

CARACTERIZACIÓN DE CENIZAS OBTENIDAS MEDIANTE CALCINACIÓN DE PARTES NO APROVECHABLES DE LA PLANTATA DE TABACO PARA SU USO COMO MATERIAL ADSORBENTE

Herrero Gamarro, N. (a); de la Macorra García, C (b)

- a) Dra. Ingeniería del Medio Ambiente. Escuela Politécnica Superior. Universidad Alfonso X “El Sabio”. Área Medio Ambiente y Ciencias de la Salud. Tfno: 918109116. nherrgam@uax.es.
- b) Dra. Europea en Ciencias Químicas. Area Industrial y Medio Ambiente. Escuela Politécnica Superior. Universidad Alfonso X “El Sabio”.

RESUMEN

El aprovechamiento de la biomasa tiene un gran potencial en España, pero los residuos generados son un grave problema al que la sociedad está obligada a dar solución, bien optimizando procesos, o bien buscando alternativas de aprovechamiento de dichos residuos. La Unión Europea ocupa el quinto lugar a nivel mundial de producción de tabaco, ocupando España el tercer lugar. La ley antitabaco ha hecho que los productores tiendan a buscar nuevos usos y alternativas para este cultivo. Un posible aprovechamiento de sus residuos conlleva el combinar el potencial de los efluentes líquidos producidos para la obtención de bioetanol, con el aprovechamiento de las cenizas procedentes de las partes no aprovechables del cultivo. En este trabajo se pretende caracterizar el residuo generado tras la calcinación de las partes no aprovechables de la planta de tabaco, las cenizas, para valorar su potencial adsorbente. Para ello, se determinaron el área superficial (externa e interna), el volumen y la distribución de tamaño de poro. La estructura porosa se analizó mediante isoterma de adsorción-desorción de N₂ a 77 K, isoterma de adsorción de CO₂ a 273 K y ensayos de porosimetría de mercurio; a fin de cubrir completamente los intervalos de micro, meso y macroporosidad. Los resultados revelaron un área específica reducida, lo que está directamente relacionada con el escaso volumen de microporos y mesoporos presentes en las cenizas. Por el contrario, la porosidad estimada mediante intrusión de mercurio fue del 87,4%, lo que indicó que predominan los macroporos, hecho que no favorece las interacciones adsorbato-adsorbente, trayendo como consecuencia la aparición de isoterma de adsorción de tipo III según la clasificación IUPAC, en las que las propias moléculas de adsorbato actúan como centros de adsorción para otras moléculas. El elevado volumen de macroporos permite adsorber moléculas grandes, tales como moléculas orgánicas coloreadas, o sustancias húmicas, ácidos húmicos y fúlvicos. Las cenizas también tienen un alto poder adsorbente para metales pesados como el cromo por lo que podría emplearse como descontaminación de suelos

1.- INTRODUCCIÓN.

La biomasa para energía se obtiene mayoritariamente de las industrias de primera y segunda transformación de los productos agrícolas y forestales, de los residuos de explotaciones ganaderas, de los restos de aprovechamientos forestales, de los residuos de los cultivos y también de cultivos implantados y explotados con el único objetivo de la obtención de biomasa, conocidos como *cultivos energéticos*. La ventaja fundamental de la biomasa es la predictibilidad de su disposición y la concentración espacial de la biomasa, asegurando el suministro (IDAE, Biomasa: Cultivos energéticos, 2007).

Generalmente, se utilizan cultivos de rápido crecimiento para la obtención de energía o como materia prima para la elaboración de sustancias combustibles y, representan una alternativa que, actualmente, se centra en conseguir la máxima rentabilidad energética a la par que económica.

Los cultivos energéticos en sus inicios no fueron una opción bien acogida en España, debido a la competencia con el mercado agroalimentario y la falta de rentabilidad agraria de estos cultivos, entre otras causas. (BIO OIL-ACOR, 2006) (BESEL S.A., 2007). Por ello, la tendencia actual es el empleo de cultivos sin interés alimentario, como por ejemplo el tabaco (*Nicotiana tabacum*).

La Unión Europea ocupa el quinto lugar a nivel mundial de producción de tabaco, España es el tercer productor de tabaco de la Unión, concentrándose la mayoría en Extremadura, por lo que el sector del tabaco es uno de los motores económicos de esta comunidad autónoma, suponiendo el 12% de la producción vegetal total. Las reformas en la asignación de subsidios para el cultivo publicadas en la última PAC (Política Agraria Común), así como la nueva ley antitabaco, han supuesto grandes pérdidas en el sector (Cano Montero, 2006), por lo que los productores tienden a buscar nuevos usos y alternativas para este cultivo.

En este trabajo se ha intentado buscar una solución a este problema; para ello, tras la valorización energética de los residuos generados en la producción de bioetanol a partir de la planta de tabaco, variedad virginia (Herrero Gamarro N. 2016) se han estudiado las características de las cenizas obtenidas, con el fin de buscar un posible uso como material adsorbente y así reducir los residuos generados en el proceso de aprovechamiento de la planta.

Comentado [CDIMG1]: Léete de nuevo este párrafo a ver que te parece.
Realmente este es el resumen del trabajo, que creo que no está puesto en ningún lado, no??????

2.- MATERIAL Y MÉTODOS.

2.1.- Calcinación de los restos vegetales

Las cenizas se obtuvieron por calcinación en mufla a 600°C durante 2 horas, (Imagen 1) tras lo cual fueron sometidas a lavados con agua destilada durante 8 horas, transcurrido dicho tiempo, el pH de las cenizas de tabaco en disolución acuosa fue de 7 (pH neutro). Las cenizas se secaron y se conservaron en estufa a 100°C.

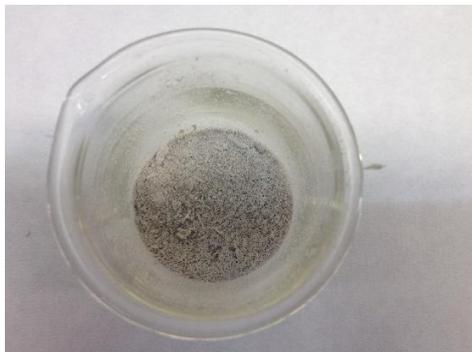


Imagen 1: Cenizas obtenidas de la calcinación de la pulpa agotada de restos vegetales de la planta de tabaco

2.2.- Caracterización del material adsorbente.

2.2.1.- Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier.

La técnica de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) permite determinar cualitativamente la estructura química de la ceniza, debido a que detecta las absorciones vibracionales características de ciertos grupos funcionales. El espectro de IR presenta un trazado característico en compuestos con una estructura dada. Sin embargo, en el caso de las cenizas, la interpretación de estos espectros es, en ocasiones, incierta debido principalmente a la gran variación de su estructura y composición, que depende del origen de la muestra y de la temperatura y condiciones de calcinación a las que ha sido sometida. La espectroscopia de IR es casi exclusivamente un método de caracterización cualitativa y algunas bandas de absorción, interfieren entre sí haciendo difícil la interpretación de determinadas zonas del espectro (Fengel y Wegener, 1984). La información que ofrece es limitada y debe ser complementada con los datos obtenidos por otras técnicas.

El equipo utilizado fue un espectrofotómetro Mattson, modelo Satellite 5000. Las asignaciones de las principales bandas de absorción de los espectros, correspondientes a las diferentes estructuras de la ceniza que actúan como centros activos, se hicieron de acuerdo a los datos publicados en la bibliografía más reciente (Kinugasa, Tanabe, & Tamura, 2008) (González Cuervo, Montaña Angarita, & Castro Rodríguez, 2012) (Lozano, Díaz, & Brito, 2012).

2.2.2.-Caracterización de la superficie porosa.

Los análisis fueron realizados por la Unidad de Sólidos Porosos de los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Málaga.

Se determinaron el área superficial (externa e interna), el volumen y la distribución de tamaño de poros; que son propiedades físicas importantes para determinar particularidades y utilidad de muchos materiales. La estructura porosa se analiza mediante isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K, isotermas de adsorción de CO_2 a 273 K y ensayos de porosimetría de mercurio; a fin de cubrir completamente los intervalos de micro, meso y macroporosidad.

Para llevar a cabo estos tipos de análisis, se dispone de dos equipos automáticos MICROMERITICS: ASAP 2020 (convertible en ASAP 2020C) y Autopore IV. Se trata de instrumentos de última generación, dotados de todo el equipamiento auxiliar y el software más avanzado en tareas para el estudio físico de la porosimetría.

EL equipo ASAP 2020 se empleó para la elaboración de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77K y adsorción de CO_2 a 273K.

La isoterma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K, se obtuvo variando la presión relativa (P/P_0) del gas a una temperatura constante y registrando el volumen de gas adsorbido en la superficie del sólido.

Mediante este análisis se puede determinar:

- Área superficial o específica mediante los modelos BET y Langmuir.
- Área externa, área del microporo y volumen del microporo mediante el método t-plot.
- Volumen total de poros para un P/P_0 máximo.
- Distribución del volumen de poros y área específica frente a tamaño de poros mediante el método BJH.
- Caracterización de tamaños de microporos. Distribución de poros en la región de microporos por los métodos: MP, Horvath-Kawazoe, Dubinin-Astakhov, Dubinin-Radushkevich.
- Análisis DFT, distribuciones de volúmenes de poros y energía superficial frente a área de poro. Analiza la isoterma de adsorción completa desde la más baja hasta la más alta presión relativa, y así determina tanto microporosidad como mesoporosidad y da una distribución continua de volumen de poro con respecto a tamaño de poro.

Con la isoterma de adsorción de CO_2 a 273K se puede acceder a la microporosidad más estrecha, pudiéndose determinar el área y el volumen del microporo mediante los modelos Dubinin-Astakhov y Dubinin-Radushkevich. Comparando el área superficial aportada por la isoterma de adsorción de N_2 con la dada por la isoterma de adsorción de CO_2 se puede determinar la forma de la microporosidad del material, de tal forma que (Ovín Ania, 2003):

- Si el área de N_2 es menor que la de CO_2 , los microporos son muy estrechos, o existen constricciones a la entrada del poro que impiden el paso del gas.
- Si el área de N_2 es semejante a la de CO_2 , no existen constricciones y la microporosidad es relativamente homogénea.
- Si el área de N_2 es mayor que la de CO_2 , la microporosidad es ancha y heterogénea, existiendo la posibilidad de condensación en poros grandes.

La porosimetría de mercurio se realizó con un equipo Autopore IV. Se trata de una técnica sencilla y rápida en la que el Hg (líquido que no moja) sometido a alta presión

penetra en el sistema poroso. Esta técnica de intrusión-extrusión permite el cálculo de volúmenes de mesoporo ancho y macroporo, así como la distribución de tamaños de poros.

Mediante la utilización de ambos equipos es posible resolver con precisión el estudio detallado de la distribución de tamaño de los poros, así como los referentes a las superficies (interna y externa) de prácticamente cualquier material presentado en su fase sólida.

2.2.3.- Determinación de la densidad real.

Al igual que en el caso anterior, el análisis fue realizado por la Unidad de Sólidos Porosos de los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI) de la Universidad de Málaga, mediante picnometría de helio.

Se empleó un equipo AccuPyc II 1340, diseñado para medir el volumen de la muestra a analizar mediante el volumen desalojado de un gas y la técnica de expansión de los gases. La densidad real del esqueleto se mide usando helio como gas, ya que puede penetrar en huecos de hasta 1 Angstrom y permite la determinación de volúmenes de materiales en polvo con gran exactitud. Se realizaron un total de 10 ciclos de purga.

3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1.- Medida de la porosidad

Se caracterizaron las cenizas de tabaco para cuantificar los porcentajes micro, meso y macroporosos de las mismas, y poder explicar su poder adsorbente.

La isoterma de adsorción de N₂ a 77K (Figura 1) se corresponde con una isoterma de tipo III según la clasificación de la IUPAC, lo que informa sobre el tipo de porosidad presente en el material adsorbente.

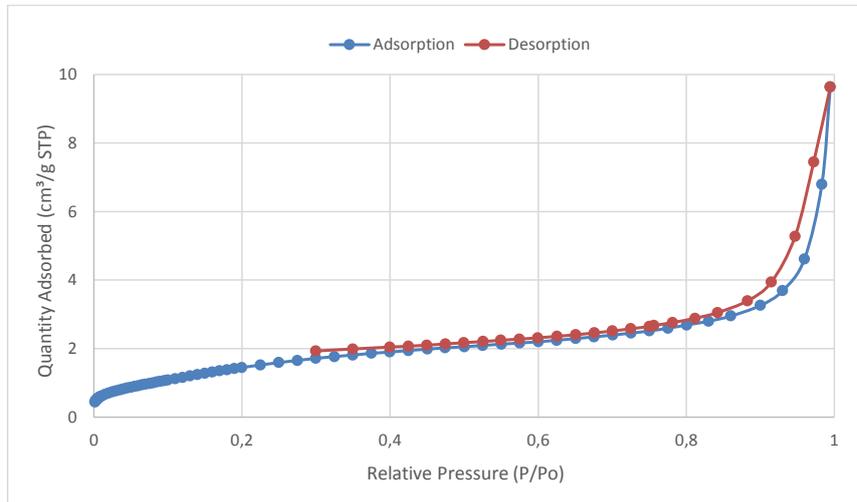


Figura 1: Isoterma de adsorción de N2 a 77K

Fuente: SCAI-laboratorios de Sólidos Porosos (Universidad de Málaga).

Según la clasificación de la IUPAC, se trata de una isoterma propia de materiales macroporosos, aunque la presencia del ciclo de histéresis de tipo H3 indica la existencia de mesoporos en partículas de estructura laminar con poros en forma de rendija.

Los macroporos atrapan moléculas grandes, tales como las que son coloreadas o las sustancias húmicas -ácidos húmicos y fúlvicos- que se generan al descomponerse la materia orgánica. Los mesoporos son los apropiados para moléculas intermedias entre las anteriores. La capacidad de un material adsorbente para retener una sustancia determinada, no sólo está dada por su área superficial, sino por la proporción de poros cuyo tamaño es el adecuado: una a cinco veces el diámetro de la molécula de dicha sustancia.

Se aplicó el modelo BET linealizado a la isoterma de adsorción, obteniéndose la ecuación de la recta de la Figura 2.

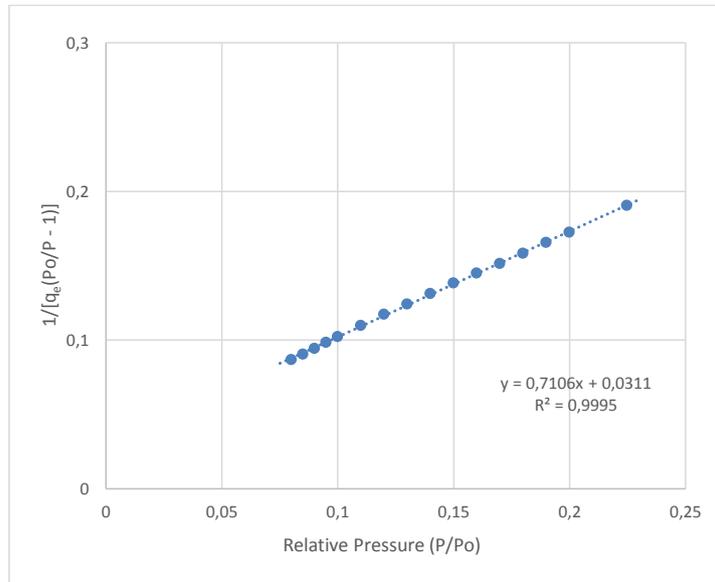


Figura 2: Modelo BET linealizado para la adsorción de N_2 a 77K.

Fuente: SCAI-laboratorios de Sólidos Porosos (Universidad de Málaga).

Donde según la Ecuación 1 (Bunauer, Emmett, & Teller, 1936):

$$\frac{1}{q_e \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{C - 1}{q_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{q_m C}$$

Ecuación 1

q_e ($mg \cdot g^{-1}$) representa la cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio (materia orgánica) por unidad de masa del adsorbente (cenizas de tabaco).

C es la concentración de adsorbato en la interfase.

q_m es la masa de soluto necesaria para completar la monocapa por unidad de masa de adsorbente.

Y teniendo en cuenta los valores obtenidos en la Figura 2:

$$\frac{1}{q_m C} = 0.0311$$

$$\frac{C - 1}{q_m C} = 0.7106$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones resulta un valor del parámetro C de 23,9; este valor se relaciona con el grado de microporosidad presente en el material adsorbente (Ovín Ania, 2003), de tal forma que, cuanto mayor sea dicho valor, mayor volumen de microporos.

Los microporos tienen un tamaño adecuado para retener moléculas pequeñas, que aproximadamente corresponden a compuestos más volátiles que el agua, tales como olores, sabores y muchos solventes.

El valor de C en el caso de las cenizas de tabaco es muy bajo (en carbones activados este valor oscila entre 50 y 150) (de Santiago Buey & otros, 2011), lo que indica que el volumen de microporos es muy reducido. El volumen de N₂ medido en condiciones normales necesario para completar la monocapa (q_m) es de 1,3cm³/g.

Finalmente, se determinó la superficie específica de la muestra a partir del área ocupada por una única molécula de adsorbato (S_{BET}), suponiendo un empaquetado compacto en la superficie, mediante la Ecuación 2 (de Santiago Buey & otros, 2011):

$$S_{BET} = n_m \cdot a_m \cdot L$$

Ecuación 2

Donde:

S_{BET} es el área superficial específica (m²/g); n_m es la capacidad específica de monocapa de adsorbato: cantidad de adsorbato necesaria para cubrir la superficie con una monocapa completa de moléculas (mol/g).

a_m es el área transversal molecular ocupada por una molécula adsorbida en una monocapa completa (nm²).

L Es la constante de Avogadro = 6,022·10²³mol⁻¹

No existe unanimidad en la literatura científica sobre la superficie que ocupa una molécula adsorbida, principalmente porque el área depende de la estructura del sólido en sí mismo. En caso de trabajar con nitrógeno a 77K se recomienda utilizar un área transversal a_m= 0,162 nm²= 16,2 Å² como área de una molécula de nitrógeno (de Santiago Buey & otros, 2011).

En el caso de las cenizas de tabaco, dicha superficie específica (S_{BET}) es de 5,9m²/g, un área muy pequeña si se compara con la del carbón activado (oscila entre 1000 y 3000m²/g), lo que sigue confirmando la baja microporosidad del material.

Para poder cuantificar el volumen de microporos se realizó un análisis t-plot, (Gregg & Sing, 1982) que se basa la medición del N₂ adsorbido por una muestra sólida a presiones muy bajas. El procedimiento experimental es el mismo que el empleado para determinar la S_{BET} pero requiere obtener mediciones a valores muy bajos de presiones relativas. En este caso, para transformar los valores de P/P₀ en valores del parámetro t se empleó la ecuación de (Harkins & Jura, 1994) representada en la Ecuación 3.

$$t = \sqrt{\left(\frac{13.99}{0.34 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right)}$$

Ecuación 3

El volumen de microporos y el área superficial correspondiente a dichos microporos se calculan a partir de la recta obtenida al graficar el volumen de líquido adsorbido en función del parámetro t (Figura 3)

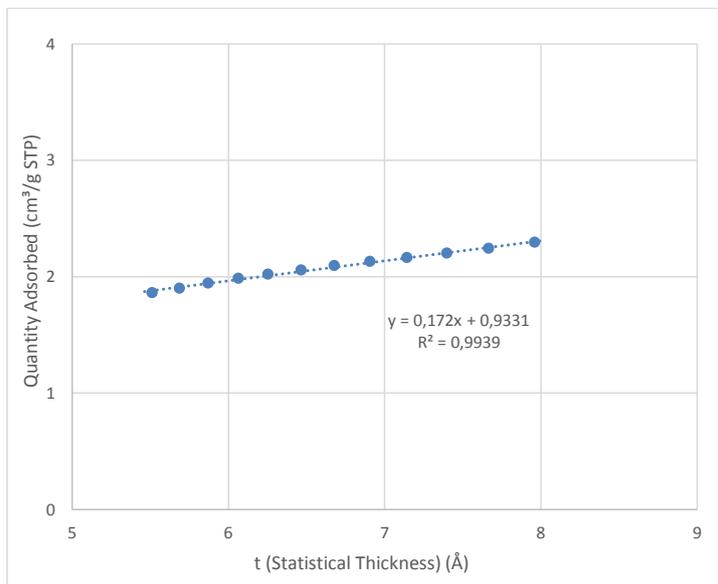


Figura 3: Análisis t-plot de las cenizas de tabaco.

Fuente: SCAI-laboratorios de Sólidos Porosos (Universidad de Málaga).

La ordenada al origen de la recta que surge al extrapolar la región lineal para t = 0 es proporcional al volumen de microporos del adsorbente, mientras que el valor de la pendiente indica el área superficial externa (no debida a los microporos). Restando al área superficial total obtenida mediante BET al valor del área externa obtenida mediante el método t-plot podemos conocer el área superficial debida a los microporos del sólido.

Los resultados obtenidos para el análisis t-plot de las cenizas de tabaco revelan un volumen de microporos de 0.0014 cm³/g y un área de microporos de 3.2m²/g, confirmando la baja microporosidad del material predicha por el valor del parámetro C. El área externa estimada según este análisis es de 2.7m²/g. **La gran diferencia entre el área externa y el área específica, junto con el bajo volumen de microporos confirman la predicción de que las cenizas de tabaco son un material con abundancia de mesoporos y macroporos.**

Para estimar la distribución del tamaño de poro se realizó un análisis BJH (Barret, Joyner, & Halenda, 1951), el cual se aplica a materiales mesoporosos donde tiene lugar la condensación capilar del nitrógeno. Para ello se aplica la ecuación de Kelvin en un rango de diámetros de poros entre 1.7nm y 300nm, para lo que se relacionó el volumen y el área del poro respectivamente, con el diámetro de los mismos, obteniéndose la Figura 4.

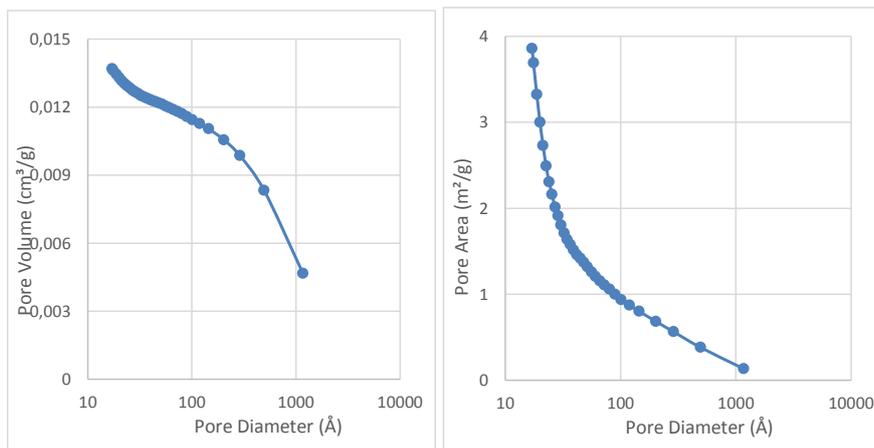


Figura 4: Relación entre el volumen de poros y su diámetro (1) y el área de poros y su diámetro (2) obtenido mediante el análisis BJH de la isoterma de adsorción

Fuente: SCAI-laboratorios de Sólidos Porosos (Universidad de Málaga).

Al derivar la Figura 4 se obtiene la distribución de tamaño de poro mencionada, quedando recogida en la Figura 5.

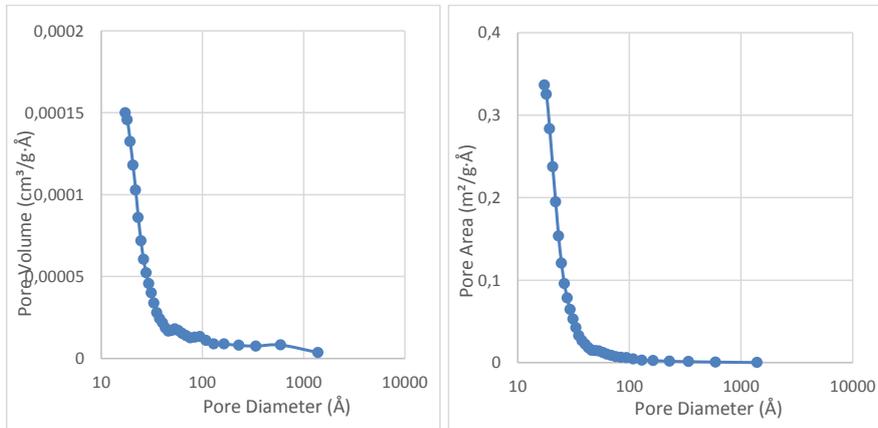


Figura 5: Derivada de la Figura 4: (1) Adsorción dV/dD Pore Volume (2) Adsorción dA/dD Pore Area.

Fuente: SCAI-laboratorios de Sólidos Porosos (Universidad de Málaga).

Este análisis BJH de la isoterma de adsorción indica un volumen acumulado de mesoporos de $0.014 \text{ cm}^3/\text{g}$, que equivale a un área de $3.8 \text{ m}^2/\text{g}$.

Dado que existe fenómeno de histéresis, también se realizó el mismo análisis BJH para la isoterma de desorción de N_2 a 77K , cuyos resultados se observan en la Figura 6 y la Figura 7.

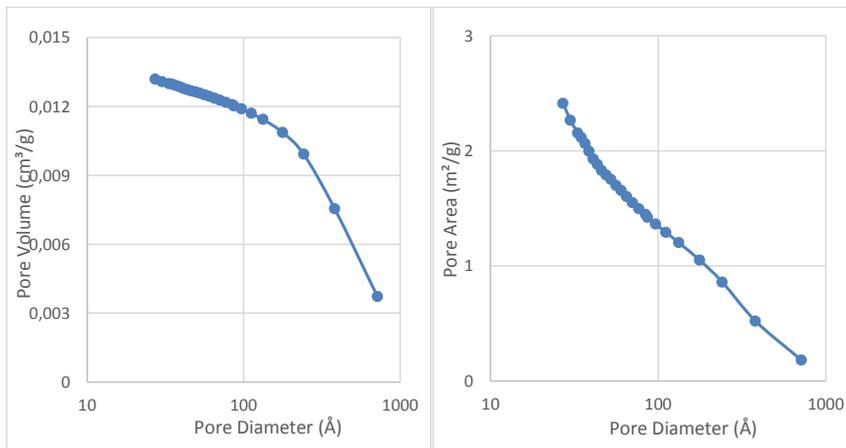


Figura 6: Relación entre el volumen de poros y su diámetro (1) y el área de poros y su diámetro (2) obtenido mediante el análisis BJH de la isoterma de desorción.

Fuente: SCAI-laboratorios de Sólidos Porosos (Universidad de Málaga).

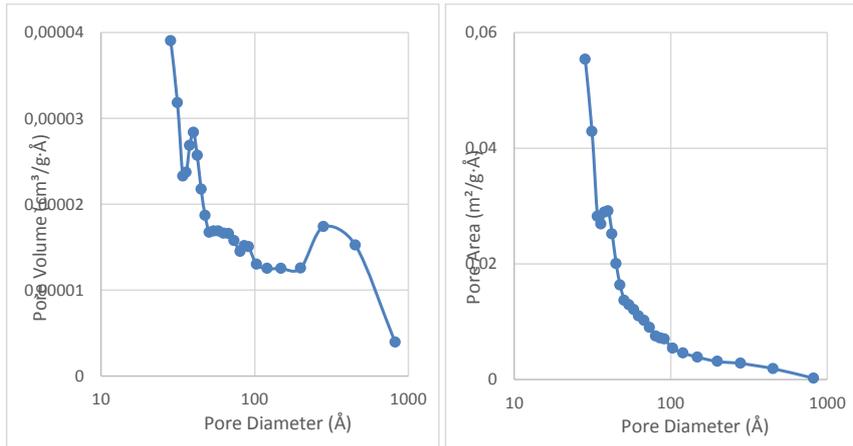


Figura 7: Derivada de la Figura 54: (1) desorción dV/dD Pore Volume (2) desorción dA/dD Pore Area.

Fuente: SCAI-laboratorios de Sólidos Porosos (Universidad de Málaga).

Las diferencias entre la Figura 4 y la Figura 6 por un lado, y la Figura 5 y la Figura 7 por otro son consecuencia del fenómeno de condensación producido en los mesoporos, lo que supone la formación de una capa de vapor condensado en el interior del poro; esto tiene como resultado la observación de distintos valores de volumen y área de poros obtenidos mediante análisis BJH de las isothermas de adsorción por un lado, y desorción por otro.

Se realizó una porosimetría de intrusión/extrusión de Hg para determinar la macroporividad de las cenizas de tabaco, la cual puede verse en la Figura 8.

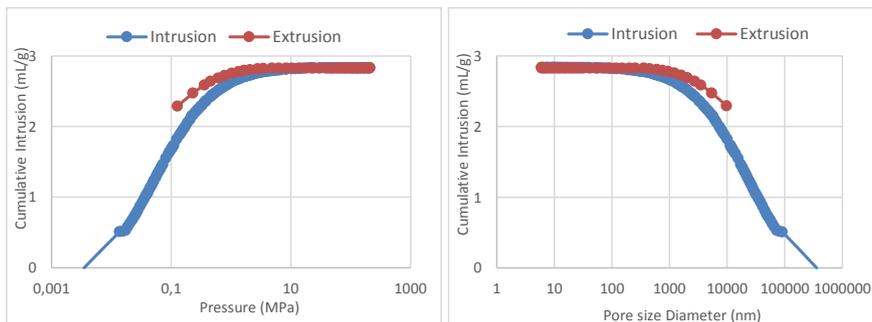


Figura 8: Porosimetría de intrusión/extrusión de Hg (1) en función de la presión (2) en función del diámetro de poro.

Fuente: SCAI-laboratorios de Sólidos Porosos (Universidad de Málaga).

Se puede observar como las curvas de intrusión de mercurio no coinciden con las curvas de extrusión, dando lugar a una histéresis que responde a dos causas posibles, por una parte, a las variaciones en el ángulo de contacto entre el mercurio y la muestra en el avance y retroceso, y por otra parte, al atrapamiento de mercurio durante la fase de extrusión.

El atrapamiento del mercurio en el interior de los poros, se justifica por la presencia de cavidades conectadas por conductos de menor tamaño conocidos como gargantas, o cuellos de botella, de forma que la conectividad y el tamaño de poro determina la extrusión que se produce cuando la presión disminuye (Campos Egea, Barrios Virtus, & González Luján, 2011).

El volumen total de Hg intruido, que equivale al volumen específico de macroporos y mesoporos anchos fue de 28.3mL/g, lo que equivale a un área de 3.7m²/g y una porosidad del 87.4%.

En la Figura 9 se representa la distribución de tamaño de poro, comprobándose que las cenizas de tabaco presentan una gran porosidad acumulada en el rango de los macroporos.

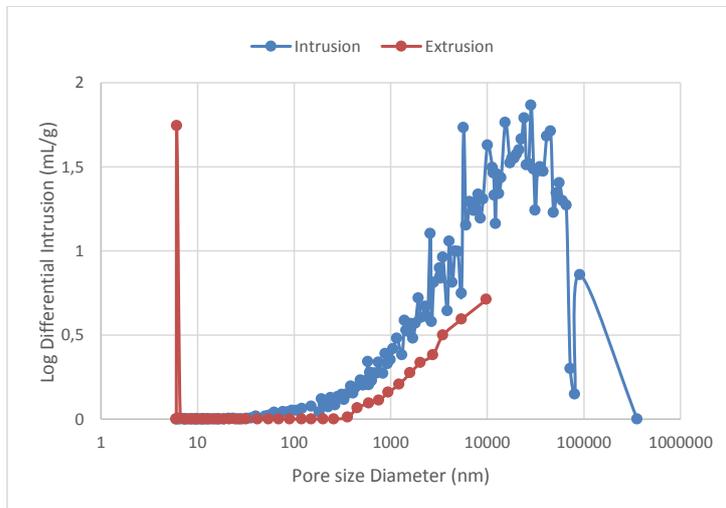


Figura 9: Distribución del tamaño de poro.

Fuente: SCAI-laboratorios de Sólidos Porosos (Universidad de Málaga).

Del total de poros estimados por medio de la porosimetría de Hg, el 99.9% corresponden a macroporos y el 0.1% a mesoporos, lo que justificaría que el ciclo de histéresis observado en la Figura 1 sea tan tenue.

Aunque el volumen de microporos ya se comentó que era muy bajo (0.0014 cm³/g), se realizó una isoterma de adsorción de CO₂ a 273K, a fin de determinar el tipo de microporosidad presente en las cenizas, recogiéndose en la Figura 10 dicha isoterma de adsorción.

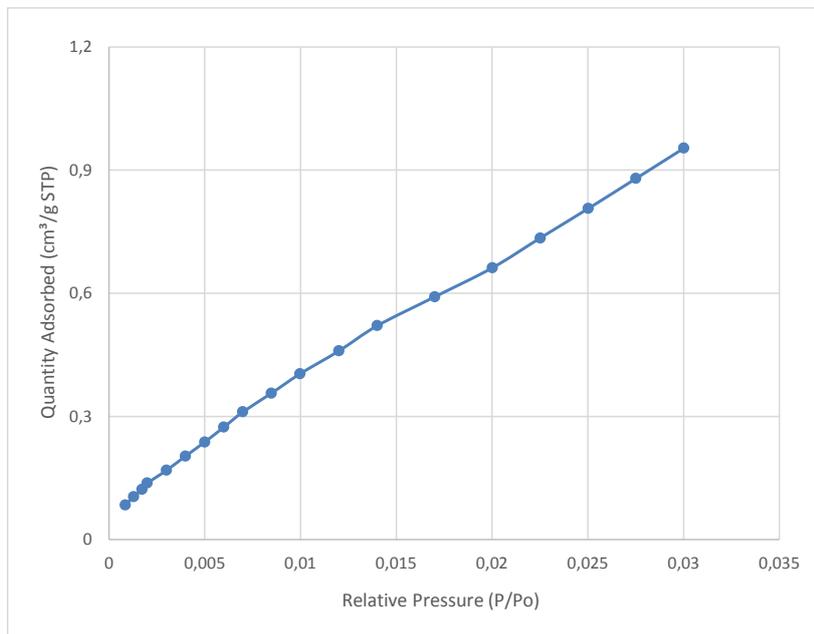


Figura 10: Isoterma de adsorción de CO₂.

Fuente: SCAI-laboratorios de Sólidos Porosos (Universidad de Málaga).

El análisis Dubinin-Radushkevich (Durbinin & Radushkevich, 1947) también se emplea para determinar el volumen de microporos mediante la Ecuación 4 (Durbinin & Radushkevich, 1947)

$$\log(Q) = \log(Q_0) - \frac{B \cdot T^2}{\beta} \cdot \left[\log\left(\frac{P}{P_0}\right) \right]^2$$

Ecuación 4

Donde Q es la cantidad de gas adsorbida (cm³/g); Q₀ es la capacidad de microporos; B es una constante; β es el coeficiente de afinidad (en este caso 0,35) y T la temperatura a la que se realiza el ensayo.

En la Figura 11 se recoge el resultado del análisis Dubinin-Radushkevich para las cenizas de tabaco, que estimó una superficie equivalente de 5,7m²/g, valor muy semejante al obtenido mediante el análisis BET de la isoterma de adsorción de N₂ a 77K, lo que indica que la poca microporosidad presente en las cenizas es homogénea.

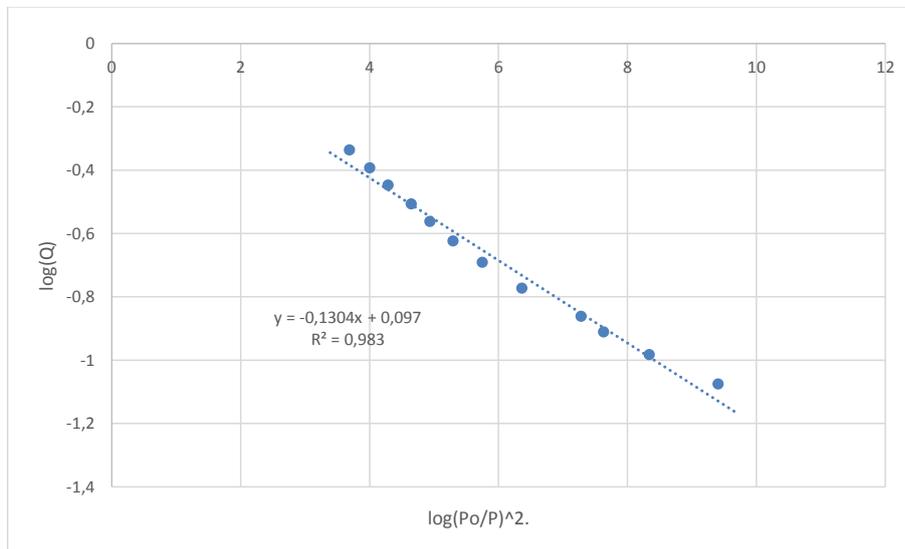


Figura 11: Análisis Dubinin-Radushkevich.

Fuente: SCAI-laboratorios de Sólidos Porosos (Universidad de Málaga).

El valor de R² obtenido para este análisis no es tan correcto como las anteriores y probablemente se deba a que el volumen de microporos es muy reducido.

En cuanto a los resultados de la densidad real se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Densidad real de las cenizas de tabaco sin activar.

Muestra	Volumen Promedio (cm ³)	Desviación Estándar (cm ³)	Densidad Promedio (g/cm ³)
Cenizas tabaco neutras m = 0.48 g	0.14	0.0011	3.31

En resumen, la caracterización del material adsorbente arrojó los resultados recogidos en la Tabla 2, lo que significa que las cenizas de tabaco son un material macroporosos con poca superficie específica, lo que hacen de ellas un material adsorbente poco prometedor.

Tabla 2: Resumen de resultados de la caracterización de las cenizas de tabaco

Isoterma adsorción/desorción de N2 a 77k	Superficie específica (SBET)	5,9m ² /g
	Volumen de microporos	0,0014cm ³ /g
	Área de microporos	2,7m ² /g
	Volumen de mesoporos	0,014cm ³ /g
	Área de mesoporos	3,8m ² /g
Porosimetría de Hg	Volumen de Hg intruido	28.3mL/g
	Área de mesoporos anchos y macroporos	3,7m ² /g
	Porosidad	87,40%
Picnimetría	Densidad real	3,3g/cm ³

3.2. Resultados obtenidos mediante FTIR

Al analizar las cenizas mediante espectrofotometría infrarroja de transformada de Fourier (Figura 12) se observan cuatro bandas destacables que se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3: Bandas de absorción observadas en el análisis por FTIR de las cenizas de tabaco *sin-activar*.

BANDA	INTERPRETACION	REFERENCIA
3416	Vibraciones de alargamiento en los enlaces O-H debidos al contenido en humedad de las cenizas captada del ambiente.	(González Cuervo, Montaña Angarita, & Castro Rodríguez, 2012) (Fernández Carrasco, 2013)
1435	Deformación de enlaces O-CH ₃ en un anillo aromático (en unidades guayacilo y siringilo) debido a restos de material lignocelulósico no quemados. También puede corresponder a las vibraciones asimétricas de alargamiento del CO ₃ ⁻² (en forma de calcita)	(De la Macorra García, 2003) (Fernández Carrasco, 2013)
1052	Tensión asimétrica Si-O ó Al-O	(Vázquez T. , 1980) (Criado Sanz, Palomo Sánchez, & Fernández Jiménez, 2006)
871	Vibraciones de flexión CO ₃ ⁻² (en forma de calcita)	(Fernández Carrasco, 2013)

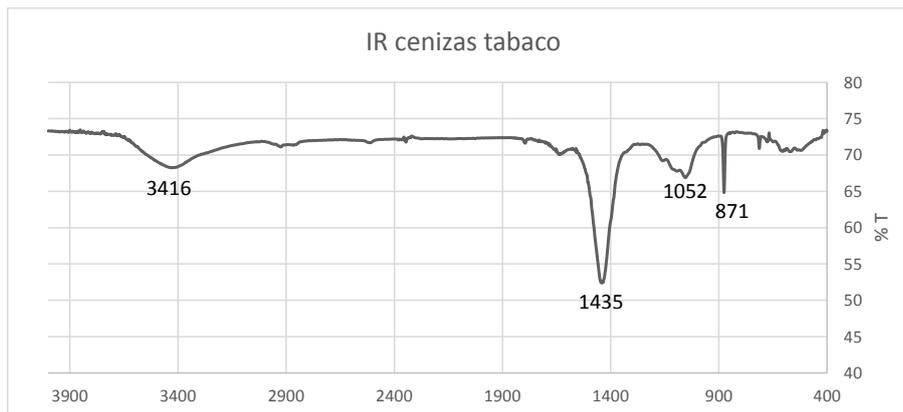


Figura 12: Espectro IR de las cenizas de tabaco *sin-activar*

La presencia de calcita en las cenizas puede conllevar un aumento tanto del pH como de la conductividad de los efluentes líquidos tratados con cenizas de tabaco como material adsorbente, ya que el carbonato de calcio en un medio acuoso produce iones carbonato, que se caracterizan por comportarse como una base para formar el ion bicarbonato. Por otro lado, los iones Ca^{+2} formados contribuyen a incrementar la conductividad de los jugos, ya que pasan a formar parte de la disolución.

La presencia de óxidos de silicio y aluminio es un rasgo común en las cenizas, así como la presencia de otros óxidos metálicos (sodio, potasio y hierro principalmente y otros en proporciones mucho menores como titanio, vanadio y manganeso).

4.- CONCLUSIONES.

- La caracterización de las cenizas de tabaco reveló un área específica de $5,9\text{m}^2/\text{g}$, que comparada con el área específica de otros materiales adsorbentes es muy reducida, lo que está directamente relacionado con el escaso volumen de microporos y mesoporos presentes en las cenizas ($0,001443\text{cm}^3/\text{g}$ y $0,013699\text{cm}^3/\text{g}$ respectivamente).
- Por el contrario, la porosidad estimada mediante intrusión de mercurio fue del 87,4%, lo que indica que predominan los macroporos, hecho que no favorece las interacciones adsorbato-adsorbente, trayendo como consecuencia la aparición de isoterma de adsorción de tipo III según la clasificación IUPAC, en las que las propias moléculas de adsorbato actúan como centros de adsorción para otras moléculas.
- Al analizar las cenizas de tabaco no se puede afirmar que sean un buen material adsorbente ya que el volumen de microporos es muy reducido, lo que supone que la isoterma de adsorción obtenida no sea la más favorable para este tipo de procesos. Sin embargo esto podría resultar ventajoso en un proceso de detoxificación, o eliminación del tóxico (nicotina), ya que la baja afinidad de las cenizas por la materia orgánica supondrá una mínima pérdida de azúcares fermentables durante el proceso, pero rebajaría los niveles de nicotina lo suficiente para hacer viable la fermentación de los jugos.

5.- BIBLIOGRAFÍA

Altuna Aldareguía, A. (2012). *Evaluación del uso de variedades comerciales de tabaco transformadas con el gen de la tiorredoxina F como posible cultivo energético para la producción de bioetanol*. Obtenido de Academica-e: <http://academica-e.unavarra.es/handle/2454/4726>

- Barret, E. P., Juyner, L. G., & Halenda, P. P. (1951). The determination of pore volume and area distributions in porous substances. *Journal of American Chemistry Society*.(73), 373-381.
- Bunauer, S., Emmett, P., & Teller, E. (1936). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of American*(60), 309-319.
- BESEL S.A. (2007). *Biomasa: Cultivos energéticos*. Madrid: Instituto para Diversificación y Ahorro de la Energía (IDAE).
- BIO OIL-ACOR. (2006). Principales cultivos energéticos destinados a la producción de biodiesel. *BIO-OIL Encuentro sectorial internacionalde biodiesel*. Vigo.
- Campos Egea, R., Barrios Virtus, I., & González Luján, A. (2011). *Caracterización petrofísica de las formaciones geológicas de la antifoma de Arroyal (Aguilar de Campoó) como posibles rocas almacén y sello en la Planta de Desarrollo Tecnológico de Almacenamiento Geológico de CO2*. Madrid: CIEMAT.
- Cano Montero, E. (Julio-Agosto de 2006). El sector tabaquero español ante la reforma de la OCM y la Ley antitabaco. *Partida Doble*(179), 92-103.
- de Santiago Buey, C., & otros. (2011). *La fisisorción del nitrógeno, normativa, descripción del equipo y procedimiento experimental*. Madrid: CEDEX. Obtenido de <https://es.scribd.com/doc/86917380/10/Isotermas-Tipos-de-isotermas>
- Durbinin, N. M., & Radushkevich, L. V. (1947). *Doklady Akademii Nauk*(55), 327.
- Fengel, D. and Wegener, G. (1984) *Wood, Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Waster & Grugter, New York
- González Cuervo, C., Montaña Angarita, A., & Castro Rodríguez, D. (2012). Obtención y caracterización de geopolímeros, sintetizados a partir de ceniza volante y piedra pómez, utilizados para el desarrollo y mejoramiento del concreto. *El Hombre y la Máquina*(28).
- Gregg, S. J., & Sing, K. S. (1982). *Adsorption, Surface Area and Porosity*. (2 ed.). Academic Press.
- Harkins, W., & Jura, D. (1994). "Vapor Adsorption Method for the Determination of the Area of a Solid without the Assumption of a Molecular Area, and the Areas Occupied by

Nitrogen and Other Molecules on the Surface of a Solid. *Journal of American Chemistry Society*(66), 1366-1373.

Herrero Gamarro N. (2016) "Aprovechamiento integral de la planta de tabaco: Obtención de cenizas como posible enmendante de suelos" (UAX) Tesis doctoral.

IDAE. (2007). *Biomasa: Cultivos energéticos*. Ministerio de Industria, Turismo y Comercio., Madrid.

Kinugasa, S., Tanabe, K., & Tamura, T. (29 de Enero de 2008). Spectral database for organic compounds SDBS. Obtenido de http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi

Lozano, L., Díaz, Y., & Brito, J. (2012). Efecto del pretratamiento sobre la actividad de catalizadores carburados de NiMo y como soportados sobre γ -Al₂O₃ para la reacción de hidrodesulfuración del tiofeno. *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela*, 27(1).

Ovín Ania, M. (2003). Depuración de efluentes industriales con carbón activo. Adsorción de contaminantes y regeneración del adsorbente. (U. d. Oviedo., Ed.) Oviedo.