ecosistemas.

En aguas de consumo humano, su concentración puede variar ampliamente en función de las características fisicoquímicas del agua, particularmente el pH, la dureza y las condiciones del sistema de distribución. La Organización Mundial de la Salud (OMS) informa que las concentraciones de cobre en agua potable registradas en distintos países de Europa y América del Norte oscilan entre valores inferiores a 0,005 mg/L y superiores a 30 mg/L, siendo la principal fuente de este metal la corrosión de tuberías [14]. En condiciones normales de suministro, las concentraciones suelen encontrarse por debajo de 1 mg/L. En muestras de agua estancada o con escaso recambio pueden registrarse valores considerablemente mayores [15].

En humanos, la exposición a altos niveles de cobre puede provocar trastornos gastrointestinales, daño hepático y renal, así como estrés oxidativo [16]. La dosis letal reportada para humanos varía entre 4 y 400 mg Cu/kg de peso corporal, dependiendo de diversos factores fisiológicos y de exposición. Debido a los potenciales efectos adversos asociados a elevadas concentraciones de cobre, la OMS estableció un valor guía de 2 mg/L para agua destinada al consumo humano, considerando un consumo promedio diario de 2 L de agua [17].

Por su parte, el arsénico inorgánico es considerado por la OMS como uno de los contaminantes más críticos presentes en aguas, por ser altamente tóxico incluso a bajas concentraciones. La OMS establece un valor guía de 0.01 mg/L en agua potable, por encima del cual se incrementa significativamente el riesgo para la salud humana. Sin embargo, en países como Bangladesh, India, China, Chile, Camboya, Mexico, Pakistán, Estados Unidos, Argentina y Vietnam se han reportado concentraciones muy superiores a este valor [18].

En Argentina, al menos 1,2 millones de personas, principalmente habitantes de zonas rurales, dependen de aguas subterráneas cuyas concentraciones de arsénico superan los 0,05 mg/L [19]. En 2006 se llevó a cabo un estudio integral en Argentina en el que se reportaron los niveles de arsénico presentes en el agua de cada provincia del país, utilizando la información disponible hasta el año 2005 (Comisión Nacional de Programas de Investigación Sanitaria, 2006). En numerosas provincias, como Santiago del Estero y Santa Fe, se registraron concentraciones elevadas de arsénico tanto en el agua como en los alimentos, así como niveles elevados de excreción de arsénico en la orina de la población [20]. En la provincia de Buenos Aires, el 87% del territorio presenta concentraciones de arsénico superiores a 0,05 mg/L [21]. En la Llanura Chaco-Pampeana argentina se han registrado concentraciones de hasta 4,8 mg/L en aguas subterráneas, constituyendo una de las zonas con mayor problemática hidroarsenical a nivel mundial [19].

La Agencia Internacional para la Investigación sobre el Cáncer (IARC) ha establecido que la presencia de arsénico en el agua destinada al consumo humano es carcinógena para las personas. Otros efectos adversos para la salud asociados a la ingestión prolongada de arsénico inorgánico incluyen alteraciones en el desarrollo, diabetes, enfermedades pulmonares y enfermedades cardiovasculares [18]. También produce efectos crónicos que incluyen lesiones cutáneas, hepatotoxicidad, nefrotoxicidad y alteraciones neurológicas [22].

1.2. Problemática ambiental de las industrias cerveceras

El cultivo de cebada constituye el cuarto cereal en importancia a nivel mundial, después del trigo, el maíz y el arroz. En Argentina, la demanda de la cebada se ha incrementado de manera sostenida debido al crecimiento de la industria maltera, impulsado principalmente por la industria cervecera. En promedio, durante los últimos años, se han cultivado aproximadamente 1,4 millones de hectáreas de cebada, lo que equivale a una producción cercana a 4,5 millones de toneladas anuales [23].

La producción nacional de cebada se concentra mayoritariamente en la provincia de Buenos Aires, extendiéndose también a regiones de La Pampa, Santa Fe y Córdoba. Dentro de la provincia de Buenos Aires, la mayor superficie sembrada se localiza en el sur provincial, situación que se encuentra estrechamente vinculada a la cercanía geográfica de la mayoría de las industrias cerveceras y malteras.

El crecimiento del sector cervecero, tanto industrial como artesanal, ha sido un factor determinante en el aumento de la demanda de cebada para la producción de malta. Este crecimiento responde no solo al consumo interno, sino también a la exportación de productos cerveceros y de cebada malteada, posicionando a la Argentina como un actor relevante en el mercado internacional [24].

Para la elaboración de cerveza, la cebada malteada es sometida a un proceso de cocción y maceración que permite la obtención del mosto cervecero. Posteriormente, este licor atraviesa una etapa de fermentación para dar lugar al producto final. Durante el proceso de maceración se genera un residuo sólido insoluble denominado bagazo cervecero, conocido internacionalmente como Brewer’s spent grain (BSG) [25]. Este residuo es generado en grandes cantidades y se caracteriza por su bajo costo, disponibilidad durante todo el año y una composición química rica en celulosa, hemicelulosa, lignina y proteínas [26], [27]. En la figura 1 se puede observar el proceso típico para la obtención de cerveza.

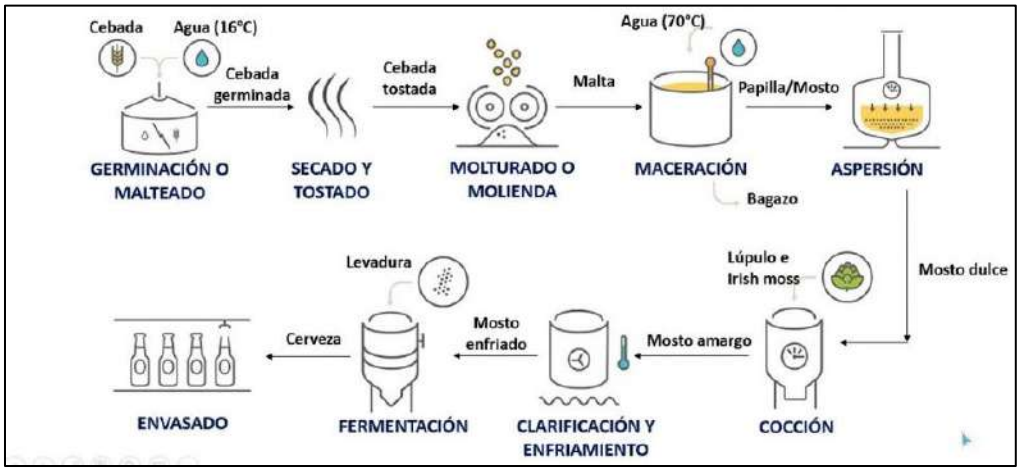


Figura 1. Proceso típico de elaboración de la cerveza

De acuerdo con información suministrada por una cervecería artesanal local, durante la temporada baja, se realizan en promedio cuatro cocciones semanales, cada una con una producción aproximada de 1500 L de cerveza. En cada cocción se generan entre 350 y 400 kg de bagazo de cebada malteada como residuo del proceso de elaboración, dependiendo del estilo de cerveza producido. Las cervezas negras requieren una mayor cantidad de malta. Considerando una producción promedio de 16 cocciones mensuales, se estima una generación cercana a 6400 kg de bagazo por mes.

Existen más de 1500 productores de cerveza artesanal en el país que elaboran en total 25 millones de litros por año. En general, el volumen de bagazo de cerveza que se produce es aproximadamente de 600 gramos por cada litro de cerveza elaborada, por lo tanto se obtienen 15 millones de kilos de bagazo cervecero al año [25]. A nivel mundial, la industria cervecera genera alrededor de 20 millones de toneladas de bagazo por año [28], [29].

El bagazo cervecero requiere una disposición final en un vertedero o en un relleno sanitario, donde su descomposición de forma anaeróbica genera metano, un gas de efecto invernadero 25 veces más nocivo que el dióxido de carbono, generando un fuerte impacto sobre el ambiente [25].

El bagazo cervecero generalmente es destinado a la alimentación animal y, en menor medida, al uso como abono agrícola. Sin embargo, en zonas urbanizadas o con alta concentración de establecimientos cerveceros, su generación en grandes volúmenes constituye un problema ambiental debido a su elevado contenido de humedad (entre 75 % y 85 %), lo que lo hace susceptible al crecimiento microbiano y a una rápida descomposición [30]. Esta situación genera inconvenientes asociados al almacenamiento, transporte y disposición final del residuo.

Para la producción de un litro de cerveza se requieren entre 4 y 8 litros de agua, lo que convierte a la industria cervecera en una actividad intensiva en el uso de este recurso. El volumen de agua residual generado en las instalaciones cerveceras corresponde al total de agua consumida, descontando aquella que se incorpora al producto final, la que se evapora durante las operaciones de producción y la que queda retenida en la matriz sólida de los residuos generados. Esto significa que entre un 16 % y un 43 % del agua consumida no abandona la instalación como

efluente residual [31]. No obstante, la corriente residual producida adquiere relevancia no solo por su volumen, sino también por la carga contaminante que aporta al medio ambiente.

Las aguas residuales de la industria cervecera se caracterizan por presentar elevadas concentraciones de compuestos orgánicos biodegradables, tales como azúcares, almidones solubles, etanol y ácidos grasos. Esta composición da lugar a valores altos de demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y demanda química de oxígeno (DQO). La DBO representa el oxígeno requerido por los microorganismos para descomponer la materia orgánica biodegradable, mientras que la DQO cuantifica el oxígeno total necesario para oxidar químicamente la materia orgánica, tanto biodegradable como no biodegradable.

Los sistemas de depuración disponibles en las instalaciones cerveceras y la forma en que estos son aplicados influyen directamente en la calidad del efluente final. En la actualidad, las tendencias en el tratamiento de aguas residuales de la industria cervecera incluyen etapas de pretratamiento, tratamiento primario y tratamiento secundario.

El pretratamiento comprende la eliminación de sólidos gruesos, principalmente bagazo de cebada y otros restos, mediante el uso de rejas y filtros finos o gruesos, ya sean fijos o automáticos. Asimismo, incluye etapas de homogeneización y neutralización. La utilización de tanques de homogeneización permite estabilizar la carga contaminante y el pH, facilitando los tratamientos posteriores [32].

El tratamiento primario involucra procesos de coagulación, floculación y sedimentación, los cuales se emplean para la remoción de material coloidal, color del agua y sólidos en suspensión. Mediante estos procesos, las partículas pequeñas forman agregados más grandes que pueden eliminarse con mayor facilidad. En esta etapa se adicionan agentes químicos para la precipitación y eliminación de fosfatos y otros sólidos no removidos previamente.

El tratamiento secundario se basa en procesos biológicos, que pueden ser anaerobios o aerobios, dependiendo de la naturaleza del efluente. Esta es la etapa principal para reducir la alta carga orgánica soluble. Se utilizan microorganismos que degradan la materia orgánica. Los reactores anaerobios resultan particularmente eficaces, logrando reducciones de la DQO del orden del 80% y generando biogás como subproducto, el cual puede ser aprovechado como fuente de energía [31]. Por su parte, los reactores aerobios permiten la degradación de la materia orgánica remanente, asegurando que el efluente tratado cumpla con los estándares de calidad requeridos para su vertido o reutilización [33]. Sin embargo, la gestión integral de los residuos sólidos y líquidos generados sigue representando un desafío ambiental.

Diversos organismos nacionales, como el Instituto Nacional de Alimentos (INAL) y el Servicio Nacional de Sanidad y Calidad Agroalimentaria (SENASA), destacan que el bagazo cervecero se encuentra disponible en grandes volúmenes y presenta un alto potencial de valorización. En este sentido, la obtención de bagazo cervecero seco se considera una alternativa viable para alcanzar objetivos asociados a la economía circular, minimizando pérdidas y desperdicios [34]. Cuando se extrae del proceso de elaboración de cerveza, el bagazo cuenta con elevado porcentaje de humedad. Por ello, la aplicación de procesos de deshidratación permite preservar el material, reducir su volumen y facilitar su almacenamiento y transporte, posibilitando su utilización como insumo en la generación de nuevos productos [35].

1.2.1. Evolución de la industria cervecera en las estrategias ambientalistas

El aprovechamiento del bagazo es una medida efectiva para promover una producción sostenible y prácticas de bajas emisión, en concordancia con los lineamientos establecidos en el 'Plan de Acción en Cambio Climático' definido por la Ley de Adaptación y Mitigación al Cambio Climático (Ley N° 3871/11). También contribuye con las metas del objetivo 12 sobre producción y consumo responsable de la agenda 2030 de Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) fijada por las Naciones Unidas [25].

A nivel mundial, la industria cervecera ha incorporado progresivamente estrategias orientadas a la reducción de su impacto ambiental. Entre las principales líneas de acción se destacan la gestión eficiente del agua, mediante la disminución del consumo específico y la mejora de los sistemas de tratamiento de efluentes; la optimización del uso de la energía, a través de la implementación de tecnologías de eficiencia energética y la integración de fuentes renovables; y la valorización de residuos sólidos, promoviendo su aprovechamiento en aplicaciones como biocombustibles o adsorbentes [36].

Estas estrategias responden a un enfoque integral de sostenibilidad, con el propósito de minimizar la generación de residuos y maximizar el aprovechamiento de los recursos disponibles. A pesar de que se ha intentado desarrollado múltiples alternativas para la valorización de los residuos cerveceros, como los panificados para consumo humano o la producción de energía por combustión directa [25], su aplicación en tecnologías ambientales tales como la remoción de contaminantes inorgánicos y la incorporación en matrices cerámicas, continúa siendo un área de investigación en desarrollo.

1.2.2. Aprovechamiento de residuos cerveceros como adsorbentes y materia prima cerámica

En el presente trabajo se propone evaluar el uso de residuos generados por la industria cervecera local como adsorbentes de bajo costo para la remoción de especies de cobre y arsénico presentes en diferentes cuerpos de agua. Asimismo, se plantea la reutilización de este residuo como materia prima en la fabricación de ladrillos.

Este enfoque permite abordar simultáneamente dos problemáticas ambientales relevantes: la contaminación de cuerpos de agua por metales pesados y la gestión de residuos sólidos de origen agroindustrial. De esta manera, se busca reducir la carga contaminante de los efluentes, valorizar subproductos de la industria cervecera y analizar la factibilidad técnica, ambiental y económica de la inmovilización de metales pesados dentro de las matrices cerámicas.

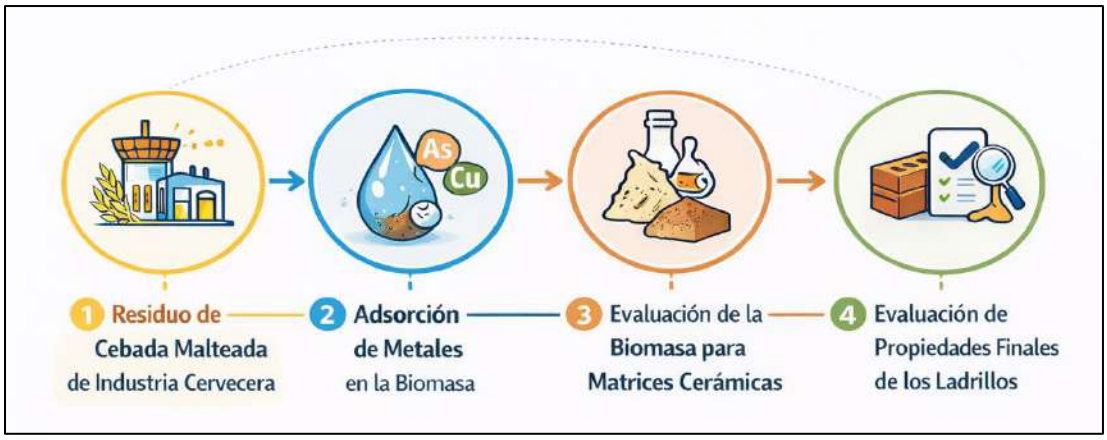


Figura 2. Etapas del estudio del bagazo cervecero como adsorbente de As y Cu y su evaluación en matrices cerámicas

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general

Evaluar el bagazo de cebada malteada y su biocarbón derivado como adsorbente de especies de cobre y arsénico en soluciones sintéticas y su posterior incorporación en matrices cerámicas.

1.3.2. Objetivos específicos

- Caracterizar física, química y térmicamente el bagazo cervecero obtenido de una empresa local.

- Obtener el biocarbón a partir del bagazo mediante carbonización y evaluar sus propiedades fisicoquímicas.

- Determinar la capacidad de adsorción de especies de Cu y As del bagazo y su biocarbón.

- Incorporar el bagazo y su biocarbón, con y sin contaminante sorbido, en la mezcla de materias primas para la generación de piezas cerámicas.

- Evaluar las propiedades físicas, mecánicas y de lixiviado de contaminantes de las piezas obtenidas, y su potencial uso en la industria de la construcción civil.

- Llevar a cabo un estudio económico de los costos involucrados en la implementación de esta tecnología.

CAPÍTULO 2
TRATAMIENTOS Y CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

2.1. Definición de la arcilla

Según la Clay Minerals Society (CMS), organización internacional dedicada al estudio de los minerales arcillosos, el término arcilla se define como un material de origen natural de grano fino que adquiere plasticidad al mezclarse con una cantidad adecuada de agua. La plasticidad es una de las propiedades más importantes de las arcillas y se refiere a la capacidad del material para deformarse y ser moldeado bajo la acción de una fuerza externa sin fracturarse, conservando la forma adquirida una vez que cesa dicha fuerza [37]. Las arcillas están constituidas principalmente por minerales arcillosos, feldespatos, cuarzo y otras fases como óxidos de hierro, carbonatos y materia orgánica.

Desde el punto de vista mineralógico, el término “arcilla” engloba a un grupo de minerales cuyas propiedades físico-químicas dependen de su estructura [38]. Las arcillas son constituyentes esenciales de gran parte de los suelos y sedimentos debido a que son productos finales de la meteorización de los silicatos que, formados a mayores presiones y temperaturas, se hidrolizan en el ambiente.

Los minerales arcillosos pertenecen a los filosilicatos [39]. Los principales elementos estructurales de los minerales arcillosos son arreglos bidimensionales de tetraedros de silicio/oxígeno y arreglos bidimensionales de octaedros de aluminio/magnesio-oxígeno-hidróxilo.

En las láminas de silicio-oxígeno, denominadas “Capa T”, los átomos de silicio se encuentran coordinados con cuatro átomos de oxígeno, los cuales se disponen en los vértices de un tetraedro regular con el átomo de silicio ubicado en el centro. En la estructura laminar, tres de los cuatro átomos de oxígeno de cada tetraedro son compartidos con tetraedros vecinos, mientras que el cuarto átomo de oxígeno se orienta hacia afuera de la lámina [37].

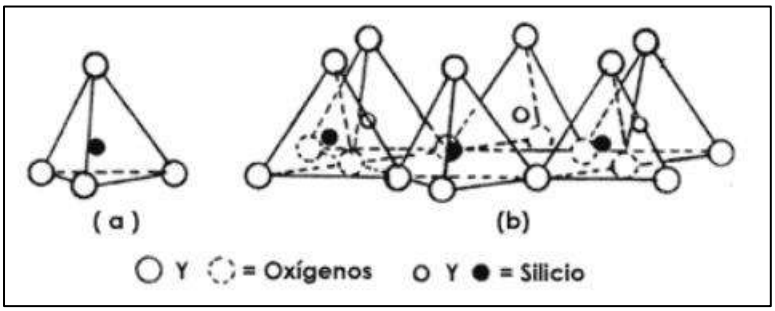


Figura 3. Representación esquemática de las capas tetraédricas. a) tetraédro elemental b) Anillo de seis tetraedros.

En las otras láminas, denominadas “Capa O”, los iones Al^{3+} o Mg^{2+} se encuentran coordinados con seis átomos de oxígeno o grupos OH, los cuales se ordenan ubicándose en los seis vértices formando un octaedro regular. Los átomos de oxígeno y los grupos hidroxilo forman un empaquetamiento compacto hexagonal [40].

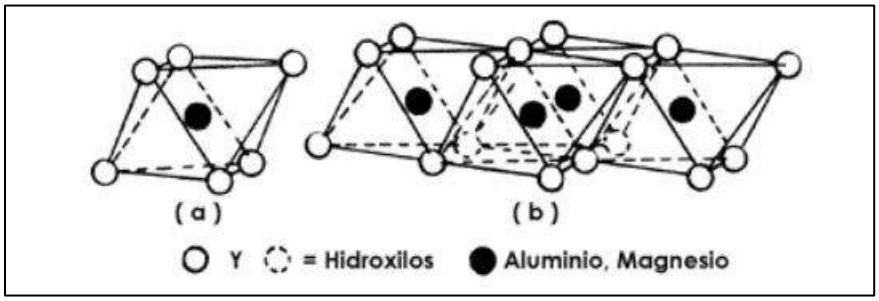


Figura 4. Representación esquemática de las capas octaédricas. a) Octaedro elemental b) Lámina octaédrica.

Las capas tetraédricas y octaédricas se unen por medio de los oxígenos superiores de la capa T. Las capas O y T se pueden disponer y coordinar de distintas maneras, dando como resultado diferentes estructuras básicas, denominadas estratos.

A partir de la repetición de los estratos se forman diferentes minerales con estructuras relativamente similares, pero con propiedades físicas y químicas diferentes [41]. Por esto mismo, se los define como minerales estratificados. Se estudian tres tipos de minerales estratificados [40]:

- Minerales estratificados 1:1:

Contienen una lámina T y O en su unidad estructural básica (ej. caolinita, dickita, nacrita y halloysita). La unión entre estratos es por medio de puentes de hidrógeno formados por oxígenos de la capa T y $(OH)^{-1}$ de la capa O. Esto ocasiona que el espacio entre estratos sea muy chico.

- Minerales estratificados 2:1:

Formados por la unión de dos láminas T por medio de una O (ej. muscovita, montmorillonita, illita). Las capas adyacentes son T y carecen de $(OH)^{-1}$ para formar puentes de hidrógeno entre sí. Por lo tanto, la unión entre los estratos es por fuerzas de Van der Waals. Así, el espacio entre ellos es mayor a los minerales arcillosos 1:1.

- Minerales estratificados 2:1:1:

Constituidos por una estructura básica igual a 2:1 pero con una capa O intercalada (ej. cloritas).

Las arcillas presentan un valor alto de área superficial y poseen una gran cantidad de superficie activa, con enlaces no saturados. Por eso, pueden interaccionar con diversas sustancias, en especial compuestos polares. Esto origina el comportamiento plástico en mezclas arcilla-agua con elevada proporción sólido/líquido y la capacidad de hinchamiento [38].

La plasticidad de las arcillas se debe a que el agua forma una capa laminar sobre las partículas, produciendo un efecto lubricante que facilita el deslizamiento de unas partículas sobre otras cuando se ejerce esfuerzo sobre ellas [42]. Generalmente, esta plasticidad puede ser cuantificada mediante determinación de los índices de Atterberg (Límite Líquido, Límite Plástico

y el Índice de Plasticidad). Dependiendo de su contenido de agua, es posible que el comportamiento mecánico de un mineral varíe desde un sólido frágil hasta un líquido. Con contenidos de agua superiores al límite líquido (LL), el material no puede soportar un esfuerzo de corte estático. Con contenidos de agua menores que el límite líquido pero mayores que el límite plástico (PL), los suelos se comportan como si fueran plásticos o un sólido de Bingham. El rango en el que los suelos se comportan plásticamente se caracteriza por el índice de plasticidad (PI=LL−PL) [38].

Existe una gran variación entre los límites de Atterberg de diferentes minerales arcillosos, e incluso para un mismo mineral arcilloso, varía en función del catión de intercambio. Generalmente, cuanto más pequeñas son las partículas y más imperfecta es su estructura, más plástico resulta el material.

Al ponerlos en contacto con algún solvente, los minerales arcillosos pueden sufrir sustitución isomórfica. Es decir, una cierta cantidad de cationes ubicados en las láminas octaédricas (Mg^{+2}, Al^{+3}) y/o en las tetraédricas (Si^{+4}) pueden ser reemplazados por otros iones metálicos de radio iónico semejante. Normalmente, el ión Si^{+4}, ubicado en los centros tetraedros, es sustituido por otro de menor carga, como el aluminio (Al^{+3}) [31]. Mientras que el Al^{+3}, en la capa octaédrica, es reemplazado normalmente por Fe^{+2}, Mn^{+2}, Cu^{+2} o Zn^{+2} [40]. A partir de esta sustitución isomórfica se genera un exceso de carga negativa en las capas, llamada carga interlaminar [39]. El grado de sustitución varía entre los diferentes tipos de minerales arcillosos.

Estos minerales pueden captar ciertos cationes (Na^{+}, K^{+}, NH_4^{+}, H^{+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}) y retenerlos en su estructura. Estos cationes son reconocidos como cationes compensadores de carga y se colocan generalmente entre los estratos (espacio interlaminar) y pueden ser intercambiables [43].

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) es una propiedad fundamental, se expresa en meq/100 g y se puede definir como una medida de cantidad de cargas negativas presentes en las superficies de los minerales y representa la cantidad de cationes que las superficies pueden retener a un determinado pH [44].

Cualquier materia prima cerámica suele estar constituida por varios minerales arcillosos, cuarzo, feldespatos, carbonatos y materia orgánica. También, se conforma por impurezas como la pirita (FeS_2), la hematita (Fe_2O_3), el yeso ($CaSO_4$ hidratado), la calcita ($CaCO_3$) y algunas sales solubles ($MgSO_4$, Na_2SO_4, K_2SO_4).

Los materiales arcillosos experimentan una serie de transformaciones físicas y químicas durante el proceso de cocción. En las etapas iniciales tiene lugar la eliminación del agua libre y adsorbida, seguida por la deshidroxilación de los minerales arcillosos. A medida que aumenta la temperatura, se forman nuevas fases cristalinas estables, mientras que los componentes fundentes presentes en la arcilla generan una fase líquida. Esta fase líquida favorece el proceso de vitrificación, promoviendo la unión entre partículas, la reducción de la porosidad y la densificación progresiva del material. Durante el enfriamiento, dicha fase líquida se transforma en una fase vítrea que, junto con las fases cristalinas desarrolladas durante la cocción, constituye la microestructura final del producto cerámico. Como consecuencia, se incrementa la resistencia mecánica de las piezas cocidas, debido a la disminución de la porosidad y la densificación del material. La evolución de estos procesos depende de factores como la composición mineralógica de la arcilla, la cantidad de impurezas presentes, la distribución granulométrica y las condiciones

de cocción empleadas. En general, las arcillas utilizadas en la industria cerámica presentan temperaturas de fusión comprendidas entre los 1000°C y 1500°C [45].

2.1.1. Obtención y acondicionamiento de la arcilla

Los ladrillos de construcción se fabrican a partir de una mezcla de tierras y arcillas de origen natural. La materia prima utilizada para la fabricación de las matrices cerámicas fue obtenida de la fábrica de ladrillos PALMAR Mar del Plata S.A. ubicada en la localidad de Batán. La empresa obtiene la arcilla de canteras ubicadas en las cercanías de la localidad de San Manuel, en el Partido de Lobería (Provincia de Buenos Aires), mediante voladuras controladas con explosivos. La tierra extraída proviene de estratos situados por debajo del manto superficial de tierra negra. Tanto la arcilla como la tierra se almacenan por separado en acopios a cielo abierto dentro de la planta, durante un período adecuado que permite la reducción del contenido de materia orgánica. La materia prima consistió en la mezcla de 70% p/p de tierra y de 30% p/p de arcilla.

La arcilla fue sometida a un proceso de molienda, donde se pulverizó en un molino de bolas Fritsch Pulverisette 5 utilizando medios de molienda de acero. En la Figura 3, se puede visualizar el molino con sus respectivos recipientes. Luego de obtener los gránulos finos, se realizó un proceso de tamizado, empleando una malla N°25 de 710 µm, con el fin de caracterizar la arcilla para su posterior utilización en la fabricación de matrices cerámicas.



Figura 5. Molino de bolas utilizado para moler la arcilla

2.2. Definición y tratamiento del bagazo cervecero

El bagazo de cerveza puede estar compuesto de un 15 - 26% de proteínas y un 70% de fibras, que incluyen celulosa (entre 15.5 y 25%), hemicelulosa (28 a 35%) y lignina (aproximadamente el 28%). También puede contener lípidos, cenizas, vitaminas, aminoácidos y compuestos fenólicos [46]. Entre los componentes minerales se cuentan el calcio, fósforo y selenio. También contiene biotina, colina, ácido fólico, niacina, ácido pantoténico, riboflavina, tiamina y vitamina

B6. Entre los aminoácidos están presentes la leucina, valina, alanina, serina, glicina, tirosina, lisina, prolina, treonina, arginina, cistina, histidina, isoleucina, metionina, fenilalanina, triptófano, glutámico y ácido aspártico [47].

Para eliminar el elevado contenido de humedad de la cebada (75–80%) se pueden utilizar diferentes técnicas de conservación, tales como el secado, la congelación o la adición de conservantes químicos.

2.2.1. Acondicionamiento del bagazo y su biocarbón

El bagazo cervecero fue entregado por una fábrica de cerveza artesanal de la ciudad de Mar del Plata. Este residuo provenía de la elaboración de distintos tipos de cerveza.

Para reducir el alto contenido de humedad propio de la cebada y lograr estabilizarla, se secó en una estufa durante 72 horas en atmósfera de aire a 50 °C (Figura 6).



Figura 6. Estufa utilizada para secar el bagazo de cerveza

La biomasa se molió con un molinillo marca Rietbel modelo FW100. Luego se tamizó empleando la misma malla N°25 de 710 µm utilizada para la arcilla.



Figura 7. Molinillo utilizado para moler el bagazo y el biocarbón

El carbón de cebada fue originado mediante la calcinación del bagazo. El tratamiento térmico consistió en una rampa de calentamiento de 5°C/min desde temperatura ambiente hasta 400 °C, en atmósfera de aire. Una vez alcanzada esa temperatura, se mantuvo por 120 minutos y luego se dejó enfriar hasta temperatura ambiente.



Figura 8. Horno utilizado para obtener el biocarbón utilizando crisoles

En la Figura 9 se puede observar el bagazo cervecero luego del proceso de secado, el bagazo una vez realizada la molienda y el tamizado, y el biocarbón obtenido.

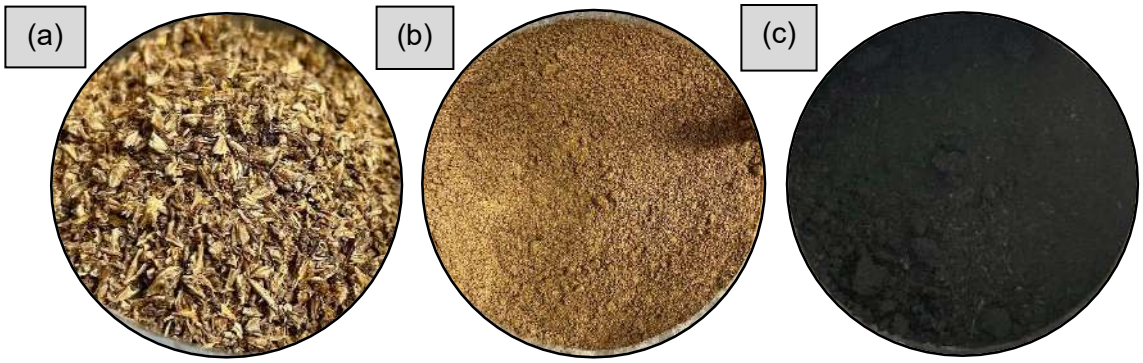


Figura 9. Bagazo de cebada luego del secado (a), bagazo molido y tamizado (b) y biocarbón obtenido a partir del bagazo (c)

2.3. Ensayos de caracterización de las materias primas

La caracterización de la materia prima se llevó a cabo mediante las siguientes técnicas experimentales:

- Microscopia electrónica de barrido con espectroscopía de energía dispersiva (SEM-EDS)
- Espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX)
- Difracción de rayos X (DRX)
- Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)
- Análisis térmico diferencial (DTA) y análisis termogravimétrico (TGA)

Por medio de estas técnicas se logró analizar las características relevantes de cada materia prima a utilizar, como la composición química y mineralógica, comportamiento térmico y aspectos morfológicos. A continuación, se describen cada una de las técnicas utilizadas, seguido de sus respectivos resultados y conclusiones para cada material.

2.3.1. Técnicas de caracterización

2.3.1.1. SEM-EDS

El microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscope), se basa en el mismo principio que la microscopía óptica, pero utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. El haz de electrones se hace incidir sobre una muestra para obtener su información morfológica. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque una gran parte de la muestra al mismo tiempo y produce imágenes de muy alta resolución [48].

Todos los microscopios electrónicos de barrido constan de un cañón electrónico que posee un filamento emisor de haz de electrones de alta energía (5 - 30 kV) del orden de 10 - 5 mm de Hg. La muestra generalmente es recubierta con una capa delgada de carbón o de un metal, como el oro, para darle propiedades conductoras. La técnica de preparación de las muestras se denomina “sputtering” o pulverización catódica [49]. Posteriormente la muestra es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón.

A medida que el haz explora la muestra, un detector mide la intensidad de la señal generada que varía en cada punto particular analizado. Modulando la intensidad del haz se obtiene finalmente un registro punto a punto (en tres dimensiones) en la pantalla que es precisamente la imagen proporcionada por el microscopio [50]. Esta imagen refleja las características superficiales de la muestra y brinda información de la morfología, la textura y la composición química de los componentes que la conforman. Su resolución esta entre 4 y 20 nm, dependiendo del microscopio [50].

La Espectroscopía de rayos X de Dispersión de Energía (EDS) permite el análisis elemental químico de una muestra dentro de un microscopio electrónico de barrido. Cuando un material es estimulado por un haz de electrones, un electrón de un orbital inferior puede ser expulsado, dejando un hueco. Esta vacante puede ser ocupada por un electrón de un orbital de mayor energía. En ese caso, se libera un rayo X de energía equivalente a la diferencia entre ambos orbitales. Cada elemento de la tabla periódica puede emitir rayos X de ciertas energías características. El EDS analiza y cuantifica la composición elemental de la muestra con una resolución nanométrica gracias a la identificación de estos rayos X [51].

Estas dos técnicas se realizan en conjunto ya que permite correlacionar directamente la morfología con la composición elemental en la misma región analizada. Para obtener las micrografías se usó un microscopio electrónico de barrido con espectroscopia de energía dispersa modelo Carl Zeiss Sigma Crossbeam 550 utilizando aumentos entre 50x y 2000x.

2.3.1.2. FRX

La técnica de Fluorescencia de Rayos X se basa en el estudio de las emisiones de fluorescencia generadas después de la excitación de una muestra mediante una fuente de rayos X. La radiación incide sobre la muestra excitando los átomos presentes en la misma, que emiten a su vez radiación característica denominada fluorescencia de rayos X [52]. Esta radiación de fluorescencia es característica para cada elemento químico. Por lo tanto, es posible identificar un elemento dentro del espectro de la muestra si se conoce la energía entre los orbitales atómicos implicados (relacionada con la longitud de onda). Como producto de la técnica FRX se obtiene un espectro que muestra la intensidad de radiación en función de la energía [53].

La FRX tiene como finalidad principal obtener un análisis químico, tanto cualitativo como cuantitativo, de los elementos comprendidos entre el flúor (F) y el uranio (U) de muestras sólidas y liquidas, ya que la técnica permite hacerlos sin preparación de la muestra [54]. El FRX es un ensayo no destructivo y se caracteriza por ser una técnica solida que combina alta precisión y exactitud con preparación fácil y rápida de muestras.

En este trabajo se utilizó un espectrómetro de rayos X Panalitico con anodo de cobre bajo las siguientes condiciones: flujo de helio, voltaje 20 KV y corriente 5 mA.

2.3.1.3. DRX

La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas de caracterización más potentes y más comúnmente utilizadas para el análisis estructural de cristales [55]. Esta técnica se basa en la interferencia constructiva entre rayos X monocromáticos y una muestra cristalina. Estos rayos X se generan mediante un tubo de rayos catódicos, se filtran para obtener radiación monocromática y se dirigen hacia la muestra. La interacción de los rayos incidentes con la muestra produce

interferencia y, por lo tanto, rayos difractados. La Ley de Bragg (Ecuación 1) relaciona la longitud de onda de la radiación electromagnética con el ángulo de difracción y el espaciamiento interplanar de una muestra cristalina, siendo 'n' un numero entero.

$$n\lambda = 2d\,sen(\theta) \qquad (1)$$

Los rayos X difractados son luego detectados, procesados y contabilizados. Al escanear la muestra a lo largo de un rango de ángulos 2θ, se obtienen todas las posibles direcciones de difracción de la red cristalina debido a la orientación aleatoria del material en polvo. A partir de la dirección de las difracciones observadas y de sus respectivas intensidades de reflexión se obtiene un difractograma. La conversión de los picos de difracción en espaciamientos 'd' permite la identificación del mineral, ya que cada uno posee un conjunto único de estos valores. Generalmente, esto se logra mediante la comparación de la distancia interplanar con patrones de referencia estándar [56].

La difracción de rayos X es una técnica eficaz para el análisis cualitativo y cuantitativo de fases cristalinas de cualquier tipo de material, tanto natural como sintético. Esta permite determinar el tamaño de los cristales, el coeficiente de dilatación térmica y los parámetros de red.

Los fotones son partículas de masa en reposo nula y libres de carga, por lo que el análisis por DRX resulta una técnica de caracterización no destructiva [55]. Otra ventaja importante es que no requiere ningún proceso específico de preparación de muestras para ser analizadas.

Los espectros DRX se realizaron con un equipo PANalytical X'Pert PRO, con radiación CuKα (λ=1.5406 nm) y las condiciones de operación fueron 40 kV y 40 mA.

2.3.1.4. FTIR

La espectrometría de infrarrojo por Transformada de Fourier es un tipo de espectrometría que utiliza la región infrarroja del espectro electromagnético. La región infrarroja del espectro se divide en tres partes: cercana, media y lejana. La más utilizada es la región infrarroja media y la base de la técnica es la absorción de los rayos infrarrojos de luz por varias moléculas en una muestra [57].

La espectrometría infrarroja (IR) se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula. Estas frecuencias dependen de la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, la geometría molecular y las masas atómicas [58].

La radiación infrarroja abarca las longitudes de onda desde aproximadamente 1 a 100 μm. Con el fin de hacer medidas en una muestra, se transmite un rayo monocromo de luz infrarroja a través de la muestra, y se registra la cantidad de energía absorbida.

Los FTIR poseen un interferómetro que les proporciona exactitud, precisión y rapidez. El detector genera un interferograma y mediante un algoritmo conocido como 'Transformada de Fourier', el software muestra el espectro correspondiente [59]. Como cada molécula tiene un espectro de adsorción IR especifico, estos espectros sirven para identificar los materiales presentes.

Por medio de esta técnica, la materia prima se ensayó en el rango de longitudes de onda de 400 a 4000 cm^{-1} para determinar su espectro IR. Para esto, se utilizó un instrumento Nicolet 6700, ThermoElectron Corp., en el modo de reflectancia total atenuada (ATR). Una vez obtenidos los espectros, se determinaron los grupos funcionales que constituyen a cada muestra.

2.3.1.5. TGA-DTA

El análisis térmico incluye un conjunto de técnicas analíticas que estudian el comportamiento térmico de los materiales. El propósito del análisis térmico es estudiar los cambios físicos y químicos que ocurren en una muestra sujeta a un ciclo de temperatura [60]. Cuando un material se calienta o se enfría, su estructura y su composición química pueden sufrir cambios, tales como fusión, sublimación, solidificación, cristalización, descomposición, oxidación térmica o sinterización, los cuales son analizados para su caracterización.

El análisis termogravimétrico diferencial o TGA-DTA es un analizador térmico simultáneo que permite caracterizar múltiples propiedades térmicas de una muestra en un único experimento. El componente termogravimétrico mide las temperaturas a las que ocurren procesos de descomposición, reducción u oxidación. Al mismo tiempo, registra los cambios de masa asociados a la descomposición, oxidación y cualquier otro cambio físico o químico que implique pérdida o ganancia de peso de la muestra. El componente térmico diferencial permite determinar si los procesos de descomposición son endotérmicos o exotérmicos. Esta técnica mide la diferencia entre la temperatura de la muestra (Ts) y la temperatura de una referencia (Tr). La gráfica de (Ts – Tr) en función de un programa de temperatura muestra una serie de picos o cambios escalonados que indican las temperaturas a las que ocurren eventos térmicos. Por lo tanto, el DTA mide las temperaturas correspondientes a cambios de fase en los que no se produce pérdida de masa, como la fusión, la cristalización y las transiciones vítreas [61].

Los equipos empleados para este fin fueron Shimadzu ATG-50 y Shimadzu ATD-50, con analizador TA-50 WSI, en atmósfera de aire, calentando aproximadamente 20 mg de material en cápsula de platino desde temperatura ambiente hasta una temperatura final de 1000 °C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

2.4. Resultados y conclusiones

2.4.1. Microscopía electrónica de barrido con análisis por energía dispersiva de rayos X (SEM-EDS)

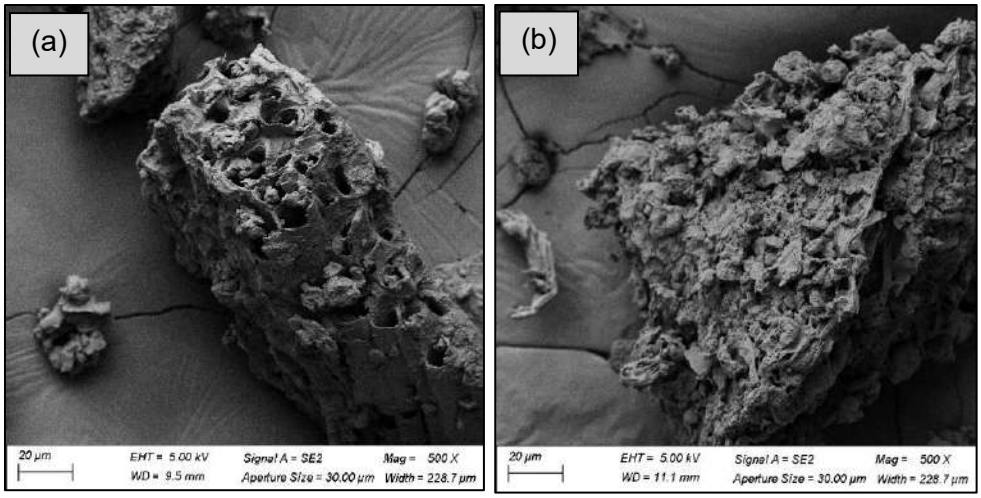


Figura 10. Imágenes obtenidas por SEM del bagazo de cebada (a) y del carbón (b) con aumentos de 500x.

Las micrografías obtenidas mediante SEM del bagazo de cerveza (Figura 10) evidencian una morfología heterogénea de carácter lignocelulósico, caracterizada por superficies irregulares y cavidades [62]. Se identifican paredes celulares fragmentadas y canales longitudinales que generan una porosidad predominantemente macroscópica. La rugosidad superficial y la accesibilidad de los poros favorecen los procesos de adsorción [63].

Las imágenes correspondientes al biocarbón demuestran que la carbonización transforma la estructura lignocelulósica inicial en una matriz carbonosa altamente porosa, con una morfología irregular, superficies rugosas y con presencia de cavidades. La estructura característica de la cebada se encuentra mayormente colapsada, lo que puede ser producto de la degradación térmica [64].

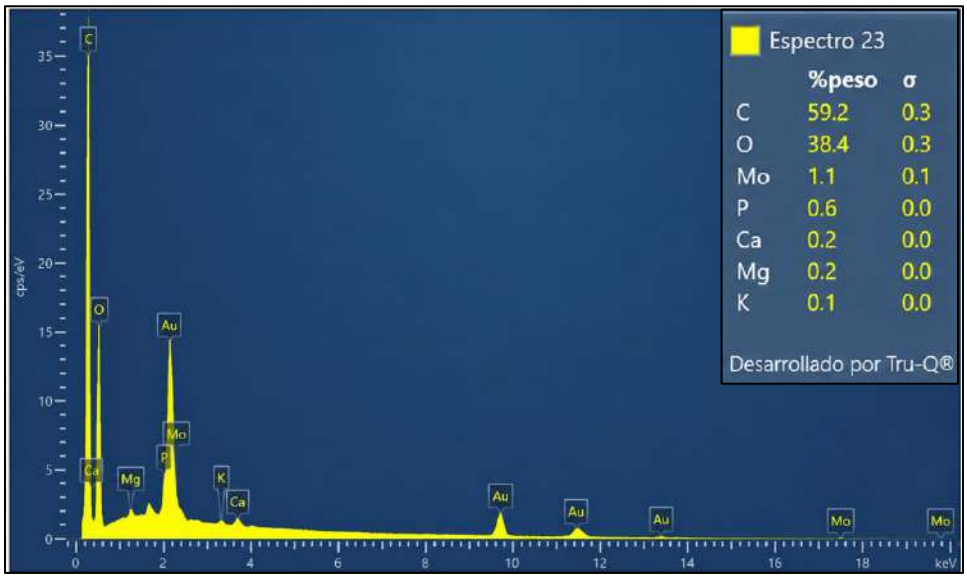


Figura 11. Análisis por EDS del bagazo

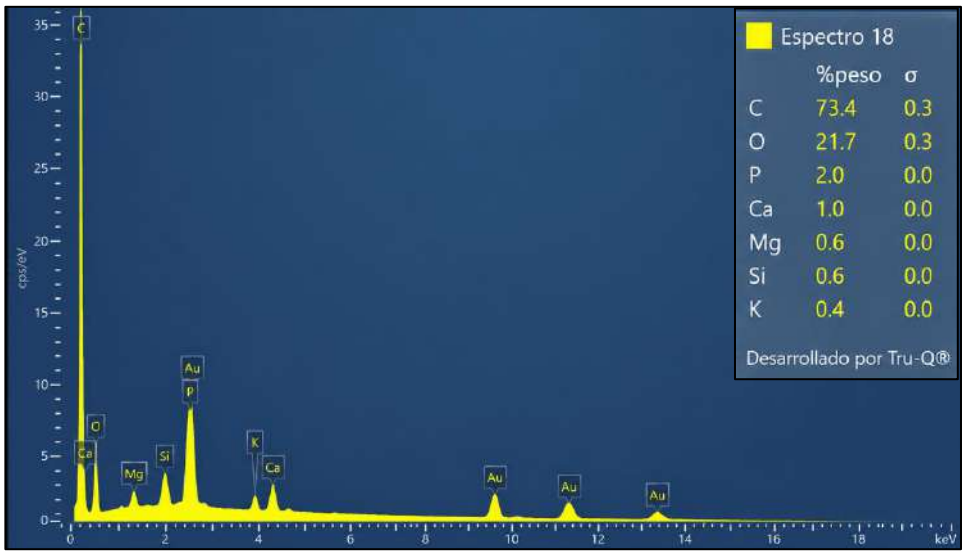


Figura 12. Análisis por EDS del biocarbón

Por otro lado, el análisis EDS (Figuras 11 y 12) mostró un incremento significativo en el contenido de carbono en el biocarbón (73.4%) respecto a la cebada original (59.2%), acompañado de una marcada disminución del contenido de oxígeno. Este comportamiento es consistente con el proceso de carbonización, durante el cual se produce la eliminación de compuestos volátiles y grupos funcionales oxigenados. Asimismo, los elementos minerales presentes en la biomasa original como Ca, Mg, K, P, se mantienen en el biocarbón. La detección de señales correspondientes a Au se atribuye al recubrimiento superficial aplicado para el análisis por SEM [51]. En resumen, los resultados confirman la transformación estructural y composicional del material, en concordancia con los cambios morfológicos observados mediante SEM.

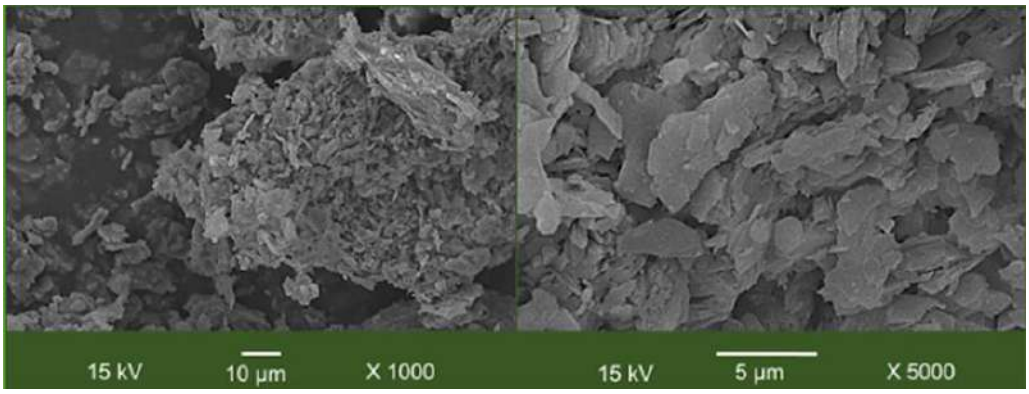


Figura 13. Imágenes obtenidas por SEM de la arcilla con aumentos de 1000x y 5000x

La Figura 13 muestra la morfología y características superficiales de la arcilla. Las partículas que componen la arcilla presentan una distribución uniforme en forma de placas con superficie irregular y estructura laminar [65].

2.4.2. Fluorescencia de rayos X (FRX)

El análisis por FRX del bagazo (Figura 14) permitió identificar la presencia de diversos elementos inorgánicos, entre los que se destacan Ca, K y Mg como componentes principales y P, S y Si en menores proporciones [66]. El espectro presenta un pico de alta intensidad asociado al Cr, el cual se atribuye al equipo (ánodo) utilizado durante la medición y no a la composición propia de la muestra [67]. La composición observada es consistente con materiales lignocelulósicos, caracterizados por un bajo contenido mineral y una matriz predominantemente orgánica.

El análisis por FRX del biocarbón de bagazo evidencia un marcado incremento en la fracción inorgánica del material, principalmente de calcio (Ca) y potasio (K), magnesio (Mg), fósforo (P) y silicio (Si) y, en menor medida, hierro (Fe) y zinc (Zn). El elevado contenido de Ca (43,7%) indica una fuerte concentración de compuestos minerales, probablemente en forma de óxidos o carbonatos, como consecuencia de la eliminación de la fracción orgánica durante el proceso de carbonización [64]. Los resultados reflejan un enriquecimiento en la fracción mineral como consecuencia directa de la carbonización [68].

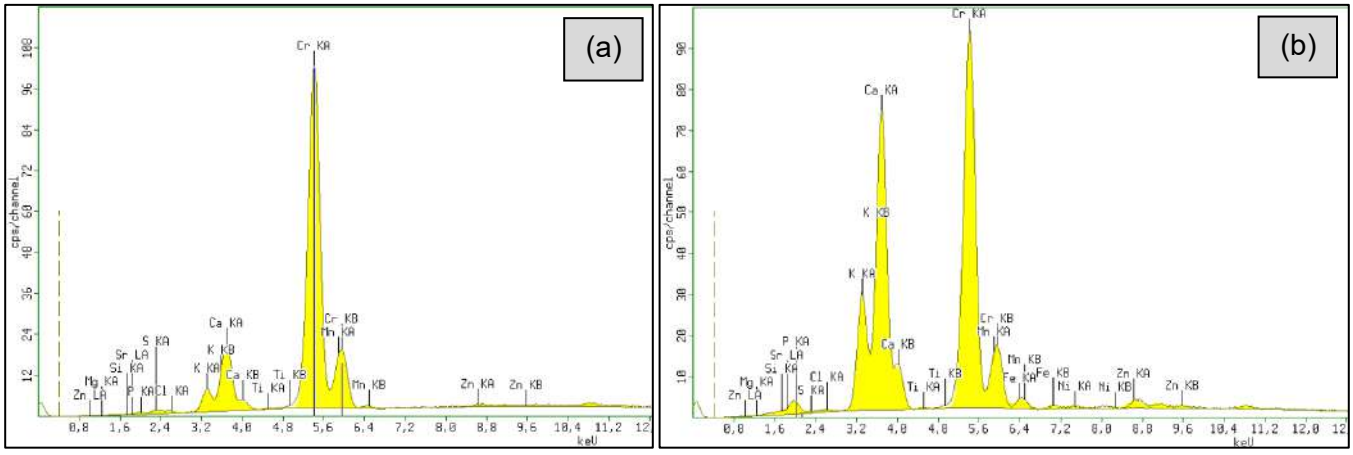


Figura 14. Imagen por FRX del bagazo (a) y del biocarbón (b)

El análisis por FRX de la arcilla (Figura 15) reveló una composición característica de materiales arcillosos, dominada por elementos asociados a aluminosilicatos, principalmente Si y Al. Asimismo, se detectaron cantidades apreciables de K, Fe, Ca y Ti.

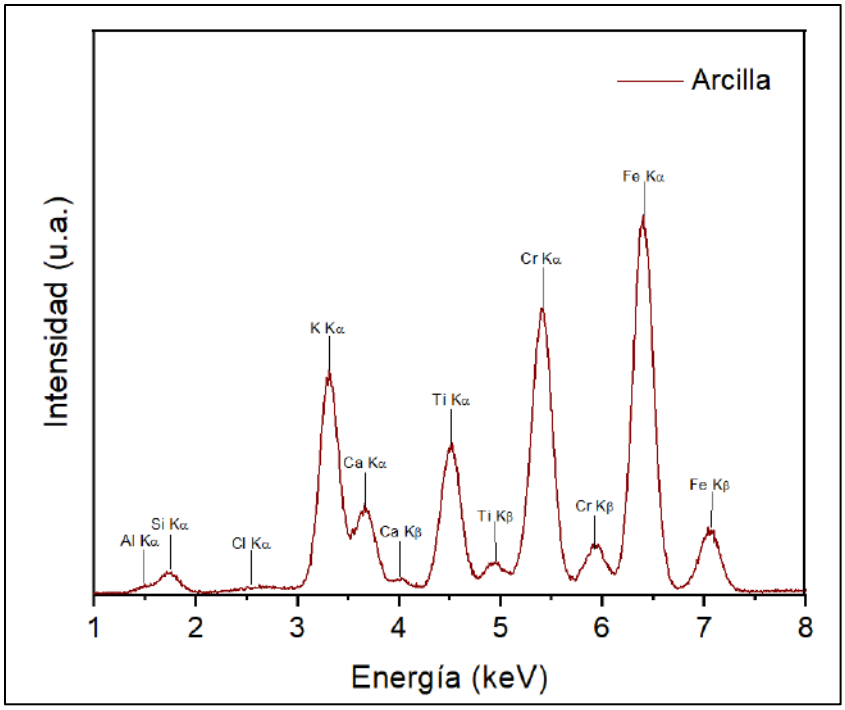


Figura 15. Imagen por FRX de la arcilla

2.4.3. Difracción de rayos X (DRX)

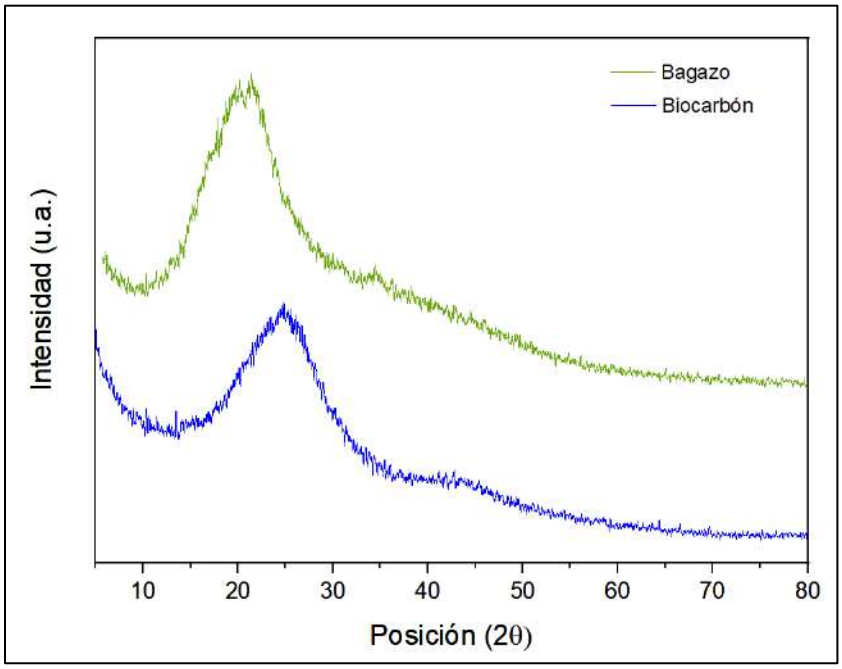


Figura 16. Imagen por DRX del bagazo de cerveza y su biocarbón

Los DRX del bagazo de cerveza y del biocarbón se presentan en la Figura 16. En ambos casos se observa una banda ancha centrada entre 15 y 30° (2θ), sin la presencia de picos agudos bien definidos, indicando una estructura predominantemente amorfa. El bagazo presenta un máximo de mayor intensidad en 2θ= 21°, asociado a la estructura lignocelulósica propia de la biomasa [69]. El biocarbón exhibe una señal más ancha y desplazada hacia valores ligeramente superiores de 2θ, acompañada de una disminución de la intensidad del pico principal. Estos cambios sugieren la degradación de los componentes lignocelulósicos originales y la formación de una estructura carbonosa. Los resultados confirman el carácter orgánico y estructuralmente desordenado de la biomasa.

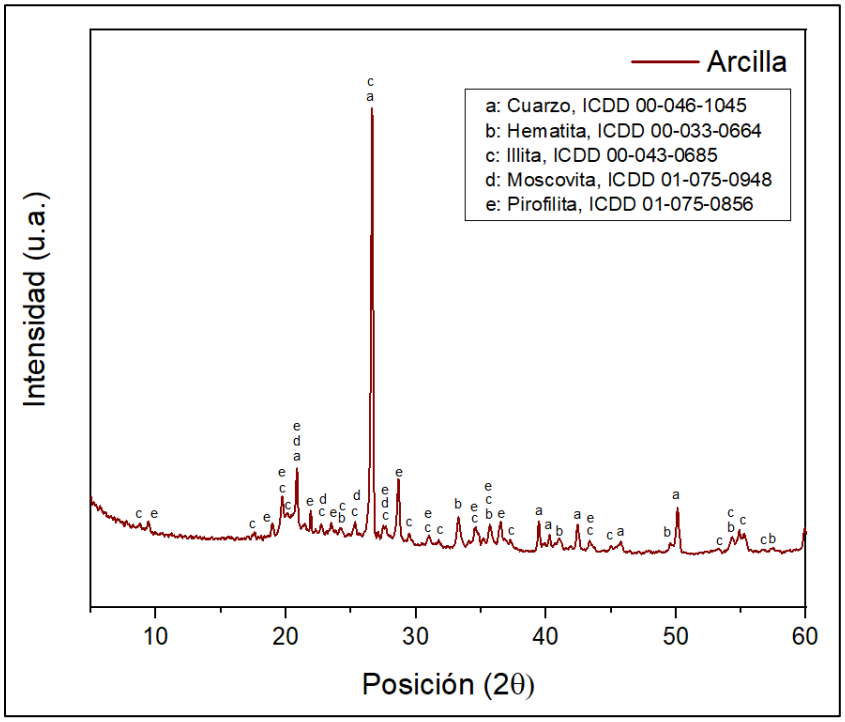


Figura 17. Imagen por DRX de la arcilla otorgada por Palmar

El análisis por DRX de la mezcla utilizada tierra-arcilla (Figura 17) presenta múltiples fases cristalinas, entre las que se destacan cuarzo, hematita, illita, moscovita y pirofilita. El cuarzo constituye la fase predominante, identificado por su pico característico de alta intensidad alrededor de 2θ = 26°, lo que indica un contenido alto de sílice cristalina. Asimismo, la presencia de minerales arcillosos como illita y moscovita sugiere una adecuada plasticidad del material. Por su parte, la hematita otorga la coloración característica de los productos de cerámica roja [70]. Por lo tanto, la composición mineralógica observada es típica de arcillas utilizadas en la industria cerámica. La combinación de fases plásticas y no plásticas permite un adecuado comportamiento durante el conformado de las piezas cerámicas y su cocción [71].

2.4.4. Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 18 se puede observar los espectros FTIR del bagazo y su correspondiente biocarbón. El bagazo presenta una banda ancha e intensa alrededor de 3276 cm^{-1}, asociada a la presencia de grupos hidroxilo (–OH), así como señales características de enlaces –CH2 y –CH alifáticos (alrededor de 2923 cm^{-1}) y grupos funcionales oxigenados como C=O y C–O (en 1648 cm^{-1} y 1019 cm^{-1} respectivamente) propios de materiales lignocelulósicos [72].

En contraste, el biocarbón muestra una marcada disminución de estas bandas, junto con la aparición de una señal en torno a 1588 cm^{-1}, atribuida a estructuras aromáticas (C=C). Este comportamiento confirma la degradación de los componentes orgánicos originales y la transformación del material hacia una matriz carbonosa, caracterizada por una mayor proporción de estructuras aromáticas y una menor presencia de grupos funcionales [73].

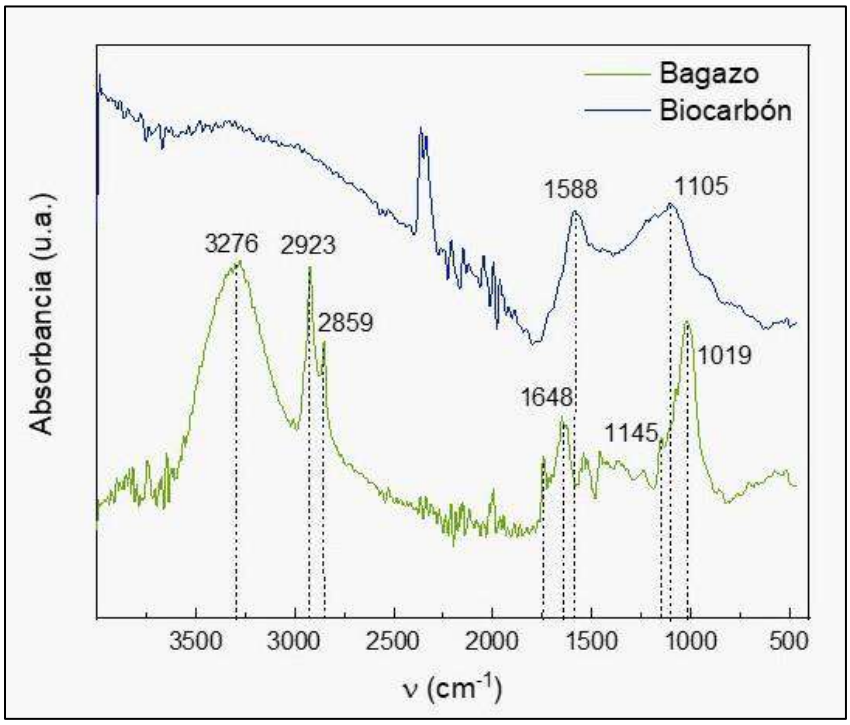


Figura 18. Espectros FTIR del bagazo y su biocarbón

El espectro FTIR de la arcilla se presenta en la Figura 19. Este permitió identificar bandas características asociadas a minerales arcillosos y otros componentes comúnmente presentes en este tipo de materiales. Los resultados sugieren la presencia de caolinita, illita y muscovita, junto con cuarzo y pequeñas cantidades de otros minerales como feldespatos, pirofilita y hematita [74].

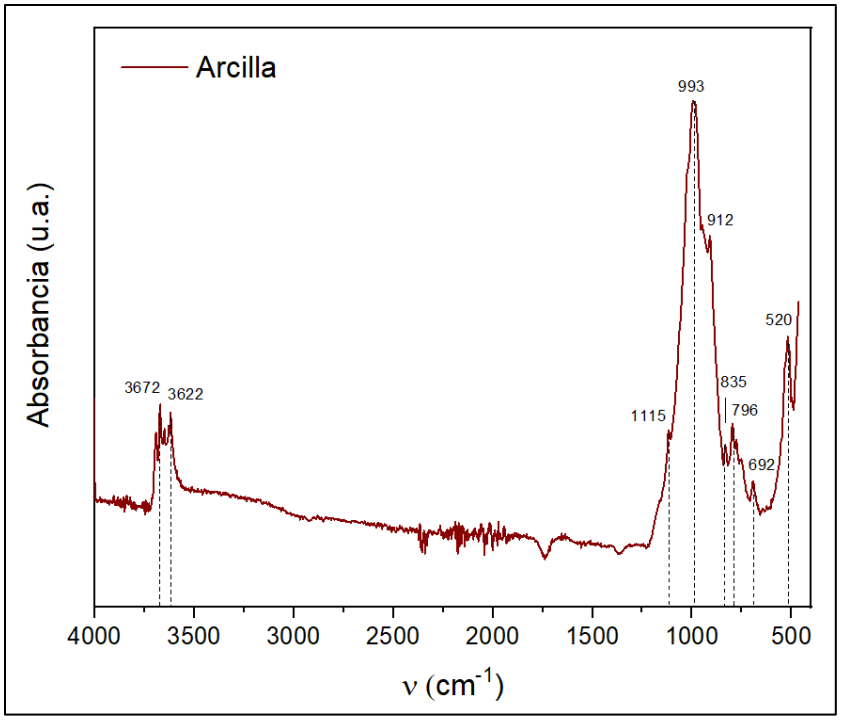


Figura 19. Espectro FTIR de la arcilla

2.4.5. Análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TGA-DTA)

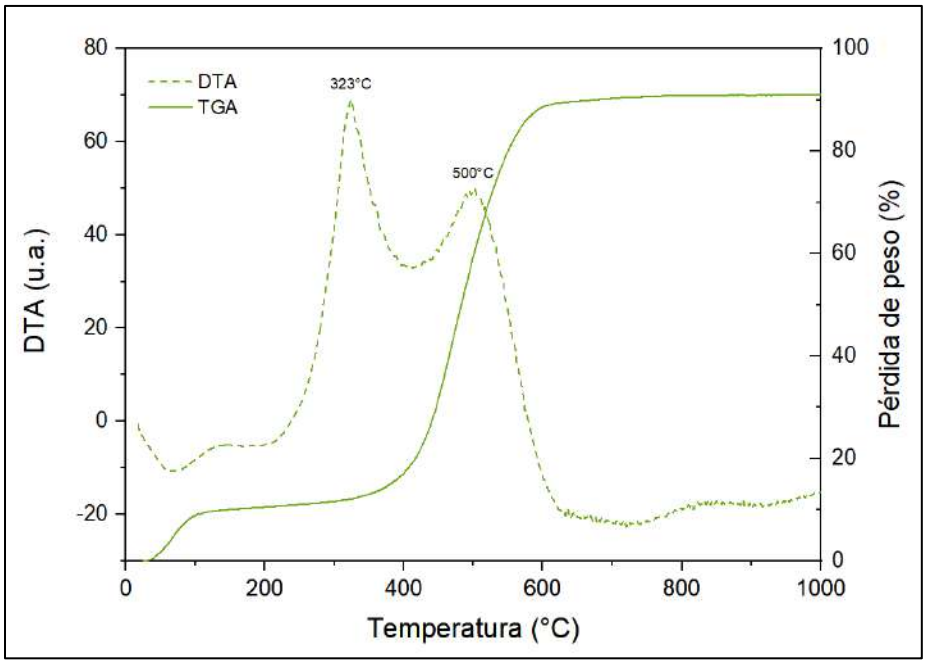


Figura 20. Análisis TGA-DTA del bagazo de cerveza

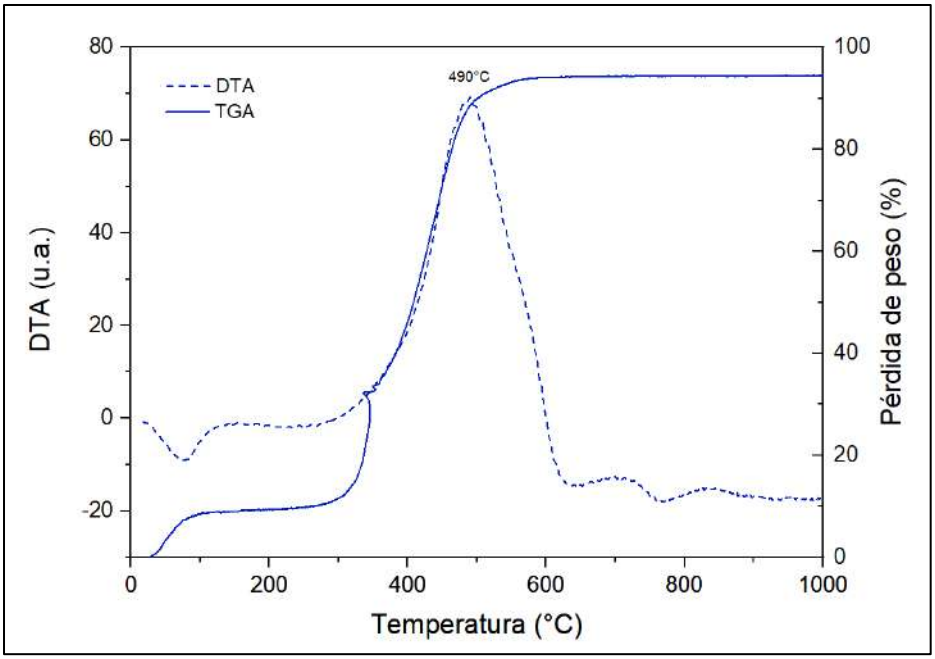


Figura 21. Análisis TGA-DTA del biocarbón

Los análisis termogravimétricos (TGA–DTA) del bagazo de cebada y su biocarbón (Figuras 20 y 21) evidencian diferencias significativas en su comportamiento térmico. La cebada presenta etapas de pérdida de masa, asociadas a la eliminación de humedad (<150 °C), seguida por la degradación de hemicelulosa y celulosa en el rango de 200–350 °C, y posteriormente la descomposición de lignina entre 350 °C y 500 °C [73]. En el gráfico de DTA se muestran picos característicos en 323 °C y 500 °C. En contraste, el biocarbón presenta un único pico principal en torno a 490 °C, asociado a la oxidación de carbono residual [75].

El análisis termogravimétrico (TGA–DTA) de la arcilla se puede observar en la Figura 22. El gráfico describe un comportamiento térmico característico de materiales predominantemente compuesto por minerales, con una pérdida de masa total del 8 %. En una primera etapa, por debajo de 100 °C, se observa una leve pérdida de masa asociada a la eliminación de agua físicamente adsorbida. El principal evento térmico se registró a 521 °C y se atribuye a la deshidroxilación de los minerales arcillosos, principalmente de la caolinita y la illita [70]. A temperaturas superiores, la señal observada alrededor de 834 °C puede estar relacionada con transformaciones estructurales por la formación de nuevas fases aluminosilicáticas [76]. Este comportamiento térmico resulta favorable para aplicaciones cerámicas, ya que permite un control adecuado de los procesos de cocción y contribuye a la estabilidad dimensional del material.

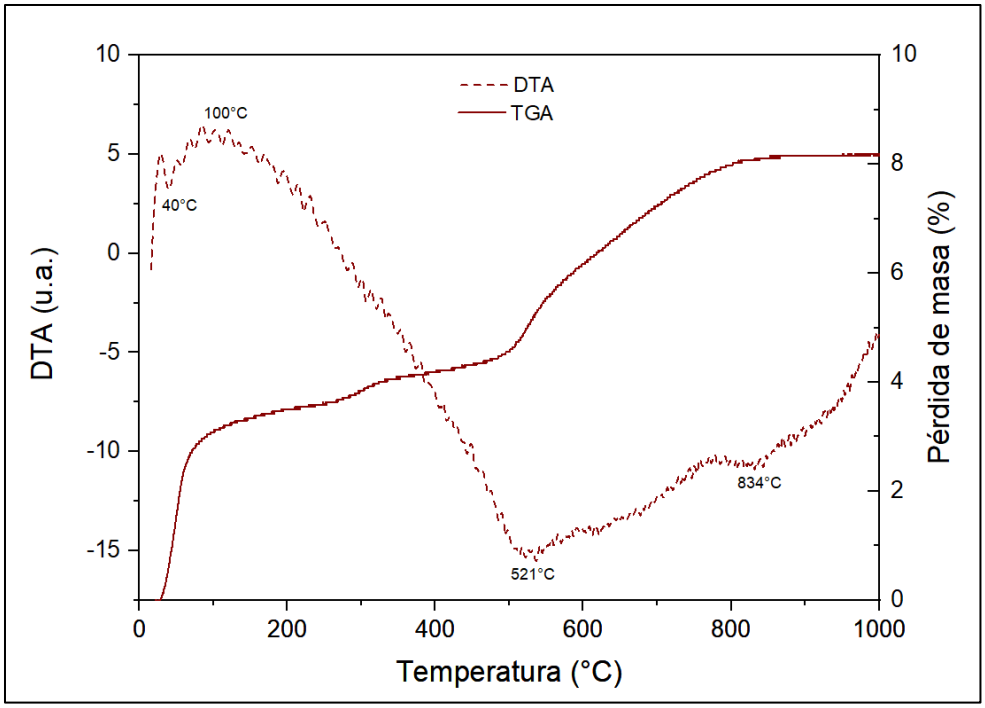


Figura 22. Análisis TGA-DTA de la arcilla

CAPÍTULO 3
ADSORCIÓN DE CONTAMINANTES

3.1. Ensayos de adsorción

3.1.1. Especies en disolución acuosa en función del pH

Las especies de arsénico más comúnmente reportadas en el ambiente, son las formas inorgánicas en sus estados de oxidación As (V) y/o As (III). Según el pH del medio, las especies pueden adquirir distintas cargas, lo que influye directamente en su comportamiento químico y en su interacción con las superficies adsorbentes [77].

En la figura 23, se muestran las especies de As(V) presentes en función del pH de la solución. En el presente trabajo se estudió As(V) debido a que es la especie de arsénico predominante en las aguas naturales de la Argentina [78]. El gráfico fue simulado utilizando el software Medusa, variando la concentración entre 0.01 mg/L y 100 mg/L. Se observa que el As(V) se encuentra en formas iónicas cargadas negativamente en la casi todo el rango de pH. A valores de pH inferiores a 2, predomina la especie neutra H_3AsO_4. A medida que el pH aumenta, esta especie pierde protones y se transforma sucesivamente en $H_2AsO_4^-$ y $HAsO_4^{2-}$, que son las formas predominantes entre pH 2 y 11. En medios altamente básicos, la especie dominante es AsO_4^{3-}. La presencia de carga negativa facilita su remoción mediante procesos de adsorción o intercambio iónico sobre superficies cargadas positivamente.

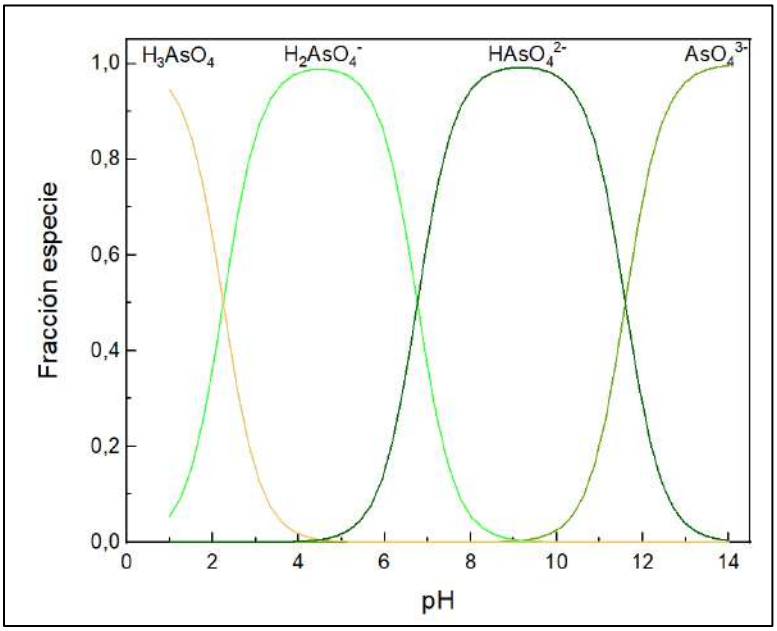


Figura 23. Especiación de As (V) en función del pH del medio para concentraciones iniciales entre 1 mg/L y 100 mg/L.

Haciendo un estudio similar para el cobre, se observa que la mayoría de los complejos que se forman son de Cu (I) o Cu (II). El comportamiento del cobre en solución acuosa depende fuertemente del pH. La Figura 24 muestra, al igual que con arsénico, un gráfico simulado con el software Medusa, variando las concentraciones entre 0.01 mg/L y 100 mg/L. En condiciones ácidas, predomina el ion Cu^{2+}. A medida que el pH aumenta, el cobre experimenta procesos de hidrólisis que conducen a la formación de especies como $Cu(OH)^{+}$ y $Cu_2(OH)_2^{2+}$. A pH superiores a 7 comienza a precipitar $Cu(OH)_2$. A valores de pH mayores a 10, pueden generarse complejos hidroxilados solubles de carácter aniónico como el $Cu(OH)_3^{-}$ y $Cu(OH)_4^{2-}$. Este comportamiento condiciona los mecanismos de remoción del cobre, ya que influye tanto en su disponibilidad en solución como en su interacción con las superficies adsorbentes.

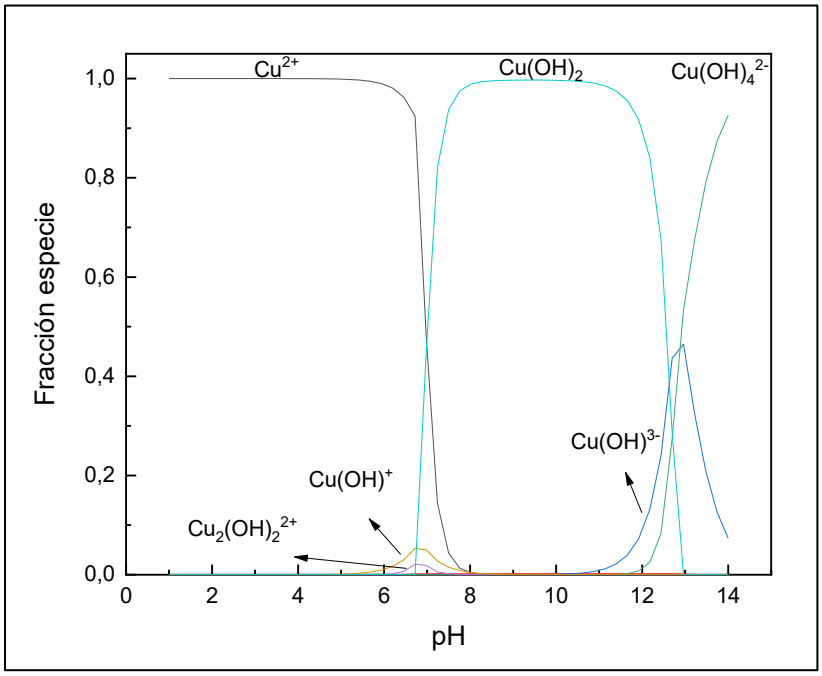


Figura 24. Especiación de Cu(II) en función del pH del medio para concentraciones iniciales entre 1 mg/L y 100 mg/L.

3.1.2. Determinación del pH de carga cero de los residuos

La determinación del pH de carga cero (pHpzc) del bagazo cervecero permitió establecer el valor de pH en el cual la superficie del material presenta carga neta nula. Este parámetro resulta fundamental para analizar las posibles interacciones electrostáticas entre el adsorbente y las especies contaminantes presentes en solución. A valores de pH inferiores al pHpzc, la superficie del residuo se carga positivamente, favoreciendo la interacción con especies aniónicas. En cambio, a valores de pH superiores al pHpzc, la superficie adquiere carga negativa, lo que puede generar repulsión frente a estas especies.

Para determinar el valor de pHpzc, se puso en contacto 0.1 g de adsorbente con 25 ml de agua destilada, ajustando los valores de pH inicial entre 3 y 11. Para realizar el ajuste de pH se

utilizaron soluciones de HCl (0.1 mol/L) y NaOH (0.1 mol/L). Las muestras se agitaron durante 24 horas, luego se filtraron y se registró el pH final de cada sistema. Las mediciones se realizaron por duplicado.

En la Figura 25 se presenta la determinación del pH de carga cero (pH final – pH inicial en función del pH inicial) para el bagazo y su biocarbón. Los valores de pHpzc obtenidos fueron de 5,4 y 6, respectivamente. El biocarbón exhibe un ligero desplazamiento hacia valores más neutros respecto de la biomasa original. Este comportamiento puede atribuirse a las modificaciones químicas y estructurales producidas durante el proceso de carbonización [79].

A partir de estos resultados, se decidió trabajar a un pH 6 para el cobre y a un pH 4 para el arsénico, con el objetivo de garantizar la interacción entre los iones metálicos y las biomasas.

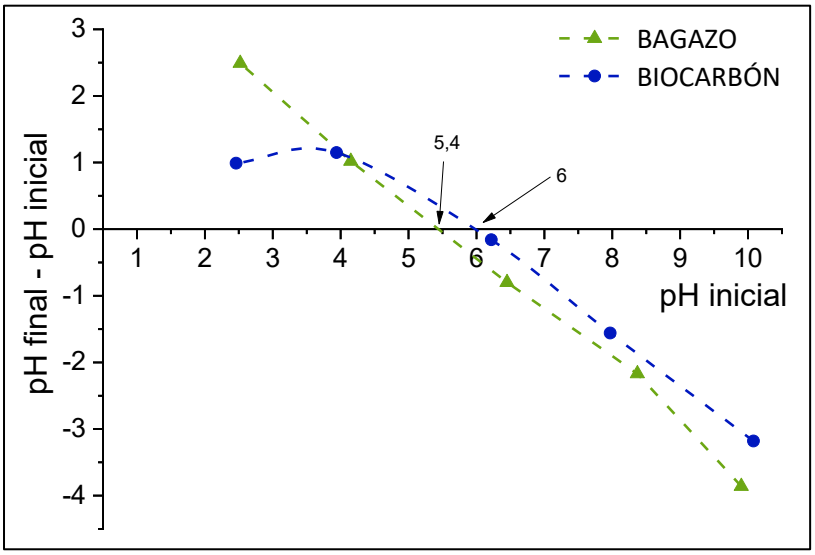


Figura 25. Punto de carga cero para el bagazo y su biocarbón

3.1.3. Metodología de los ensayos

Se realizaron ensayos de adsorción en modo batch a temperatura ambiente. Para ello, se prepararon soluciones stock a partir de sales inorgánicas de cada uno de los contaminantes estudiados, que posteriormente fueron diluidas a distintas concentraciones para realizar los ensayos de adsorción, con el fin de simular concentraciones de contaminantes presentes en cuerpos de agua. Todas las muestras se ensayaron por triplicado.

Para la preparación de las soluciones de cobre, se empleó $Cu(NO_3).3H_2O$ como precursor. En un primer paso, se preparó una solución stock de 1000 mg/L, a partir de la cual se obtuvieron soluciones de 1, 5, 10, 20, 50 y 100 mg/L. Para las soluciones de arsénico, se utilizó $Na_2HAsO_4.7H_2O$ para preparar una solución stock de 1000 mg/L. A partir de ésta, se realizaron las diluciones correspondientes para obtener soluciones finales de las mismas concentraciones empleadas para el cobre.

Los ensayos de adsorción se realizaron añadiendo 0.1 g de biomasa (bagazo o biocarbón) en 20 ml de solución, ya sea de As(V) o de Cu (II). Las muestras se agitaron orbitalmente a una velocidad de 200 rpm por 24 horas y luego fueron filtradas.

Para los estudios cinéticos de adsorción, se prepararon soluciones de As (V) y de Cu (II) de 10 mg/L, que se pusieron en contacto con 0.1 g de material adsorbente. Se investigó la evolución del proceso de adsorción variando el tiempo de contacto en un intervalo de 0 a 24 horas. Estos ensayos permitieron evaluar la velocidad del proceso de adsorción, determinar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio y ajustar a modelos cinéticos de pseudo primer o segundo orden.

Luego se analizó el comportamiento de adsorción en función de la concentración inicial de cobre y arsénico mediante el estudio de isotermas, utilizando el tiempo de equilibrio obtenido para cada contaminante. Las concentraciones utilizadas para estos ensayos fueron de 1, 5, 10, 20, 50 y 100 mg/L.

Se empleó espectrofotometría UV-visible (Shimadzu 3600 plus, USA) para cuantificar la concentración remanente en solución y, por diferencia, estimar el porcentaje de remoción del contaminante. La capacidad de adsorción de equilibrio se calculó utilizando la ecuación 2.

$$Qe\ \left(\frac{mg}{g}\right) = (Ci - Ce).\frac{V}{m} \qquad (2)$$

Siendo Ci y Ce (mg/L) las concentraciones iniciales y de equilibrio de Cu y As en solución, V (L) el volumen de la solución y m (g) el peso del adsorbente.

Las concentraciones de las soluciones se determinaron a partir de curvas de calibración. Asimismo, se analizaron blancos para cada sistema, constituidos por agua desionizada en contacto con 0.1 g de cebada malteada o biocarbón, sin presencia de contaminantes (As o Cu).

En la figura 26 se observan todas las etapas del proceso del armado de las soluciones de cobre. Los mismos pasos fueron repetidos para obtener las soluciones de arsénico.



Figura 26. Proceso completo de armado de soluciones para el Cu(II). (a) Peso de la sal necesaria, (b) preparación de solución stock de 1000 mg/L, (c) preparación de soluciones de menores concentraciones 1, 5, 10, 20, 50 y 100 mg/L, (d) agregado de biomasa a las soluciones, (e) agitación de 24 h, (f) proceso de filtrado, (g) etiquetado y guardado de las soluciones filtradas

3.1.4. Espectrofotometría UV-Visible

Los métodos espectroscópicos de análisis se basan en la medida de la radiación electromagnética que es absorbida o emitida por una sustancia. La espectrofotometría UV-Vis consiste en la medida de la absorción de las radiaciones electromagnéticas comprendidas en un intervalo espectral de 200 nm a 900 nm. El equipo de medición consta de una fuente de radiación, un monocromador, un compartimento de muestra y un detector [80].

Se emite, desde una fuente, un haz de radiación de longitud de onda predeterminada, con una potencia a la que le corresponde una intensidad de radiación inicial. Como producto de la interacción entre el haz y la materia, la intensidad del haz que atraviesa la muestra disminuye. Del cociente entre la intensidad de la radiación transmitida (I) de la muestra y la luz incidente (I_0) se define la transmitancia, T. El grado en que la radiación es absorbida al pasar a través de un medio homogéneo se expresa en términos de absorbancia, A, que corresponde al logaritmo de la transmitancia, según:

$$A = log\left(\frac{1}{T}\right) = log\left(\frac{I_0}{I}\right) \qquad (3)$$

La absorbancia se relaciona con la concentración de la especie absorbente. Esta relación se encuentra descrita por la ley de Beer-Lambert, la cual establece que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de la especie en solución (C) y a la longitud del camino óptico (l). Esta ley constituye la base de la mayoría de los métodos cuantitativos en espectroscopía UV-Visible.

$$A = \varepsilon \,.\, l \,.\, C \qquad (4)$$

El coeficiente de absorción molar (ε) depende de la sustancia y de la longitud de onda. La longitud de camino óptico (l) es el ancho de la celda que contiene la sustancia, que generalmente es de 1 cm para cubetas estándar.

Para analizar las muestras mediante espectrofotometría UV-Vis se utilizaron complejos coloreados, tanto para el Cu como para el As. Para el cobre, la concentración residual en solución se determinó mediante un método colorimétrico basado en la formación del complejo $Cu(DDTC)_2$, obtenido por la reacción entre los iones Cu(II) y el anión dietilditiocarbamato, que muestra su máximo de absorción a 440 nm.

La determinación de arsénico en solución se llevó a cabo utilizando el método del azul de molibdeno, el cual se basa en la formación de un complejo entre el arseniato y el molibdato de amonio, en presencia de ácido ascórbico. Este complejo genera un color azul cuya intensidad es proporcional a la concentración de arsénico presente. A diferencia del cobre, para iniciar la medición de estas soluciones se esperó una hora y media, con el fin de alcanzar la máxima formación y estabilización del complejo con molibdato. El complejo de molibdato presenta su máximo valor de absorbancia a 870 nm. En la Figura 27 se observan las soluciones obtenidas tras la aplicación de los métodos colorimétricos empleados para la determinación de Cu(II) y As(V).

Inicialmente, las mediciones de las muestras de arsénico presentaron inconsistencias en los resultados de absorbancia. Luego de varias repeticiones de los ensayos e investigación sobre la problemática, se identificó que la presencia de fosfatos en el bagazo y principalmente en el biocarbón que producía una sobreestimación de la absorbancia debido a la capacidad de los iones fosfatos a complejar también con el molibdato a 870 nm. Como estrategia para superar esta problemática, se incorporó una etapa de reducción de As(V) a As(III) en el procedimiento analítico, permitiendo diferenciar la señal correspondiente al arsénico de aquella asociada a los fosfatos. Esto se debe a que el As(III) no forma un complejo coloreado con el molibdato bajo las condiciones del ensayo, por lo que, luego de adicionar el agente reductor, la señal de absorbancia registrada corresponde únicamente a la interferencia generada por los fosfatos. De esta manera, la contribución real del arsénico pudo obtenerse por diferencia entre la señal total inicial y la señal medida tras la reducción. Esta metodología permitió corregir los valores de absorbancia del bagazo, pero no así los valores de absorbancia del biocarbón, por lo que no fue posible determinar una capacidad de adsorción de equilibrio.

Cabe destacar que también se evaluó la posible interferencia de los iones silicato, presentes mayormente luego del proceso de carbonización. Sin embargo, estos no evidenciaron efecto significativo sobre la señal analítica.

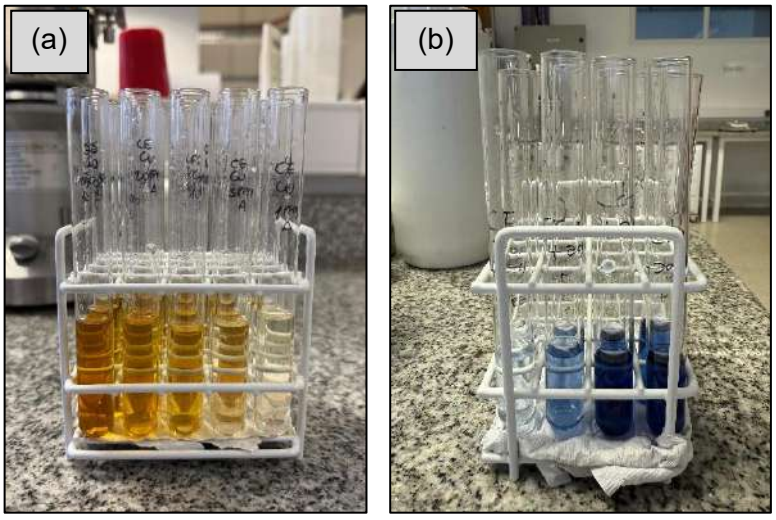


Figura 27. Soluciones preparadas con los métodos colorimétricos correspondientes al cobre (a) y al arsénico (b), para medir en el UV-Vis.

3.2. Capacidad de adsorción del bagazo y su biocarbón

3.2.1. Cinéticas de adsorción

Los estudios cinéticos de adsorción tienen como objetivo analizar la velocidad con la que ocurre el proceso de adsorción y la forma en la que evoluciona la cantidad de adsorbato retenido sobre el adsorbente en función del tiempo, hasta alcanzar el equilibrio. Estos estudios permiten comprender los mecanismos involucrados en la transferencia de masa y la interacción adsorbente–adsorbato.

En los ensayos cinéticos se mantuvo constante la concentración inicial del contaminante (10 mg/L), la masa de adsorbente (0.1 g), el volumen de solución (20 ml), la temperatura (20 °C), el pH (para cada contaminante) y la velocidad de agitación (200 rpm).

Los modelos cinéticos teóricos más comunes utilizados para modelar la cinética de los procesos de adsorción son el modelo de pseudo-primer orden y el modelo de pseudo-segundo orden.

Modelo cinético pseudo-primer orden

El modelo de pseudo-primer orden de Lagergren es uno de los más utilizados para describir la adsorción de un soluto desde una solución líquida. Este modelo se asocia a sistemas de adsorción física (fisisorción), en los que la velocidad de adsorción es proporcional a la diferencia entre la cantidad de soluto adsorbido en equilibrio y la cantidad adsorbida en un tiempo dado. El modelo de pseudo-primer orden de Lagergren se expresa en la ecuación 5 [81].

$$q_t = q_e.(1 - e^{-(k_1.t)}) \qquad (5)$$

Donde q_e y q_t (mg/g) son las capacidades de adsorción en el equilibrio y a un tiempo de contacto determinado t (min) y k_1 (min^{-1}) es la constante cinética de pseudo-primer orden.

Modelo cinético pseudo-segundo orden

En este modelo, la etapa limitante de la velocidad corresponde a la adsorción superficial que involucra quimisorción, donde la remoción del adsorbato desde la solución se debe a interacciones fisicoquímicas entre ambas fases. El modelo supone que la capacidad de adsorción es proporcional al cuadrado del número de sitios activos ocupados en el adsorbente [81].

$$qt = k_2 . {q_e}^2 . \frac{t}{(1 + k_2 . q_e . t)} \qquad (6)$$

Donde q_e y q_t (mg/g) son las capacidades de adsorción en el equilibrio y a un tiempo t (min) y k2 (mg/g.min) es la constante de velocidad de adsorción de segundo orden.

3.2.1.1. Cobre

Para analizar el comportamiento cinético de las soluciones de cobre se tomaron distintos tiempos: 2 h, 3 h, 6 h, 8 h, 16 h y 24 h.

En la Figura 28 y 29 se muestran los datos obtenidos de la capacidad de adsorción del Cu(II) en función del tiempo, para el bagazo y su biocarbón. En la tabla 2 se pueden observar todos los parámetros cinéticos de ambos modelos para cada biomasa.

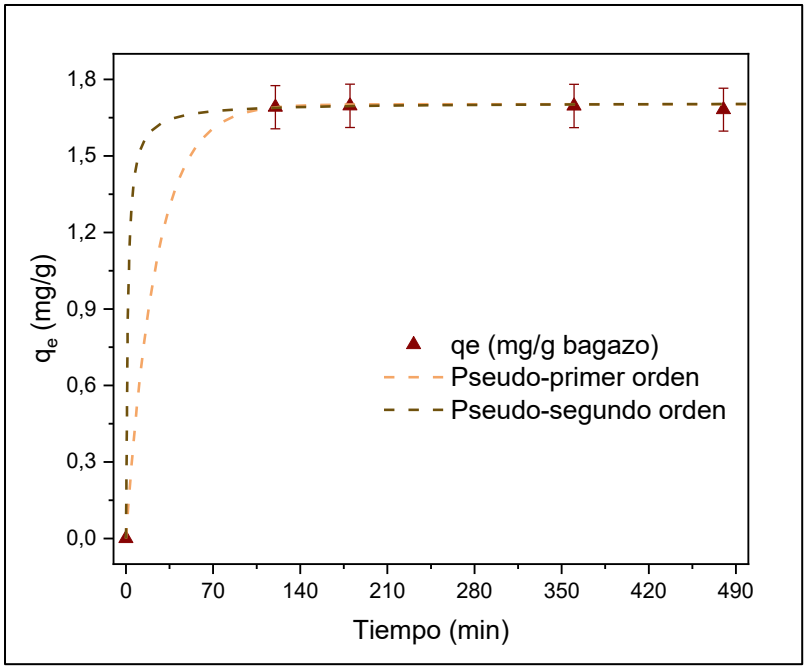


Figura 28. Capacidad de adsorción de Cu(II) en función del tiempo sobre el bagazo. Modelos cinéticos teóricos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden utilizados para modelar los datos experimentales.

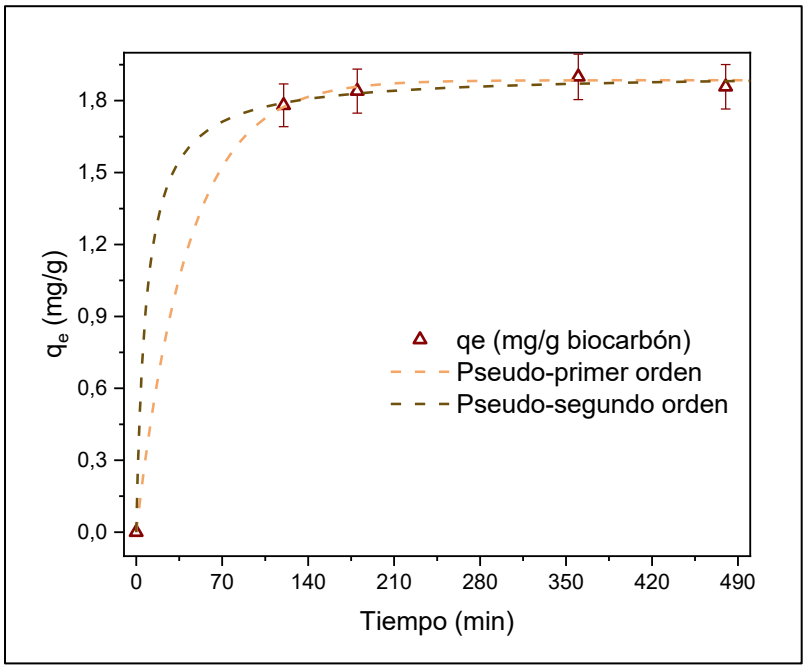


Figura 29. Capacidad de adsorción de Cu(II) en función del tiempo sobre el biocarbón. Modelos cinéticos teóricos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden utilizados para modelar los datos experimentales.

Tabla 2. Parámetros cinéticos para el cobre

Biomasa	Modelos cinéticos	q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1}) / k_2 (mg/g.min)	R^2
Bagazo	Pseudo primer orden	1.70 ± 0.01	0.04 ± 0.02	0.9982
	Pseudo segundo orden	1.71 ± 0.02	0.4 ± 0.8	0.9982
Biocarbón	Pseudo primer orden	1.87 ± 0.01	0.024 ± 0.002	0.9996
	Pseudo segundo orden	1.92 ± 0.02	0.06 ± 0.02	0.9994

En ambos materiales se observa una adsorción muy rápida durante los primeros minutos de contacto, seguida de una etapa de estabilización hasta alcanzar el equilibrio. Este comportamiento podría deberse a la elevada disponibilidad inicial de sitios activos superficiales que se va saturando a medida que pasa el tiempo. El biocarbón presentó una capacidad de adsorción ligeramente superior respecto del bagazo, alcanzando mayores valores de q_e.

Tanto para el bagazo como para el biocarbón, ambos modelos cinéticos describieron adecuadamente los datos experimentales, presentando coeficientes de correlación elevados y valores similares de RSS (no mostrados). Esto podría indicar que el proceso de adsorción no está dominado exclusivamente por un único mecanismo, lo que sugiere la presencia de fenómenos asociados tanto a fisisorción como a quimisorción.

A partir del análisis del gráfico, se definió un tiempo óptimo de contacto de 360 minutos para alcanzar el equilibrio de adsorción de cobre sobre ambos residuos.

3.2.1.2. Arsénico

Para los ensayos de arsénico se utilizaron tiempos de: 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 30 min, 1 h, 2 h, 3 h, 6 h, 8 h, 16 h y 24 h. En este caso, se analizaron únicamente las muestras de bagazo, ya que las muestras del biocarbón no pudieron ser ensayadas en el equipo de UV-Visible debido a las interferencias anteriormente descriptas.

En la Figura 30 se observan los puntos correspondientes a los valores experimentales obtenidos y las curvas correspondientes a ambos modelos cinéticos teóricos. En la Tabla 3, se visualizan los parámetros cinéticos obtenidos para el bagazo con arsénico.

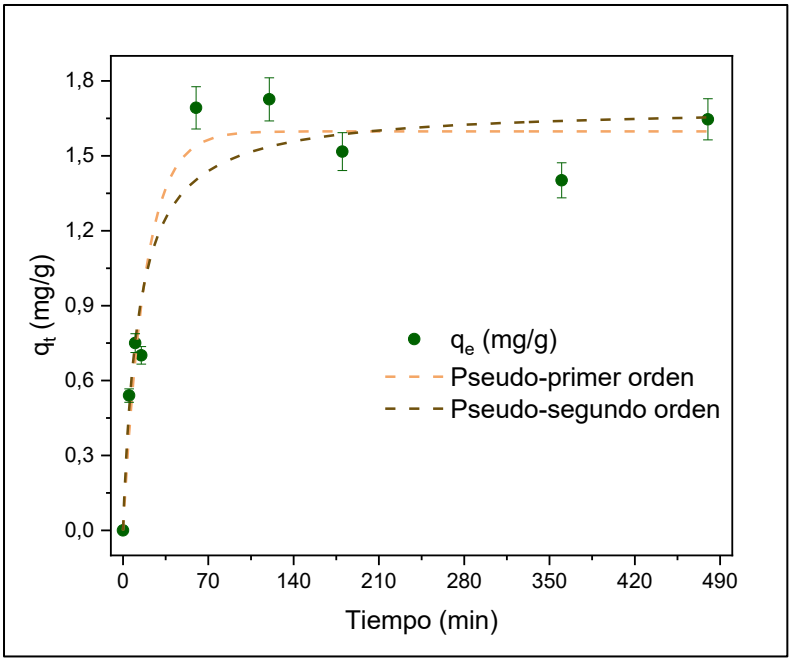


Figura 30. Capacidad de adsorción de As(V) en función del tiempo sobre el bagazo. Modelos cinéticos teóricos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden utilizados para modelar los datos experimentales.

Tabla 3. Parámetros cinéticos para el arsénico

Biomasa	Modelos cinéticos	q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1}) / k_2 (mg/g.min)	R^2
Bagazo	Pseudo primer orden	1.60 ± 0.07	0.05 ± 0.01	0.949
	Pseudo segundo orden	1.7 ± 0.1	0.047 ± 0.017	0.924

El perfil cinético muestra una adsorción rápida durante los tiempos iniciales de contacto. En los primeros minutos, al igual que en el caso del cobre, se observa un incremento pronunciado de q_t, indicando que existe una gran cantidad de sitios activos disponibles sobre la superficie de la biomasa. Luego, la velocidad de adsorción disminuye progresivamente hasta alcanzar el equilibrio, el cual se establece aproximadamente a los 180 minutos.

Al igual que en el caso del cobre, tanto el modelo de pseudo primer orden como el de pseudo segundo orden presentan coeficientes de correlación similares (R^2 =0.949 y R^2=0.924 respectivamente), por lo que no puede afirmarse que uno describa mejor el proceso que el otro.

3.2.2. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción son modelos que describen cómo interactúa un adsorbato con la superficie de un adsorbente cuando el sistema alcanza el equilibrio a una determinada concentración inicial de adsorbato. Estos ensayos permiten relacionar la cantidad de contaminante adsorbido por unidad de masa del adsorbente (q_e) con la concentración del

contaminante que permanece en solución al alcanzar el equilibrio (C_e). De esta forma, se puede determinar la capacidad máxima de adsorción del sistema.

Para llevar a cabo estos ensayos, se prepararon soluciones de distintas concentraciones iniciales de contaminantes (1, 5, 10, 20, 50 y 100 mg/L) y se dejaron agitando un tiempo igual al tiempo de equilibrio determinado en cada caso, 6 h para Cu (II) y 3 h para As (V).

Los datos experimentales fueron ajustados con los modelos teóricos de Langmuir y de Freundlich, que son dos de los modelos más utilizados para describir isotermas de adsorción.

Modelo de Langmuir

Este modelo asume que las partículas son adsorbidas en un número fijo de sitios localizados y bien definidos, que la adsorción se limita a una única capa de moléculas de soluto, que la entalpía de adsorción es la misma para todas las moléculas y que no existen interacciones entre las moléculas adsorbidas en sitios vecinos [81]. La ecuación 7 representa el modelo de Langmuir.

$$q_e = \frac{K_L.q_m.C_e}{1+K_L.C_e} \qquad (7)$$

Donde q_e (mg/g) es la cantidad de contaminante adsorbido en equilibrio, C_e (mg/L) es la concentración de equilibrio del contaminante en solución, q_m (mg/g) es la máxima capacidad de adsorción del adsorbente y K_L (L/mg) es la constante energética relacionada con el calor de adsorción.

Modelo de Freundlich

La isoterma de Freundlich es un modelo empírico ampliamente utilizado para describir procesos de adsorción sobre superficies heterogéneas. Este modelo asume la existencia de sitios activos con diferentes energías de adsorción y permite representar fenómenos de adsorción multicapa [82].

$$q_e = K_F.{C_e}^{1/n} \qquad (8)$$

Donde q_e (mg/g) es la máxima capacidad de adsorción en equilibrio, C_e (mg/L) es la concentración de equilibrio del adsorbato en solución, K_F (L/mg) es una constante relacionada a la capacidad de adsorción y (1/n) representa la intensidad de adsorción o la heterogeneidad de la superficie [82]. Cuando $0 < 1/n < 1$, la adsorción se considera favorable. La adsorción es desfavorable cuando $1/n > 1$ y se considera irreversible cuando $1/n = 1$.

3.2.2.1. Cobre

En la Figura 31 y 32 se observan las curvas correspondientes a los modelos de isotermas de adsorción del Cu (II) para la cebada y para el biocarbón. En la Tabla 4 se presentan los parámetros de ajuste de cada modelo.

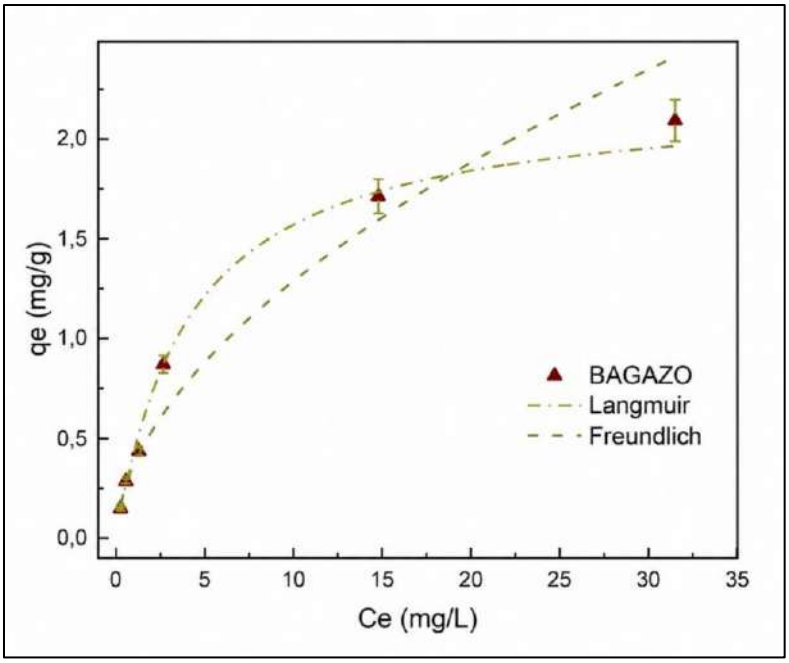


Figura 31. Capacidad de adsorción de equilibrio vs concentración de equilibrio para Cu(II) sobre bagazo. Modelos teóricos de isotermas de Langmuir y Freundlich utilizados para modelar los datos experimentales.

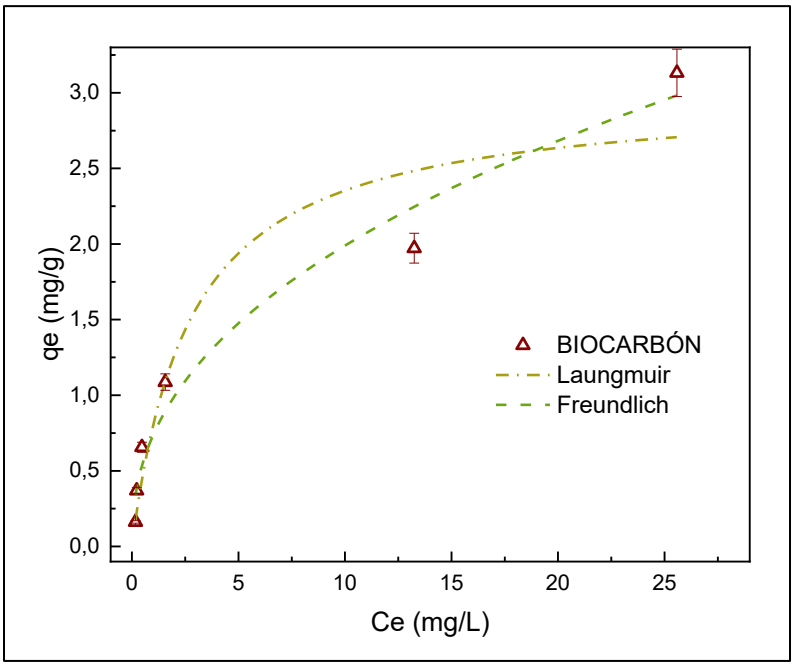


Figura 32. Capacidad de adsorción de equilibrio vs concentración de equilibrio para Cu(II) sobre biocarbón. Modelos teóricos de isotermas de Langmuir y Freundlich utilizados para modelar los datos experimentales.

Tabla 4. Parámetros de ajuste de los modelos de isotermas de adsorción para los datos experimentales de Cu

Biomasa	Modelo	q_{max} (mg/g)	n	K_L (L/mg) / K_F (L/mg)	R^2
Bagazo	Langmuir	2.2 ± 0.3	-	0.24 ± 0.04	0.9725
	Freundlich	-	1.8 ± 0.1	0.37 ± 0.03	0.946
Biocarbón	Langmuir	3.0 ± 0.4	-	0.4 ± 0.2	0.9201
	Freundlich	-	2.3 ± 0.3	0.74 ± 0.12	0.9713

Los resultados sugieren que ambos modelos describen adecuadamente el proceso de adsorción de Cu(II), aunque con comportamientos predominantes diferentes según el material. Mientras que el bagazo presentó un ajuste más cercano al modelo de Langmuir, el biocarbón mostró una mejor correlación con el modelo de Freundlich.

En el gráfico se puede observar que, en todo el rango de concentraciones evaluado, el biocarbón presenta mayores valores de q_e que el bagazo, lo que indica una mayor capacidad de adsorción de cobre luego del proceso de carbonización.

Por otro lado, los parámetros reportados de Freundlich informan que la adsorción puede considerarse favorable, siendo que n > 1 en ambos casos.

3.2.2.2. Arsénico

En la Figura 33 se presentan las curvas correspondientes a los modelos de Langmuir y Freundlich de isotermas de adsorción para el bagazo. La Tabla 5 reúne los parámetros de ajuste obtenidos para cada modelo.

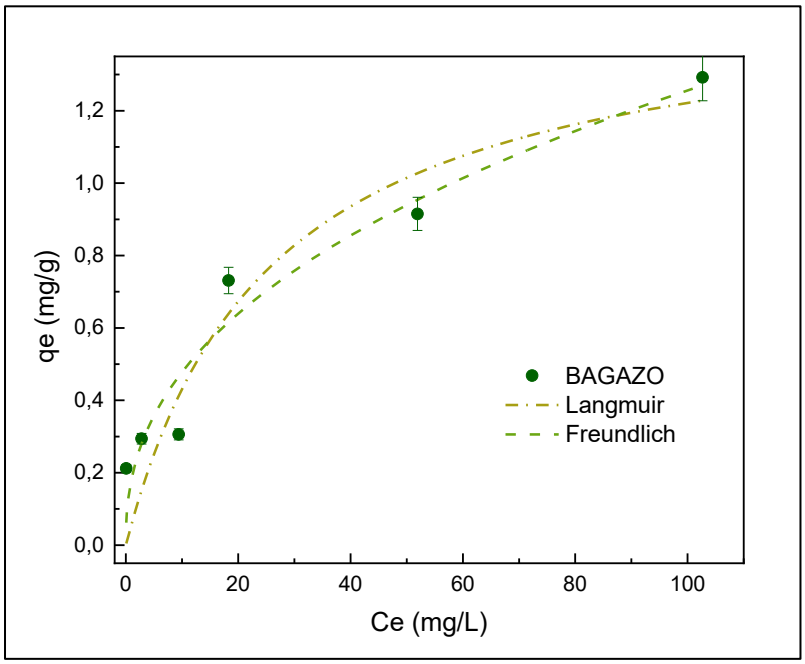


Figura 33. Capacidad de adsorción de equilibrio vs concentración de equilibrio para As(V) sobre bagazo. Modelos teóricos de isotermas de Langmuir y Freundlich utilizados para modelar los datos experimentales.

Tabla 5. Parámetros de ajuste de los modelos de isotermas de adsorción para los datos experimentales de As

Biomasa	Modelo	q_{max} (mg/g)	n	K_L (L/mg) / K_F (L/mg)	R^2
Bagazo	Langmuir	1.5 ± 0.3	-	0.04 ± 0.02	0.89
	Freundlich	-	2.38 ± 0.45	0.18 ± 0.06	0.93

Ambos modelos describieron adecuadamente los datos experimentales, aunque el modelo de Freundlich presentó un ajuste ligeramente superior (R^2 = 0.93) respecto al modelo de Langmuir (R^2 = 0.89). Este comportamiento sugiere que la adsorción ocurre sobre una superficie heterogénea, con sitios activos de distinta energía y posibles interacciones múltiples entre adsorbente y adsorbato [83]. El valor de n es mayor a 1, indicando que la adsorción es favorable para el caso del bagazo con arsénico.

3.3. Caracterización de los residuos luego de los ensayos de adsorción

Los residuos adsorbentes de Cu y As fueron secados en la estufa a 60 °C luego de los ensayos de adsorción, para ser caracterizados mediante FRX, FTIR y SEM-EDS.

Mediante los análisis por FTIR, se realiza una comparación entre el espectro de los materiales puros y luego de ser utilizadas como adsorbentes de los contaminantes. Los distintos gráficos

pueden revelar la desaparición, disminución de intensidad o desplazamiento de bandas características.

El análisis por SEM-EDS muestran los posibles cambios morfológicos de la superficie del material adsorbente tras los ensayos de adsorción y la presencia y distribución del contaminante adsorbido sobre la superficie de la biomasa analizada.

Los espectros de FRX obtenidos después de la adsorción evidenciaron la aparición de los picos característicos de Cu y As en las biomasas, confirmando la incorporación de ambos contaminantes. No obstante, la caracterización de los sólidos adsorbidos se profundizó mediante SEM-EDS y FTIR, ya que estas técnicas permiten analizar con mayor detalle la interacción entre los contaminantes y la superficie del adsorbente.

3.3.1. Cobre

En la Figura 34, se observan los espectros obtenidos por FTIR de la cebada y su biocarbón, tras ensayos de adsorción de cobre. Los desplazamientos observados en las bandas asociadas a grupos O–H (3285 cm^{-1}), C=O (1618 cm^{-1}) y C–O (1027 cm^{-1} y 1083 cm^{-1}) sugieren la participación de grupos funcionales oxigenados en el proceso de retención del metal. Pequeñas variaciones en la posición e intensidad de las bandas FTIR se asocian a mecanismos de complejación superficial y coordinación metal–oxígeno [84].

En las Figuras 35 se muestra el mapeo elemental obtenido mediante EDS para el bagazo, posterior al proceso de adsorción de cobre. Se confirmó la presencia del Cu adsorbido, observándose una dispersión relativamente homogénea en el área analizada. La micrografía SEM evidenció una morfología superficial irregular y heterogénea.

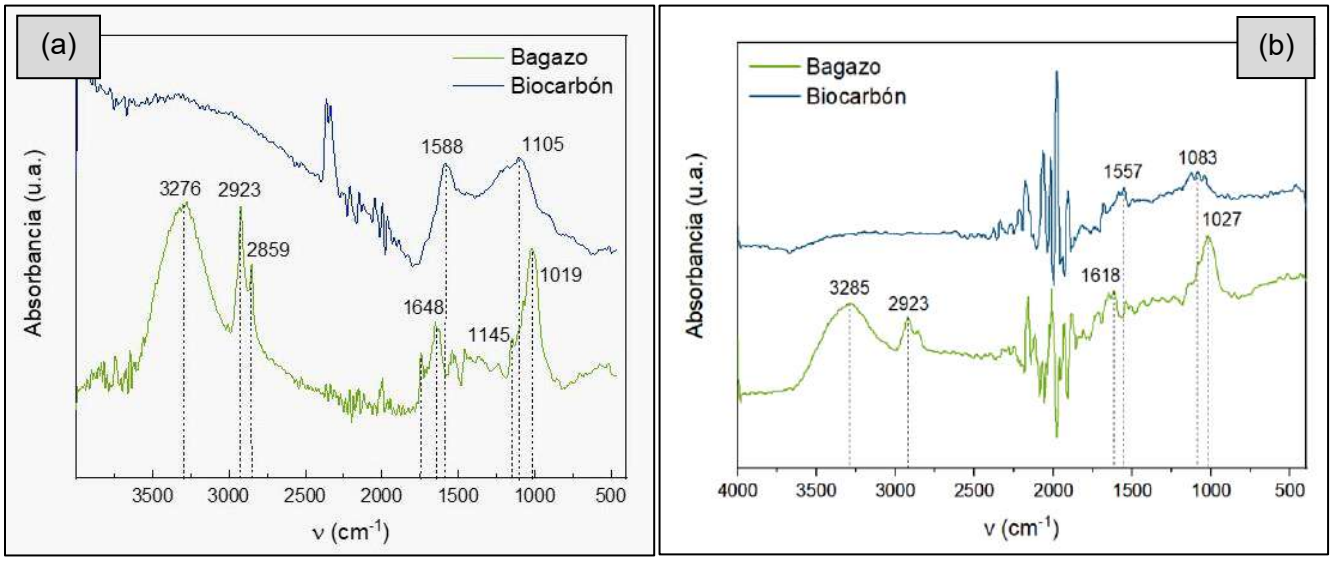


Figura 34. Espectro FTIR del bagazo y su biocarbón a) antes del ensayo de adsorción de cobre, b) luego del ensayo de adsorción de cobre

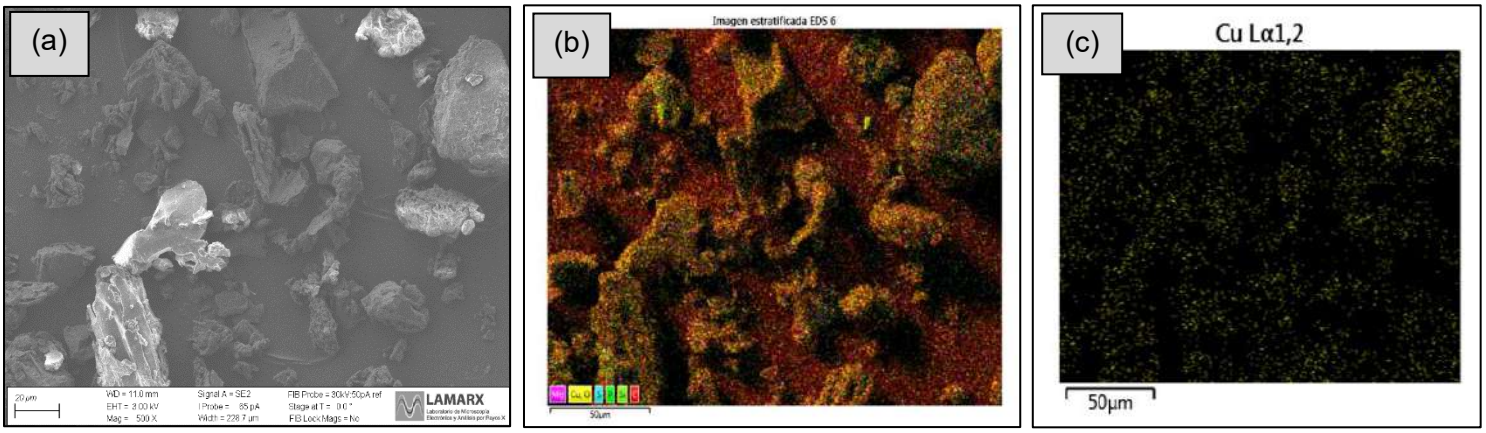


Figura 35. Análisis SEM-EDS del bagazo con cobre. (a) micrografía SEM, (b) imagen estratificada por EDS, (c) presencia de Cu en el área analizada.

A partir de las micrografías SEM del biocarbón (Figura 36) posterior al proceso de adsorción de cobre, se puede decir que las partículas presentan una estructura mucho más irregular y fragmentada. Los mapas elementales obtenidos mediante EDS confirmaron la presencia de Cu distribuido sobre la superficie del biocarbón. El metal se encontró disperso sobre toda la superficie analizada.

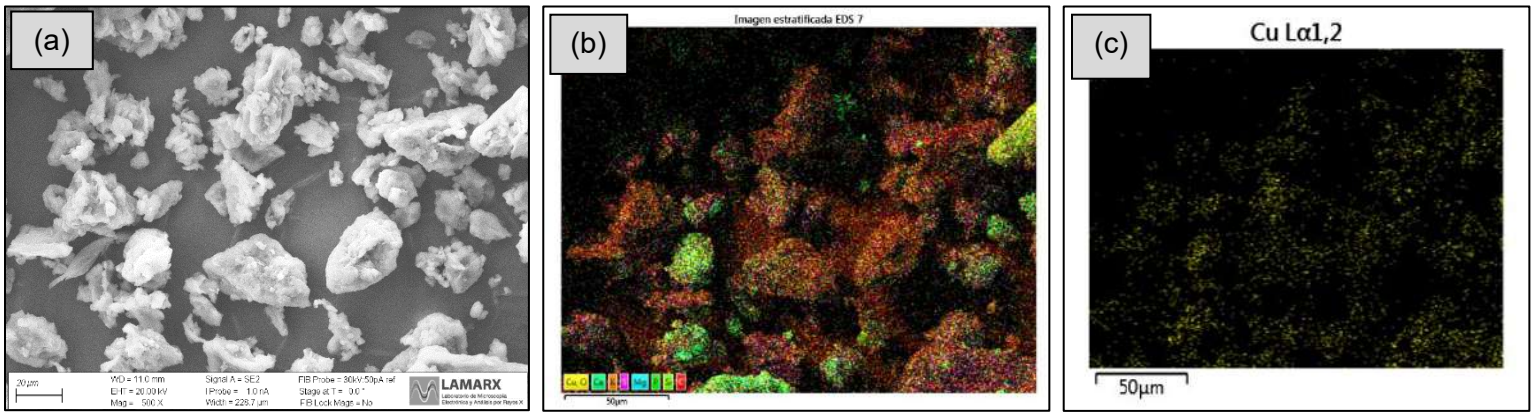


Figura 36. Análisis SEM-EDS del biocarbón con cobre. (a) micrografía SEM, (b) imagen estratisficada por EDS, (c) presencia de Cu en el área analizada.

3.3.2. Arsénico

Luego del proceso de adsorción de As, las bandas principales asociadas a grupos O–H (3276 cm^{-1}) y C–H (2923 cm^{-1}) alifáticos variaron su intensidad, pero permanecieron prácticamente en la misma posición. Sin embargo, se observaron desplazamientos en las bandas localizadas alrededor de 1634 cm^{-1} y 1030 cm^{-1}, correspondientes a enlaces C=O y C–O, lo que señala una posible participación de dichos grupos funcionales en la interacción con las especies de arsénico presentes en solución.

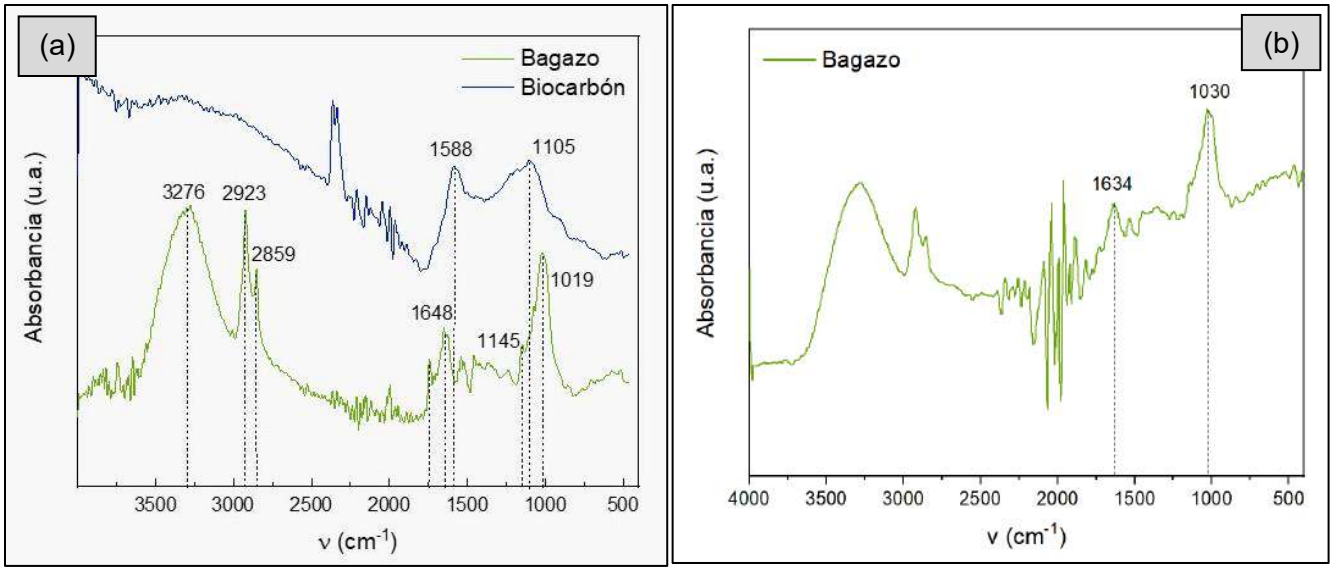


Figura 37. Espectro FTIR del bagazo a) antes del ensayo de adsorción de arsénico, b) posterior al ensayo de adsorción de arsénico

Las micrografías SEM del bagazo posterior al proceso de adsorción de arsénico (Figura 38) muestra el mismo tipo de superficie que en el caso del cobre. Por lo tanto, se podría determinar que la morfología superficial del bagazo no se vio afectada por la adsorción de los distintos contaminantes. El análisis elemental mediante EDS confirmó la presencia de As sobre la superficie de la biomasa, mostrando una distribución homogénea.

El cobre presentó una señal EDS más intensa y definida que el arsénico, lo que podría sugerir una mayor retención superficial del metal sobre la biomasa. No obstante, las diferencias en la intensidad y distribución de las señales también podrían atribuirse a las distintas interacciones superficiales establecidas entre cada contaminante y la matriz adsorbente.

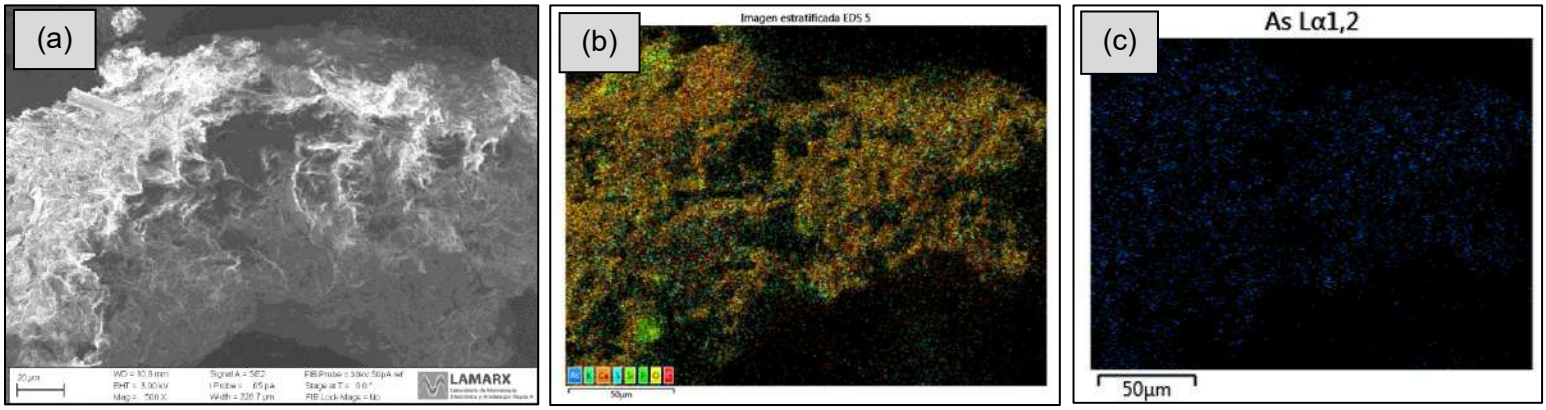


Figura 38. Análisis SEM-EDS del bagazo con arsénico. (a) micrografía SEM, (b) imagen estratisficada por EDS, (c) presencia de Cu en el área analizada.

CAPÍTULO 4
CONFORMADO Y CARACTERIZACIÓN DE LAS PIEZAS CERÁMICAS

4.1. Matrices cerámicas como alternativa para la valorización de residuos

Los ladrillos constituyen una de las invenciones más antiguas de la humanidad. Los primeros ladrillos, elaborados a partir de barro moldeado manualmente, comenzaron a fabricarse y secarse al sol antes del año 7000 a.C. La Gran Muralla China, por ejemplo, fue construida en el año 210 a.c. utilizando tanto ladrillos cocidos como ladrillos secados al sol [85].

Los ladrillos de mampostería poseen una vida útil extraordinariamente larga, lo que los convierte en una de las opciones más populares en la construcción. Hoy en día continúa siendo altamente competitivo, tanto desde el punto de vista técnico como económico, frente a otros sistemas constructivos. Según la Asociación Nacional de Constructores de Viviendas, la mampostería es uno de los elementos más duraderos de una vivienda y puede superar los 100 años de vida útil con un mantenimiento adecuado [85].

Los ladrillos generalmente presentan forma rectangular y se emplean en la construcción de muros, pavimentos y elementos arquitectónicos como columnas, arcos, hogares y chimeneas. Entre sus principales ventajas se destacan su elevada resistencia a la compresión, durabilidad, bajo mantenimiento y capacidad para adoptar distintas formas. Además, son económicos, livianos y fáciles de trabajar.

La principal materia prima para su fabricación es la arcilla, aunque también se emplean suelos arcillosos, pizarras blandas (soft slate) y esquistos (shale), que generalmente se extraen de explotaciones a cielo abierto. Esta actividad puede provocar alteraciones en los sistemas de drenaje, la vegetación y los hábitats de la fauna silvestre [86].

Las arcillas utilizadas para la fabricación de ladrillos presentan una composición muy variable, dependiendo de la región de donde provenga el suelo. En diferentes proporciones, están constituidas principalmente por sílice, alúmina, cal, hierro, manganeso, azufre y fosfatos.

Los ladrillos pueden clasificarse de distintas maneras según su material de fabricación, función estructural o acabado superficial. Existen ladrillos cerámicos de arcilla cocida (macizos, huecos, portantes y vistos), ladrillos de hormigón, ladrillos refractarios y ladrillos especiales (como los ecológicos). La selección del tipo de ladrillo depende de los requerimientos mecánicos, térmicos, estéticos y de durabilidad de la aplicación [87].

Tradicionalmente, los ladrillos se fabricaban mezclando materias primas vírgenes, moldeándolas, secándolas y posteriormente sometiéndolas a cocción. En la actualidad, sin embargo, la producción de ladrillos pone cada vez más énfasis en la reutilización de residuos de ladrillos ya fabricados y de desechos industriales [85]. Este cambio busca disminuir el consumo de recursos

naturales, reducir los costos de fabricación y el impacto ambiental asociado tanto a la extracción de arcillas como a la disposición de residuos.

4.2. Procesamiento de conformado de la matriz cerámica

El proceso de fabricación de los ladrillos se definió en función de las propiedades de la arcilla y de la respuesta térmica de los residuos analizados, utilizando condiciones de temperatura y presión compatibles con el proceso de fabricación de los ladrillos huecos obtenidos por extrusión en planta.

4.2.1. Dosificación de la materia prima

Las materias primas necesarias para la fabricación de ladrillos fueron:

- Arcilla brindada por fabricante de ladrillos local
- Bagazo de cerveza contaminado (con As o Cu) y sin contaminar
- Biocarbón del bagazo de cerveza contaminado (con As o Cu) y sin contaminar
- Agua destilada

Se elaboraron matrices cerámicas con una composición de 10 % p/p de bagazo cervecero o biocarbón y 90 % p/p de arcilla. La masa total de cada probeta fue de 90 g, por lo que se incorporaron 9 g del residuo correspondiente, ya sea contaminado o sin contaminar, y 81 g de arcilla. Posteriormente, se añadieron 10 ml de agua destilada con el fin de homogeneizar la mezcla y facilitar su conformado. Se fabricaron tres ladrillos de cada composición, con el objetivo de obtener resultados representativos y disponer de muestras suficientes para la realización de los distintos ensayos mecánicos. Las formulaciones elaboradas para la fabricación de los ladrillos se especifican en la Tabla 6.

Tabla 6. Composición de las matrices cerámicas

Nomenclatura	Arcilla (g)	Bagazo (g)	Biocarbón (g)	Contaminante adsorbido
ARC1	90	0	0	-
ARC2	90	0	0	-
CE101	81	9	0	-
CE102	81	9	0	-
CE103	81	9	0	-
CH101	81	0	9	-
CH102	81	0	9	-
CH103	81	0	9	-
CECU101	81	9	0	Cobre
CECU102	81	9	0	Cobre
CECU103	81	9	0	Cobre
CEAS101	81	9	0	Arsénico
CEAS102	81	9	0	Arsénico
CEAS103	81	9	0	Arsénico
CHCU101	81	0	9	Cobre

CHCU102	81	0	9	Cobre
CHCU103	81	0	9	Cobre

4.2.2. Etapas de procesamiento del ladrillo

El proceso de fabricación de ladrillos es simple y consiste en tres etapas principales: conformado, secado y cocción.

Conformado

Las matrices cerámicas se conformaron mediante prensado uniaxial utilizando un molde rectangular de acero de 70 mm × 40 mm × 18 mm. El proceso se llevó a cabo en una prensa hidráulica accionada por un motor de 3 hp, equipada con un pistón de aproximadamente 1.5 pulgadas y un plato de compresión de 4 pulgadas de diámetro. El molde y la prensa utilizados para conformar los ladrillos se pueden observar en la Figura 39. Se aplicó una presión de compactación de 25 MPa durante 10 segundos, obteniéndose las piezas en verde, que posteriormente fueron desmoldadas.

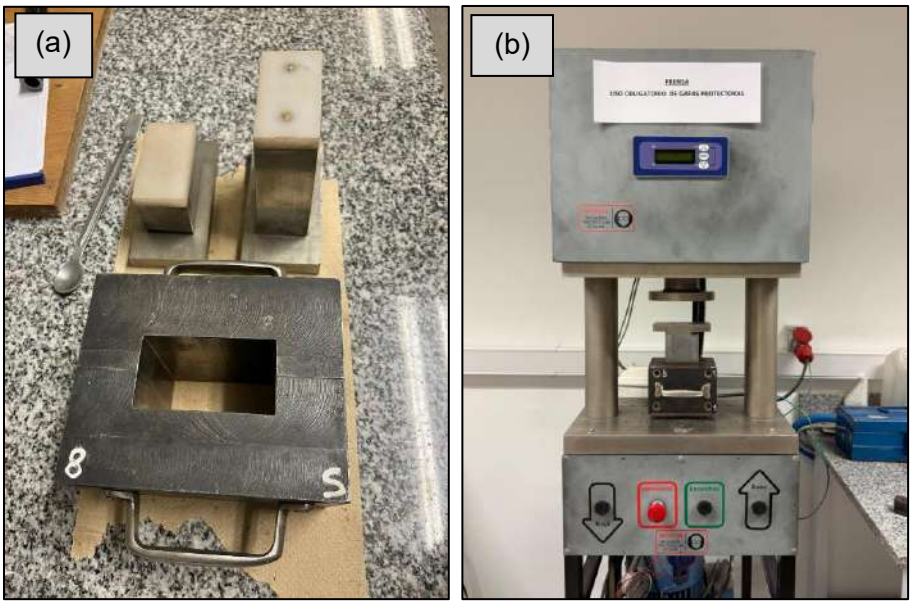


Figura 39. Molde (a) y prensa (b) utilizados para la fabricación de los ladrillos

Secado

Una vez desmoldadas, las piezas se dejaron secar al aire durante 24 h con el fin de reducir su contenido de humedad y minimizar la aparición de deformaciones durante las etapas posteriores del procesamiento. La Figura 40 muestra el aspecto de las piezas obtenidas en verde, que presentaron forma compacta, con distintas tonalidades de marrones.



Figura 40. Matrices cerámicas en verde

Cocción

El sinterizado de los ladrillos se realizó en un horno eléctrico Indef modelo 332 (Figura 41). El proceso se llevó a cabo mediante un ciclo térmico que consistió en una velocidad de calentamiento de 1 °C/min hasta alcanzar los 950 °C. Una vez alcanzada dicha temperatura, las muestras se mantuvieron durante 3 horas con el fin de completar las transformaciones térmicas y favorecer la consolidación de la matriz cerámica. Posteriormente, se realizó un enfriamiento controlado a una velocidad de 5 °C/min hasta temperatura ambiente. La Figura 42 muestra el aspecto de los ladrillos sinterizados. Luego de la sinterización, todas las muestras adquirieron una coloración rojiza atribuida a la presencia de óxidos de hierro en la arcilla [70].



Figura 41. Horno eléctrico Indef modelo 332

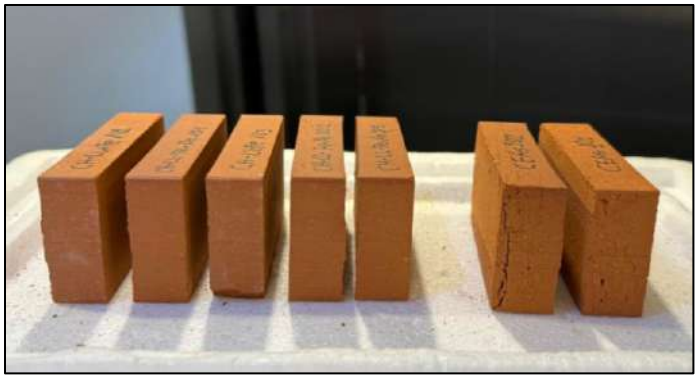


Figura 42. Ladrillos luego del proceso de sinterizado

4.3. Caracterización de las matrices cerámicas

Se determinaron las propiedades físico-químicas y mecánicas de los ladrillos, con el objetivo de evaluar su potencial, tanto de los elaborados incluyendo residuos con As(V) o Cu(II) adsorbidos, así como de aquellos preparados sin contaminantes. Los resultados obtenidos se compararon con los correspondientes a los ladrillos de referencia (realizados 100% de arcilla) y los de ladrillos comerciales.

En primer lugar, se evaluaron sus propiedades físico-químicas mediante la determinación de la pérdida de peso, contracción volumétrica, densidad, porosidad y adsorción de agua. Posteriormente, se determinaron sus propiedades mecánicas mediante ensayos de compresión y flexión, a partir de los cuales se obtuvieron parámetros como la tensión máxima, la deformación a la rotura, el módulo elástico y el módulo de rotura a la flexión (MOR).

4.3.1. Pérdida de peso

La pérdida de masa de las matrices cerámicas ocurre en dos etapas del proceso de fabricación. La primera corresponde al secado de las piezas en verde, donde tiene lugar la evaporación del agua libre, generando la denominada pérdida de peso en verde (PPV). La segunda se produce durante el proceso de sinterizado y se conoce como pérdida de peso en sinterizado (PPS). La suma de ambas contribuciones corresponde a la pérdida de peso total (PPT).

La mayor pérdida de masa tiene lugar durante el sinterizado. Por este motivo, resulta de interés determinar la pérdida por ignición LOI (Loss on Ignition), definida como la disminución de masa experimentada por las piezas durante la cocción [88]. Este parámetro se calcula a partir de la diferencia entre la masa de la muestra luego del secado y la masa final obtenida tras el sinterizado. El valor de LOI está asociado principalmente a la eliminación del agua estructural de los minerales arcillosos, la combustión de la materia orgánica y la descomposición de compuestos volátiles, como los carbonatos presentes en las materias primas. Para calcular el valor de LOI se utilizó la ecuación 11.

$$LOI\ (\%) = \frac{(Peso\ Seco - Peso\ Sinterizado)}{Peso\ Seco}\ x\ 100 \qquad (11)$$

En la Tabla 7 se presentan los valores promedio del peso de las matrices cerámicas en verde, en seco (luego de 24 horas) y luego del proceso de sinterizado, junto con la pérdida por ignición, para cada una de las composiciones evaluadas.

Tabla 7. Valores de LOI (%) según la composición de la matriz cerámica.

Composición	Peso en verde (g)	Peso en seco (g)	Peso sinterizado (g)	LOI (%)
CE10	99.0 ± 0.4	93.1 ± 0.5	75.8 ± 0.3	19
CECU10	99.5 ± 0.2	96.3 ± 0.3	76.3 ± 0.5	21
CEAS10	99.5 ± 0.1	96.4 ± 0.5	75.8 ± 0.2	21
CH10	99.5 ± 0.1	91.6 ± 0.6	77.0 ± 0.1	16
CHCU10	99.6 ± 0.1	96.6 ± 0.3	76.5 ± 0.1	21

Para analizar los resultados, hay que tener en cuenta que el bagazo constituye una biomasa lignocelulósica que aún conserva hemicelulosa, celulosa y lignina, componentes que se degradan durante el calentamiento liberando una importante cantidad de compuestos volátiles. Por el contrario, el biocarbón ya ha sido sometido previamente a un proceso de calcinación, por lo que gran parte de dichos compuestos fueron eliminados antes de su incorporación a la matriz cerámica. Como consecuencia, el biocarbón experimentó una menor pérdida de peso durante la cocción. El ladrillo con biocarbón presentó una pérdida de masa de 15,923 %, mientras que el ladrillo con bagazo alcanzó un valor de 18,585 %. La menor pérdida de peso del biocarbón sugiere una menor generación de defectos internos asociados a la descomposición del residuo.

No obstante, la disminución de masa asociada a un mayor LOI no necesariamente constituye un aspecto desfavorable. La obtención de ladrillos más livianos puede resultar beneficiosa desde el punto de vista constructivo, ya que reduce la carga permanente sobre la estructura, facilita su manipulación y transporte, y mejora el aislamiento térmico de las piezas [89].

Al comparar las matrices elaboradas con residuos contaminados y no contaminados, se observa que la incorporación de Cu(II) o As(V) adsorbidos produjo un incremento en los valores de LOI. Esta tendencia se registró tanto en los ladrillos con bagazo como en aquellos con biocarbón. Asimismo, las matrices elaboradas con residuos contaminados presentaron una menor pérdida de masa durante el secado. Este comportamiento sugiere una menor cantidad de agua retenida antes del sinterizado y podría estar relacionado con las modificaciones superficiales que experimentan las biomasas durante el proceso de adsorción, debido a la interacción de los contaminantes con sus grupos funcionales.

4.3.2. Contracción volumétrica

La contracción volumétrica representa la disminución del volumen que experimentan las matrices cerámicas durante el proceso de fabricación, como consecuencia de la eliminación del agua, la combustión de la materia orgánica y de los mecanismos de sinterización que promueven la densificación del material. Su magnitud depende tanto de la composición de las materias primas como de las condiciones del tratamiento térmico empleadas.

Este parámetro puede aportar información sobre la evolución de las piezas durante el proceso de sinterización y se encuentra relacionado con la porosidad y las propiedades mecánicas del

material. Sin embargo, su magnitud depende tanto del grado de densificación alcanzado como de la composición de las materias primas. Contracciones excesivas pueden generar tensiones internas que favorecen la aparición de deformaciones, fisuras o fracturas, afectando la calidad final de las piezas cerámicas [90]. Para que un ladrillo sea considerado de buena calidad, los valores de la contracción volumétrica deben ser inferiores al 8 % [91].

La contracción volumétrica se determinó a partir de la variación de las dimensiones (largo, ancho y espesor) de las piezas entre el estado en verde y el estado sinterizado. Se calcularon los volúmenes correspondientes a ambos estados y, posteriormente, se determinó la contracción volumétrica utilizando la ecuación 12. Cada dimensión fue tomada en tres partes distintas de cada probeta, empleando el valor promedio para los cálculos. En la Tabla 8 se presentan los valores de contracción volumétrica de las matrices cerámicas correspondientes a las distintas composiciones evaluadas.

$$\Delta V(\%) = \frac{(Volumen\ en\ verde - Volumen\ sinterizado)}{Volumen\ en\ verde} x\ 100 \qquad (12)$$

Tabla 8. Valores de ∆V (%) según la composición de la matriz cerámica.

Composición	Volumen en verde (cm^3)	Volumen sinterizado (cm^3)	∆V (%)
CE10	56.3	55.8	0.8
CECU10	58.3	57.3	1.7
CEAS10	53.6	52.5	1.9
CH10	53.6	53.0	1.1
CHCU10	55.0	54.1	1.6

Si bien las diferencias entre ambas composiciones no son muy grandes, los ladrillos con biocarbón presentaron una contracción ligeramente superior a la de los ladrillos con bagazo. Este comportamiento podría indicar una mayor densificación de la matriz durante el sinterizado. Sin embargo, también puede verse influenciado por las diferencias en la composición de los ladrillos y por las transformaciones que experimentan las materias primas durante el tratamiento térmico.

En las matrices elaboradas con residuos contaminados se observó un incremento de la contracción volumétrica respecto de sus correspondientes muestras sin contaminar. Esta tendencia coincide con el aumento registrado en los valores de LOI. Probablemente, las variaciones observadas estén relacionadas con el estado de las biomasas luego del proceso de adsorción y secado, previo a su incorporación en las mezclas cerámicas.

Todas las muestras se secaron durante 24 h en el mismo laboratorio y bajo el mismo procedimiento experimental. Aun así, las variaciones de temperatura y humedad ambiente asociadas a las distintas épocas del año podrían haber afectado la velocidad de secado y el contenido de humedad de las piezas antes del sinterizado.

4.3.3. Densidad picnométrica

La densidad picnométrica (ρpic) se determinó sobre las piezas cerámicas sinterizadas mediante la técnica de picnometría con kerosene, utilizando el principio de Arquímedes. El experimento se

basó en la norma IRAM 12517, que establece el método para determinar el peso específico real de los materiales refractarios [92]. Para eso se utilizó kerosene como fluido de densidad conocida a 20°C ($\rho_{kerosene}$=0.7923 g/cm^3), un baño termostático de agua a 37°C, una balanza analítica y picnómetros de 25 cm^3. El mismo procedimiento fue repetido para el bagazo y el biocarbón.

Las muestras fueron molidas en un mortero de ágata hasta obtener un polvo, que luego fue tamizado utilizando una malla N° 70 (210 micrones). Se colocaron 4,5 g de muestra en los picnómetros previamente calibrados. Los picnómetros se llenaron parcialmente con kerosene y luego fueron sometidos a vacío durante 30 minutos para eliminar el aire retenido entre las partículas del sólido. Posteriormente, se completó el llenado con kerosene y se mantuvieron sin tapa durante 15 minutos en el baño de agua termostatizado para alcanzar el equilibrio térmico.

Durante el proceso, se registraron las masas correspondientes al picnómetro vacío (m_0), al picnómetro con kerosene (m_1), al picnómetro con la biomasa (m_2) y al picnómetro con la muestra de biomasa y kerosene (m_3). La densidad picnométrica se calculó utilizando estas mediciones, a partir de la ecuación 13.

$$\rho_{pic} = \frac{m_m \, x \, \rho_{kerosene}}{m_m + m_k - m_{m+k}} \qquad (13)$$

Siendo $m_m = m_2 - m_0$,

$m_k = m_1 - m_0$,

$m_{m+k} = m_3 - m_0$.

Los valores de densidad picnométrica obtenidos fueron de 2.95 g/cm^3 para la serie CE10 y de 2.72 g/cm^3 para la CH10.

4.3.4. Porosidad y absorción de agua

Con el objetivo de completar la caracterización textural de las matrices cerámicas, se determinaron la densidad aparente, la absorción de agua y la porosidad aparente mediante el método de Arquímedes, siguiendo el procedimiento establecido en la norma IRAM 12510 [93]. Estos resultados, junto con la densidad picnométrica, permitieron calcular la porosidad verdadera y la porosidad cerrada.

Se cortaron los ladrillos para obtener piezas de sección cuadrada de 18 mm de lado. Las probetas se secaron en estufa a 110 °C durante 24 horas hasta alcanzar un peso constante y, una vez enfriadas a temperatura ambiente, se midió su peso seco.

Posteriormente, las muestras se sumergieron completamente en agua destilada y se mantuvieron en ebullición durante 30 minutos para favorecer la saturación de los poros abiertos. Una vez enfriadas hasta temperatura ambiente, se determinó la masa de las probetas sumergidas en agua (m_2) mediante una balanza hidrostática equipada con un dispositivo de inmersión. Luego, las muestras fueron retiradas del agua y secadas superficialmente con un paño

absorbente húmedo, eliminando únicamente el exceso de agua presente sobre la superficie. Inmediatamente después, se registró la masa saturada (m_3) de las probetas.

Finalmente, se colocaron las probetas en la estufa a 110 °C durante otras 24 horas y se midió nuevamente su peso seco. Los dos valores obtenidos de peso seco (antes y después de la inmersión) se promediaron para obtener un valor de m_1.

A partir de las masas obtenidas en estado seco (m_1), sumergido (m_2) y saturado (m_3), y considerando que la densidad del agua a la temperatura del ensayo era de 0.99802 g/cm^3, se calcularon la densidad aparente, la porosidad aparente y la absorción de agua mediante las ecuaciones 14, 15 y 16, respectivamente.

$$\rho_{aparente} = \frac{m_1 \, x \, \rho_{H2O}}{m_3 - m_2} \qquad (14)$$

$$\pi_{aparente} = \frac{(m_3 - m_1) \, x \, 100}{m_3 - m_2} \qquad (15)$$

$$C_{H2O} = \frac{(m_3 - m_1) \, x \, 100}{m_1} \qquad (16)$$

La densidad aparente representa la relación entre la masa seca y el volumen aparente de la pieza, el cual comprende la fracción sólida del material junto con el volumen ocupado por los poros. La absorción de agua expresa la capacidad del material para incorporar y retener agua en los poros abiertos. La porosidad corresponde a la fracción del volumen total ocupada por espacios vacíos. Según su conectividad, los poros pueden clasificarse en abiertos y cerrados. Los poros abiertos presentan comunicación con la superficie exterior, permitiendo el ingreso y transporte de fluidos, mientras que los poros cerrados permanecen completamente aislados y contribuyen principalmente a la densidad y al comportamiento mecánico del material [94]. La porosidad verdadera comprende el conjunto de ambos tipos de poros, mientras que la porosidad aparente considera únicamente los poros abiertos. La porosidad verdadera se determinó a partir de la ecuación 17. La porosidad cerrada se calculó como la diferencia entre la porosidad verdadera y la porosidad aparente.

$$\pi_{verdadera} = \frac{(\rho_{pic} - \rho_{ap}) \, x \, 100}{\rho_{pic}} \qquad (17)$$

La Tabla 9 resume todos los valores obtenidos para las matrices cerámicas realizadas con bagazo y con biocarbón.

Tabla 9. Densidad y porosidad de las matrices cerámicas ensayadas según su composición.

Serie	ρ_{pic} (g/cm^3)	ρ_{ap} (g/cm^3)	Π_{ap} (%)	Π_v (%)	Π_c (%)	C_{H2O} (%)
CE10	2.9 ± 0.1	1.5 ± 0.1	45.2 ± 0.8	50.1 ± 0.7	4.9 ± 0.1	30.6 ± 0.9
CH10	2.7 ± 0.1	1.5 ± 0.1	44.6 ± 0.1	46.5 ± 0.2	1.9 ± 0.1	30.5 ± 0.2

La densidad aparente y la porosidad aparente resultaron muy similares para ambas composiciones de ladrillo. Las diferencias fueron más evidentes al analizar la porosidad verdadera y la porosidad cerrada. Los ladrillos con bagazo presentaron una porosidad verdadera de 50,1 %, superior a la del biocarbón (46,5 %). Asimismo, presentaron una cantidad de poros cerrados considerablemente mayor (4,9 % frente a 1,9 %). Esto indica que la incorporación de bagazo favoreció la formación de una mayor cantidad de poros, los cuales pueden actuar como concentradores de tensiones y facilitar el inicio y la propagación de grietas durante la aplicación de cargas mecánicas.

4.4. Ensayos de las piezas cerámicas

4.4.1. Ensayos mecánicos

Los ladrillos están sometidos a diferentes solicitaciones mecánicas durante su vida útil, por lo que resulta fundamental evaluar su comportamiento frente a la aplicación de cargas. Las matrices cerámicas obtenidas fueron caracterizadas mediante distintos ensayos mecánicos, con el fin de determinar sus propiedades mecánicas y analizar su resistencia a la fractura.

4.4.1.1. Ensayos de compresión

La resistencia a compresión de las matrices cerámicas se determinó mediante un ensayo de compresión uniaxial. Para ello, las probetas se colocaron entre las placas de una máquina universal de ensayos mecánicos Möhr & de hasta 40 toneladas de carga (Figura 43), asegurando su correcta alineación y el contacto uniforme con las superficies de carga. Para el procedimiento se siguió la norma IRAM 12586:2004 [95]. La carga se aplicó de manera progresiva y continua, a una velocidad de 800 kg/min, hasta producir la rotura de la muestra. En materiales cerámicos, la falla ocurre de manera frágil, caracterizada por una fractura súbita una vez alcanzada la carga máxima soportada por el material. Durante el ensayo se registraron valores de carga y desplazamiento, a partir de los cuales se calcularon la resistencia a la compresión (σ_r) y el módulo elástico de cada probeta (E).



Figura 43. Máquina utilizada para los ensayos de compresión

Se utilizaron probetas de aproximadamente 35 × 40 × 17 mm (Figura 44). Estas se obtuvieron mediante el corte transversal de las piezas cerámicas originales a la mitad de su longitud, empleando una cortadora de precisión de alta velocidad equipada con disco diamantado (Figura 45).

Una vez concluidos los ensayos de compresión, las probetas presentaron una fractura completa. Los fragmentos de ladrillo y el polvo generados durante el ensayo fueron recuperados y almacenados en bolsas herméticas identificadas según su composición, con el fin de ser empleados posteriormente en los ensayos de lixiviado.



Figura 44. Ladrillos cortados a la mitad para realizar los ensayos de compresión



Figura 45. Sierra de precisión utilizada para cortar las piezas cerámicas originales

Los parámetros considerados para el análisis de compresión fueron los siguientes:

- *Resistencia a la compresión (σ_r)*: Se define como la tensión máxima que puede resistir una probeta sometida a compresión uniaxial antes de la falla [96]. También suele denominarse tensión ultima o de rotura. Este valor se determina como el cociente entre la carga máxima soportada por la probeta y el área de su sección transversal (Ecuaciónes 18 y 19). La deformación correspondiente a la tensión máxima alcanzada es la deformación de rotura (ε_r).

$$A = L\ x\ a \qquad (18)$$

$$\sigma = \frac{F_{máx}}{A} \qquad (19)$$

- *Módulo elástico aparente (E)*: Es una propiedad mecánica que caracteriza la rigidez de un material [96]. Se define como la relación entre la tensión aplicada y la deformación producida dentro del régimen elástico, correspondiendo a la pendiente de la región lineal de la curva tensión-deformación (Ecuación 20 y 21).

$$\varepsilon = \frac{e - e_0}{e_0} \qquad (20)$$

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad \text{(Ley de Hooke)} \qquad (21)$$

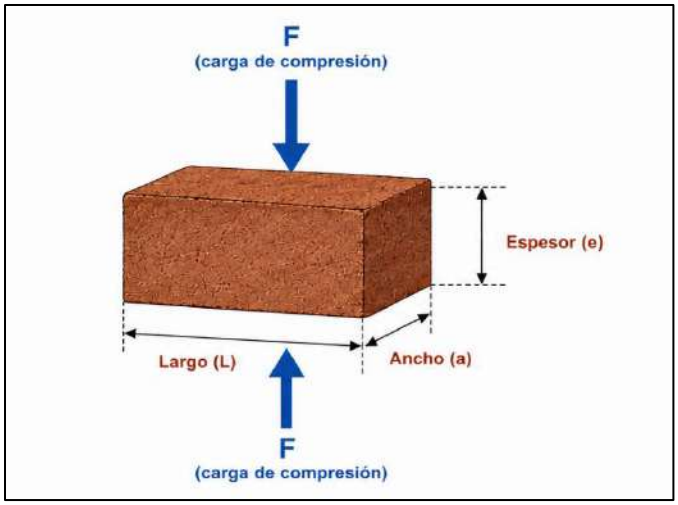


Figura 46. Esquema de la aplicación de la carga en los ensayos de compresión de ladrillos

En la Figura 47 se comparan las curvas de tensión (σ) en función de la deformación (ε) correspondientes al ladrillo elaborado con 100 % arcilla y al ladrillo comercial. El ladrillo de arcilla pura presenta una resistencia máxima considerablemente superior, de 22 MPa, mientras que el ladrillo comercial alcanza 6.8 MPa. Asimismo, la muestra de arcilla pura mantiene el incremento de la tensión hasta deformaciones mayores. Esta diferencia puede relacionarse con las características propias de cada pieza, como el método de conformado, el grado de compactación, la porosidad o la cocción.

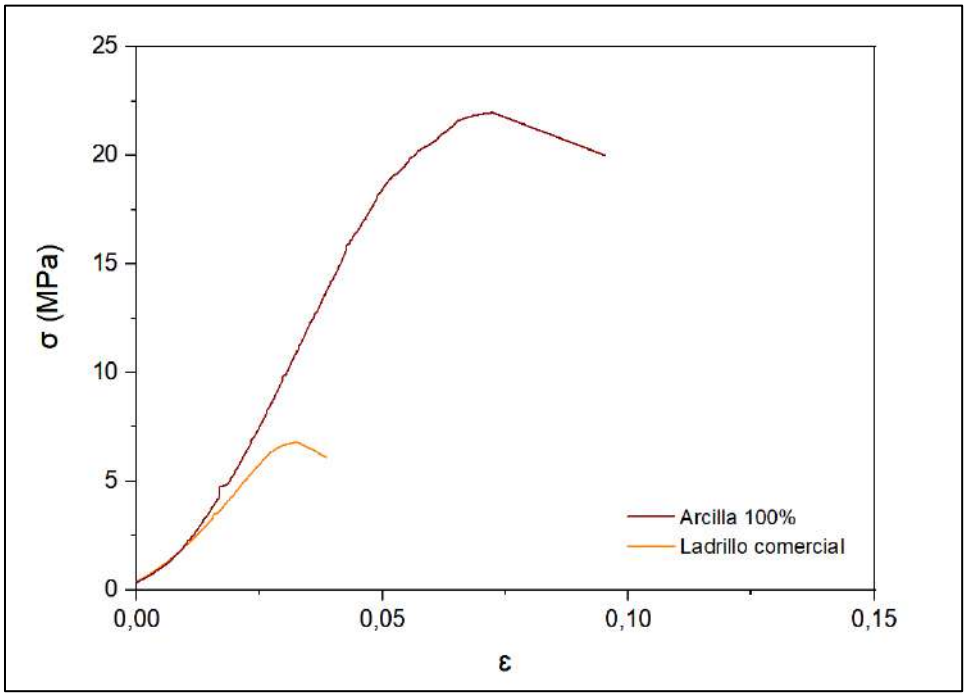


Figura 47. Diagrama σ en función de ε de un ladrillo comercial y uno 100% arcilla

Las Figuras 48 y 49 presentan los diagramas tensión-deformación de los ladrillos elaborados con 10%p/p de bagazo y biocarbón, respectivamente. En el primer caso, se comparan matrices cerámicas que incorporan bagazo sin contaminar o previamente utilizado en la adsorción de As(V) y Cu(II), mientras que para el biocarbón se analizan los ladrillos que contienen biomasa sin contaminar y previamente empleada en la adsorción de Cu(II). En ambos gráficos se incluye el ladrillo comercial como referencia.

En la Tabla 10 figuran las propiedades mecánicas de los ladrillos obtenidas a partir de las curvas tensión-deformación.

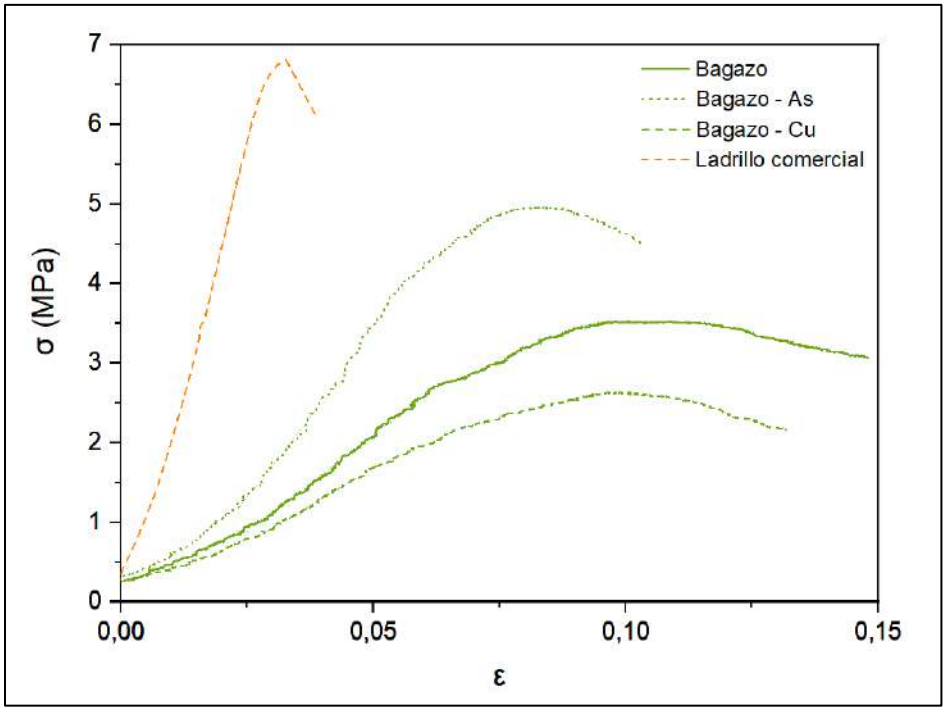


Figura 48. Diagrama σ en función de ε de los ladrillos con bagazo solo, con arsénico y con cobre vs el ladrillo comercial

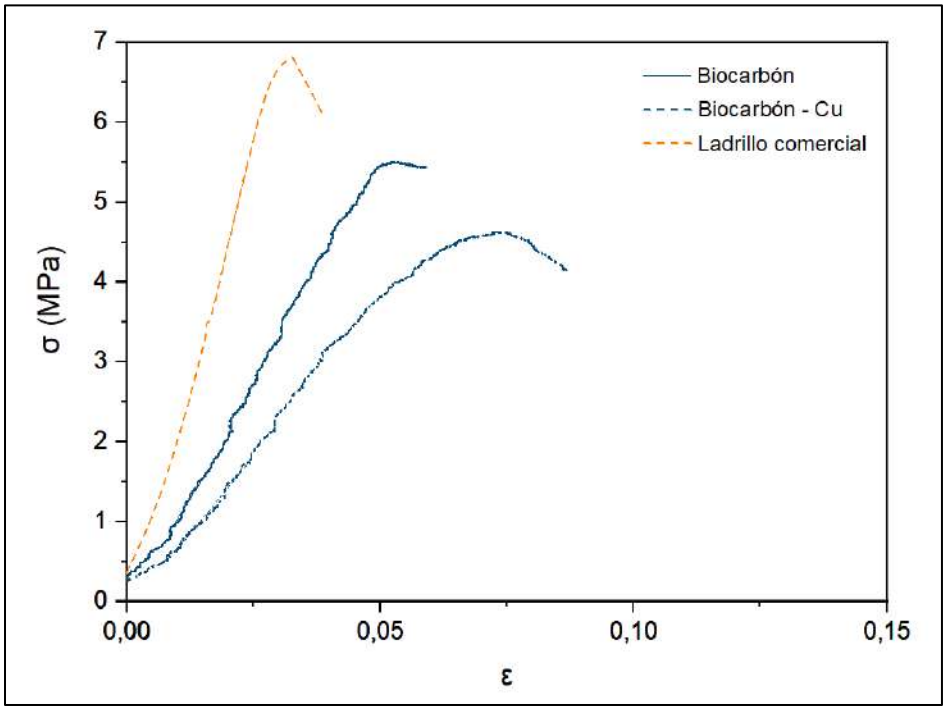


Figura 49. Diagrama σ en función de ε de los ladrillos con biocarbón solo y con cobre vs el ladrillo comercial

Tabla 10. Propiedades mecánicas de los ladrillos según su composición

Composición	σ_r (MPa)	E (MPa)
CE10	3.7 ± 0.2	48 ± 1
CEAS10	4.5 ± 0.5	68 ± 10
CECU10	2.5 ± 0.1	34 ± 3
CH10	5.5 ± 0.2	101 ± 1
CHCU10	4.5 ± 0.1	70 ± 7
COMERCIAL	6.8 ± 0.2	264 ± 5
ARC	22.0 ± 0.2	452 ± 5

La evaluación de los resultados se realizó tomando como referencia el documento CIRSOC 501R-2007 [97], que establece los requisitos para el diseño y la construcción de estructuras de mampostería en Argentina. De acuerdo con este documento, los ladrillos destinados a mampostería estructural deben presentar una resistencia mínima a la compresión de 5 MPa. En consecuencia, este valor fue adoptado como criterio de aceptación para analizar el desempeño mecánico de las piezas cerámicas desarrolladas en este trabajo.

4.4.1.2. Ensayos de flexión

El ensayo de flexión en tres puntos se utiliza para evaluar el comportamiento mecánico de un material cuando es sometido a esfuerzos de flexión. Para ello, la probeta se apoya sobre dos soportes y se aplica una carga en su punto medio, la cual va aumentando de forma continua hasta producir su fractura [96]. Durante el ensayo, la superficie superior se encuentra sometida

a esfuerzos de compresión, mientras que la inferior experimenta esfuerzos de tracción, donde generalmente se inicia la fractura. A partir de la carga máxima registrada es posible determinar el módulo de ruptura a flexión (MOR), parámetro que representa la capacidad del material para resistir esfuerzos de flexión. El valor del MOR de cada probeta se obtiene siguiendo la ecuación 22.

$$MOR = \frac{3.F.L}{2.b.d^2} \qquad (22)$$

Siendo F la fuerza aplicada cuando ocurre la fractura, L la distancia entre los apoyos, b el ancho de la probeta y d el espesor de la probeta.

Para realizar los ensayos se utilizó un equipo marca Instron EMIC 23-50, siguiendo la norma IRAM 12587 (Ladrillos y bloques cerámicos para muros: Métodos de determinación de las características físicas. Ensayo a la flexión). Las Figuras 50 y 51 presentan la configuración del ensayo de flexión en tres puntos realizado sobre las piezas cerámicas.

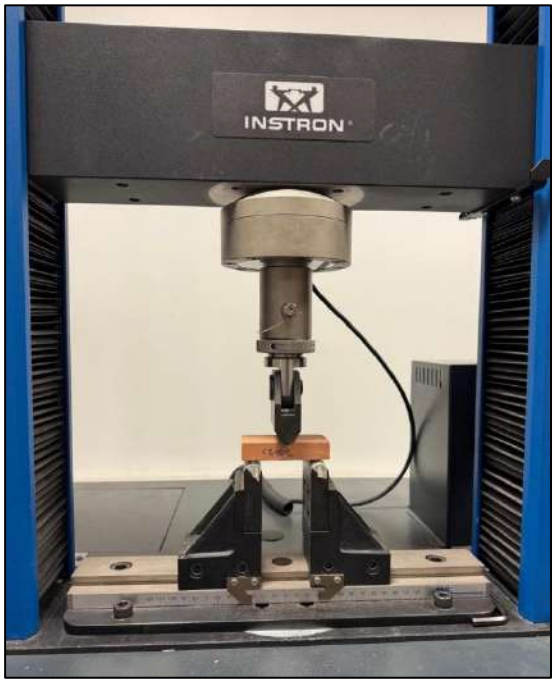


Figura 50. Probeta en máquina Instron, utilizada para realizar los ensayos de flexión en tres puntos

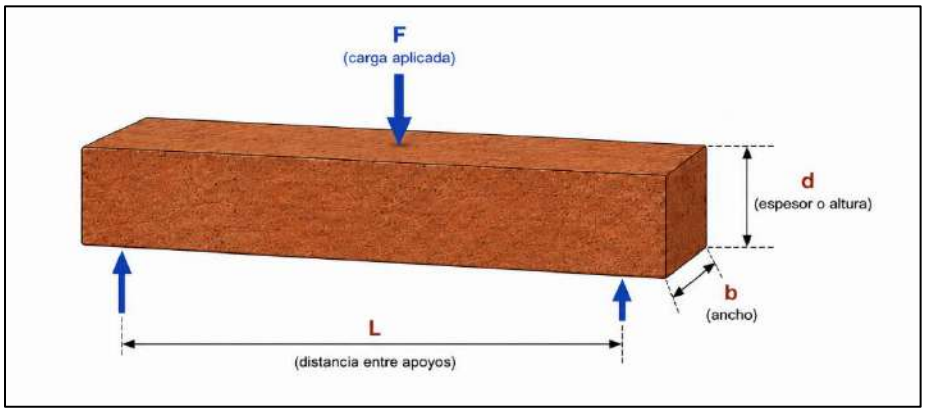


Figura 51. Esquema de la aplicación de la carga de los ensayos de flexión en tres puntos en los ladrillos

Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente. La precarga fue de 0.03 kN y la velocidad de 0.5 mm/min hasta alcanzar la fisuración de la probeta. La distancia entre los apoyos (span) fue de 61 mm. Para estos ensayos se emplearon probetas de aproximadamente 70 mm × 40 mm × 17 mm. La Figura 52 muestra una probeta luego del ensayo de flexión, en la que puede observarse la fisura generada en la cara sometida a tracción, como consecuencia de la falla.

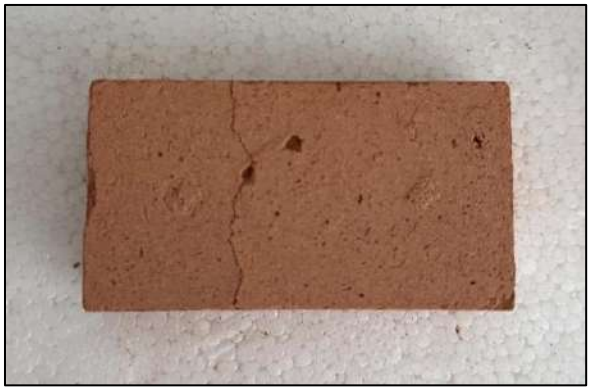


Figura 52. Modo de falla observado en las piezas cerámicas luego del ensayo de flexión en tres puntos

Tabla 11. Módulo de ruptura a flexión de los ladrillos según su composición

Composición	**MOR (MPa)**
CE10	0.63 ± 0.06
CEAS10	0.32 ± 0.05
CECU10	0.48 ± 0.09
CH10	1.66 ± 0.05
CHCU10	1.02 ± 0.01
COMERCIAL	1.9 ± 0.1
ARC	2.2 ± 0.1

En la Tabla 11 se pueden observar los valores obtenidos de MOR para cada composición. Los ladrillos cerámicos convencionales presentan valores de MOR generalmente entre 2 y 10 MPa, dependiendo de la composición de la arcilla, las condiciones de cocción y la porosidad final del material [98].

Las curvas tensión-deformación obtenidas durante los ensayos de compresión muestran, para todas las composiciones, un comportamiento característico de materiales cerámicos. Inicialmente se observa una región aproximadamente lineal, correspondiente al período elástico del material, seguida por un incremento de la tensión hasta alcanzar un valor máximo. Posteriormente, la tensión disminuye debido a la nucleación, desarrollo y propagación de microgrietas internas, y el colapso de las paredes de los poros presentes en la estructura, hasta que ocurre la fractura. Al estar tratando con materiales frágiles, la deformación plástica previa a la falla es prácticamente nula.

La comparación con los materiales de referencia muestra que las propiedades mecánicas de todas las formulaciones desarrolladas resultaron inferiores a las de la arcilla sin adición de residuos. En la región lineal de las curvas, el ladrillo elaborado con 100 % arcilla presenta una pendiente más pronunciada, lo que evidencia una mayor rigidez. En cambio, las matrices que incorporaron residuos, muestran pendientes menores, indicando una disminución del módulo elástico. Este comportamiento podría estar relacionado con la generación de poros durante la combustión de la biomasa en la etapa de sinterización. La presencia de poros y otras discontinuidades microestructurales reduce la sección capaz de soportar la carga y favorece la concentración local de tensiones [29]. En consecuencia, el material experimenta mayores deformaciones para un mismo nivel de tensión aplicada.

Al comparar las distintas composiciones, los ladrillos elaborados con biocarbón presentaron el mejor desempeño mecánico, alcanzando una resistencia máxima a compresión de 5,5 MPa, un módulo elástico de 101 MPa y un MOR de 1,66 MPa. En contraste, los ladrillos elaborados con bagazo mostraron valores inferiores para las tres propiedades evaluadas (3,7 MPa, 48 MPa y 0,63 MPa, respectivamente). El reemplazo del bagazo por biocarbón produjo un incremento aproximado del 50 % en la resistencia a la compresión y una duplicación del módulo elástico. Este comportamiento es consistente con la menor porosidad y la mayor densificación observadas en las matrices con biocarbón, lo que favorece una transferencia más eficiente de las cargas (Ver Tabla 9).

Las diferencias observadas entre las matrices elaboradas con residuos contaminados y no contaminados fueron mínimas para la mayoría de las propiedades mecánicas evaluadas. Esto sugiere que la incorporación de Cu(II) o As(V) en las biomasas no produjo modificaciones significativas en la estructura de las matrices cerámicas y tampoco comprometió su desempeño mecánico. En consecuencia, el comportamiento de los ladrillos sigue estando gobernado principalmente por el tipo de biomasa incorporada, más que por la presencia del contaminante adsorbido.

En función de los resultados obtenidos, las formulaciones desarrolladas presentan potencial para su incorporación en diferentes aplicaciones constructivas. Aquellas formulaciones cuyas matrices cerámicas verifiquen el requisito mínimo de resistencia a la compresión podrían utilizarse en mampostería. En cambio, las composiciones que no alcancen dicho valor podrían destinarse a aplicaciones no portantes, como elementos de cerramiento y relleno, o materiales destinados al acondicionamiento térmico o acústico. En general, estos resultados indican que la incorporación

de bagazo y biocarbón como sustitutos parciales de la arcilla constituye una alternativa técnicamente viable para su valorización en matrices cerámicas.

4.4.2. Ensayo de lixiviado

Con el fin de evaluar la capacidad de las matrices cerámicas para inmovilizar los contaminantes adsorbidos durante el proceso de adsorción, se realizaron ensayos de lixiviado mediante el procedimiento TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure), basado en la norma EPA 1311. Este ensayo permite estimar la movilidad potencial de especies tóxicas desde un residuo sólido cuando entra en contacto con un medio lixiviante.

La norma indica que si el pH del sobrenadante es <5 se utiliza la solución lixiviante Nº1 preparado mediante la adición de 5.7 mL de ácido acético a 500 mL de agua destilada, incorporando 64.3 mL de hidróxido de sodio 1 mol/L y completando el volumen hasta 1 L, alcanzando un pH de 4.93 ± 0.05, mientras que si el pH es >5 se utiliza la solución lixiviante Nº2 preparada a partir de la dilución de 5.7 mL de ácido acético glacial en agua destilada hasta 1 L, con un pH de 2.88 ±0.05.

Para estos ensayos, se utilizó el polvo de los ladrillos con residuo contaminado fracturados tras los ensayos de compresión. La selección de la solución lixiviante se realizó colocando 5 g del polvo del ladrillo (con un tamaño de partícula menor a 1 mm) en un recipiente, junto con 96,5 mL de agua desionizada. La suspensión se agitó durante 5 min y, posteriormente, se filtró para determinar su pH. Como el valor obtenido fue superior a 5, se adicionaron 3,5 mL de HCl 1 mol L^{-1}, se agitó nuevamente durante 10 min y se volvió a medir el pH. Dado que el pH final resultó inferior a 5, se seleccionó la solución lixiviante Nº1 para los ensayos de lixiviado.

Para las pruebas de lixiviado, las muestras fueron puestas en contacto con la solución elegida empleando una relación líquido:sólido igual a 20:1 y sometidas a agitación continua durante 24 horas a temperatura ambiente. Luego, las suspensiones fueron filtradas y se determinó la concentración de Cu(II) y As(V) mediante espectrofotometría UV-Visible. Las muestras fueron analizadas por duplicado.

Finalmente, se calculó el % de retención del As y del Cu en el ladrillo (E_R) a partir de la ecuación 23, donde Mml es la masa del metal incorporada en el ladrillo (g) y Mme es la masa del metal extraído en el lixiviado (g).

$$E_R\ (\%) = \frac{(M_{ml} - M_{me})}{M_{ml}}\ x\ 100 \qquad (23)$$

En la Tabla 12 se muestran los respectivos % de retención para cada ladrillo ensayado.

Tabla 12. Concentraciones finales en las soluciones filtradas medidas por UV-Vis

Muestra	M_{ml} (mg)	M_{me} (mg)	E_R (%)
As - Bagazo	2.64	0.0019	99.93
Cu - Bagazo	2.66	0.0253	99.05
Cu - Biocarbón	2.61	0.0675	97.41

Los ensayos de lixiviación evidenciaron una liberación reducida de Cu(II) y As(V) desde las matrices cerámicas, alcanzando valores de E_R > 97 %. Estos resultados indican que los metales previamente adsorbidos por las biomasas permanecieron retenidos en la matriz cerámica luego del proceso de sinterización, logrando una inmovilización efectiva.

CAPÍTULO 5
EVALUACIÓN ECONÓMICA

5.1. Introducción

El proceso integral propuesto en este proyecto comprende tres etapas principales: la generación del residuo en la industria cervecera, su utilización como adsorbente para la remoción de contaminantes en efluentes acuosos y, finalmente, la valorización de la biomasa con el contaminante adsorbido mediante su incorporación como materia prima en la fabricación de ladrillos cerámicos.

Los resultados obtenidos en los capítulos anteriores demostraron que el bagazo de cerveza y su biocarbón constituyen materiales con potencial para la adsorción de As (V) y Cu (II). Asimismo, se comprobó que, una vez utilizados como adsorbentes, estos materiales pueden ser incorporados como materia prima secundaria en la fabricación de ladrillos cerámicos, obteniéndose piezas con propiedades físicas, mecánicas y ambientales satisfactorias. En conjunto, estos resultados evidencian la factibilidad técnica de una estrategia de valorización que integra la reutilización de un residuo agroindustrial con la inmovilización de contaminantes dentro de matrices cerámicas.

Si bien el biocarbón presentó una capacidad máxima de adsorción superior a la del bagazo para el Cu (II), la diferencia observada se consideró moderada frente a los requerimientos adicionales asociados a la carbonización. Esta etapa implica una pérdida significativa de masa, además de un mayor consumo energético y la incorporación de equipamiento específico. Por este motivo, para la propuesta de implementación industrial desarrollada en este capítulo se seleccionó el bagazo seco como único adsorbente, prescindiendo de la etapa de carbonización con el fin de simplificar el proceso y reducir sus costos de inversión y operación.

En el presente trabajo la eficiencia de adsorción fue evaluada utilizando soluciones sintéticas de As(V) y Cu (II) por separado, con el objetivo de estudiar el comportamiento individual de cada contaminante. En una eventual implementación industrial, el bagazo sería utilizado como adsorbente en plantas de tratamiento de efluentes industriales, en las cuales podrían coexistir distintos contaminantes inorgánicos, no solo As(V) y Cu(II). La evaluación del desempeño del bagazo frente a mezclas multicomponente constituye una etapa de investigación futura.

Cabe destacar que el presente análisis no contempla el diseño de una planta de tratamiento de efluentes ni el dimensionamiento detallado de las distintas etapas del proceso de adsorción. La evaluación se centra en las modificaciones necesarias para integrar esta tecnología a los procesos productivos de cada industria, estimando de manera preliminar las inversiones y los costos asociados a su implementación. Para ello, se consideran los resultados experimentales obtenidos en este trabajo, complementados con información proveniente de bibliografía, especificaciones técnicas de equipos comerciales y datos industriales disponibles.

5.2. Contexto productivo e implementación industrial

5.2.1. Proceso productivo actual

Industria Cervecera

Como ya se mencionó en los capítulos anteriores, la elaboración de cerveza comprende una serie de etapas destinadas a transformar las materias primas en el producto final. Realizando una breve síntesis, el proceso incluye la molienda de la cebada, la maceración, la filtración del mosto, la cocción con lúpulo, el enfriamiento, la fermentación y el envasado. Durante la etapa de maceración, los granos de cebada malteada son mezclados con agua caliente para obtener el mosto. Posteriormente, la fracción sólida remanente es separada mediante filtración, generándose el bagazo.

El bagazo constituye el residuo de mayor volumen generado durante la producción de cerveza. Debido a su elevado contenido de humedad y materia orgánica, su almacenamiento prolongado resulta limitado, por lo que generalmente es retirado de la planta pocas horas después de su generación. Su destino más habitual consiste en su utilización como alimento para ganado o como materia prima para compostaje.

En la Tabla 13 se presentan los datos de producción de bagazo de la industria cervecera. La planta realiza, promediando temporadas altas y bajas, 6 cocciones semanales de aproximadamente 1.500 L cada una, generando 400 kg de bagazo húmedo por cocción. Considerando una producción mensual de alrededor de 24 cocciones, se estima una generación aproximada de 9600 kg de bagazo húmedo por mes o de 115 toneladas anuales.



Figura 53. Proceso productivo de la industria cervecera: (a) tanques de fermentación, (b) barriles con cerveza terminada; (c) bagazo generado como residuo del proceso.

Tabla 13. Datos de la fábrica de cerveza

Industria cervecera	
Cantidad de cocciones semanales	6
Cantidad de cerveza por cocción (L)	1500
Cantidad de bagazo por cocción (kg)	400
Número de cocciones por mes	24
Cantidad de bagazo por mes (kg)	9600
Cantidad de bagazo por año (ton)	115

Planta de tratamiento de efluentes

Las plantas de tratamiento de efluentes pueden combinar diferentes operaciones físicas, químicas y biológicas según las características de las corrientes tratadas y los contaminantes que deban removerse. Entre las alternativas utilizadas se encuentra la adsorción mediante carbón activado, material que presenta una estructura porosa y una elevada área superficial, que favorecen la retención de contaminantes sobre la superficie de sus partículas [99].

Para el escenario analizado en este trabajo se adopta el carbón activado como adsorbente comercial de referencia. Una vez agotada su capacidad de adsorción, el material debe ser reemplazado o sometido a un proceso de regeneración. La frecuencia de recambio y la cantidad consumida dependen del caudal tratado, de la concentración y naturaleza de los contaminantes y de las condiciones de operación [100]. El precio promedio del carbón activado de uso comercial es de 2 USD/kg [99]. Debido a que no se estudia una planta específica, en la evaluación económica se supone que el carbón activado no se reutiliza dentro de la instalación y que su consumo anual es igual o superior a la cantidad de bagazo disponible para sustituirlo.

Industria Ladrillera

El proceso de fabricación comienza con la extracción y acondicionamiento de las materias primas, constituidas por una mezcla de 70 % de tierra y 30 % de arcilla. La cantera de donde se obtiene la arcilla se sitúa a 150 km de la planta. Posteriormente, los materiales son sometidos a operaciones de trituración, molienda y homogeneización, incorporándose la cantidad de agua necesaria para obtener una mezcla con la plasticidad adecuada. Luego, la mezcla es conformada mediante extrusión, seguida de una etapa de secado para eliminar la mayor parte de la humedad. Finalmente, el producto se somete a un tratamiento térmico de cocción a aproximadamente 950 °C, donde se desarrollan las propiedades finales del material cerámico. De esta forma, la industria fabrica una amplia variedad de productos cerámicos, principalmente ladrillos huecos de diferentes dimensiones y espesores destinados a aplicaciones estructurales y de cerramiento.

La planta posee una capacidad de producción aproximada de 168.000 toneladas de ladrillos por año, con un peso promedio de 4,7 kg por unidad. Para alcanzar dicho nivel de producción se consumen anualmente alrededor de 126.000 toneladas de tierra y 54.000 toneladas de arcilla. Asimismo, el costo de adquisición de estas materias primas es de 2,23 USD/tn para la tierra y

14,7 USD/tn para la arcilla. La información correspondiente se resume en la Tabla 14, la cual se utiliza para las estimaciones económicas desarrolladas posteriormente.



Figura 54. Industria ladrillera: (a) disposición de tierras y arcillas, (b) planta de producción con extrusoras, (c) ladrillos sinterizados

Tabla 14. Datos de la fábrica de ladrillos

Industria ladrillera	
Producción de ladrillos (tn/año)	168000
Peso promedio del ladrillo (kg)	4.7
Cantidad requerida de arcilla (tn/año)	54000
Cantidad requerida de tierra (tn/año)	126000
Costo de arcilla (USD/tn)	14.7
Costo de tierra (USD/tn)	2.23

5.2.2. Esquema de implementación de la tecnología propuesta

La propuesta de implementación industrial considera la participación de tres actores principales: una industria cervecera, una planta de tratamiento de efluentes y una industria ladrillera.

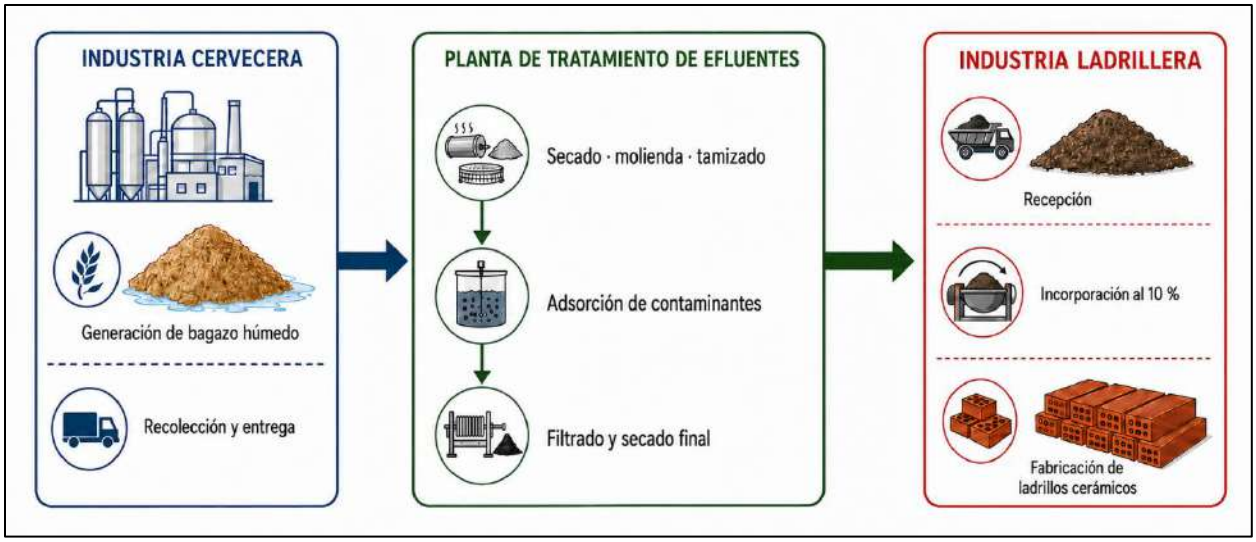


Figura 55. Esquema conceptual de implementación industrial

La Figura 55 presenta el esquema considerado para la implementación industrial de la tecnología propuesta. A continuación, se describe la función que desempeña cada uno de estos actores dentro del proceso.

Industria cervecera

En el escenario planteado, la industria cervecera no incorporaría nuevas etapas de acondicionamiento ni modificaría su proceso productivo. Su participación se limitaría a recolectar el bagazo húmedo obtenido después del proceso de elaboración de cerveza y entregarlo sin cargo a una planta de tratamiento de efluentes. De esta manera, la cervecería podría ampliar las alternativas de valorización del bagazo, destinándolo a una aplicación ambiental vinculada al tratamiento de efluentes, en lugar de limitar el aprovechamiento a su uso habitual como alimento para ganado.

Planta de tratamiento de efluentes

La planta de tratamiento de efluentes sería responsable de recibir y acondicionar el bagazo para su utilización como adsorbente. En primer lugar, el residuo húmedo sería sometido a una etapa de secado en atmósfera de aire a 50 °C durante 72 horas. El material seco sería triturado, molido y tamizado hasta obtener un tamaño de partícula homogéneo y adecuado para el proceso de adsorción. Para ello, se propone la incorporación de un molino de cuchillas, seguido de un sistema de tamizado que permita obtener la granulometría requerida de 710 µm. Luego, el material sería almacenado temporalmente en recipientes herméticos, protegido de la humedad ambiental.

El bagazo seco sería utilizado para la remoción de contaminantes inorgánicos presentes en las corrientes acuosas tratadas por la planta. La utilización de este material permitiría reemplazar total o parcialmente los adsorbentes comerciales empleados convencionalmente, como el carbón

activado. El grado de sustitución real dependería de la capacidad de adsorción de las biomasas y de las características del efluente.

Una vez agotada su capacidad de adsorción, la biomasa sería sometida a un nuevo proceso de secado. Finalmente, el bagazo con los contaminantes adsorbidos sería entregado a la industria ladrillera sin cargo, en estado seco y acondicionado para su transporte y manipulación.

Industria ladrillera

La industria ladrillera constituye el destino final de la estrategia de valorización, siendo la encargada de incorporar el bagazo utilizado durante el proceso de adsorción. Para ello, se propone incorporar un sector específico destinado a la recepción y almacenamiento del residuo proveniente de la planta de tratamiento de efluentes. El bagazo sería almacenado en un depósito cubierto, seco y correctamente ventilado, separado del sector de acopio de las materias primas convencionales. El material se conservaría en recipientes cerrados, debidamente identificado y protegido de la humedad.

Durante la preparación de las materias primas, el bagazo sería trasladado desde el depósito hasta el sector de acondicionamiento, donde se incorporaría mediante un sistema de dosificación por lotes. La dosificación del residuo se realizaría de manera que represente un 10% en masa de la mezcla cerámica. El bagazo se incorporaría al proceso convencional de fabricación, junto con la tierra, la arcilla y el agua de amasado, directamente al mezclador/humificador de la planta.

La mezcla obtenida continuaría el proceso habitual de la industria, atravesando las etapas de extrusión, corte, secado y sinterización hasta obtener los ladrillos cerámicos terminados. De esta manera, la incorporación de la tecnología propuesta se limitaría a adaptar la etapa de preparación de las materias primas, manteniéndose sin modificaciones las operaciones posteriores.

5.2.3. Supuestos considerados para la evaluación económica

Con el fin de delimitar el alcance del presente análisis económico y establecer un escenario de implementación uniforme, se adoptaron los siguientes supuestos:

a. Se considera que la etapa de adsorción se lleva a cabo en una planta de tratamiento de efluentes ya existente, que dispone del espacio y de los servicios auxiliares necesarios para instalar y operar los equipos requeridos. En consecuencia, no se incluyen los costos asociados al diseño y la construcción de una nueva planta, ni inversiones adicionales en terrenos, edificaciones o infraestructura general.

b. Se supone que el bagazo presenta una capacidad de adsorción equivalente a la de los adsorbentes comerciales que sustituye. En consecuencia, se considera una relación de reemplazo de 1:1 en masa.

c. Se asume que la planta de efluentes dispone de una demanda anual de adsorbentes comerciales igual o superior a la cantidad de bagazo obtenido, permitiendo aprovechar la totalidad de su producción.

d. Se adopta como referencia una industria cervecera local y una industria ladrillera local, cuyas capacidades productivas fueron utilizadas para estimar la disponibilidad de materia prima y los requerimientos del proceso. Para la planta de tratamiento de efluentes se considera un escenario representativo, definido a partir de la bibliografía disponible.

e. Se considera que las industrias mantienen sus procesos productivos convencionales, incorporando únicamente las modificaciones necesarias para implementar la tecnología propuesta.

f. Se asume que el transporte del bagazo entre las distintas industrias se realiza mediante transporte terrestre, dentro de una misma localidad.

g. Los costos de inversión se estiman a partir de equipos comerciales disponibles en el mercado, mientras que los costos de operación se calculan considerando las condiciones de procesamiento propuestas en este capítulo.

h. El presente análisis corresponde a una evaluación económica preliminar, por lo que el dimensionamiento de los equipos y las estimaciones de costos se realizaron con fines comparativos y de prefactibilidad.

5.3. Evaluación económica de la industria cervecera

Luego de cada cocción, el bagazo húmedo generado durante la elaboración de cerveza sería recolectado y almacenado temporalmente hasta su entrega. De acuerdo con la información proporcionada por la industria cervecera, se generan 6 cocciones de 400 kg de bagazo por semana, que se almacenan en tambores herméticos de polietileno de alta densidad, de una capacidad aproximada de 200 L. Dado que estos recipientes ya se utilizan habitualmente durante el proceso, no implicarían una inversión adicional.

Con el objetivo de reducir su tiempo de permanencia antes del secado, se realizarían dos entregas semanales a la planta de tratamiento de efluentes, cada una compuesta por aproximadamente 1.200 kg de bagazo. Para realizar el traslado se utilizarían los camiones que dispone actualmente la empresa para la distribución de barriles de cerveza hacia sus distintos puntos de venta. La entrega del bagazo podría incorporarse a los recorridos logísticos habituales, evitando la adquisición de vehículos o la contratación de un servicio de transporte externo. Por este motivo, el consumo adicional de combustible y el tiempo operativo asociados se consideran poco significativos y no se incluyen como un costo operativo adicional en la presente evaluación.

En consecuencia, la participación de la industria cervecera no requeriría una inversión inicial ni generaría costos operativos adicionales.

5.4. Evaluación económica de la planta de tratamiento de efluentes

La planta de tratamiento de efluentes concentraría las principales modificaciones e inversiones requeridas para implementar la tecnología propuesta. Esta instalación recibiría dos veces a la semana el bagazo húmedo proveniente de la industria cervecera y se encargaría de su secado, molienda y tamizado.

La evaluación económica contempla el equipamiento adicional, la inversión inicial y los costos operativos asociados a estas operaciones. También se estima el ahorro potencial derivado de la sustitución de adsorbentes comerciales.

5.4.1. Equipamiento requerido

El bagazo húmedo sería recibido en dos entregas semanales de aproximadamente 1.200 kg cada una, lo que significa que la capacidad operativa mínima de los hornos debería ser de al menos 1200 kg de bagazo húmedo por día. Además, el bagazo debe mantenerse un tiempo de 72 horas en el horno.

Si aplicamos un margen de 20% al diseño, considerando variaciones en la cantidad generada por cocción, se puede proponer una capacidad total de los hornos de aproximadamente 1500 kg de bagazo. De esta forma, a medida que se termina el proceso de secado de cada lote, podría retirarse y poner el siguiente. Se considera una densidad promedio de bagazo húmedo de 800 kg/m^3 [101].

A partir de las condiciones de secado utilizadas experimentalmente, se estimó una carga superficial aproximada de 6,7 kg de bagazo húmedo por metro cuadrado de bandeja. En consecuencia, para procesar los 1200 kg recibidos en cada entrega, se requeriría una superficie útil aproximada de 179 m² por ciclo. Como equipo comercial de referencia se seleccionó el horno-secadero CT-C-IV marca Hywell [102], con una superficie útil total de aproximadamente 57 m², provisto de 192 bandejas de 640 × 460 mm y ocho carros portabandejas. Se propone la instalación de tres unidades, que proporcionarían una superficie conjunta de 171 m² y una capacidad nominal total de 1440 kg por ciclo.

Para la etapa de molienda se propone la adquisición de un molino de cuchillas de operación semicontinua, apto para materiales lignocelulósicos de naturaleza fibrosa y equipado con una criba de abertura cercana a 710 µm. Considerando la pérdida de humedad durante el secado, se estima que cada lote de 1.200 kg de bagazo húmedo generaría aproximadamente 360 kg de bagazo seco [103]. Se adopta una capacidad mínima de procesamiento de 20 kg/h, que permitiría completar la molienda de cada lote en aproximadamente 18 horas de operación y procesar la producción semanal en alrededor de 36 horas. Como equipo comercial de referencia se considera un molino equivalente al modelo PULVERISETTE 19 large [104], con motor de aproximadamente 2,8 kW, capacidad nominal de hasta 85 L/h y posibilidad de incorporar un sistema de extracción mediante ciclón.

Posteriormente, el material sería conducido a un tamizador provisto de una malla de 710 µm. Con el fin de representar una implementación industrial compatible con la capacidad de procesamiento propuesta, se adopta como equipo de referencia un tamizador vibratorio rotativo

modelo S49-600, de 600 mm de diámetro y una única malla de clasificación [105]. Este equipo permite obtener una distribución granulométrica homogénea. La fracción retenida en el tamiz sería recirculada al molino hasta alcanzar la granulometría requerida.

Para el almacenamiento temporal del bagazo seco se propone utilizar tambores similares a los empleados por la industria cervecera. La producción estimada es de aproximadamente 720 kg semanales de bagazo seco. Considerando una densidad aparente de 400 kg/m³ para este material [107], se requeriría una capacidad de almacenamiento aproximada de 1,8 m³, equivalente a nueve tambores de 200 L. La utilización de recipientes cerrados permitiría proteger el bagazo frente a la humedad ambiental, evitar la dispersión de partículas y mantener una adecuada identificación de los lotes. Sin embargo, con el fin de garantizar la continuidad operativa del proceso y disponer de recipientes durante las etapas de llenado y vaciado, se considera una disponibilidad operativa de doce tambores.

Para el presente análisis se supone que la planta dispone de recipientes cerrados utilizados habitualmente para el almacenamiento y la manipulación del carbón activado. En consecuencia, los doce tambores requeridos para almacenar el bagazo seco no se consideran una inversión adicional.

Para controlar la cantidad de residuo procesado, se contempla la utilización de una balanza industrial de plataforma baja, apta para el pesaje directo de los tambores empleados durante el almacenamiento y transporte. Como equipo de referencia se adopta una balanza industrial de plataforma baja, equivalente al modelo CAS R2-1000, con capacidad aproximada de 500 kg, indicador digital remoto y plataforma de dimensiones compatibles con los recipientes utilizados [109]. Mediante el registro previo de la tara de cada tambor, la balanza permitiría determinar la masa neta de bagazo, controlar de la producción de cada lote y registrar la cantidad de material despachado.

Para la manipulación interna de la biomasa se considera el aprovechamiento de los elementos auxiliares disponibles en la planta, tales como palas, espátulas, carros y zorras hidráulicas de transporte interno. Estos elementos no se incluyen como una inversión adicional.

5.4.2. Costos de inversión (CAPEX)

A partir del equipamiento descripto anteriormente, se estimó la inversión inicial necesaria para la implementación de la tecnología propuesta. Los costos fueron obtenidos a partir de equipos comerciales de referencia o de cotizaciones publicadas por los fabricantes, expresados en dólares estadounidenses.

Tabla 15. Inversión estimada correspondiente a cada uno de los equipos.

Equipo / elemento	Cantidad	Costo unitario (USD)	Costo total (USD)
Horno de secado (incluye bandejas y carros)	3	15000	45000
Molino de cuchillas industrial	1	18000	18000
Tamizador vibratorio	1	2000	2000
Balanza industrial	1	1000	1000
CAPEX TOTAL	-	-	66000

A partir del equipamiento seleccionado, se estima que la inversión inicial necesaria para implementar la tecnología propuesta es de aproximadamente USD 66000.

5.4.3. Costos operativos (OPEX)

Los costos operativos asociados a la implementación de la nueva tecnología comprenden el consumo energético de los equipos, la mano de obra requerida para la manipulación y el control de los residuos, el mantenimiento periódico de la instalación y el transporte de los materiales acondicionados hacia la industria ladrillera. Para facilitar su comparación, los costos fueron expresados en dólares estadounidenses por mes.

a) Consumo energético

El consumo energético estaría asociado principalmente al funcionamiento de los hornos de secado, mientras que el molino de cuchillas y el tamizador vibratorio presentarían una incidencia menor debido a sus tiempos de operación más reducidos. El costo mensual se estimaría a partir de la potencia nominal de cada equipo, sus horas de funcionamiento y la tarifa eléctrica industrial considerada.

Contemplando la energía necesaria para evaporar el agua presente en la biomasa como el consumo eléctrico de los ventiladores de recirculación y una eficiencia térmica del 40%, se consideró un consumo aproximado de 18300 kWh mensuales para los hornos de secado. Para el molino de cuchillas se obtuvo un consumo aproximado de 440 kWh mensuales. En el caso del tamizador vibratorio, el consumo se estimó de 40 kWh mensuales.

En conjunto, el consumo energético mensual estimado para la línea de acondicionamiento asciende a aproximadamente 18780 kWh. De acuerdo con el cuadro tarifario de EDEA vigente para usuarios industriales, se adopta un costo variable promedio de la energía eléctrica de 0,08 USD/kWh [110]. En consecuencia, el consumo energético asociado a los equipos implementados representa un costo operativo aproximado de USD 1502 mensuales.

b) Mano de obra

La operación de la línea requeriría personal para la recepción y distribución del bagazo en las bandejas, la carga y descarga de los equipos, la molienda, el tamizado, el pesaje, el almacenamiento y la limpieza del sector. Dado que los procesos de secado no requieren supervisión permanente, se considera suficiente la incorporación de un operario con una jornada laboral de ocho horas diarias, 6 días a la semana. Para la estimación del costo de mano de obra se considera un salario mensual bruto de ARS 1400000, que equivale aproximadamente a 900 USD.

c) Mantenimiento

Los costos de mantenimiento contemplarían las inspecciones periódicas, reparaciones menores y reposición de componentes sujetos a desgaste, como cuchillas, mallas y elementos eléctricos. Debido al carácter preliminar del análisis, este costo podría estimarse como un porcentaje anual del valor del equipamiento y luego expresarse en términos mensuales. Un valor razonable sería utilizar un 3 % anual del CAPEX.

d) Transporte

El costo de transporte correspondería al traslado periódico del bagazo seco desde la planta de tratamiento de efluentes hasta la industria ladrillera. Debido a que la planta de tratamiento de efluentes receptora no ha sido definida, se toma como ejemplo la Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR) operada por Obras Sanitarias Mar del Plata [111]. De esta forma, se tiene en cuenta un recorrido aproximado de 29 km por trayecto. Suponiendo una frecuencia semanal de despacho, se recorrerían aproximadamente 232 km mensuales. Para una camioneta utilitaria se adopta un costo de combustible de 1.5 USD cada 10 km recorridos, obteniéndose un costo mensual aproximado de 35 USD. No se contemplan costos adicionales de adquisición del vehículo ni de contratación de personal, dado que se supone el aprovechamiento de la infraestructura logística existente.

Tabla 16. Costos operativos considerados mensualmente

Concepto	Costo mensual (USD)
Consumo energético	1502
Mano de obra	900
Mantenimiento	165
Transporte	35
OPEX total	2602

Los costos operativos asociado a la implementación de la tecnología propuesta son aproximadamente de USD 2602 mensuales.

5.4.4. Sustitución del adsorbente comercial

Esta propuesta permitiría reducir la cantidad de carbón activado adquirida por la planta de tratamiento de efluentes. Para estimar el ahorro se considera que el bagazo seco y el carbón activado presentan una capacidad de adsorción equivalente.

A partir de los 2.400 kg semanales de bagazo húmedo recibidos, se obtendrían aproximadamente 720 kg de bagazo seco. Considerando 52 semanas de operación por año, la disponibilidad anual de adsorbente sería de aproximadamente 37.4 toneladas. Por lo tanto, esta producción permitiría evitar la adquisición de 37.4 toneladas anuales de carbón activado.

Adoptando un precio medio de 2 USD/kg para el carbón activado [99], el ahorro bruto asociado a la sustitución alcanzaría unos USD 74880 anuales. Al descontar los costos operativos de la línea de acondicionamiento, estimados en USD 31224 anuales, se obtiene un beneficio económico neto de aproximadamente USD 43656 por año, de acuerdo con la Ecuación 24.

$$Beneficio\ económico\ anual = Ahorro\ de\ adsorbentes\ comerciales - OPEX \qquad (24)$$

Considerando una inversión inicial de USD 66000, el período de recuperación sería de aproximadamente 1.5 años, según la Ecuación 25.

$$Período\ de\ recuperación = \frac{CAPEX}{Beneficio\ económico\ anual} \qquad (25)$$

En términos generales, el análisis muestra que la implementación podría resultar económicamente viable bajo los supuestos adoptados, obteniendo una recuperación de la inversión inicial en un período de un año y medio.

5.5. Evaluación económica de la industria ladrillera

La escala de producción de ladrillos con bagazo se estableció a partir de su disponibilidad anual. Considerando una incorporación del 10 % en masa, estas cantidades permitirían preparar aproximadamente 374 tn/año de mezcla cerámica con bagazo. De acuerdo con los datos presentados por la industria ladrillera (Tabla 14), esta producción representaría el 0,21 % del total de materias primas procesadas anualmente. Esta baja proporción permitiría iniciar la implementación a través de una línea limitada de productos o de lotes específicos, manteniendo el resto de la producción convencional sin modificaciones. Asimismo, la tecnología podría extenderse a otras industrias cerveceras locales para incrementar la disponibilidad del bagazo y, en consecuencia, la escala de producción.

5.5.1. Equipamiento requerido y costos de inversión (CAPEX)

A diferencia de la tierra y la arcilla utilizadas convencionalmente por la industria ladrillera, la biomasa proveniente del proceso de adsorción presenta una mayor susceptibilidad a la humedad y a la dispersión de partículas finas. Por este motivo, se propone su almacenamiento en recipientes cerrados, ubicados dentro de un sector cubierto y correctamente ventilado, hasta el momento de su incorporación al proceso productivo.

Considerando los volúmenes semanales producidos, se propone disponer de cuatro contenedores rígidos de polietileno de alta densidad, con tapa y una capacidad de 600 L cada uno. Estos recipientes proporcionarían una capacidad de almacenamiento de 2,4 m³, suficiente para recibir los 1,8 m³ de bagazo generados semanalmente y mantener un margen frente a posibles variaciones en la cantidad de material recibido.

Si bien la industria ladrillera dispone de cajones alimentadores para regular el ingreso de tierra y arcilla al proceso, la incorporación del bagazo requeriría un sistema de dosificación independiente. Esta necesidad se debe a las diferencias de densidad aparente, humedad, granulometría y comportamiento durante el flujo que existen entre las materias primas minerales y los materiales orgánicos. En consecuencia, no resultaría conveniente alimentar el bagazo mediante el mismo sistema utilizado para la tierra y la arcilla, ya que esto podría dificultar el control de la formulación y generar una incorporación irregular.

Por este motivo, se propone instalar un cajón alimentador secundario de menor capacidad, provisto de un sistema de dosificación regulable, de funcionamiento equivalente a los modelos comerciales XGD2000 [112]. De esta manera, sería posible incorporar el material en una proporción equivalente al 10 % en masa de la mezcla cerámica. La descarga del dosificador secundario se conectaría con la cinta transportadora existente, permitiendo que el bagazo continúe, junto con la tierra y la arcilla, hacia las etapas convencionales de mezclado y homogeneización.

Tabla 17. Inversión estimada correspondiente a cada uno de los equipos.

Equipo / elemento	Cantidad	Costo unitario (USD)	Costo total (USD)
Contenedores 600 L	4	250	1000
Cajón alimentador	1	3500	3500
CAPEX total	-	-	4500

La inversión inicial requerida para adaptar la industria ladrillera a la incorporación del bagazo es de aproximadamente a USD 4500.

5.5.2. Costos operativos (OPEX)

Para calcular los costos operativos mensuales, se considera que el transporte hasta la industria ladrillera se encuentra a cargo de la planta de tratamiento de efluentes y que las tareas de recepción, almacenamiento y dosificación pueden ser realizadas por el personal existente. En consecuencia, no se contemplan costos adicionales de transporte ni de mano de obra.

El cajón alimentador planteado como una inversión inicial necesaria requiere mantenimiento periódico para garantizar su correcto funcionamiento. Se adoptó de manera conservadora un costo anual de mantenimiento equivalente al 3 % de su valor de adquisición. Considerando un costo de USD 3500 para el equipo, este concepto representa aproximadamente USD 105 anuales, equivalentes a USD 8.75 mensuales.

Dado que el equipo operaría únicamente durante la elaboración de lotes de ladrillos modificados y no durante la totalidad de la producción de la planta, se espera que el consumo eléctrico del alimentador sea reducido y no se considera como un costo operativo adicional.

Tabla 18. Costos operativos considerados mensualmente

Concepto	Costo mensual (USD)
Mantenimiento	8.75
OPEX total	8.75

El costo operativo asociado a las modificaciones en el proceso de alimentación de materias primas es de aproximadamente USD 8.75 mensuales.

5.5.3. Ahorro asociado a las materias primas

La formulación de un ladrillo convencional está compuesta por un 70 % de tierra y un 30 % de arcilla. En la formulación modificada, el bagazo representaría el 10 % en masa de la mezcla cerámica, por lo que las proporciones de las materias primas minerales se reducirían al 63 % de tierra y al 27 % de arcilla.

A partir de la información proporcionada por la industria ladrillera, se adoptaron costos de 2.23 USD/tn para la tierra y 14.70 USD/tn para la arcilla. El bagazo sería entregado sin cargo por la planta de tratamiento de efluentes, por lo que se considera un costo de adquisición nulo. En la Tabla 19 se presentan los costos de materias primas correspondientes a una tonelada de cada mezcla cerámica.

Tabla 19. Costos de materia prima para las matrices cerámicas

Formulación	Tierra (%)	Arcilla (%)	Biomasa (%)	Costo de materias primas (USD/tn de mezcla)
Convencional	70	30	—	5.97
Con bagazo	63	27	10	5.37

La incorporación del bagazo permitiría reducir el costo de las materias primas minerales en USD 0,60 por tonelada de mezcla, lo que representa una disminución cercana al 10 % respecto de la formulación convencional.

Considerando la disponibilidad anual estimada de bagazo seco, se reemplazarían aproximadamente 26.21 toneladas de tierra y 11.23 toneladas de arcilla por año. De acuerdo con los costos suministrados por la industria ladrillera, esta sustitución representaría un ahorro cercano a USD 223.6 anuales.

Al descontar el OPEX adicional asociado al mantenimiento del cajón alimentador, estimado en USD 105 anuales, el beneficio económico neto para la industria ladrillera sería de aproximadamente USD 118.6 por año.

Considerando una inversión inicial de USD 4500 y un beneficio económico neto estimado de USD 118.6 anuales, el período requerido para recuperar la inversión resultaría excesivamente prolongado. En consecuencia, bajo las condiciones del escenario base, que contempla el aprovechamiento del residuo generado por una única industria cervecera, la implementación presentaría una viabilidad financiera limitada, aunque conservaría sus beneficios asociados a la valorización del residuo.

Sin embargo, la implementación podría plantearse mediante un esquema que reuniera las biomasas provenientes de al menos diez cervecerías de características productivas similares. Este escalado permitiría incrementar la cantidad de materias primas sustituidas y, en consecuencia, obtener un ahorro anual más significativo. Si bien sería necesario redimensionar la capacidad de almacenamiento y el sistema de dosificación, la inversión inicial no aumentaría en la misma proporción que la cantidad de bagazo procesado. De este modo, la incidencia relativa del CAPEX podría reducirse y la propuesta alcanzaría una mayor conveniencia económica a escala industrial.

Además de los aspectos económicos analizados, la propuesta podría aportar beneficios institucionales y ambientales para las tres industrias participantes. Este enfoque de valorización integral podría favorecer la participación de las empresas en programas de reconocimiento ambiental y contribuir a futuros procesos de certificación vinculados con la sostenibilidad.

CAPÍTULO 6
CONCLUSIÓN

El presente trabajo analizó una estrategia integral para el aprovechamiento del bagazo de cerveza generado por una industria cervecera local. Para ello, se abordaron distintas etapas: el acondicionamiento y la caracterización de las materias primas, la obtención del biocarbón, la evaluación del bagazo y del biocarbón como adsorbentes de contaminantes inorgánicos, su incorporación en matrices cerámicas, el estudio de las propiedades finales de las piezas obtenidas, la inmovilización de los contaminantes y la factibilidad económica de una eventual implementación industrial.

La caracterización física, química y térmica confirmó que la carbonización modificó la composición, la estructura y el comportamiento térmico del bagazo. Como resultado del tratamiento se obtuvo un material carbonoso con mayor estabilidad térmica y características superficiales diferentes a las del residuo original. Estas diferencias permitieron interpretar su comportamiento durante los ensayos posteriores.

Tanto el bagazo como el biocarbón mostraron capacidad para adsorber Cu(II), aunque el tratamiento de carbonización favoreció el desempeño del material frente a este contaminante. El bagazo también presentó capacidad para retener As(V) en las condiciones evaluadas. Sin embargo, no fue posible cuantificar la adsorción de As(V) sobre el biocarbón debido a las interferencias producidas durante su determinación mediante espectrofotometría UV-Visible. En consecuencia, este comportamiento deberá estudiarse mediante una técnica analítica alternativa.

La caracterización posterior a los ensayos de adsorción confirmó la presencia de Cu y As sobre las biomasas. La adsorción no produjo cambios sustanciales en la morfología general de los materiales. Estos resultados demostraron el potencial del bagazo y del biocarbón como adsorbentes para el tratamiento de cuerpos de agua contaminados con las especies analizadas.

En una segunda etapa, se comprobó la posibilidad de reutilizar el bagazo y el biocarbón como sustitutos parciales de las materias primas cerámicas, tanto antes como después de haber sido empleados en la adsorción de contaminantes. La incorporación de un 10 % en masa permitió obtener piezas con contracciones volumétricas reducidas. La combustión de la fracción orgánica durante la cocción incrementó la pérdida de masa y la porosidad de las matrices, siendo este efecto más pronunciado en aquellas elaboradas con bagazo.

Las matrices con biocarbón presentaron mejores propiedades mecánicas que aquellas elaboradas con bagazo. La formulación elaborada con biocarbón sin contaminar verificó el requisito mínimo de resistencia a la compresión adoptado como referencia para mampostería. Asimismo, las formulaciones que no alcancen este requisito podrían destinarse a usos no portantes. De esta forma, el menor desempeño mecánico de algunas composiciones no excluye su aprovechamiento, sino que condiciona la aplicación final de acuerdo con las propiedades obtenidas.

Los ensayos de lixiviado evidenciaron una liberación casi nula de Cu y As desde las matrices cerámicas. Esto indica que los contaminantes permanecieron mayormente retenidos después de la sinterización, demostrando una inmovilización efectiva.

La evaluación económica indicó que la tecnología propuesta podría generar ahorros mediante la sustitución parcial de adsorbentes comerciales en la planta de tratamiento de efluentes y de materias primas minerales en la industria ladrillera. Si bien el aprovechamiento del bagazo proveniente de una única cervecería representaría un beneficio reducido para la industria ladrillera, la incorporación de residuos generados por varias cervecerías permitiría ampliar la escala de aplicación y aumentar el ahorro asociado. De esta forma, la cooperación entre los distintos sectores industriales permitiría incrementar los beneficios económicos asociados y fortalecer la viabilidad de la propuesta a escala industrial.

En términos generales, los resultados obtenidos permitieron alcanzar los objetivos planteados y demostraron que el bagazo cervecero y su biocarbón presentan potencial para ser utilizados como adsorbentes de contaminantes inorgánicos y posteriormente como materias primas secundarias en matrices cerámicas. Por lo tanto, la estrategia propuesta constituye una alternativa técnica y ambientalmente viable para la valorización integral de este residuo y la promoción de la economía circular.

CAPÍTULO 7
TRABAJOS A FUTURO

A partir de los resultados obtenidos y de las limitaciones identificadas durante el desarrollo del trabajo, se proponen las siguientes líneas de investigación:

- Cuantificar la capacidad de adsorción de As(V) del bagazo y del biocarbón mediante técnicas analíticas alternativas, como la espectroscopía de absorción atómica (AAS) o la espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), que permitan evitar las interferencias observadas durante la determinación por espectrofotometría UV-Visible.

- Evaluar el desempeño del bagazo y del biocarbón en sistemas de adsorción de flujo continuo, empleando efluentes reales que contengan diferentes especies, con el fin de analizar la influencia de otros componentes sobre la adsorción de Cu(II) y As(V).

- Evaluar distintos porcentajes de incorporación de bagazo y biocarbón en las matrices cerámicas, así como diferentes condiciones de conformado y sinterización, con el propósito de optimizar sus propiedades físicas y mecánicas.

- Determinar las propiedades térmicas y acústicas de las matrices obtenidas, especialmente de aquellas formulaciones que no alcancen la resistencia requerida para mampostería y que podrían destinarse a aplicaciones no portantes.

- Implementar pruebas a escala piloto en una planta de tratamiento de efluentes y en una industria ladrillera para validar el proceso en condiciones reales de operación.

- Profundizar la evaluación económica a partir de las capacidades de adsorción determinadas en condiciones reales de operación, con el fin de calcular las cantidades de bagazo y biocarbón necesarias para el tratamiento de los efluentes y ajustar el dimensionamiento y los costos de la estrategia propuesta.

BIBLIOGRAFÍA

[1] J. Carpio, M. Zumba, y B. Granda, «Amenaza silenciosa: la presencia de metales pesados por fuentes antropogénicas y naturales. Implicaciones para la salud pública:: Una revisión narrativa.», Actas Médicas (Ecuador), vol. 34, pp. 87-103, jun. 2024, doi: 10.61284/181.

[2] C. F. Carolin, P. S. Kumar, A. Saravanan, G. J. Joshiba, y Mu. Naushad, «Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review», Journal of Environmental Chemical Engineering, vol. 5, n.º 3, pp. 2782-2799, jun. 2017, doi: 10.1016/j.jece.2017.05.029.

[3] L. Järup, «Hazards of heavy metal contamination», Br Med Bull, vol. 68, pp. 167-182, 2003, doi: 10.1093/bmb/ldg032.

[4] S. Afroze y T. K. Sen, «A Review on Heavy Metal Ions and Dye Adsorption from Water by Agricultural Solid Waste Adsorbents», Water Air Soil Pollut, vol. 229, n.º 7, p. 225, jun. 2018, doi: 10.1007/s11270-018-3869-z.

[5] J. Briffa, E. Sinagra, y R. Blundell, «Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans», Heliyon, vol. 6, n.º 9, p. e04691, sep. 2020, doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e04691.

[6] R. M. Fisher y V. Gupta, «Heavy Metals», en StatPearls, Treasure Island (FL): StatPearls Publishing, 2026. Accedido: 17 de marzo de 2026. [En línea]. Disponible en: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK557806/

[7] P. Ravenscroft, H. Brammer, y K. Richards, «Arsenic Pollution: A Global Synthesis», RGS-IBG Book Series, vol. 1, abr. 2009, doi: 10.1002/9781444308785.

[8] «Table 8.1, WHO guideline values for drinking-water quality: chemical contaminants I». Accedido: 17 de marzo de 2026. [En línea]. Disponible en: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK535301/table/ch8.tab1/

[9] George TchoBanoglous, Franklin L Burton, y H. David Stensel, «Wastewater Engineering - Treatment and Reuse». Metcalf and Eddy, 2003.

[10] Ing.Lab. Mario E. Jaureguiberry, «Efluentes Industriales - Desagües industriales».

[11] «PHYSICAL AND CHEMICAL WASTEWATER TREATMENT METHODS - Provider of innovative and cost-effective wastewater treatment solutions». Accedido: 10 de abril de 2026. [En línea]. Disponible en: https://ngoenvironment.com/en/wastewater-treatment-tec29-physical-and-chemical-wastewater-treatment-methods-d55.html

[12] V. R., O. Saavedra, R. Escalera, y R. Montoya, «REVISIÓN DE LAS EXPERIENCIAS EN EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DOMÉSTICAS MEDIANTE REACTORES UASB EN COCHABAMBA-BOLIVIA COMPARADAS CON LAS DE LATINOAMÉRICA, INDIA Y EUROPA», INVESTIGACION & DESARROLLO, vol. 17, pp. 83-98, jul. 2017, doi: 10.23881/idupbo.017.1-7i.

[13] Y. Liu, H. Wang, Y. Cui, y N. Chen, «Removal of Copper Ions from Wastewater: A Review», Int J Environ Res Public Health, vol. 20, n.º 5, p. 3885, feb. 2023, doi: 10.3390/ijerph20053885.

[14] WHO/SDE/WSH/03.04/88, «Copper in Drinking-water». WHO Guidelines for Drinking-water Quality, 2004.

[15] Juan Carlos Torres P., «Cobre, Medio Ambiente y Salud. Aportes de la Ciencia». Instituto de Innovación en Minería y Metalurgia, IM2, Chile, 2005.

[16] N. R. C. (US) C. on C. in D. Water, «Executive Summary», en Copper in Drinking Water, National Academies Press (US), 2000. Accedido: 28 de abril de 2026. [En línea]. Disponible en: https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK225408/

[17] «Agua y ambiente – AAPC». Accedido: 27 de mayo de 2026. [En línea]. Disponible en: https://aargentinapciencias.org/grandes-temas-ambientales/agua-3/
[18] «Arsenic». Accedido: 31 de mayo de 2026. [En línea]. Disponible en: https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/arsenic
[19] J. Bundschuh et al., «Groundwater arsenic in the Chaco-Pampean Plain, Argentina: case study from Robles county, Santiago del Estero Province», Applied Geochemistry, vol. 19, n.º 2, pp. 231-243, feb. 2004, doi: 10.1016/j.apgeochem.2003.09.009.
[20] A. E. Bardach et al., «Epidemiology of chronic disease related to arsenic in Argentina: A systematic review», Science of The Total Environment, vol. 538, pp. 802-816, dic. 2015, doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.08.070.
[21] «Arsenic in water: an invisible foe». Accedido: 31 de mayo de 2026. [En línea]. Disponible en: https://www.conicet.gov.ar/?post_type=post&p=40780
[22] U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES, «TOXICOLOGICAL PROFILE FOR ARSENIC». Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2007.
[23] «Evaluación de cultivares de cebada cervecera en INTA EEA Marcos Juárez durante el año 2024.», Argentina.gob.ar. Accedido: 17 de marzo de 2026. [En línea]. Disponible en: https://www.argentina.gob.ar/evaluacion-de-cultivares-de-cebada-cervecera-en-inta-eea-marcos-juarez-durante-el-ano-2024
[24] mdellasiega, «La molienda de cebada cervecera fue récord en la campaña 2021/22», Bolsa de Comercio de Rosario. Accedido: 17 de marzo de 2026. [En línea]. Disponible en: http://www.bcr.com.ar/es/mercados/investigacion-y-desarrollo/informativo-semanal/noticias-informativo-semanal/la-molienda-5
[25] Tatiana Baigorria, «BAGAZO DE CERVEZA: UN SUBPRODUCTO CON MÚLTIPLES APLICACIONES». 2019.
[26] C. Garavaglia y J. Swinnen, «The Craft Beer Revolution: An International Perspective», Choices, vol. 32, n.º 3, pp. 1-8, 2017.
[27] B. Aquilani, T. Laureti, S. Poponi, y L. Secondi, «Beer choice and consumption determinants when craft beers are tasted: An exploratory study of consumer preferences», Food Quality and Preference, vol. 41, pp. 214-224, abr. 2015, doi: 10.1016/j.foodqual.2014.12.005.
[28] P. S. Nigam, «An overview: Recycling of solid barley waste generated as a by-product in distillery and brewery», Waste Management, vol. 62, pp. 255-261, abr. 2017, doi: 10.1016/j.wasman.2017.02.018.
[29] C. Monteiro et al., «Biomaterial Based on Brewing Waste and Vegetable Resin: Characterization and Application in Product Design.», Chemical Engineering Transactions, vol. 75, pp. 475-480, jun. 2019, doi: 10.3303/CET1975080.
[30] Nora Barda – Lic. Natalia Basso – Ing. Agr. Ivana Colamarino – Ing. Alim. Elizabeth Lezcano – María José Miranda - Ing. Agr. Mauricio Pellegrino - CPN Ambrosio Pons Lezica – Pablo Suárez, «ALIMENTOS Y BEBIDAS: UNA LLAVE MAESTRA». Luis Grassino, Republica Argentina, octubre de 2019.
[31] S. Tuset, «Tratamiento y valorización de efluentes en la industria cervecera», Condorchem Enviro Solutions. Accedido: 17 de marzo de 2026. [En línea]. Disponible en: https://condorchem.com/es/blog/tratamiento-vertidos-industria-cervecera-valorizacion-residuos/
[32] H. M. Eßlinger, «Handbook of Brewing».
[33] marketing, «¿Qué tipo de Efluente se genera en la Industria Cervecera?», Bioingepro. Accedido: 17 de marzo de 2026. [En línea]. Disponible en: https://bioingepro.com.ar/2023/09/03/que-tipo-de-efluente-se-genera-en-la-industria-cervecera/

[34] «BOLETIN OFICIAL REPUBLICA ARGENTINA - SECRETARÍA DE CALIDAD EN SALUD Y SECRETARÍA DE AGRICULTURA, GANADERÍA Y PESCA - Resolución Conjunta 29/2023». Accedido: 17 de marzo de 2026. [En línea]. Disponible en: https://www.boletinoficial.gob.ar/detalleAviso/primera/297947

[35] R. L. Tranquera, «Bagazo de cebada: incorporan su uso en el Código Alimentario Argentino -». Accedido: 17 de marzo de 2026. [En línea]. Disponible en: https://revistalatranquera.com/2023/11/15/bagazo-de-cebada-incorporan-su-uso-en-el-codigo-alimentario-argentino/

[36] «CCU redujo 14% el consumo de agua en la elaboración de cervezas», Tres Mandamientos. Accedido: 17 de marzo de 2026. [En línea]. Disponible en: https://www.tresmandamientos.com.ar/2013/04/08/ccu-redujo-14-el-consumo-de-agua-en-la-elaboracion-de-cervezas/

[37] S. Guggenheim y R. T. Martin, «Definition of Clay and Clay Mineral: Joint Report of the Aipea Nomenclature and CMS Nomenclature Committees», Clays and Clay Minerals, vol. 43, n.º 2, pp. 255-256, abr. 1995, doi: 10.1346/CCMN.1995.0430213.

[38] «Cerámica y Cristal». abril de 2006.

[39] H. Van Olpen, «An introduction to clay colloid chemistry». 1977.

[40] «Barton, C.D. and Karathanasis, A.D. (2002) Clay Minerals. In Lal, R., Ed., Encyclopedia of Soil Science, Marcel Dekker, New York, USA, 187-192. - References - Scientific Research Publishing». Accedido: 19 de marzo de 2026. [En línea]. Disponible en: https://www.scirp.org/reference/referencespapers?referenceid=2593272

[41] «(PDF) The Impact of Secondary Phyllosilicate Minerals on the Engineering Properties of Various Igneous Aggregates from Greece», ResearchGate, oct. 2025, doi: 10.3390/min8080329.

[42] «Clay Mineralogy and Chemistry». Accedido: 19 de marzo de 2026. [En línea]. Disponible en: https://www.sciencedirect.com/science/chapter/monograph/abs/pii/B9780128041789000033

[43] G. Picasso y M. del R. Sun Kou, «Aplicaciones tecnológicas de las arcillas modificadas», Revista de la Sociedad Química del Perú, vol. 74, n.º 1, pp. 57-74, ene. 2008.

[44] «Propiedades Químicas | Portal de Suelos de la FAO | Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura». Accedido: 18 de marzo de 2026. [En línea]. Disponible en: https://www.fao.org/soils-portal/soil-survey/clasificacion-de-suelos/sistemas-numericos/propiedades-quimicas/es/

[45] J. L. González, F. H. García, y J. C. Martínez, «LA ARCILLA COMO MATERIAL CERÁMICO. CARACTERÍSTICAS Y COMPORTAMIENTO», Cuadernos de Prehistoria y Arqueología de la Universidad de Granada, vol. 8, pp. 479-490, 1983, doi: 10.30827/cpag.v8i0.1224.

[46] A. Kumar y R. Chandra, «Ligninolytic enzymes and its mechanisms for degradation of lignocellulosic waste in environment», Heliyon, vol. 6, n.º 2, p. e03170, feb. 2020, doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e03170.

[47] M. Toor et al., «An overview on bioethanol production from lignocellulosic feedstocks», Chemosphere, vol. 242, p. 125080, mar. 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.125080.

[48] «Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) | Universidad de Burgos». Accedido: 28 de marzo de 2026. [En línea]. Disponible en: https://www.ubu.es/parque-cientifico-tecnologico/servicios-cientifico-tecnicos/microscopia/microscopia-electronica-de-barrido-meb

[49] C. S. Fernández, «La microscopía electrónica de barrido SEM (I) Concepto y usos», Construcción Patología Rehabilitación. Accedido: 28 de marzo de 2026. [En línea]. Disponible en: https://www.patologiasconstruccion.net/2012/12/la-microscopia-electronica-de-barrido-sem-i-concepto-y-usos/

[50] Miguel Ipohorski y Patricia B. Bozzano, «Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales». 2013.

[51] D. C. Joy et al., «Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis-Goldstein,Newbury.pdf», abr. 2026, doi: 10.1007/978-1-4615-0215-9.

[52] «Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X – LTI Uva». Accedido: 28 de marzo de 2026. [En línea]. Disponible en: https://laboratoriotecnicasinstrumentales.es/espectrometria-de-fluorescencia-de-rayos-x/

[53] «Técnica Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (FRX) (CAI Ciencias de la Tierra y Arqueometría)». Accedido: 28 de marzo de 2026. [En línea]. Disponible en: https://cai.ucm.es/ciencias-tierra-arqueometria/tecnicas/espectrometria-de-fluorescencia-de-rayos-x-frx/21/

[54] S. T. de I. U. de Alicante, «Servicios Técnicos de Investigación», Servicios Técnicos de Investigación. Accedido: 28 de marzo de 2026. [En línea]. Disponible en: https://sstti.ua.es/es/

[55] «UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID».

[56] «X-ray Powder Diffraction (XRD)», Techniques. Accedido: 28 de marzo de 2026. [En línea]. Disponible en: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html

[57] W. V. Vásquez, B. A. D. Aragón, y S. G. Rincón, «Caracterización de la Firma Espectral de Morteros Utilizados en la Construcción».

[58] «Espectrometría infrarroja». Accedido: 28 de marzo de 2026. [En línea]. Disponible en: https://www.espectrometria.com/espectrometra_infrarroja

[59] «Espectrometría infrarroja y calibración del instrumento». MetAs y Metrólogos asociados, Jalisco, Mexico, 2015.

[60] M. Hassan, «Handbook of Soil Analysis», Accedido: 28 de marzo de 2026. [En línea]. Disponible en: https://www.academia.edu/5219976/Handbook_of_Soil_Analysis

[61] «TG-DTA», EAG Laboratories. Accedido: 28 de marzo de 2026. [En línea]. Disponible en: https://www.eag.com/techniques/phys-chem/thermogravimetry-differential-thermal-analysis-tg-dta/

[62] S. I. Mussatto, G. Dragone, y I. C. Roberto, «Brewers' spent grain: generation, characteristics and potential applications», Journal of Cereal Science, vol. 43, n.º 1, pp. 1-14, ene. 2006, doi: 10.1016/j.jcs.2005.06.001.

[63] S. Aliyu y M. Bala, «Brewer's spent grain: A review of its potentials and applications».

[64] J. Lehmann y S. Joseph, Eds., Biochar for Environmental Management: Science, Technology and Implementation, 2.ª ed. London: Routledge, 2015. doi: 10.4324/9780203762264.

[65] E. Custodio-Garcia, M. Acosta-Alejandro, L. Acosta-Perez, C. G. Treviño-Palacios, y D. Anaya, «Microstructural Characterization of Fired Clay Bricks in the Chontalpa Region, Tabasco, Mexico», Materials and Manufacturing Processes, vol. 22, pp. 298-300, mar. 2007, doi: 10.1080/10426910701190154.

[66] E. Setiawati, «Roger M. Rowell, Editor, Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites», Carbohydrate Polymers, ene. 2006, doi: 10.1016/J.CARBPOL.2005.08.048.

[67] D. J. Kalnicky y R. Singhvi, «Field portable XRF analysis of environmental samples», Journal of Hazardous Materials, vol. 83, n.º 1, pp. 93-122, may 2001, doi: 10.1016/S0304-3894(00)00330-7.

[68] M. Ahmad et al., «Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review», Chemosphere, vol. 99, pp. 19-33, mar. 2014, doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.10.071.

[69] S. Park, J. O. Baker, M. E. Himmel, P. A. Parilla, y D. K. Johnson, «Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance», Biotechnol Biofuels, vol. 3, p. 10, may 2010, doi: 10.1186/1754-6834-3-10.

[70] Haydn H. Murray, «APPLIED CLAY MINERALOGY», Accedido: 31 de marzo de 2026. [En línea]. Disponible en: https://www.academia.edu/19634760/APPLIED_CLAY_MINERALOGY

[71] O. Douzane y M. Lajili, «Bricks Using Clay Mixed with Powder and Ashes from Lignocellulosic Biomass: A Review», MDPI Appleid Sciences, ene. 2022, doi: 10.3390/APP122010669.

[72] K. Pandey, «A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy», Journal of Applied Polymer Science, ene. 1999, doi: 10.1002/(SICI)1097-4628(19990321)71:12<1969::AID-APP6>3.0.CO;2-D.

[73] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, y C. Zheng, «Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis», Fuel, vol. 86, n.º 12, pp. 1781-1788, ago. 2007, doi: 10.1016/j.fuel.2006.12.013.

[74] G. Jozanikohan y M. N. Abarghooei, «The Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis for the clay mineralogy studies in a clastic reservoir», J Petrol Explor Prod Technol, vol. 12, n.º 8, pp. 2093-2106, ago. 2022, doi: 10.1007/s13202-021-01449-y.

[75] C. Das, S. Tamrakar, A. Kiziltas, y X. Xie, «Incorporation of Biochar to Improve Mechanical, Thermal and Electrical Properties of Polymer Composites», Polymers, vol. 13, n.º 16, p. 2663, ago. 2021, doi: 10.3390/polym13162663.

[76] H. Van Olpen, «An introduction of clay colloid chemistry - Second Part». 1977.

[77] M. S. Reid et al., «Arsenic speciation analysis: A review with an emphasis on chromatographic separations», TrAC Trends in Analytical Chemistry, vol. 123, p. 115770, feb. 2020, doi: 10.1016/j.trac.2019.115770.

[78] M. I. Litter et al., «Arsenic in Argentina: Occurrence, human health, legislation and determination», Science of The Total Environment, vol. 676, pp. 756-766, ago. 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.04.262.

[79] M. Mergbi et al., «Valorization of lignocellulosic biomass into sustainable materials for adsorption and photocatalytic applications in water and air remediation», Environ Sci Pollut Res Int, vol. 30, n.º 30, pp. 74544-74574, 2023, doi: 10.1007/s11356-023-27484-2.

[80] Agilent Technologies, «Fundamentos de la espectrofotometría UV-vis». EEUU, agosto de 2025.

[81] M. El-Naas y M. A. Alhaija, «Modelling of adsorption processes», Mathematical Modelling, pp. 579-600, ene. 2013.

[82] S. Kalam, S. A. Abu-Khamsin, M. S. Kamal, y S. Patil, «Surfactant Adsorption Isotherms: A Review», ACS Omega, vol. 6, n.º 48, pp. 32342-32348, nov. 2021, doi: 10.1021/acsomega.1c04661.

[83] G. Sharma et al., «Biochar and biosorbents derived from biomass for arsenic remediation», Heliyon, vol. 10, n.º 17, p. e36288, sep. 2024, doi: 10.1016/j.heliyon.2024.e36288.

[84] S. Pasieczna-Patkowska, M. Cichy, y J. Flieger, «Application of Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy in Characterization of Green Synthesized Nanoparticles», Molecules, vol. 30, n.º 3, p. 684, ene. 2025, doi: 10.3390/molecules30030684.

[85] «(PDF) Studies on Different Types of Bricks and Analysis of Properties», ResearchGate. Accedido: 11 de junio de 2026. [En línea]. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/387906832_Studies_on_Different_Types_of_Bricks_and_Analysis_of_Properties

[86] «(PDF) An overview of wastes recycling in fired clay bricks», ResearchGate. Accedido: 12 de junio de 2026. [En línea]. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/292813530_An_overview_of_wastes_recycling_in_fired_clay_bricks

[87] «Masonry Wall Construction Overview | PDF | Masonry | Concrete», Scribd. Accedido: 12 de junio de 2026. [En línea]. Disponible en: https://www.scribd.com/document/425918021/2635-pdf

[88] «LOI (Loss-on-Ignition) - CONICET». Accedido: 27 de junio de 2026. [En línea]. Disponible en: https://bicyt.conicet.gov.ar/fichas/oferta_tecnologica/en/2695servicio

[89] M. Al, «Sustainable use of tannery sludge in brick manufacturing in Bangladesh», Waste Management, ene. 2017, doi: 10.1016/J.WASMAN.2016.12.041.

[90] K. Oide et al., «Simulation of the firing process for ceramic products».

[91] N. Phonphuak, «THE USE OF SAWDUST WASTE ON PHYSICAL PROPERTIES AND THERMAL CONDUCTIVITY OF FIRED CLAY BRICK PRODUCTION», GEOMATE, vol. 18, n.º 69, may 2020, doi: 10.21660/2020.69.5706.

[92] «Peso específico por picnometría (IRAM 12517 / ASTM D-153) - CONICET». Accedido: 14 de julio de 2026. [En línea]. Disponible en: https://bicyt.conicet.gov.ar/fichas/oferta_tecnologica/2387servicio

[93] «Peso Especifico, Porosidad y absorción de agua IRAM 12510 - CONICET». Accedido: 14 de julio de 2026. [En línea]. Disponible en: https://bicyt.conicet.gov.ar/fichas/oferta_tecnologica/2602servicio

[94] Reed, James Stalford., «Principles of Ceramics Processing», Accedido: 27 de junio de 2026. [En línea]. Disponible en: https://www.academia.edu/35591378/James_S_Reed

[95] «Norma Argentina: Iram 12586 | PDF | Sector secundario de la economía | Materiales», Scribd. Accedido: 15 de junio de 2026. [En línea]. Disponible en: https://es.scribd.com/document/991079388/12586

[96] W. D. Callister, Materials Science and Engineering. New York: Wiley, 2019.

[97] Jorge Alejandro Amado, «Reglamento Argentino de estructuras de mampostería». Instituto Nacional de Tecnología Industrial, julio de 2007.

[98] D. Simón, N. Quaranta, S. Gass, R. Procaccini, y A. Cristóbal, «Ceramic bricks containing Ni ions from contaminated biomass used as an adsorbent», Sustain Environ Res, vol. 30, n.º 1, p. 26, oct. 2020, doi: 10.1186/s42834-020-00067-3.

[99] Mike, «Activated carbon prices», businessanalytiq. Accedido: 21 de julio de 2026. [En línea]. Disponible en: https://businessanalytiq.com/procurementanalytics/index/activated-carbon-prices/

[100] O. US EPA, «Overview of Drinking Water Treatment Technologies». Accedido: 22 de julio de 2026. [En línea]. Disponible en: https://www.epa.gov/sdwa/overview-drinking-water-treatment-technologies

[101] Rod Davis, Ross Stafford, «FEEDLOT DESIGN AND CONSTRUCTION».

[102] «Hot air tray dryer Manufacturer - Hywell Machinery». Accedido: 11 de julio de 2026. [En línea]. Disponible en: https://www.hywellco.com/Hot-Air-Tray-Dryer-pd43585461.html?utm_source

[103] Javier Luis Ferrari; Sebastián Villagra; Verónica Caballero; Saúl Deluchi; Luciano Orden, «UTILIZACIÓN DE BAGAZO DE CEBADA Y PELLETS REFORMULADOS CON MAÍZ». 2019.

[104] «NEW: UNIVERSAL CUTTING MILLS PULVERISETTE 19 large with variable rotational speed! – fritsch.de», FRITSCH. Accedido: 12 de julio de 2026. [En línea]. Disponible en: https://www.fritsch-international.com/news/new-universal-cutting-mills-pulverisette-19-large-with-variable-rotational-speed/

[105] «Rotary vibrating screen», Xinxiang Gaofu Machinery Co., Ltd. Accedido: 11 de julio de 2026. [En línea]. Disponible en: https://www.gaoful.com/product/rotary-vibrating-screen/

[106] Nabertherm, «FURNACES FOR ADVANCED MATERIALS». Bahnhofstr. 20 28865 Lilienthal, Germany.

[107] J. Naibaho y M. Korzeniowska, «The variability of physico-chemical properties of brewery spent grain from 8 different breweries», Heliyon, vol. 7, n.º 3, p. e06583, mar. 2021, doi: 10.1016/j.heliyon.2021.e06583.

[108] Catherine E. Brewer, Jonah Levine, «Weight or Volume for Handling Biochar and Biomass?» Accedido: 12 de julio de 2026. [En línea]. Disponible en: https://www.biochar-journal.org/en/ct/71

[109] CAS USA Corporation, «Industrial Wighing Solution -R2 Series Drum Scale». NJ, EEUU.

[110] Gobierno de la Provincia de Buenos Aires, «CUADRO TARIFARIO DE EDEA S.A.» La Plata, Buenos Aires, 4 de junio de 2026.

[111] «EDAR – Interna | Obras Sanitarias S.E. MGP». Accedido: 12 de julio de 2026. [En línea]. Disponible en: https://www.osmgp.gov.ar/osse/4896-2/

[112] 19939993179, «XGD2000 Small Box Feeder | Compact Quantitative Feeding Machine for Small Brick Plants», https://www.wd-brickmachine.com/. Accedido: 23 de julio de 2026. [En línea].

Disponible en: https://www.wd-brickmachine.com/xgd2000-small-box-feeder-compact-quantitative-feeding-machine-for-small-brick-plants-product/

[113] Y. Ji, E. Li, G. Zhu, R. Wang, y Q. Sha, «Preparation and Performance of Ceramic Tiles with Steel Slag and Waste Clay Bricks», Materials, vol. 17, n.º 8, p. 1755, ene. 2024, doi: 10.3390/ma17081755.