



EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DEL BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR (*Saccharum officinarum*) COMO BIOADSORBENTE PARA LA REMOCIÓN DE FENOLES EN VINAZAS.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE CHIRIQUÍ
VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO
PROGRAMA DE MAESTRÍA EN INVESTIGACIÓN

EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DEL BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR (*Saccharum officinarum*) COMO BIOADSORBENTE PARA LA REMOCIÓN DE FENOLES EN VINAZAS.

ELABORADO POR: NICOMEDES ARIEL JARAMILLO GONZALEZ
ASESORA PRINCIPAL: DRA. ROSA ELENA CABALLERO

LECTORES:

DR. HERIBERTO FRANCO

DR. OSCAR MARTÍNEZ

TRABAJO PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE
MAGISTER EN INVESTIGACIÓN

DAVID, CHIRIQUÍ
REPÚBLICA DE PANAMÁ

2025

AGRADECIMIENTO

Este trabajo no habría sido posible sin el apoyo y la colaboración de muchas personas e instituciones, a quienes expreso mi más profundo agradecimiento.

A Dios Todopoderoso, por darme la fortaleza y la sabiduría para seguir adelante en este camino de aprendizaje e investigación.

A mis colegas y amigos, quienes con su compañía y palabras de aliento han hecho de este proceso una experiencia enriquecedora y memorable.

A la Dra. Rosa Elena Caballero, mi asesora de tesis, por su guía, paciencia y confianza en el potencial de este proyecto. Su compromiso y apoyo fueron fundamentales para el desarrollo de esta investigación.

Al Centro Especializado en Investigaciones de Química Inorgánica y Afines (CEIQUIA), por ser el núcleo principal de esta investigación, en colaboración con el Centro de Investigación de Productos Naturales y Biotecnología (CIPNABIOT) y el Centro de Investigaciones Micológicas (CIMI), cuya contribución fue fundamental para el desarrollo de este proyecto.

A la Secretaría Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (SENACYT), por el apoyo financiero a través de los fondos adjudicados en la convocatoria de nuevos investigadores (Código: APY-NI-2024A-14), lo que permitió fortalecer significativamente esta investigación y brindar la oportunidad de continuar con su desarrollo.

A la Licda. Mónica Miranda, por su experiencia en los análisis de fenoles en muestras como vinazas, lo que fue crucial para la optimización y validación de los métodos analíticos utilizados en esta investigación.

Al MSc. Víctor Jiménez y la MSc. Osiris Murcia, cuyas experiencias y consejos fueron fundamentales en el diseño experimental y el análisis estadístico de este trabajo.

A los laboratorios del Instituto de Investigaciones Científicas y Servicios de Alta Tecnología de Panamá (INDICASAT): Laboratorio de Microscopía y Laboratorio de Investigación y Servicios Analíticos (LISA), por los servicios prestados y por facilitar el acceso a los análisis necesarios para la caracterización del material estudiado.

Al Ing. Jorge Ceballos, cuya experiencia en microscopía electrónica de barrido fue clave para la interpretación y análisis de los resultados obtenidos en este estudio.

Al Ing. Luis Alvarado, de Ingeniería Prego S.A., por su apoyo en la realización de análisis mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.

A todos aquellos que, de una u otra manera, contribuyeron a la realización de este trabajo, ya sea con su conocimiento, su tiempo o su apoyo moral.

A todos, mi más sincero agradecimiento.

DEDICATORIA

A Dios Todopoderoso, por el don de la vida, por guiar mis pasos y fortalecerme en cada desafío.

A Luisa, mi compañera de vida, madre de mis hijos, mi amor y mi mayor inspiración. Gracias por darme la fuerza para seguir adelante, por creer en mí incluso en los momentos más difíciles y por ser el pilar que sostiene mis sueños. Ethan y nuestros dos angelitos en el cielo son la mayor bendición que la vida me ha dado, y todo lo que hago es por y para ustedes.

A mi familia, amigos y personas especiales en mi vida, quienes con su apoyo incondicional han estado a mi lado en cada paso de este camino. Su amor y confianza me han dado la motivación para superar cualquier obstáculo.

A mis formadores, personas de gran sabiduría que dedicaron su tiempo y esfuerzo para guiarme en mi formación. En especial, a la Dra. Viviana Morales (Q.E.P.D.), cuyo legado y enseñanzas dejaron una huella imborrable en mi vida académica y personal. Y a la Dra. Rosa Elena Caballero, por su confianza en el potencial de este proyecto y por impulsarme a llevarlo adelante con convicción.

Este logro es también de ustedes.

TABLA DE CONTENIDOS

AGRADECIMIENTO.....	iii
DEDICATORIA.....	v
TABLA DE CONTENIDOS.....	vi
ÍNDICE DE TABLAS.....	x
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xi
RESUMEN.....	xiii
1. ASPECTOS GENERALES.....	1
1.1. Antecedentes del problema.....	2
1.2. Estado actual del problema.....	6
1.2.1. Planteamiento del problema.....	6
1.3. Hipótesis de trabajo.....	7
1.4. Objetivos.....	8
1.4.1. Objetivo general.....	8
1.4.2. Objetivos específicos.....	8
1.5. Delimitaciones.....	9
1.6. Limitaciones.....	9
1.7. Impacto esperado.....	10
2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA.....	11

2.1.	Valorización de residuos	12
2.1.1.	Marcos normativos y políticas asociadas	16
2.2.	Residuos agroindustriales como materiales bioadsorbentes	18
2.3.	Mecanismos de adsorción por residuos agroindustriales	24
2.3.1.	Análisis cinético y termodinámico.....	26
2.3.2.	Modelos e isothermas de adsorción.....	28
2.4.	Caracterización de los residuos agroindustriales utilizados en procesos de bioadsorción	31
2.5.	Composición e impacto de las vinazas	35
3.	METODOLOGÍA.....	39
3.1.	Tipo de investigación.....	40
3.1.1.	Definición	40
3.1.2.	Justificación	40
3.2.	Objeto de estudio	41
3.3.	Variables de la investigación.....	41
3.3.1.	Definición	41
3.3.2.	Conceptual.....	42
3.3.3.	Instrumental	42
3.3.4.	Operacional.....	42

3.4	Validez y confiabilidad	43
3.5	Fuentes de muestras	43
3.5.1	Muestra	43
3.6	Métodos e instrumentos de investigación	45
3.6.1	Materiales y reactivos	45
3.6.2	Preparación de la muestra de vinaza	45
3.6.3	Preparación de las muestras de bagazo: modificación con ácido cítrico	46
3.6.4	Caracterización del bagazo como bioadsorbente	49
3.6.5	Experimentos de bioadsorción	50
3.6.6	Caracterización del bagazo residual	53
4.	ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS	54
4.1.	Modificación del bagazo de caña con ácido cítrico.....	55
4.2.	Caracterización del bagazo como bioadsorbente	62
4.2.1.	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	62
4.2.2.	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	65
4.3.	Experimentos de bioadsorción	66
4.3.1.	Análisis del tiempo de contacto	66
4.3.2.	Optimización de la remoción de fenoles	69

4.4.	Caracterización del bagazo residual	78
4.4.1.	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	78
4.4.2.	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	81
4.4.3.	Microscopía confocal	84
5.	CONCLUSIONES.....	87
6.	RECOMENDACIONES	89
7.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Biomasa agroindustrial, tratamientos y usos	23
Tabla 2. Composición fisicoquímica de vinazas	36
Tabla 3. Factores evaluados en la optimización de la modificación del bagazo.....	47
Tabla 4. Matriz de optimización para la modificación del bagazo y resultados.....	48
Tabla 5. Factores evaluados en la optimización de la remoción de fenoles	51
Tabla 6. Matriz de optimización para la remoción de fenoles y resultados.....	52
Tabla 7. Resultados del ANOVA para el modelo de modificación del bagazo.....	58
Tabla 8. Optimización numérica de la modificación del bagazo.....	61
Tabla 9. Resultados del ANOVA para el modelo de remoción de fenoles con bagazo crudo.....	70
Tabla 10. Optimización numérica del % de remoción con bagazo crudo	73
Tabla 11. Resultados del ANOVA para el modelo de remoción con bagazo modificado	75

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ciclo de valorización de residuos agroindustriales.	13
Figura 2. Estructura de celulosa (a) y hemicelulosa (b).	14
Figura 3. Segmento de la estructura de la lignina.	20
Figura 4. Algunos mecanismos de bioadsorción basados en plantas.....	24
Figura 5. Ejemplo de compuestos químicos asociados a las vinazas.....	38
Figura 6. Proceso de prensado de caña.....	44
Figura 7. Modificación del bagazo de caña de azúcar.	49
Figura 8. Ensayo de tiempo de contacto para remoción de fenoles.	50
Figura 9. Ensayo de optimización para la remoción de fenoles.....	53
Figura 10. Espectros infrarrojos de los experimentos de modificación del bagazo.	56
Figura 11. Superficie de respuesta para la modificación de bagazo en función de la concentración de ácido cítrico y el tiempo.	59
Figura 12. Superficie de respuesta para la modificación del bagazo a concentraciones más elevadas de ácido cítrico.....	60
Figura 13. Diagrama de rampas para la modificación del bagazo.	62
Figura 14. Espectros infrarrojos del bagazo de caña.	63
Figura 15. Microscopía electrónica de barrido del bagazo de caña.	65
Figura 16. Cinética de remoción de fenoles con bagazo crudo.	67

Figura 17. Cinética de remoción de fenoles con bagazo modificado.	67
Figura 18. Superficie de respuesta para el % de remoción de fenoles con bagazo crudo.	72
Figura 19. Diagrama de rampas para la remoción de fenoles con bagazo crudo.....	73
Figura 20. Efecto de la dilución de vinaza (% v/v) en la remoción de taninos empleando bagazo modificado	76
Figura 21. Diagrama de rampas para el % remoción de fenoles con bagazo modificado.	77
Figura 22. Espectros infrarrojos de bagazo crudo residual.	79
Figura 23. Espectros infrarrojos de bagazo modificado residual.....	80
Figura 24. Microscopía electrónica de barrido de bagazo crudo residual.	82
Figura 25. Microscopía electrónica de barrido de bagazo modificado residual.	83
Figura 26. Microscopía confocal de bagazo residual.	85

RESUMEN

La caña de azúcar (*Saccharum officinarum*) se utiliza principalmente para la producción de azúcar y etanol. El bagazo de caña y las vinazas son residuos generados durante estas actividades y representan un desafío para alcanzar objetivos de producción más limpia, ya que se producen en grandes cantidades y no se manejan adecuadamente. En Panamá, no existen desarrollos tecnológicos para valorizar el bagazo de caña de azúcar, a pesar de su potencial como bioadsorbente. Por otro lado, unos de los componentes más recalcitrantes de las vinazas son los fenoles y sus derivados.

El presente estudio evaluó el bagazo de caña de azúcar como material bioadsorbente para la remoción de fenoles en vinazas. El bagazo de caña se sometió a un proceso de modificación por esterificación con ácido cítrico y se comparó la efectividad del bagazo crudo con el bagazo modificado en la remoción de fenoles de muestras de vinaza. La efectividad de la modificación del bagazo se midió en términos de la relación de las intensidades de las señales características de los grupos carbonilo e hidroxilo, optimizadas mediante una metodología de superficie de respuesta basada en los factores de tiempo, concentración de ácido cítrico (% p/v) y peso del bagazo (g).

Para optimizar las condiciones de bioadsorción con ambos tipos de bagazo, se aplicó la metodología de superficie de respuesta evaluando el efecto del pH, la cantidad de bagazo y la concentración (% v/v) de vinaza. El contenido fenólico se midió en términos de taninos totales (mg/L). La caracterización del bagazo crudo, del bagazo modificado y del bagazo residual después del proceso de bioadsorción se realizó mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y microscopía electrónica de barrido. La microscopía confocal láser se utilizó para evidenciar la presencia de moléculas autofluorescentes en contacto con el bagazo.

Las condiciones óptimas para la esterificación con ácido cítrico fueron 20 minutos, 1 g de bagazo y 10 % (p/v) de ácido cítrico, siendo el tiempo y la concentración de ácido cítrico los factores que incidieron significativamente en la respuesta. Los espectros infrarrojos evidenciaron la modificación estructural del bagazo, mientras que la microscopía electrónica mostró cambios en la morfología debido al tratamiento con ácido cítrico. Ambas muestras de bagazo mostraron capacidad de remoción de fenoles, siendo mayor el porcentaje experimental de remoción con el bagazo modificado con un 80,30% y para el bagazo crudo un 77,31% en condiciones optimizadas. Para ambos bioadsorbentes, la dilución (v/v) de vinaza fue un factor significativo, pero para el bagazo modificado fue el único factor relevante, siendo la dilución al 50% la que produjo los mejores resultados.

Los resultados de la caracterización del bagazo residual, tanto crudo como modificado, sugieren que la bioadsorción ocurrió principalmente por fisisorción. Finalmente, la microscopía confocal láser evidenció la presencia de fluoróforos en contacto con los materiales bioadsorbentes. De acuerdo con la metodología aplicada, se concluye que el bagazo de caña tiene capacidad para remover fenoles presentes en vinazas. La información generada motiva futuros estudios en este tema y brinda resultados preliminares para el desarrollo de protocolos de remoción de fenoles en vinazas de caña de azúcar.

ABSTRACT

Sugarcane (*S. officinarum*) is mainly used for the production of sugar and ethanol. Sugarcane bagasse and vinasses are residues generated during these activities and represent a challenge for achieving cleaner production goals, as they are produced in large quantities and are not properly managed. In Panama, there are no technological developments to valorize sugarcane bagasse, despite its potential as a bioadsorbent. On the other hand, one of the most recalcitrant components of vinasses are phenols and their derivatives.

This study evaluated sugarcane bagasse as a bioadsorbent material for the removal of phenols in vinasses. The sugarcane bagasse was subjected to a modification process by esterification with citric acid, and the effectiveness of raw bagasse was compared with that of modified bagasse in removing phenols from vinasse samples. The effectiveness of the bagasse modification was measured in terms of the ratio of the intensities of the characteristic signals of carbonyl and hydroxyl groups, optimized using a response surface methodology based on the factors of time, citric acid concentration (% w/v), and bagasse weight (g).

To optimize the bioadsorption conditions with both types of bagasse, the response surface methodology was applied, evaluating the effect of pH, the amount of bagasse, and the concentration (% v/v) of vinasse. Phenolic content was measured in terms of total tannins (mg/L). The characterization of raw bagasse, modified bagasse, and residual bagasse after the bioadsorption process was carried out using Fourier transform infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. Confocal laser microscopy was used to evidence the presence of autofluorescent molecules in contact with the bagasse.

The optimal conditions for esterification were 20 minutes of reaction time, 1 gram of bagasse, and 10 percent citric acid, with time and acid concentration significantly affecting the modification outcome. FTIR spectra confirmed structural changes in the bagasse, and SEM revealed morphological alterations due to the treatment. Both raw and modified bagasse demonstrated phenol removal capacity, with the modified bagasse achieving a removal efficiency of 80,30 percent and the raw bagasse reaching 77,31 percent under optimized conditions. Vinasse dilution was a significant factor for both adsorbents, though it was the only relevant factor for modified bagasse, with 50 percent dilution yielding the best results.

The results of the characterization of residual bagasse, both raw and modified, suggest that bioadsorption mainly occurred through physisorption. Finally, confocal laser microscopy evidenced the presence of fluorophores in contact with the bioadsorbent materials. According to the applied methodology, it is concluded that sugarcane bagasse has the capacity to remove phenols present in vinasses. The information generated motivates future studies on this topic and provides preliminary results for the development of protocols for phenol removal in sugarcane vinasses.

CAPÍTULO 1.

ASPECTOS GENERALES.

1.1. Antecedentes del problema

En Panamá, la caña de azúcar (*Saccharum officinarum*), es cultivada principalmente por las siguientes empresas: Compañía Azucarera la Estrella S.A. (CALESA) en Coclé, la Central Azucarera la Victoria S.A. en Veraguas, el Ingenio Santa Rosa en Coclé y la Central Azucarera de Alanje (CADASA) en Chiriquí (MIDA, 2021). Para el periodo 2022/2023, la República de Panamá contó con una proyección de 25 420 hectáreas a sembrar y una cosecha de 2 086 115 toneladas (Solís, 2022).

En Panamá, no se dispone de un registro oficial de la generación de residuos sólidos agroindustriales; sin embargo, tomando como referencia datos globales, se estima que entre el 25 al 29% de la caña de azúcar procesada se convierte en bagazo; esto representa alrededor de 563 250 toneladas para el periodo 2022/2023 (García Culqui et al., 2023; Triana Hernández et al., 2014).

Este residuo lignocelulósico, se obtiene después ser extraído el jugo de la caña de azúcar (Solano et al., 2020); el jugo o extracto se destina principalmente a la producción de azúcar, como también a la producción de etanol y productos artesanales como la raspadura.

El bagazo, así como otros residuos generados en las diversas actividades de producción asociadas a la caña de azúcar, representa un problema a escala mundial debido a su acumulación o impacto ambiental (Ajala et al., 2021). Uno de los usos del bagazo es la producción de energía por generación de gas y la utilización de las cenizas como aditivos en la construcción, pero la actividad de quema se asocia a la emisión de gases efecto invernadero (Aruna et al., 2021). Otros usos potenciales son la alimentación

de bovinos, producción de biocombustibles y usos como biofertilizante (García Culqui et al., 2023; Solano et al., 2020).

El bagazo de caña de azúcar ha encontrado aplicaciones modernas como en la fabricación de nanocompuestos y bioplásticos, mejorando propiedades mecánicas y térmicas. También se utiliza como estabilizador o sustituto parcial en materiales de construcción como cementos y morteros, y como espesante en sistemas estructurales, tintes y recubrimientos, aprovechando su porosidad y composición química (Ajala et al., 2021; Arul Manikandan & Lens, 2022; Guerra-Rodríguez et al., 2019).

Por otro lado, considerando la producción de etanol rectificado, según registros del Instituto Nacional de Estadística y Censo (INEC, 2023) para el año 2021 se reportaron 7 328 628 litros de producción a nivel nacional. En esta actividad se generan diversos efluentes, que van desde el agua utilizada en la refrigeración de los condensadores hasta los residuos resultantes del lavado de los tanques de fermentación, incluyendo las vinazas que pueden tener rendimientos alrededor de 10 a 20 litros por cada litro de etanol producido (España Gamboa et al., 2011; Silva et al., 2021).

Las vinazas son particularmente contaminantes en las destilerías debido a su alta concentración de materiales orgánicos biodegradables y no biodegradables. Entre los contaminantes presentes en las vinazas se encuentran compuestos químicos como fenoles y sus derivados, los cuales son de interés debido a su presencia en otros tipos de efluentes relacionados a otras actividades industriales (Caputo, 2020).

Los compuestos fenólicos presentes en las vinazas, además de ser contaminantes persistentes, representan un riesgo significativo debido a su acumulación en el medio

ambiente y sus efectos tóxicos en organismos vivos, incluidos seres humanos y animales (Anku et al., 2017). Su presencia no solo agrava el impacto ambiental de las vinazas, sino que también limita las opciones de manejo sostenible de este residuo, ya que la persistencia de estos compuestos dificulta su degradación en aplicaciones como la fertirrigación y otros usos reportados, como la producción de energía y el biogás. Estas limitaciones subrayan la importancia de explorar estrategias de valorización más eficientes y sostenibles para gestionar los residuos industriales asociados a compuestos fenólicos (Caputo, 2020; García Culqui et al., 2023; Kee et al., 2023).

Algunos de los usos que se reportan para la vinaza son: fertirrigación, producción de energía, generación de biogás, producción de alimentos para animales o materia prima en tratamientos biológicos como es el caso de obtención de mejoradores de suelo (García Culqui et al., 2023; Kee et al., 2023; Rodrigues Reis & Hu, 2017; Rulli et al., 2021; Solano et al., 2020). Algunas de estas alternativas no están exentas de inconvenientes tecnológicos o ambientales. Por ejemplo, en la fertirrigación, el alto contenido de sales y compuestos fenólicos de la vinaza puede provocar salinización del suelo y afectar la calidad del agua subterránea si no se controla adecuadamente (Chingono et al., 2018).

Por lo tanto, resulta de interés creciente y constante el desarrollo de métodos eficaces de descontaminación, remediación y valorización para los residuos de las actividades asociadas con la industria cañera, que cumplan con los requisitos medioambientales y no generen residuos adicionales (Solano et al., 2020).

En este sentido, el bagazo es un recurso renovable objeto de valorización a partir del cual se puede generar nuevos productos utilizables cotidianamente y hacer uso de nuevas tecnologías. Además de las alternativas de valorización en la alimentación animal

y en la producción agrícola mencionadas anteriormente, el bagazo se ha propuesto como un biomaterial útil en aplicaciones en biorremediación, por ejemplo, la adsorción de tintes de aguas residuales y la adsorción de metales (Ajala et al., 2021; Aruna et al., 2021; García Culqui et al., 2023; Gomes et al., 2020; Kerrou et al., 2021; Miguel-Gallo et al., 2017; Mpatani et al., 2021).

En Panamá, donde una las principales industrias dependen de cultivos como la caña de azúcar, la valorización del bagazo no solo reduciría su acumulación, sino que también promovería la implementación de tecnologías limpias acordes con los principios de economía circular.

1.2. Estado actual del problema

1.2.1. Planteamiento del problema

En el contexto de la producción industrial y agrícola, la generación de residuos conlleva problemas de contaminación ambiental. La caña de azúcar (*S. officinarum*), se utiliza principalmente para la elaboración de azúcar y etanol. Los residuos generados por las actividades de producción asociadas a este rubro representan un desafío a nivel global frente a los objetivos de producción más limpia (Ajala et al., 2021; Kerrou et al., 2021). Lamentablemente, en numerosas industrias estos residuos no se gestionan de manera adecuada, lo que implica una pérdida de su potencial aprovechamiento (García Culqui et al., 2023). Actualmente en Panamá no existen desarrollos tecnológicos que se basen en la valorización del bagazo de caña de azúcar, aprovechando sus potencialidades como bioadsorbente. Por otra parte, las vinazas de caña de azúcar también representan un problema ambiental por su carácter recalcitrante. A la fecha se documenta el uso de hongos lignolíticos para su biotratamiento y valorización (Aguiar et al., 2023; Miranda C., 2011), más no hay reportes sobre el tratamiento de vinazas mediante bioadsorción.

¿En Panamá, cómo se puede desarrollar un proceso tecnológico para la valorización del bagazo de caña de azúcar, aprovechando sus potencialidades como bioadsorbente para la remoción de fenoles en vinaza?

1.3. Hipótesis de trabajo

Ho¹: El bagazo de caña de azúcar no tiene capacidad de remoción de contaminantes fenólicos.

Ha¹: El bagazo de caña de azúcar tiene capacidad de remoción de contaminantes fenólicos.

Ho²: No existe diferencia significativa en la capacidad de remoción de contaminantes fenólicos entre el bagazo de caña de azúcar crudo y el bagazo modificado.

Ha²: Existe diferencia significativa en la capacidad de remoción de contaminantes fenólicos entre el bagazo de caña de azúcar crudo y el bagazo modificado

Ho³: El proceso de adsorción no altera la morfología ni la estructura química del bagazo de caña.

Ha³: El proceso de adsorción altera la morfología y la estructura química del bagazo de caña.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo general

- Evaluar la capacidad del bagazo de caña de azúcar (*Saccharum officinarum*) como bioadsorbente para la remoción de fenoles en vinazas.

1.4.2. Objetivos específicos

- Optimizar el proceso de modificación química del bagazo de caña de azúcar con ácido cítrico.
- Analizar la morfología y estructura química del bagazo de caña crudo y modificado antes y después del proceso de adsorción.
- Determinar la capacidad y cinética de remoción de fenoles totales presentes en la vinaza, utilizando bagazo de caña crudo y bagazo modificado.
- Optimizar las condiciones para la bioadsorción de fenoles totales presentes en muestras de vinazas, utilizando bagazo de caña crudo y bagazo de caña modificado.
- Validar los resultados de la optimización del proceso de bioadsorción de fenoles totales presentes en muestras de vinazas, utilizando bagazo de caña crudo y bagazo de caña modificado.

1.5. Delimitaciones

El presente estudio se delimitó a la provincia de Chiriquí, donde se recolectaron las muestras de vinazas en la Central Industrial Chiricana S.A., ubicada en el distrito de Alanje, y las muestras de bagazo de caña en el corregimiento de Tinajas, distrito de Dolega. Los análisis se llevaron a cabo en el Centro Especializado en Investigaciones de Química Inorgánica y Afines (CEIQUIA) en colaboración con los siguientes centros de investigación: Centro de Investigación de Productos Naturales y Biotecnología (CIPNABIOT) y Centro de Investigaciones Micológicas (CIMI).

1.6. Limitaciones

El estudio se limitó a la utilización de muestras de vinaza recolectadas directamente después del proceso de destilación, excluyendo aquellas mezcladas con otros líquidos o vertidos provenientes de los procesos de fermentación, como agua de caldera, agua de las torres de enfriamiento y aguas provenientes de lagunas de oxidación. Así mismo, el diseño de la evaluación del proceso de adsorción se limitó a la determinación del contenido fenólico en términos del contenido total de taninos para el cálculo de la capacidad de remoción sin incluir el análisis de los modelos de adsorción. No se incluyeron en el diseño técnicas complementarias a la espectroscopía infrarroja y a la microscopía electrónica de barrido para la caracterización del material bioadsorbente. Además, el análisis estuvo enfocado exclusivamente en las vinazas como contaminante modelo, sin incluir la extracción de fenoles dentro del diseño metodológico. Estas limitaciones estuvieron determinadas por los recursos, las capacidades de los laboratorios involucrados y el tiempo disponible.

1.7. Impacto esperado

El desarrollo de este proyecto fomentará la colaboración entre investigadores de diferentes disciplinas, como Química, Biología y Biotecnología, promoviendo un enfoque interdisciplinario en la investigación científica. La investigación será divulgada dentro de la comunidad universitaria a través de jornadas científicas, presentaciones orales, afiches y carteles. Estas acciones permitirán la difusión del conocimiento generado y la socialización de los resultados. Los resultados y metodologías desarrolladas estarán disponibles para otros investigadores de la UNACHI y de instituciones asociadas, fomentando la transferencia tecnológica y el intercambio de conocimientos en el ámbito de bioprocesos.

El proyecto contribuirá al fortalecimiento de la investigación aplicada al desarrollo de procesos que puedan convertirse en soluciones aplicables fuera del entorno académico, contribuyendo a la vez a la línea base para la innovación en el tratamiento de contaminantes mediante bioadsorción.

CAPÍTULO 2.

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA.

2.1. Valorización de residuos

La valorización de residuos se define como el proceso de transformación de residuos en recursos útiles, energía o materias primas. Estos productos contribuyen a la reducción de impacto ambiental y promoviendo la economía circular (Buchanan et al., 2023).

La economía circular encuentra en la valorización una estrategia esencial para cerrar ciclos productivos y minimizar impactos ambientales. Este enfoque ha demostrado ser especialmente eficaz en sectores como el agroindustrial, donde residuos lignocelulósicos, como el bagazo de caña de azúcar, ofrecen un amplio espectro de aplicaciones, fomentando la reutilización, la recuperación energética y la producción de nuevos productos a partir de residuos (Buchanan et al., 2023; Diaz Montaña, 2022).

Este concepto surge como un modelo integral que apoya esta perspectiva de replantear la gestión de los recursos y promover su permanencia en los ciclos productivos de manera sostenible. A diferencia de un modelo lineal de producción y consumo, la economía circular se enfoca en mantener los materiales y productos en uso el mayor tiempo posible, minimizando los residuos y la extracción de recursos naturales. La valorización no solo es compatible con la economía circular, sino que es esencial para materializar sus objetivos, ya que cierra los ciclos de los materiales y evita que estos terminen como residuos irreversibles (Buchanan et al., 2023; Chong et al., 2023).

Esta sinergia entre la valorización y la economía circular es especialmente relevante en sectores como el agrícola, donde los residuos agroindustriales pueden ser transformados en productos de alto valor agregado (Diaz Montaña, 2022; Filiciotto et al.,

2021). Además, la valorización contribuye a la mitigación del cambio climático, al reducir las emisiones de gases de efecto invernadero asociadas a la producción de nuevos materiales; los procesos de valorización disminuyen la demanda de recursos fósiles y fomentan el uso de energías limpias.

Figura 1.

Ciclo de valorización de residuos agroindustriales.



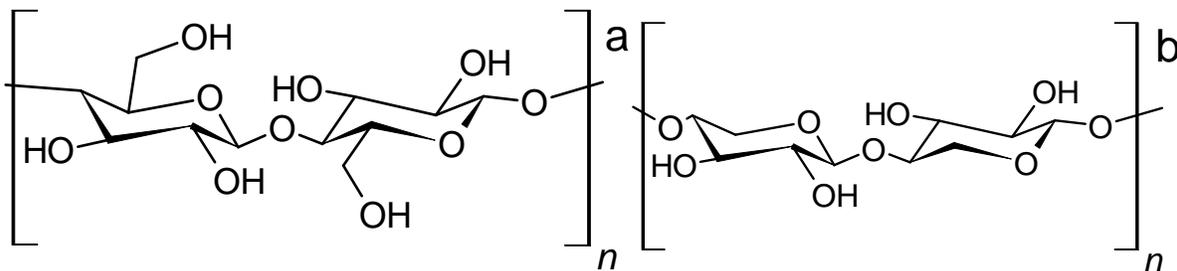
El diagrama mostrado en la Figura 1 representa el ciclo de valorización de residuos en el contexto de la economía circular. Comienza con la generación de residuos, como el bagazo de caña, los cuales son sometidos a procesos de modificación o tratamiento, como el pretratamiento químico con ácido cítrico descrito en este estudio. Posteriormente, el material valorizado, en este caso el bagazo tratado, se utiliza para

disminuir el impacto ambiental de la vinaza al facilitar la remoción de compuestos recalcitrantes como los fenoles. Aunque el bagazo tratado podría reintegrarse en ciclos productivos si se demuestra su efectividad y reutilización. En consecuencia, este proceso requeriría investigaciones futuras para explorar aplicaciones adicionales. A este nivel, el enfoque se centra en mitigar el impacto ambiental de la vinaza y avanzar hacia soluciones más sostenibles, alineadas con normativas vigentes.

Un ejemplo adicional es, el aprovechamiento energético del bagazo de caña de azúcar mediante la gasificación, un proceso que no solo optimiza el uso de residuos, sino que también reduce las emisiones de CO₂ derivadas de la combustión directa (Solano et al., 2020). También puede transformarse en materia prima para la producción de biocombustibles, adsorbentes y bioplásticos, promoviendo la economía circular y reduciendo el impacto ambiental (Ajala et al., 2021).

Figura 2.

Estructura de celulosa (a) y hemicelulosa (b).



Nota: Adaptado de Role of Biomass in the Production of Chemicals (p. 5), por L. Filiciotto et al., 2021, In D. Ravelli & C. Samorì (Eds.), Biomass Valorization: Sustainable Methods for the Production of Chemicals (pp. 1–21).

Además de su aprovechamiento energético y químico, los residuos lignocelulósicos como el bagazo de caña de azúcar pueden valorizarse mediante procesos biotecnológicos que involucran el uso de micelio fúngico. Haneef et al. (2017) demostraron que el cultivo de hongos sobre sustratos ricos en celulosa y hemicelulosa (Figura 2) no solo permite transformar estos residuos en materiales compuestos funcionales, sino que también ajusta sus propiedades mecánicas y químicas según las características del sustrato. Esta transformación permite aprovechar la capacidad natural del micelio para ensamblar estructuras fibrosas y microporosas, ofreciendo una alternativa sostenible para la producción de materiales avanzados.

En la gestión de residuos sólidos urbanos, por ejemplo la valorización, puede incluir la separación y reciclaje de materiales como papel, plástico y vidrio, el compostaje de residuos orgánicos para obtener fertilizantes naturales o la producción de energía a partir de la incineración controlada de residuos (Diaz Montaña, 2022; Filiciotto et al., 2021).

En el caso de los residuos industriales, su aplicación puede involucrar la recuperación de productos o subproductos con valor comercial, la reutilización de materiales en los propios procesos industriales o la producción de energía a partir de la combustión de residuos. Es reconocido que el aprovechamiento de la biomasa residual y la promoción de procesos industriales sostenibles son clave para cambiar la visión de la sociedad de consumo (Diaz Montaña, 2022; Filiciotto et al., 2021).

Es importante mencionar que la valorización no debe ser considerada como una alternativa a la reducción y prevención de residuos, sino como un componente complementario en la gestión integral de los mismos. La prevención y reducción de

residuos en la fuente siguen siendo los pilares fundamentales para abordar el problema de manera sostenible. Sin embargo, cuando la generación de residuos es inevitable, la valorización se presenta como una estrategia eficiente y sostenible.

2.1.1. Marcos normativos y políticas asociadas

La valorización de residuos se encuentra regulada y promovida por un conjunto de políticas y normativas que buscan mitigar los impactos ambientales asociados a su manejo y fomentar la transición hacia una economía circular. A nivel global, marcos como la Directiva (EU) 2018/2001 del Parlamento Europeo establecen pautas específicas para el aprovechamiento de biomasa y residuos industriales. Esta normativa prioriza la reutilización de recursos, la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero y el desarrollo de tecnologías sostenibles para la producción de bioproductos como biocombustibles y bioadsorbentes (Buchanan et al., 2023; Diaz Montaña, 2022). Asimismo, los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) refuerzan estos compromisos mediante metas concretas, como el ODS 12, que busca garantizar modalidades sostenibles de producción y consumo.

En el ámbito regional, países latinoamericanos han comenzado a adaptar estas políticas globales a sus contextos locales. En Panamá, el marco regulatorio incluye la Ley 45 de 2004, que establece incentivos para el desarrollo de energías renovables, incluyendo aquellas basadas en biomasa. Este instrumento legal promueve la valorización de residuos agroindustriales, fomentando su transformación en fuentes de energía o productos de alto valor añadido. El Decreto Ejecutivo N°45 de 2009

complementa esta ley, regulando la implementación de proyectos que busquen reducir emisiones contaminantes y aprovechar los subproductos generados en procesos industriales (Escala, 2017).

Además, el país ha avanzado en la gestión de residuos mediante normativas específicas como la DGNTI - COPANIT 35-2019, que establece límites permisibles para la descarga de compuestos orgánicos y fenólicos en cuerpos de agua. Esta regulación es particularmente relevante para el manejo de vinazas, un subproducto de la industria cañera que contiene concentraciones de compuestos fenólicos muy por encima de los límites permitidos (Oliveira et al., 2022). Estas normativas no solo buscan proteger los recursos hídricos, sino que también abren la puerta a tecnologías de valorización que transformen estas corrientes residuales en recursos útiles para la economía circular.

Por otro lado, las políticas internacionales como el Protocolo de Kioto y los compromisos derivados del Acuerdo de París han impulsado la adopción de estrategias de descarbonización en Panamá, incentivando la integración de tecnologías limpias en sectores clave como el agroindustrial. Estas iniciativas han promovido la inversión en proyectos que priorizan la reutilización de residuos, alineándose con las metas globales de reducción de emisiones de carbono y mejora de la sostenibilidad ambiental (Escala, 2017).

Adicionalmente, el Plan Estratégico de Gobierno (PEG) y el Plan Nacional Estratégico de Ciencia, Tecnología e Innovación (PENCIYT) 2019–2024, alineados con los Objetivos de Desarrollo Sostenible, destacan la importancia de la ciencia y la innovación como pilares para transformar la economía panameña hacia un modelo inclusivo y sostenible. El PENCIYT establece acciones concretas para fortalecer el

Sistema Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (SNCTI), promover la generación de conocimiento local y fomentar la investigación aplicada a problemáticas específicas como la gestión de residuos y la mitigación del cambio climático (SENACYT, 2020).

2.2. Residuos agroindustriales como materiales bioadsorbentes

La adsorción es un proceso fisicoquímico mediante el cual moléculas, iones o partículas se adhieren a la superficie de un sólido o líquido, conocido como adsorbente. Este fenómeno ocurre gracias a interacciones electrostáticas, enlaces de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals o mediante quimisorción, que implica la formación de enlaces químicos entre el adsorbente y el contaminante. La adsorción se clasifica como un mecanismo clave para la remoción de contaminantes en diversos medios (Chingono et al., 2018; Dai et al., 2018).

Por su parte, la bioadsorción se refiere al uso de materiales de origen biológico, como residuos agroindustriales o biomasa, para capturar y retener contaminantes. Estos materiales, por su naturaleza lignocelulósica presentan una alta capacidad adsorbente para contaminantes orgánicos e inorgánicos (Ajala et al., 2021; Gomes et al., 2020).

Los residuos agroindustriales se generan en la producción de alimentos y procesamiento de materias primas agrícolas; poseen una composición química y estructural que los hace aptos para ser utilizados en diferentes aplicaciones (Aruna et al., 2021; Tišma et al., 2021). Su composición rica en celulosa, hemicelulosa y lignina les confiere propiedades que los convierten en excelentes materiales bioadsorbentes, destacando su bajo costo, amplia disponibilidad y sostenibilidad ambiental (Liu et al., 2020). La lignina es un polímero aromático, que consta de carbonilo, hidroxilo, metilo y

otros grupos funcionales (Figura 3), mientras que tanto la hemicelulosa como la celulosa contienen grupos funcionales como hidroxilo y éter.

También están presentes grupos funcionales amino asociado a distintos heteropolisacáridos. Estos grupos participan en los procesos de captación de iones de metales pesados y moléculas pequeñas orgánicas al promover y completar enlaces, que los retienen, resultando en una mayor eficiencia de remoción de estos (Mamari, 2021).

Autores como Chong et al. (2023) han recopilado información sobre los bioadsorbentes derivados de residuos agrícolas, los cuales parecen ser los más prometedores para la adsorción de contaminantes emergentes, plasmando el papel que presentan en los desarrollos recientes de química verde y desarrollo sostenible y otorgando un valor agregado a estos materiales (Othmani et al., 2022).

Diversos residuos agroindustriales han mostrado un gran potencial en aplicaciones de remediación ambiental. Por ejemplo, el uso de hojas de *Ziziphus*, un género de arbustos espinosos y pequeños árboles pertenecientes a la familia *Rhamnaceae*, ha demostrado eficiencias de remoción de hasta 15 mg/g bajo condiciones controladas. Este caso exitoso refuerza el valor de utilizar materiales naturales y accesibles para la adsorción de contaminantes complejos, destacando su aplicabilidad en tecnologías de tratamiento sostenible (Al Bsoul et al., 2021).

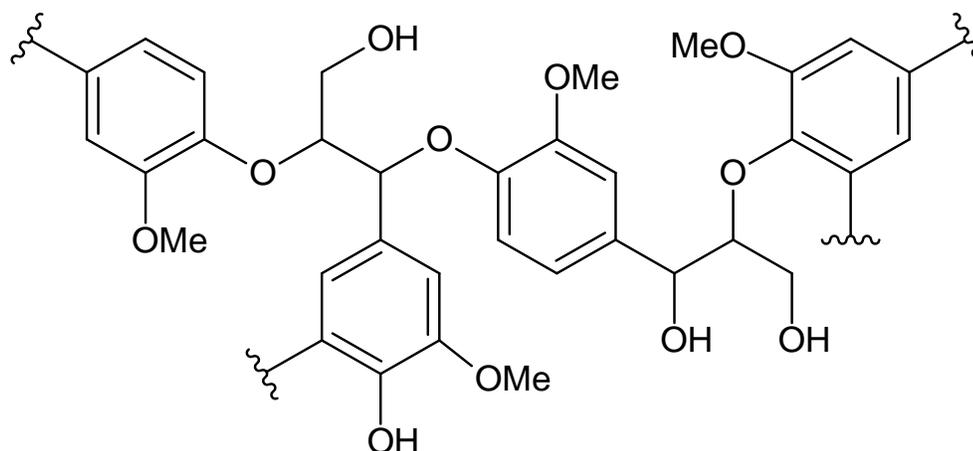
Otra propiedad importante de los residuos agroindustriales es su capacidad de regeneración y reutilización. Después de la adsorción de los contaminantes, estos materiales pueden ser sometidos a procesos de desorción, que permiten la recuperación de los contaminantes adsorbidos y la reutilización de los adsorbentes. Estos procesos

de regeneración, mencionados por Dai et al. (2018) pueden ser realizados de manera eficiente sin comprometer las propiedades adsorbentes de los residuos agroindustriales. En el caso de la quimisorción, estos procesos requieren condiciones específicas, como reactivos químicos o temperaturas controladas, para romper los enlaces químicos formados. Esto resalta la importancia de optimizar las condiciones de regeneración para mantener la eficiencia adsorbente y promover su sostenibilidad.

De lo anterior se desprende la importancia de conocer las características y propiedades de los residuos agroindustriales que favorecen su uso como adsorbentes y las condiciones bajo las cuales se dan estos procesos de bioadsorción en función de las entidades que se pretenden remover mediante su uso.

Figura 3.

Segmento de la estructura de la lignina.



Nota: Adaptado de Phenolic Compounds: Classification, Chemistry, and Updated Techniques of Analysis and Synthesis (p. 9), por H. Mamari, 2021, Phenolic Compounds - Chemistry, Synthesis, Diversity, Non-Conventional Industrial, Pharmaceutical and Therapeutic Applications (pp. 1–452). IntechOpen.

Dado lo anterior, el bagazo de caña de azúcar destaca como bioadsorbente, debido a su estructura lignocelulósica rica en celulosa (44%), hemicelulosa (28%) y lignina (21%). Esta composición le confiere propiedades ideales para la adsorción de contaminantes orgánicos e inorgánicos y lo posicionan como un biomaterial clave para aplicaciones sostenibles. No obstante, en su estado natural, sus propiedades adsorbentes pueden ser limitadas debido a la complejidad de su estructura química y física (Ajala et al., 2021).

Ajala et al. (2021) destacan que los tratamientos químicos, como la activación alcalina o ácida, pueden mejorar significativamente la porosidad y la presencia de grupos funcionales clave, aumentando la capacidad de adsorción de contaminantes en diversos materiales lignocelulósicos. En el caso específico del bagazo de caña de azúcar, estos tratamientos han demostrado ser efectivos al modificar su estructura para optimizar su eficiencia en procesos de adsorción.

Arul Manikandan & Lens (2022) analizaron el potencial de las macroalgas *Ulva* sp. como biomasa en procesos de biorrefinería y su aplicación como material bioadsorbente. Mediante pretratamientos químicos, se logró aumentar la densidad de grupos funcionales, como carboxilos y sulfuros. Ambos son esenciales para la recuperación de elementos como tierras raras y metales pesados. Estos tratamientos optimizan la interacción entre los contaminantes y los sitios activos de la biomasa, destacando su eficacia en tecnologías de adsorción aplicadas al manejo de residuos industriales y medioambientales.

Gomes et al. (2020) y Guerra-Rodríguez et al. (2019) evaluaron el pretratamiento del bagazo de caña de azúcar utilizando ácido cítrico como catalizador homogéneo. Esta adición permitió aumentar la concentración de azúcares reductores totales después de la hidrólisis enzimática, promoviendo así su valorización en una materia prima viable para biocombustibles y productos de valor añadido.

Se puede mencionar también la incineración como proceso físico de transformación; en el caso del bagazo de caña de azúcar, este proceso genera cenizas volantes, ricas en compuestos como óxido de calcio (CaO) y dióxido de silicio (SiO₂), que pueden ser valorizadas como adsorbentes de bajo costo en el tratamiento de efluentes industriales. Chingono et al. (2018) demostraron que las cenizas volantes derivadas del bagazo son efectivas para la remoción de contaminantes orgánicos complejos en vinazas, alcanzando eficiencias de remoción de hasta el 72% en condiciones óptimas.

Por su parte, Appels et al. (2019) señalan que procesos biológicos, como la acción de hongos lignolíticos, pueden degradar parcialmente la lignina y exponer componentes celulares útiles, como la celulosa y la hemicelulosa, optimizando su funcionalidad. Estas modificaciones químicas y biológicas no solo incrementan la eficiencia de los residuos como materiales bioadsorbentes, sino que también los hacen más versátiles para la remoción de contaminantes complejos, posicionándolos como alternativas sostenibles en la remediación ambiental.

Tabla 1.*Biomasa agroindustrial, tratamientos y usos.*

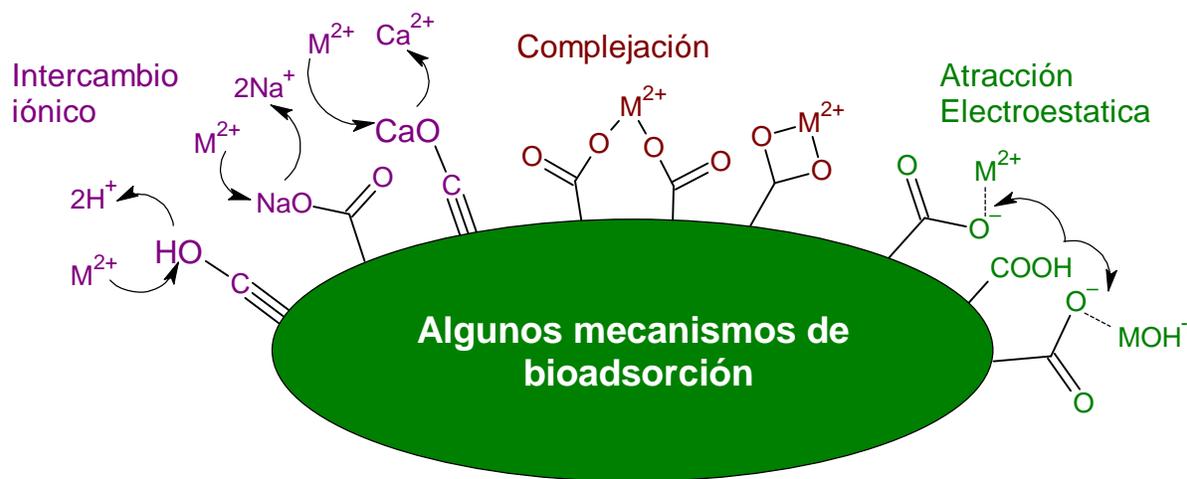
Fuente de Biomasa	Tratamiento o modificación	Tipo de Uso	Estudios
Bagazo de caña de azúcar	Pretratamiento con ácido cítrico	Adsorción de fenoles y colorantes	(Gomes et al., 2020)
	Físico (pirólisis a baja temperatura)	Remoción de colorantes y fenoles	(Vaughan et al., 2001)
	Térmico (calcinación)	Remoción de DQO y pH de vinazas	(Chingono et al., 2018)
Cáscaras de naranja	Químico (esterificación)	Remoción de metales pesados y colorantes	(Al Bsoul et al., 2021; Dai et al., 2018)
Cáscaras de kiwi	Físico (molienda)	Remoción de contaminantes emergentes	(Gubitosa et al., 2022)
Hojas de <i>Ziziphus</i>	Físico (secado y molienda)	Remoción de fenoles	(Al Bsoul et al., 2021)
Arroz molido	Químico (activación con NaOH)	Remoción de colorantes orgánicos	(Yadav et al., 2021)
Biochar de aserrín de pino	Físico (pirólisis a alta temperatura)	Remoción de p-nitrofenol	(Liu et al., 2020)
Residuos de maíz	Químico (modificación alcalina)	Remoción de nitratos y fosfatos	(Yadav et al., 2021)
Cáscaras de plátano	Químico (activación con ácido fosfórico)	Remoción de colorantes industriales	(Mpatani et al., 2020)
Residuos de café	Biológico (fermentación microbiana)	Remoción de fenoles y contaminantes orgánicos	(Dai et al., 2018)
Paja de trigo	Químico (tratamiento con amoníaco)	Remoción de amoníaco y metales pesados	(Yadav et al., 2021)

2.3. Mecanismos de adsorción por residuos agroindustriales

Con el objetivo de maximizar la eficiencia de los procesos de bioadsorción y promover la gestión sostenible de los residuos, es importante comprender los mecanismos involucrados (Rincon Silva et al., 2017). Entre ellos destacan la adsorción física, donde predominan las fuerzas de Van der Waals, y la adsorción química, caracterizada por la formación de enlaces covalentes o de coordinación. Además, pueden estar presentes procesos de intercambio iónico, interacciones electrostáticas entre grupos funcionales cargados y los contaminantes, y la formación de enlaces de hidrógeno entre moléculas polares y los grupos funcionales de los adsorbentes (Torres, 2020; Yadav et al., 2021).

Figura 4.

Algunos mecanismos de bioadsorción basados en plantas.



Nota: Adaptado de Adsorptive potential of modified plant-based adsorbents for sequestration of dyes and heavy metals from wastewater - A review (p. 4), por S. Yadav et al., 2021, Journal of Water Process Engineering, 42, 102148.

Estudios con residuos de cáscaras de naranja han demostrado que las interacciones electrostáticas entre los grupos carboxilo e hidroxilos presentes en su superficie y los contaminantes fenólicos son críticas para su adsorción. Este mecanismo depende del pH del medio, ya que influye en la ionización de los grupos funcionales, maximizando la atracción electrostática en condiciones adecuadas (Al Bsoul et al., 2021; Dai et al., 2018).

De forma complementaria, la quimisorción es otro de los mecanismos que implican interacciones químicas más fuertes, como enlaces covalentes formados entre los contaminantes y los sitios activos. Además, fenómenos de difusión intrapartícula juegan un papel relevante, limitando la velocidad de adsorción en materiales de estructura porosa como las cáscaras de naranja y otros residuos agrícolas (Dai et al., 2018; Yadav et al., 2021).

De manera similar, el bagazo de caña de azúcar destaca como bioadsorbente por la interacción de sus grupos funcionales, como carboxilos e hidroxilos, con contaminantes orgánicos e inorgánicos. Estas interacciones, influenciadas por el pH de la solución y el pKa de los grupos funcionales, incluyen enlaces de hidrógeno y fuerzas electrostáticas. En medios alcalinos, los carboxilos se desprotonan, aumentando la carga negativa superficial y favoreciendo la adsorción de contaminantes cargados positivamente, como metales pesados, o la formación de complejos con compuestos fenólicos (Sanchez Silva et al., 2020).

Otro mecanismo importante es la adsorción por medio de interacciones de tipo hidrofóbico. Los compuestos fenólicos son moléculas hidrofóbicas, es decir, tienen afinidad por las sustancias no polares. Los residuos agroindustriales, como la cáscara

de arroz y el bagazo de caña de azúcar, poseen una estructura rica en compuestos no polares, como lignina y celulosa, lo que les confiere la capacidad de adsorber los contaminantes fenólicos a través de interacciones hidrofóbicas. Autores como Liu et al. (2020) han investigado este mecanismo de adsorción y han destacado la importancia de la hidrofobicidad de los adsorbentes en la remoción de contaminantes fenólicos.

Además de la influencia del pH otros factores que inciden en el proceso de bioadsorción cuando se utilizan biomateriales provenientes de la biomasa agroindustrial son: temperatura, tiempo de contacto entre el biomaterial y el contaminante, cantidad de biomaterial, cantidad de contaminante y la agitación durante el biotratamiento (Miguel-Gallo et al., 2017; Mpatani et al., 2020, 2021; Soto et al., 2011; Torres, 2020).

Estos mecanismos subrayan la complejidad de la adsorción en residuos vegetales y la necesidad de ajustar las condiciones experimentales para maximizar la eficiencia de remoción.

2.3.1. Análisis cinético y termodinámico

Los modelos cinéticos de adsorción son herramientas fundamentales para comprender los mecanismos de interacción entre los contaminantes y los materiales adsorbentes, también permiten comprender la velocidad y los factores que controlan la adsorción en los residuos agroindustriales. Entre los modelos más utilizados destacan el de pseudo-primer orden. Este modelo evalúa la velocidad de adsorción inicial y se asocia con interacciones físicas, y el modelo de pseudo-segundo orden, que describe procesos dominados por interacciones químicas (Chingono et al., 2018; Gomes et al., 2020; Yadav et al., 2021).

Estudios con biochar, un material carbonizado derivado de biomasa, en este caso obtenido de aserrín de pino, demostraron que el modelo de pseudo-segundo orden describe adecuadamente la adsorción de p-nitrofenol, sugiriendo un mecanismo dominado por quimisorción. Además, modelos adicionales como Elovich y difusión intrapartícula, ofrecen una perspectiva sobre las tasas de adsorción y limitación por difusión (Liu et al., 2020).

El modelo de pseudo-segundo orden también ha sido aplicado en la adsorción de colorantes en cenizas volantes del bagazo de caña, mostrando ajustes consistentes con un proceso de quimisorción, donde las fuerzas químicas predominan sobre las interacciones físicas (Chingono et al., 2018).

El análisis termodinámico complementa la comprensión de los procesos de adsorción al evaluar parámetros como la energía libre de Gibbs (ΔG), la entalpía (ΔH) y la entropía (ΔS). Estos indicadores determinan la espontaneidad y naturaleza del proceso. Por ejemplo, estudios con materiales lignocelulósicos tratados químicamente muestran que la adsorción de fenoles es exotérmica y favorecida termodinámicamente. Este tratamiento refuerza su viabilidad para aplicaciones sostenibles en la remediación ambiental (Ajala et al., 2021; Al Bsoul et al., 2021).

La adsorción de compuestos fenólicos como el p-nitrofenol en biochar, es respaldado por los análisis termodinámicos, muestran que es un proceso espontáneo y endotérmico, los valores positivos de la entalpía reflejan una mayor interacción química altas temperaturas de pirolisis, mientras valores negativos de la energía de Gibbs confirman la viabilidad del proceso. Estas observaciones subrayan la influencia crítica de

la temperatura de preparación del biochar en su desempeño adsorbente (Liu et al., 2020).

2.3.2. Modelos e isothermas de adsorción

Los modelos de adsorción e isothermas complementan la información proporcionada por los análisis cinéticos y termodinámicos al enfocarse en la distribución del adsorbato entre la fase líquida y la superficie del adsorbente en equilibrio. Mientras que la cinética de adsorción describe la velocidad y los factores que controlan el proceso, y el análisis termodinámico evalúa la espontaneidad y naturaleza de las interacciones, las isothermas ofrecen una herramienta para interpretar y predecir la capacidad máxima de adsorción bajo condiciones específicas. Estos modelos permiten optimizar tanto las características del adsorbente como las condiciones experimentales necesarias para maximizar la eficiencia del proceso (Ajala et al., 2021; Liu et al., 2020).

El modelo de Langmuir describe la adsorción en una monocapa sobre una superficie homogénea, donde todos los sitios activos son equivalentes y no hay interacciones entre las moléculas adsorbidas (Ajala et al., 2021; Chingono et al., 2018; Gomes et al., 2020; Liu et al., 2020). Este modelo se expresa mediante la ecuación:

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Ecuación 1

donde,

- q_e es la cantidad de adsorbato adsorbido en equilibrio (mg/g),
- q_{max} es la capacidad máxima de adsorción en monocapa (mg/g),

- C_e es la concentración del adsorbato en equilibrio (mg/L), y
- K_L es la constante de afinidad de Langmuir (L/mg)

Materiales tratados químicamente, como el bagazo de caña modificado con ácido cítrico, se ajustan al modelo de Langmuir debido a la homogeneidad de los sitios activos generados tras el tratamiento. Este pretratamiento mejora la porosidad y la disponibilidad de grupos funcionales claves para establecer interacciones efectivas con los contaminantes. Estudios han demostrado que estas modificaciones incrementan la capacidad de adsorción de fenoles y colorantes, maximizando la eficiencia del proceso en condiciones controladas de pH y temperatura (Chingono et al., 2018; Liu et al., 2020).

Por otro lado, el modelo de Freundlich es aplicable a superficies heterogéneas, donde los sitios activos presentan diferentes energías de adsorción. Este modelo es particularmente adecuado para materiales sin tratamiento químico, cuya estructura compleja y composición variada generan una amplia distribución de sitios activos (Al Bsoul et al., 2021; Chong et al., 2023; Dai et al., 2018; Yadav et al., 2021). La ecuación que lo describe es:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Ecuación 2

donde,

- q_e es la cantidad de adsorbato adsorbido en equilibrio (mg/g),
- K_F es una constante relacionada con la capacidad de adsorción,
- C_e es la concentración del adsorbato en equilibrio (mg/L),
- y $1/n$ es un parámetro que describe la intensidad de la adsorción

Valores de $1/n < 1$ indican que el proceso de adsorción es favorable. Este modelo es especialmente relevante para materiales sin tratamiento químico, como cáscaras de naranja y arroz, que presentan una amplia distribución de sitios activos y grupos funcionales (Al Bsoul et al., 2021; Dai et al., 2018).

En sistemas donde predominan interacciones químicas, la isoterma de Temkin ofrece un enfoque adecuado. Este modelo considera que la energía de adsorción disminuye linealmente con la cobertura superficial (Ajala et al., 2021; Al Bsoul et al., 2021; Chingono et al., 2018; Liu et al., 2020). Se describe mediante la ecuación:

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e$$

Ecuación 3

donde,

- q_e es la cantidad de adsorbato adsorbido en equilibrio (mg/g),
- A es la constante de Temkin (L/g), y
- $B = RT/b$ es una constante relacionada con la energía de adsorción (J/mol)

El bagazo de caña tratado químicamente ha mostrado un ajuste significativo a este modelo en estudios de remoción de compuestos fenólicos presentes en vinazas diluidas (Ajala et al., 2021; Chingono et al., 2018).

Además, estas isotermas permiten calcular parámetros como la capacidad máxima de adsorción (q_{max}), información esencial para diseñar procesos de remoción de contaminantes a escala industrial. En combinación con los análisis cinéticos y termodinámicos, los modelos isotérmicos ofrecen una comprensión integral del

desempeño de los materiales adsorbentes, permitiendo optimizar su eficacia y sostenibilidad en aplicaciones prácticas (Ajala et al., 2021; Al Bsoul et al., 2021).

2.4. Caracterización de los residuos agroindustriales utilizados en procesos de bioadsorción

La caracterización de residuos agroindustriales es esencial para determinar su capacidad como adsorbentes. Técnicas como la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) permiten identificar grupos funcionales claves, mientras que la microscopía electrónica de barrido (SEM) proporciona imágenes detalladas de la estructura porosa y la morfología superficial (Appels et al., 2019; Gomes et al., 2020; Haneef et al., 2017).

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), permite identificar los grupos funcionales presentes en los residuos, mediante el análisis de las vibraciones moleculares asociadas a enlaces químicos específicos. Por ejemplo, en residuos como el bagazo de caña o las cáscaras de kiwi, se detectan grupos carboxilos ($1700\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$), hidroxilos ($3300\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$) y fenólicos, esenciales para la adsorción de contaminantes, mediante enlaces de hidrógeno y fuerzas electrostáticas (Ajala et al., 2021; Gubitosa et al., 2022).

En un estudio realizado por (Dai et al., 2018), se investigó la bioadsorción de compuestos fenólicos utilizando residuos agroindustriales como adsorbentes. Se llevaron a cabo análisis de caracterización para evaluar las propiedades físicas y químicas, como su área superficial, porosidad, composición química y carga superficial.

Los resultados mostraron que estas características influyen en la capacidad de bioadsorción de los residuos y en la interacción con los contaminantes fenólicos.

Por otro lado, se han utilizado técnicas de espectroscopia infrarroja y análisis elemental para determinar los grupos funcionales presentes en los residuos agroindustriales, por ejemplo, el bagazo de caña es analizado mediante técnicas espectroscopías infrarroja (FTIR-ATR) a través de las cuales las bandas vibracionales de los enlaces O-H, C-H, C=O, -CH₂-, C-O-C provenientes de los grupos piranósicos y glucosídicos característicos de los sacáridos, cumplan con las características necesarias para la producción de materiales semisintéticos, destinados al el aprovechamiento de este residuo agroindustrial (Aruna et al., 2021; Kerrou et al., 2021; Zara et al., 2017).

En el análisis de otros residuos agroindustriales la presencia de sitios ácidos encontrados a través de esta técnica, se asocia la presencia de grupos carboxilos e hidroxilos, mismos grupos que en un bagazo de caña tratado químicamente con ácido cítrico muestran un aumento significativo en intensidad de señal (Dai et al., 2018; Gomes et al., 2020), los cuales exhiben potencialidades para la bioadsorción de metales pesados y colorantes en disolución (Cabrera Rodríguez et al., 2016; Sanchez Silva et al., 2020).

Por otro lado, la SEM proporciona imágenes detalladas de la morfología y estructura superficial de los materiales, revelando características como la rugosidad, la distribución de tamaño de partículas y la porosidad. También se puede utilizar en conjunto con la microscopía de fuerza atómica (AFM). Estas propiedades estructurales son clave para entender como los materiales interactúan físicamente con los

contaminantes, lo cual afecta la capacidad de adsorción de los residuos (Chingono et al., 2018; Chong et al., 2023; Gomes et al., 2020; Kerrou et al., 2021; Othmani et al., 2022).

Un ejemplo de aplicación en conjunto es el estudiado por Gomes et al. (2020) y Dai et al. (2018), quienes mediante imágenes SEM demostraron que un tratamiento químico aplicado al bagazo de caña y a otros materiales lignocelulósicos como las cáscaras de arroz generó una estructura porosa más desarrollada, incrementando la superficie específica disponible para la interacción con los contaminantes, estas modificaciones estructurales contribuyeron a una mejor adsorción de compuestos fenólicos y metales pesados.

Estudios complementarios realizados por Chong et al. (2023) confirmaron que la capacidad adsorbente de los materiales no solo está determinada por la porosidad, sino también por la distribución y accesibilidad de los sitios activos generados durante los tratamientos químicos. Esto resalta la importancia de técnicas como SEM y AFM para correlacionar cambios estructurales con mejoras en la funcionalidad de los residuos tratados como bioadsorbentes.

Además de las técnicas mencionadas, otras herramientas analíticas son fundamentales para caracterizar las propiedades físicas y químicas de los residuos agroindustriales utilizados en bioadsorción. Por ejemplo, el análisis por adsorción de nitrógeno mediante el método BET (Brunauer, Emmett y Teller) permite determinar el área superficial específica y la distribución de tamaño de poros. Estas características son críticas para evaluar la capacidad de interacción del material con los contaminantes, ya que una mayor área superficial generalmente está asociada con una mayor capacidad adsorbente (Chingono et al., 2018; Othmani et al., 2022).

Otra herramienta importante es el análisis de carga superficial mediante técnicas como la potenciometría o la determinación del punto de carga cero (pH PZC). Esta técnica evalúa el pH en el cual la superficie del material es eléctricamente neutra, un parámetro crucial para entender las interacciones electrostáticas entre el adsorbente y los contaminantes cargados en solución (Ajala et al., 2021; Chong et al., 2023). Por ejemplo, residuos tratados químicamente con ácido cítrico presentan un desplazamiento del pH PZC, lo que incrementa la afinidad del material hacia contaminantes aniónicos en medios ácidos.

Además, el análisis elemental mediante espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS), generalmente acoplado a la microscopía electrónica de barrido (SEM), proporciona información detallada sobre la composición elemental de los residuos. Esto permite identificar la presencia de elementos clave como carbono, oxígeno, y en algunos casos metales, los cuales están relacionados con las propiedades funcionales del adsorbente (Gomes et al., 2020; Gubitosa et al., 2022). En materiales tratados térmica o químicamente, esta técnica ha evidenciado incrementos en la proporción de carbono y oxígeno funcional, correlacionados con una mayor capacidad de adsorción.

Por último, la espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) y la difracción de rayos X (XRD) se han utilizado para caracterizar la estructura interna de materiales lignocelulósicos. La RMN proporciona información sobre la disposición estructural de los componentes orgánicos, como celulosa y lignina, mientras que la XRD identifica la cristalinidad de los materiales, un factor importante en la interacción entre los residuos y los contaminantes (Dai et al., 2018; Haneef et al., 2017). Estas técnicas

permiten un análisis más profundo de las transformaciones que ocurren durante los procesos de tratamiento y adsorción.

2.5. Composición e impacto de las vinazas

En la industria del etanol, productos como las bebidas alcohólicas, el etanol rectificado y los biocombustibles se obtienen mediante procesos que combinan la fermentación y destilación de materias primas derivadas de biomasa vegetal, como la caña de azúcar. Sin embargo, estas actividades generan grandes volúmenes de un efluente residual conocido como vinaza, cuya gestión representa un desafío debido a su compleja composición y elevado impacto ambiental. Si no es tratado adecuadamente, este residuo puede causar problemas significativos, no obstante, también ofrece una oportunidad clave para desarrollar estrategias de valorización sostenible que transformen sus componentes en recursos útiles (Caballero et al., 2021; Silva et al., 2021).

La composición fisicoquímica de la vinaza varía según la materia prima utilizada y las condiciones del proceso de fermentación, incluyendo componentes orgánicos como carbohidratos, proteínas, lípidos y compuestos fenólicos, así como inorgánicos como sales y minerales. Estos elementos, combinados con su elevada demanda química de oxígeno (DQO) y pH ácido, dificultan su tratamiento y disposición final (Caputo, 2020; España Gamboa et al., 2011; Montiel Rosales et al., 2022). La Tabla 2 resume su composición fisicoquímica.

Tabla 2.*Composición fisicoquímica de vinazas.*

	Jugo de caña	Melaza de caña	Estudios
pH	3,30 – 5,90	4,46 – 4,80	(Aguiar et al., 2023; España Gamboa et al., 2011; Rulli et al., 2021; Silva et al., 2021)
DBO (g/L)	5,0 – 27,0	17,7 – 39,5	(España Gamboa et al., 2011; Fabre et al., 2021)
DQO (g/L)	11,1 – 65,8	84,9 – 95,0	(Aguiar et al., 2023; España Gamboa et al., 2011)
Nitrógeno total (mg/L)	70 – 1619	153 – 1230	(Rulli et al., 2021; Silva et al., 2021)
Fosforo total (mg/L)	10 – 3796	11900 – 14100	(España Gamboa et al., 2011; Silva et al., 2021)
Sulfatos totales (mg/L)	232 – 2900	1500 – 3480	(Aguiar et al., 2023; Silva et al., 2021)
Fenoles totales (mg/L)	390 – 450	34	(España Gamboa et al., 2011; Rulli et al., 2021)

El impacto ambiental de las vinazas se manifiesta de diversas maneras. Su característico color marrón oscuro, debido a la presencia de melanoidinas y compuestos fenólicos, interfiere con la penetración de luz en cuerpos de agua, afectando procesos de fotosíntesis en organismos acuáticos. Además, su elevada carga orgánica contribuye a la eutrofización de cuerpos de agua, lo que favorece el crecimiento excesivo de algas, reduce el oxígeno disuelto y provoca la muerte de peces y otros organismos dependientes del oxígeno (Caballero et al., 2021; España Gamboa et al., 2011; Zielińska et al., 2021).

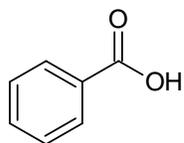
Cuando se utiliza en fertirriego sin un tratamiento adecuado, la vinaza puede acidificar el suelo, alterar sus propiedades químicas y contaminar aguas subterráneas, afectando la calidad de las fuentes hídricas y limitando la productividad agrícola a largo plazo (Caballero et al., 2018; Chingono et al., 2018). Estos impactos subrayan la necesidad de desarrollar estrategias efectivas de manejo y tratamiento que reduzcan su potencial contaminante.

Un componente particularmente problemático en las vinazas son los compuestos fenólicos, cuya concentración puede alcanzar valores de hasta 667 mg/L (Oliveira et al., 2022). Rango que supera, ampliamente el límite permisible de 0,5 mg/L según la normativa DGNTI-COPANIT 35-2019 (MICI, 2019). Estos compuestos, derivados de ligninas, flavonas, dilignoles y ácidos fenólicos (Figura 5), son altamente tóxicos, persistentes y recalcitrantes, representando un riesgo significativo para los ecosistemas y organismos expuestos, al interferir con sistemas inmunológicos, nerviosos y reproductivos (Anku et al., 2017; Raza et al., 2019).

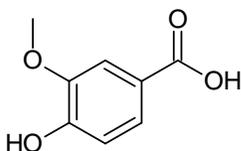
Dada su resistencia a los tratamientos biológicos convencionales, se han evaluado alternativas para su remoción. Por ejemplo, Caballero et al. (2021) reportaron una reducción significativa de compuestos fenólicos en vinazas diluidas al 25%, utilizando hongos ligninolíticos como *Trametes villosa*, logrando disminuir el contenido de fenoles totales de 56,9 mg/L a 14,8 mg/L. Estos resultados subrayan la necesidad de explorar tecnologías innovadoras y sostenibles para mitigar el impacto de este efluente en el medio ambiente.

Figura 5.

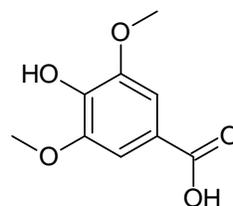
Ejemplo de compuestos químicos asociados a las vinazas.



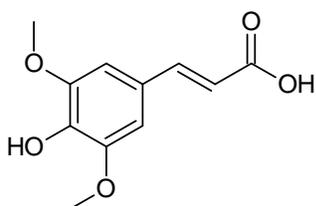
ácido p-hidroxibenzoico



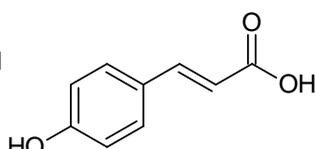
ácido vainílico



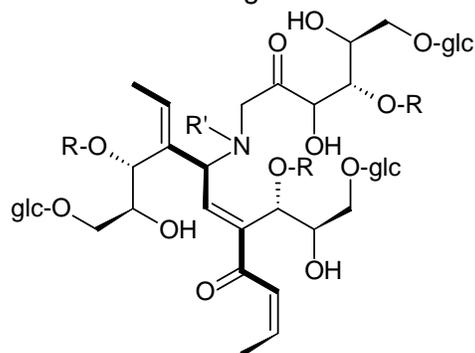
ácido siríngico



ácido ferúlico



ácido p-cumárico



melanoidina de glicina y glucosa
R = H, glc = (glc)_n

Nota: Adaptado de Valorization of Distillery Stillage for Bioenergy Production: A Review (p. 7), por M. Zielińska et al., 2021, *Energies*,14(21).

CAPÍTULO 3.

METODOLOGÍA.

3.1. Tipo de investigación

3.1.1. Definición

La presente investigación se llevó a cabo siguiendo una metodología de enfoque experimental. Metodología que permitió la manipulación de variables para la optimización del proceso de bioadsorción y la evaluación de la respuesta a dichas variables. El diseño metodológico del presente estudio no incluye la evaluación del porcentaje de contribución de cada una de estas variables sobre la variable dependiente.

3.1.2. Justificación

El objetivo de este estudio es evaluar el bagazo de caña de azúcar como materia prima para la obtención de un bioadsorbente destinado a la remoción de fenoles en vinazas, residuo generado durante procesos industriales de fermentación. Este efluente se caracteriza por su elevada carga orgánica y su color oscuro, atribuibles a compuestos como melanoidinas, compuestos fenólicos, derivados del furano y caramelos entre otros (Caballero et al., 2021). Sin un manejo adecuado, la vinaza puede contaminar suelos y aguas.

Al emplear el bagazo de caña de azúcar como bioadsorbente, no solo se aprovecha y valoriza un residuo agroindustrial, si no también se aborda el impacto ambiental de las vinazas. La implementación de esta metodología a escala de laboratorio establece una base sólida para aplicaciones futuras a nivel industrial, proporcionando alternativas innovadoras y sostenibles para el tratamiento de efluentes contaminados con compuestos fenólicos. Este enfoque también contribuye al fortalecimiento de las

capacidades de investigación aplicada e interdisciplinaria en la Universidad Autónoma de Chiriquí.

3.2. Objeto de estudio

Los objetos de este estudio fueron las muestras de vinaza y bagazo de caña de azúcar. La vinaza se recolectó en la empresa Central Industrial Chiricana S.A. (CICHISA), directamente en la salida del sistema de destilación, antes de su mezcla con otros líquidos del proceso. El bagazo de caña se obtuvo de la comunidad de Tinajas, distrito de Dolega, como subproducto de la actividad de prensado de caña para la venta de guarapo.

3.3. Variables de la investigación

3.3.1. Definición

Las variables independientes incluyeron el pH, tiempo de contacto, dosis de adsorbato (dilución de vinaza, % v/v) y dosis de bioadsorbente (gramos de bagazo). Estas son las variables relevantes en la evaluación de las capacidades de bioadsorción de biomateriales de acuerdo con la literatura y presentadas en la fundamentación teórica (Mpatani et al., 2020; Soto et al., 2011; Torres, 2020).

La variable dependiente fue el porcentaje de remoción del contenido de fenoles totales en la vinaza, medidos como taninos totales (mg/L), según el método AOAC 952.03 “Taninos en licores de destilería, método espectrofotométrico”; esta medición se realizó antes y después del proceso de bioadsorción.

3.3.2. Conceptual

El porcentaje de remoción de fenoles totales expresados como taninos, se conceptualiza como el grado de reducción en la concentración de fenoles presentes en la vinaza tras el tratamiento con bioadsorbentes.

3.3.3. Instrumental

La medición de fenoles totales expresados como taninos, se realizó utilizando un espectrofotómetro Thermo Scientific BioMate6 UV-Vis, empleando el método AOAC 952.03. Para el análisis infrarrojo un espectrofotómetro infrarrojo Shimadzu IRAffinity-1 equipado con un disco de ATR (Pike Miracle, SeZn).

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) se obtuvieron mediante un microscopio electrónico de barrido Zeiss EVO 40. Estos instrumentos permitieron analizar en detalle la morfología superficial y los cambios estructurales en las muestras.

Para la microscopía confocal se utilizó un microscopio de barrido laser (argón/kriptón) invertido marca Olympus Fluoview FV3000.

3.3.4. Operacional

El porcentaje de remoción a partir de la concentración final e inicial de fenoles totales como taninos en las muestras, de acuerdo con la siguiente formula:

$$\% R = \left(\frac{C_0 - C_f}{C_0} \right) \times 100 \%$$

Ecuación 4

donde;

- % R = Porcentaje de remoción de fenoles totales como taninos,
- C_0 = Taninos en vinaza inicial (mg/L) y
- C_f = Taninos en vinaza final (mg/L)

3.4 Validez y confiabilidad

Para garantizar la validez y confiabilidad de los datos, se emplearon programas informáticos como Design-Expert v 13.0.5.0 software (Stat Ease Inc. USA) para el diseño experimental y análisis estadístico. Además, se realizaron réplicas para cada experimento, asegurando consistencia en los resultados.

3.5 Fuentes de muestras

Las fuentes de muestra para este estudio incluyeron los residuos agroindustriales generados en el proceso de producción de etanol en la empresa Central Industrial Chiricana S.A. (CICHISA) y los subproductos de caña de azúcar provenientes de la comunidad de Tinajas, distrito de Dolega.

3.5.1 Muestra

Se recolectaron aproximadamente 30 litros de vinaza, en la empresa Central Industrial Chiricana S.A. (CICHISA), y alrededor de 15 kilogramos bagazo de caña de azúcar fresco, obtenido en la comunidad de Tinajas. Una imagen referencial del proceso de obtención de guarapo se presenta en la Figura 6.

Figura 6.

Proceso de prensado de caña.



Selección de los elementos muestrales

Las muestras de vinaza se recolectaron directamente en la salida del sistema de destilación, evitando su mezcla con otros líquidos del proceso. Fueron almacenadas en envases de plástico adecuados y posteriormente congeladas para preservar sus propiedades fisicoquímicas. El bagazo recolectado fue lavado con abundante agua y luego se sometió a un proceso de secado al aire libre durante 5 días. Una parte de este bagazo se modificó químicamente por esterificación con ácido cítrico, resultando dos muestras: bagazo sin modificar (BC₁) y bagazo modificado (BC₂).

3.6 Métodos e instrumentos de investigación

3.6.1 Materiales y reactivos

Se dispuso de los siguientes materiales, reactivos y equipos: ácido cítrico (grado industrial, Productos Ibis S.A.), tungstato de sodio dihidratado (ACS, Sigma-Aldrich), ácido fosfomolibdico (ACS, Sigma-Aldrich), ácido fosfórico (ACS 85%, Lobal Chemie), ácido tánico (ACS, Applichem), carbonato de sodio, dihidrógeno fosfato de potasio, hidróxido de sodio (ACS, Merck), ácido clorhídrico (ACS 37%, Lobal Chemie), agua destilada, agitadores mecánicos orbitales (Thomas Scientific), balanzas analíticas (KERN, ABJ 220-4M), centrifuga (Hettich, MIKRO 220R), molinillo de aspas de acero inoxidable (Goldenwall 300-70mesh HC-300), set de tamices ASTM (Fieldmaster, 250 y 500 micras), celdas de vidrio para espectrofotómetro, espectrofotómetro UV-VIS (Thermo Scientific, BioMate6 UV-Vis), espectrofotómetro de infrarrojo medio (Shimadzu, IRAffinity-1 con disco de ATR - Pike Miracle), microscopio electrónico de barrido (Zeiss, EVO 40), tubos de centrifuga, horno de convección forzada (Acrooss International, StableTemp-25), incubador con agitador mecánico (Shel Lab, SI4), congelador (Onsul 220), potenciómetro (Apera Instruments, PC60).

3.6.2 Preparación de la muestra de vinaza

Se mantuvo un inventario de vinaza a 7 ° C en frascos opacos con tapa de rosca. Antes de cada uso, los volúmenes de trabajo fueron estabilizados a temperatura ambiente, agitados y centrifugados. A partir de estas muestras centrifugadas se prepararon distintas diluciones de acuerdo con los procedimientos que se detallan más adelante.

3.6.3 Preparación de las muestras de bagazo: modificación con ácido cítrico

El bagazo de caña se procesó mediante molienda y tamizado a 500 micras en tamices ASTM. Posteriormente, se almacenó en bolsas plásticas con control de humedad utilizando sílica gel.

Siguiendo el método propuesto por Mpatani et al. (2020) con algunas adaptaciones, se procedió a obtener el bagazo modificado (BC₂) como se detalla más adelante. Se seleccionó este procedimiento de modificación debido a su capacidad para mejorar la porosidad y aumentar la funcionalidad. Al ser modificado, resulta esencial para la bioadsorción, de acuerdo con estudios previos (Gomes et al., 2020). Además, este método es más económico, tiene menos riesgos para el operador y es menos contaminante si se compara con los métodos que usan ácidos y bases fuertes.

La modificación del bagazo de caña con ácido cítrico, sustituye grupos hidroxilo de la celulosa, incrementando la densidad de grupos funcionales polares como carbonilos y carboxilos. Esta combinación puede fortalecer las interacciones químicas específicas con compuestos fenólicos, como enlaces de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals. La esterificación genera cambios específicos dentro del espectro infrarrojo (FTIR), particularmente en las señales asociadas a los grupos hidroxilo (3400 cm⁻¹) y carbonilo (1730 cm⁻¹) (Mpatani et al., 2020; Vaughan et al., 2001).

Para optimizar el procedimiento de modificación, se utilizó la metodología de superficie de respuesta mediante un diseño central compuesto, el cual permitió explorar de manera sistemática los efectos de tres factores: la cantidad de bagazo (g), la concentración de ácido cítrico (% p/v), y el tiempo de reacción según se muestra en la

Tabla 3. El diseño experimental propuesto incluyó 24 experimentos (Tabla 4), siendo la variable de respuesta la relación de las intensidades de las señales a 1730 y 3400 cm^{-1} (I_{1730}/I_{3400}), debido a su relación con la modificación de los grupos hidroxilos presentes principalmente en la celulosa y hemicelulosa y grupos carbonilo respectivamente. Los grupos hidroxilo disminuyen en intensidad como resultado de la esterificación y conversión, por reacción con el ácido cítrico. Paralelamente, se genera un incremento en la intensidad de la señal a 1730 cm^{-1} , característica de los grupos carbonilo, lo que se tomó como una medida de la efectividad del tratamiento químico aplicado (Mpatani et al., 2020; Vaughan et al., 2001).

La Figura 7 ilustra parcialmente el procedimiento experimental. Las mezclas (Figura 7a) correspondientes se sometieron a un baño sónico durante 30 minutos (Figura 7b) y posteriormente a un baño térmico a una temperatura aproximada de 100 °C (Figura 7c). Los tubos de reacción (Figura 7d) se retiraron al cumplir el tiempo establecido para cada condición experimental. A continuación, las muestras se filtraron y secaron en un horno de convección forzada a 45 °C durante 48 horas. Finalmente, el bagazo tratado se almacenó en bolsas plásticas con cierre hermético, incluyendo paquetes de sílica gel para controlar la humedad.

Tabla 3.

Factores evaluados en la optimización de la modificación del bagazo.

Factor	Código	Unidades	Mínimo	Máximo
Bagazo	A	G	0,25	1,75
Ácido Cítrico	B	% p/v	0,00	12,00
Tiempo	C	Min	10,00	70,00

Tabla 4.*Matriz de optimización para la modificación del bagazo y resultados.*

Run	Bagazo (g)	Ácido cítrico (% p/v)	Tiempo (min)	Respuesta	
				Exp.	Predicción
1	1,50	2,0	20	0,337	0,369
2	0,25	6,0	40	0,526	0,559
3	0,50	2,0	20	0,373	0,369
4	0,50	2,0	60	0,468	0,485
5	1,00	6,0	40	0,565	0,559
6	1,75	6,0	40	0,574	0,559
7	1,00	6,0	70	1,602	1,524
8	1,00	12,0	40	0,778	0,826
9	1,00	6,0	40	0,574	0,559
10	1,00	6,0	40	0,534	0,559
11	1,00	6,0	40	0,493	0,559
12	1,00	0,0	40	0,302	0,283
13	1,00	6,0	40	0,621	0,559
14	1,00	6,0	40	0,424	1,046
15	1,50	10,0	60	0,911	0,485
16	1,50	2,0	60	0,465	0,559
17	1,00	6,0	40	0,693	1,030
18	1,00	6,0	10	1,169	0,559
19	1,00	6,0	40	0,486	1,372
20	1,00	6,0	40	0,864	0,559
21	1,50	10,0	20	1,491	1,372
22	1,00	6,0	40	0,600	1,046
23	0,50	10,0	20	1,262	0,369
24	0,50	10,0	60	1,320	0,559

Figura 7.

Modificación del bagazo de caña de azúcar.



Nota: a) preparación de mezclas, b) tratamiento en baño sónico, c) tratamiento en baño térmico, y d) tubos de reacción antes del filtrado.

3.6.4 Caracterización del bagazo como bioadsorbente

Los grupos funcionales de las muestras de bagazo de caña se determinaron mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Los espectros se obtuvieron por escaneo entre 4000 a 400 cm^{-1} con resolución de 4 cm^{-1} , a partir de muestras colocadas en un disco de reflectancia atenuada. La morfología de los bioadsorbentes se evaluó por microscopía electrónica de barrido. Estas determinaciones se realizaron a las muestras BC₁ y BC₂ antes del proceso de bioadsorción para la remoción de fenoles en vinaza.

3.6.5 Experimentos de bioadsorción

Análisis del tiempo de contacto

Considerando los estudios de Miguel-Gallo et al. (2017) y Chingono et al. (2018), para cada bioadsorbente (BC₁ y BC₂), se evaluó mediante experimentos “un factor a la vez” el efecto del tiempo de contacto sobre el porcentaje de remoción del contenido fenólico a los 30, 60, 90, 120, 150, 180 y 210 minutos.

Para estos ensayos se empleó 0,4 gramos de bioadsorbente y vinaza al 15% y 55% con el fin de evaluar si el perfil de remoción variaba en función de la cantidad de adsorbato. Se emplearon reactores 250 mL de capacidad, con 3 réplicas por tratamiento junto a un testigo (bagazo con agua destilada) y un volumen total de 40 mL, utilizando un agitador orbital Thomas Scientific, con agitación a 150 rpm (Figura 8). Al final del proceso se determinó el porcentaje de remoción a partir de la concentración final e inicial de taninos totales en las muestras. Se eligió el tiempo de contacto que representara un equilibrio en el proceso de bioadsorción (Chingono et al., 2018).

Figura 8.

Ensayo de tiempo de contacto para remoción de fenoles.



Optimización de las condiciones para la remoción de fenoles

Para la optimización del resto de los factores, se evaluaron las siguientes variables o factores para cada muestra de bioadsorbente (BC₁ y BC₂): dosis de adsorbato (dilución de vinaza v/v), dosis de bioadsorbente (g) y pH. Se evaluaron tres niveles por factor, en un diseño central compuesto (Tabla 5) por 18 experimentos, según se muestra en la matriz de la Tabla 6. Los experimentos se llevaron a cabo en reactores de 250 mL de capacidad, utilizando un volumen total de 40 mL por reactor. Las muestras fueron incubadas en un agitador Shel Lab, SLI, Sheldon, operando a 150 rpm y a una temperatura constante de 30°C (

Figura 9). Como testigo, se replicaron las mismas condiciones con cada muestra de bagazo, empleando 40 mL de agua destilada.

Tabla 5.

Factores evaluados en la optimización de la remoción de fenoles.

Factor	Código	Unidades	Mínimo	Medio	Máximo
pH	A	-	3,00	5,00	7,00
Bagazo*	B	g	0,20	0,30	0,40
Vinaza	C	% (v/v)	50,00	75,00	100,00

Nota: En el caso del bagazo, se repitieron las mismas condiciones con el bagazo sin modificar y con el bagazo modificado.

La temperatura se fijó en 30°C por razones operativas, lo cual permitió trabajar a temperaturas más cercanas a la temperatura ambiente. En virtud de este rango, se obtuvieron los resultados del proceso sin necesidad de costos adicionales por consumo energético asociados con el trabajo a temperaturas más bajas.

Al final del proceso se determinó el porcentaje de remoción a partir de la concentración final e inicial de fenoles medidos como taninos totales (mg/L) de acuerdo con la ecuación 4.

Tabla 6.

Matriz de optimización para la remoción de fenoles y resultados.

Run	pH	Bagazo (g)	Vinaza (% v/v)	Remoción de fenoles		Remoción de fenoles	
				BC ₁ (%)		BC ₂ (%)	
				Exp.	Predicción	Exp.	Predicción
1	7	0,2	50	75,75	77,36	76,26	77,32
2	5	0,2	75	58,52	60,39	62,44	62,79
3	3	0,4	100	47,22	46,17	52,11	49,98
4	3	0,4	50	75,75	77,15	77,81	77,32
5	5	0,4	75	59,42	60,39	62,44	62,79
6	5	0,3	75	59,80	60,39	57,69	62,79
7	3	0,2	100	48,50	48,87	50,05	49,98
8	5	0,3	50	73,30	72,16	81,21	77,32
9	5	0,3	75	62,89	60,39	63,34	62,79
10	3	0,2	50	76,65	75,40	76,52	77,32
11	7	0,2	100	47,35	46,64	50,56	49,98
12	5	0,3	75	60,57	60,39	56,27	62,79
13	5	0,3	75	59,80	60,39	64,24	62,79
14	3	0,3	75	65,85	66,16	64,67	62,79
15	7	0,4	50	79,73	79,07	76,94	77,32
16	5	0,3	100	37,70	37,83	52,79	49,98
17	7	0,4	100	42,46	43,83	46,48	49,98
18	7	0,3	75	67,91	66,46	68,07	62,79

Figura 9.

Ensayo de optimización para la remoción de fenoles.



3.6.6 Caracterización del bagazo residual

Las muestras de bagazo residual (BC_1 y BC_2) fueron caracterizadas después del proceso de bioadsorción en las condiciones optimizadas, siguiendo el mismo procedimiento descrito en la sección 3.6.4 para la evaluación de grupos funcionales mediante FTIR y morfología mediante SEM.

Adicionalmente, en las muestras residuales, se empleó la microscopía de autofluorescencia como complemento en la caracterización del material adsorbente residual después de la bioadsorción. Se utilizó un microscopio confocal de barrido láser invertido marca Olympus Fluoview FV3000 (argón/kriptón). Las imágenes se adquirieron por escaneo horizontal con un lente objetivo 4.0X, con 3 líneas láser de excitación en modo secuencial: 405 nm, 488 nm, 561 nm. El tamaño de las imágenes fue de 512 x 512 píxeles (6,215 $\mu\text{m}/\text{pixel}$) y 1024 x 1024 píxeles (3,107 $\mu\text{m}/\text{pixel}$).

CAPÍTULO 4.

ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS.

4.1. Modificación del bagazo de caña con ácido cítrico

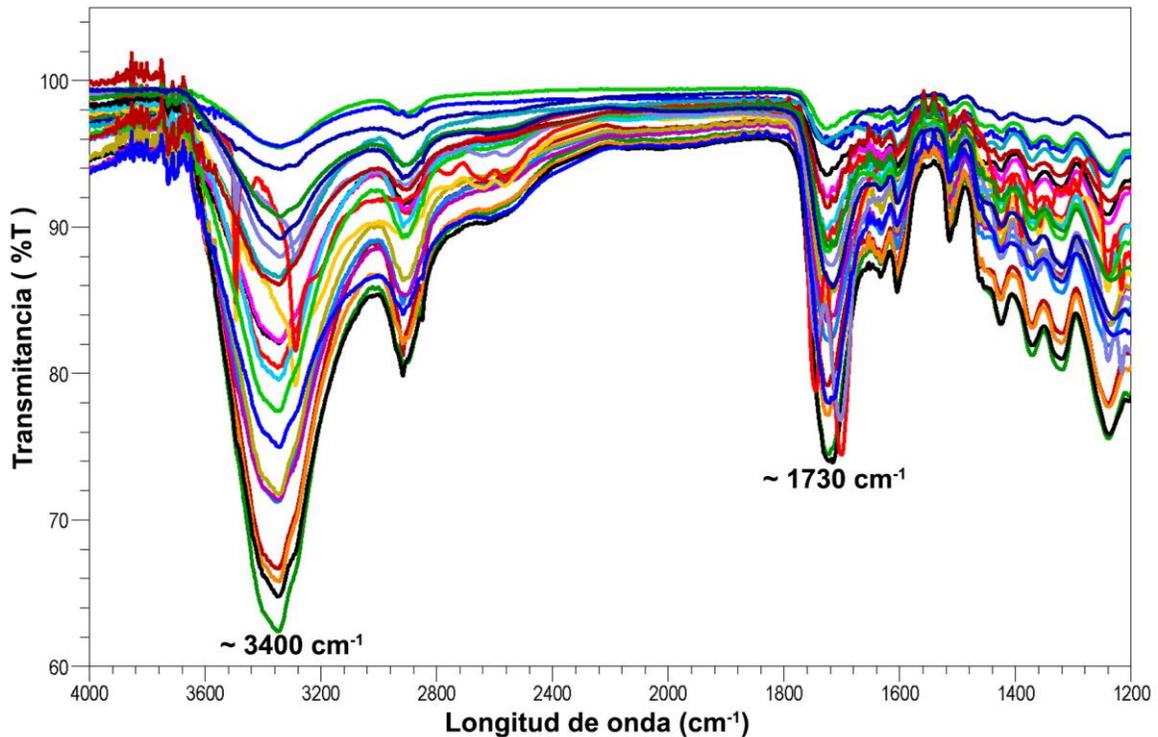
El proceso de modificación química del bagazo de caña con ácido cítrico se estudió de forma cualitativa, examinando los cambios en la posición e intensidad de las bandas en el espectro infrarrojo y de forma cuantitativa mediante la relación de intensidades de las señales relevantes elegidas como indicadores de la esterificación.

En la Figura 10a, que presenta la superposición de los espectros correspondientes a los 24 experimentos realizados, se observa una variación consistente en las señales asociadas a los grupos hidroxilo (3400 cm^{-1}) y carbonilo (1730 cm^{-1}). Estas señales evidencian un comportamiento correlacional: la disminución en la intensidad de la banda a 3400 cm^{-1} indica conversión de los grupos hidroxilo en enlaces éster ($-\text{COO}-$), mientras que el incremento en la intensidad de la banda a 1730 cm^{-1} confirma la formación de dichos enlaces y la presencia de grupos carboxilo adicionales provenientes del ácido cítrico. Tras la esterificación, este conserva al menos un grupo carboxilo libre ($-\text{COOH}$), lo que también contribuye a la absorción en esta región del espectro. Este patrón es consistente en todos los experimentos y destaca la reproducibilidad del tratamiento químico realizado.

La relación entre la intensidad de estas bandas, $I_{1730/3400}$, se utilizó como variable de respuesta en el diseño experimental. Este enfoque proporcionó una variable numérica que permitió identificar las condiciones óptimas para la modificación. Los resultados coinciden con estudios previos de Mpatani et al. (2020), Naguib et al. (2020) y Vaughan et al. (2001), quienes describen un comportamiento similar en materiales lignocelulósicos tratados químicamente.

Figura 10.

Espectros infrarrojos de los experimentos de modificación del bagazo.



Los espectros presentan un mismo patrón de bandas, lo cual sugiere que la modificación química del bagazo de caña ocurre de manera consistente, pero con diferencias que pueden estar relacionadas con la variación en la combinación de los factores. Este resultado sugiere la efectividad del tratamiento químico y subraya la importancia de monitorear cambios específicos mediante técnicas espectroscópicas para optimizar procesos de modificación de biomateriales.

El modelo que mejor describió el comportamiento de la variable de respuesta (relación $I_{1730/3400}$) en función de los factores seleccionados fue el modelo cuadrático. Se aplicó una transformación a la variable de respuesta para mejorar la precisión del ajuste

del modelo. En este caso la transformación inversa mejoró la normalidad y la homogeneidad de varianzas. La ecuación 5 muestra el modelo en su forma reducida, incluyendo únicamente los factores que resultaron significativos y expresado en unidades codificadas.

A partir de la ecuación 5 podemos identificar el impacto relativo de los factores sobre la respuesta. El factor C, no resultó significativo, pero se conserva porque sus efectos de interacción y cuadrático sí lo fueron. El efecto lineal o individual del factor B es significativo ($p < 0,05$) y su magnitud indica su contribución como factor influyente en la respuesta. Sin embargo los efectos de interacción y cuadráticos son positivos. La interacción entre B y C (+ 0,2187) es significativa sobre la respuesta. Por otro lado, el efecto individual del tiempo de reacción (C) tiene un impacto menor (- 0,1049).

$$\frac{1}{I_{1730/3400}} = 1,79 - 0,7729B - 0,1049C + 0,2187BC + 0,2611B^2 - 0,4325C^2$$

Ecuación 5

La tabla 7 muestra los resultados del ANOVA. El modelo fue altamente significativo ($p < 0,05$), con un coeficiente de determinación ajustado de 0,9374 y un predicho de 0,9058, lo que respalda su capacidad predictiva. La diferencia entre los coeficientes de determinación ajustado y de predicción es menor a 0,2 y la relación señal/ruido indicada por la precisión adecuada es mayor a 4 lo cual confirma la validez del modelo. El coeficiente de variación elevado es esperado, por la naturaleza de la muestra de bagazo y del proceso. En estos casos es recomendable un mayor número de réplicas siempre que las condiciones operativas lo permitan.

Tabla 7.

Resultados del ANOVA para el modelo de modificación del bagazo.

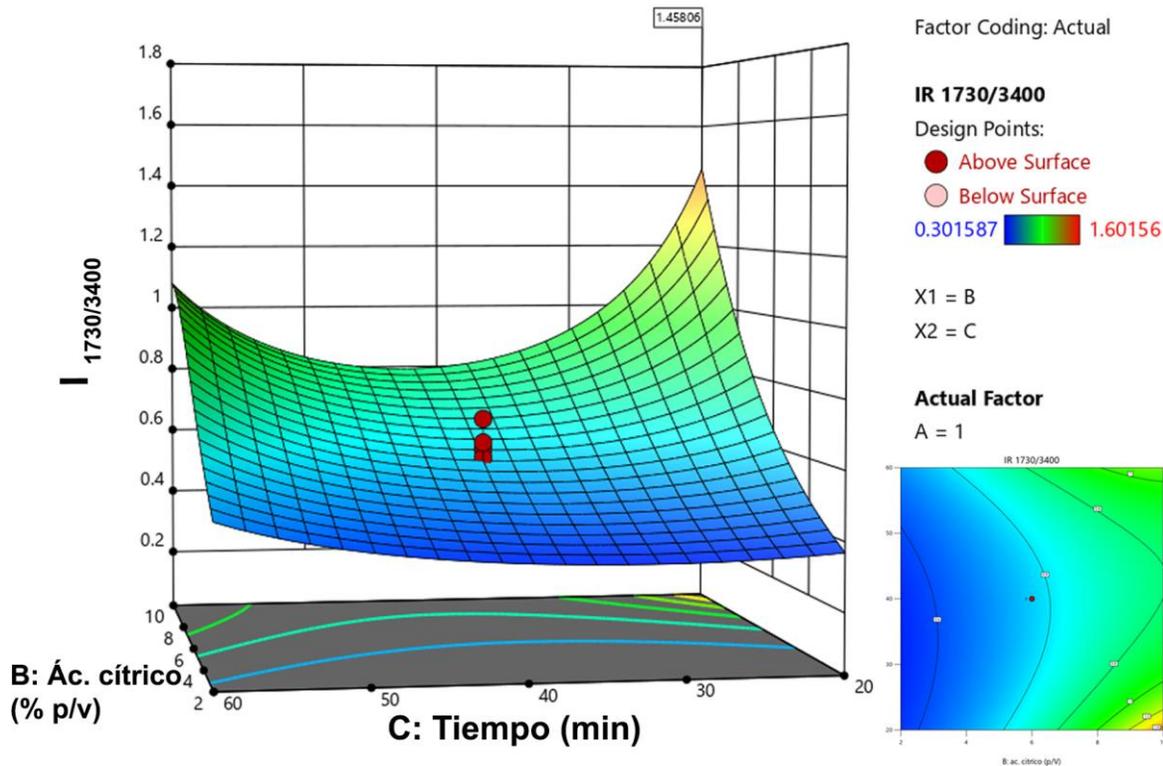
Fuente	Suma de Cuadrados	gl	Media de Cuadrados	Valor F	Valor P	Significancia
Modelo	10,60	5	2,12	63,92	< 0,0001	Significativo
B - Ac. Cítrico (% p/v)	7,47	1	7,47	225,18	< 0,0001	
C- Tiempo (min)	0,1376	1	0,1376	4,15	0,0585	
BC	0,3825	1	0,3825	11,54	0,0037	
B ²	0,7466	1	0,7466	22,52	0,0002	
C ²	2,05	1	2,05	61,78	< 0,0001	
Residual	0,5305	16	0,0332			
Falta de Ajuste	0,2281	9	0,0253	0,5864	0,7763	No significativo
Error Puro	0,3025	7	0,0432			
Total corregido	11,13	21				

Nota: R²= 0,9523; R² ajustado= 0,9374; R² de predicción= 0,9058; Precisión adecuada= 30,2578; C.V.%= 10,78.

La gráfica de superficie de respuesta (Figura 11) muestra la interacción entre los factores B y C y cómo la relación I_{1730/3400} se maximiza cuando el tiempo de reacción (C) disminuye y la concentración de ácido cítrico (B) aumenta.

Figura 11.

Superficie de respuesta para la modificación de bagazo en función de la concentración de ácido cítrico y el tiempo.



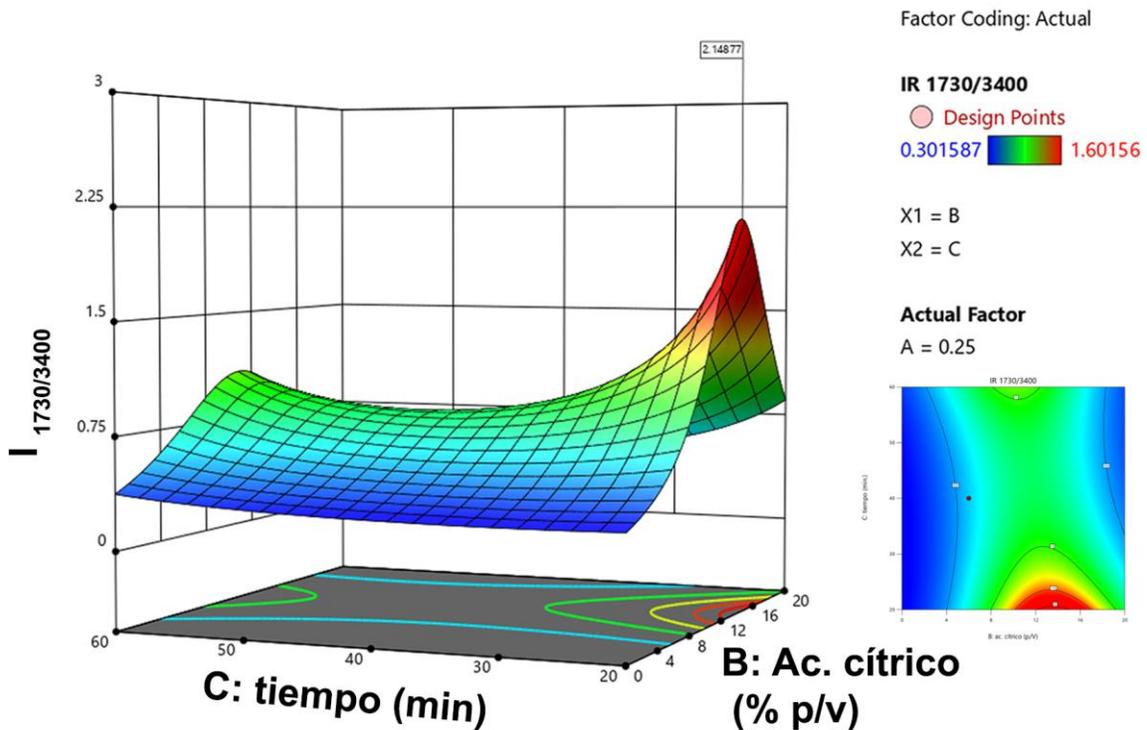
Sería interesante explorar en trabajos futuros, si tiempos más cortos podrían mejorar aún más la eficiencia del proceso, reduciendo el tiempo total de reacción y el consumo energético. Una simulación realizada con el software, expandiendo el eje de concentración de ácido cítrico hasta 20 % (p/v) (Figura 12), permite observar mejor la zona de respuesta óptima. Todo lo anterior sugiere la posibilidad de explorar la ampliación del espacio experimental.

Es oportuno señalar que algunos estudios reportan que el pretratamiento del material lignocelulósico con ácidos o álcalis activa los grupos hidroxilo y facilita su

esterificación (Hoang et al., 2021). En nuestro caso, el bagazo no se sometió a procesos de pretratamiento siguiendo un enfoque lo menos contaminante y costoso posible que permitiera generar resultados.

Figura 12.

Superficie de respuesta para la modificación del bagazo a concentraciones más elevadas de ácido cítrico.



De acuerdo con el menú de optimización numérica del software estadístico, se seleccionó la solución con mayor deseabilidad ($D = 0,961$), como se muestra en el diagrama de rampas (Figura 13). Esta solución corresponde a una concentración de ácido cítrico del 10,00 % p/v, un tiempo de reacción de 20 minutos, y una cantidad de bagazo de 1,00 g, lo que produjo un valor óptimo de $I_{1730/3400} = 1,458$. Estas condiciones

fueron las utilizadas para obtener suficiente BC₂ para los ensayos de bioadsorción. La Tabla 8 muestra las diez soluciones generadas por el programa, ordenadas por su deseabilidad.

La deseabilidad es una herramienta clave para la optimización de procesos con múltiples variables, ya que permite convertir cada respuesta en una función individual de deseabilidad. Esta función toma valores entre 0 y 1, donde 1 indica que la respuesta está más cerca de su valor ideal. En este caso, la solución seleccionada muestra la mayor aproximación al punto óptimo, que permite obtener mayor grado de modificación química del bagazo en función del diseño aplicado.

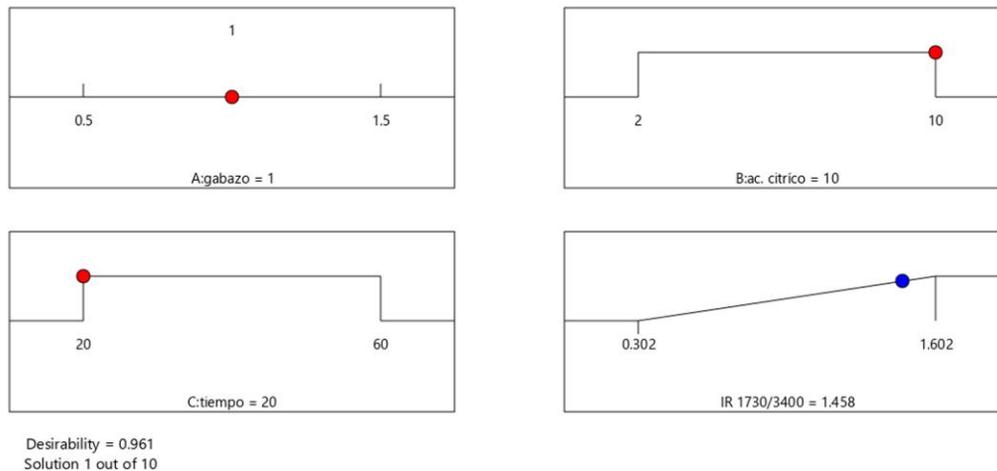
Tabla 8.

Optimización numérica de la modificación del bagazo.

Numero	Bagazo (g)	Ac. Cítrico (% p/v)	Tiempo (min)	I _{1730/3400}	Deseabilidad	
1	1,000	10,000	20,000	1,458	0,961	Selección
2	1,000	9,966	20,000	1,449	0,960	
3	1,000	9,919	20,000	1,437	0,958	
4	1,000	9,779	20,000	1,401	0,951	
5	1,000	10,000	60,000	1,084	0,877	
6	1,000	9,950	60,000	1,083	0,877	
7	1,000	9,857	60,000	1,082	0,876	
8	1,000	9,812	60,000	1,081	0,876	
9	1,000	9,787	60,000	1,081	0,876	
10	1.000	9.573	60.000	1.076	0.874	

Figura 13.

Diagrama de rampas para la modificación del bagazo.



4.2. Caracterización del bagazo como bioadsorbente

4.2.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

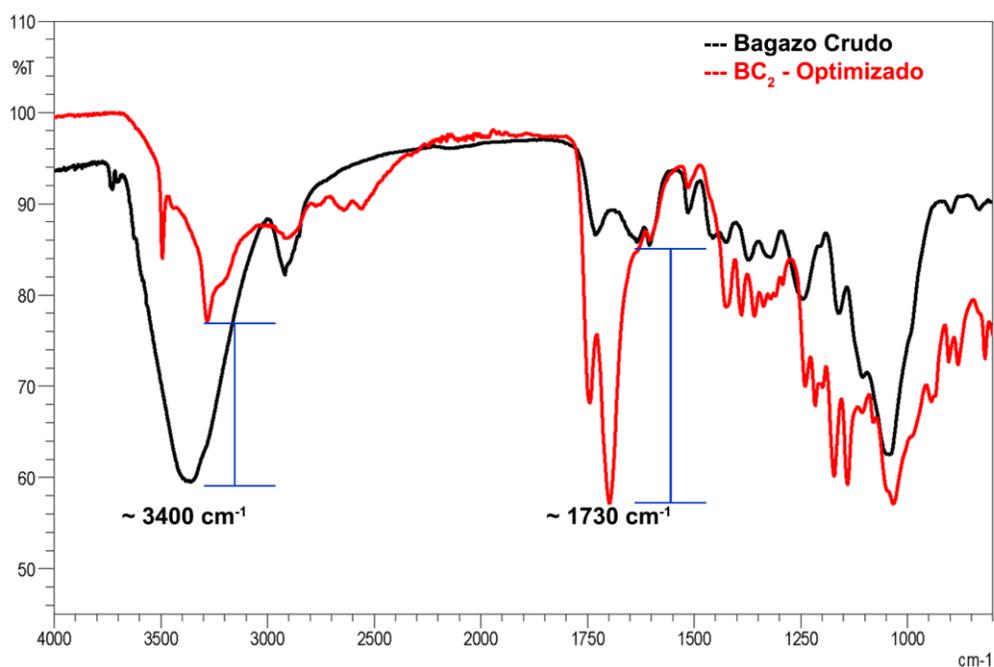
El análisis mediante FTIR permitió identificar los grupos funcionales asociados a los componentes lignocelulósicos del bagazo de caña sin modificar (BC_1) y modificado químicamente (BC_2) mostrados en la Figura 14. Este método es fundamental para evaluar los cambios estructurales que resultan de los tratamientos químicos y determinar su impacto en la funcionalidad del bagazo como bioadsorbente.

El análisis del bagazo crudo reveló un perfil característico de bandas de absorción. La banda en 3400 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones de estiramiento del enlace O-H presente en los grupos hidroxilo de la celulosa y hemicelulosa, responsables de la formación de enlaces de hidrógeno (Mpatani et al., 2020; Rincon Silva et al., 2017; Zara et al., 2017). La banda en 2898 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-H de los grupos metilo y metileno, típicas de la lignina (Gomes et al., 2020;

Mpatani et al., 2020; Zara et al., 2017). La banda en 1730 cm^{-1} se asigna a las vibraciones de estiramiento de los enlaces $\text{C}=\text{O}$ y $\text{C}=\text{C}$, asociados al carbonilo presente en los ésteres de lignina y a la presencia de compuestos aromáticos (Rincon Silva et al., 2017; Zara et al., 2017).

Figura 14.

Espectros infrarrojos del bagazo de caña.



La banda en 1632 cm^{-1} se relaciona con las vibraciones de estiramiento del enlace O-H del agua absorbida en la estructura (Kerrou et al., 2021; Mpatani et al., 2020; Sarker et al., 2017). La banda en 1238 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-O-C, característicos de los enlaces glicosídicos de la hemicelulosa (Kerrou et al., 2021; Mpatani et al., 2020; Zara et al., 2017). Finalmente, las bandas en 1159 y 1032 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C-O, C-O-C y C-OH, típicas de los polisacáridos como la hemicelulosa y la celulosa (Kerrou et al., 2021;

Mpatani et al., 2020; Sarker et al., 2017). El conjunto de estas bandas confirma la composición lignocelulósica del bagazo crudo, donde los polisacáridos y la lignina son los principales componentes estructurales.

Al someter el bagazo a un tratamiento químico con ácido cítrico, se observaron cambios significativos en el espectro FTIR. El desplazamiento hacia 3492 cm^{-1} sugiere la formación de nuevos grupos hidroxilo libres debido a modificaciones químicas, asociados a la hidrólisis parcial de la celulosa, así mismo como el grupo -OH del carboxilo no esterificado del ácido cítrico (Gomes et al., 2020; Mpatani et al., 2020; Rincon Silva et al., 2017). El desplazamiento de la banda en 1743 cm^{-1} , asociada a los grupos éster, indica la formación de nuevos enlaces éster como resultado de la modificación, así como el grupo carbonilo presente en el carboxilo no esterificado del ácido cítrico (Gomes et al., 2020; Mpatani et al., 2020; Sarker et al., 2017). Además, la aparición de nuevas bandas en 1389 y 1140 cm^{-1} se relaciona con modificaciones en la hemicelulosa y la lignina (Kerrou et al., 2021; Mpatani et al., 2020; Sarker et al., 2017).

Los desplazamientos menores observados entre las señales en 1730 cm^{-1} (BC_1) y 1743 cm^{-1} (BC_2), así como entre 3400 cm^{-1} (BC_1) y 3381 cm^{-1} (BC_2), indican alteraciones en las interacciones moleculares tras la modificación química, como se detalla en los trabajos de Mpatani et al. (2021 y 2020). Estas variaciones son comunes en procesos de esterificación y formación de enlaces cruzados entre grupos funcionales.

Por otro lado, la disminución en la intensidad de las señales a 3334 cm^{-1} (O-H) y 1632 cm^{-1} (O-H, agua absorbida) sugiere una conversión parcial de los grupos hidroxilo en ésteres y la eliminación de agua estructural, lo que concuerda con las reacciones de esterificación y la remoción parcial de lignina reportadas por Gomes et al. (2020) y Rincón

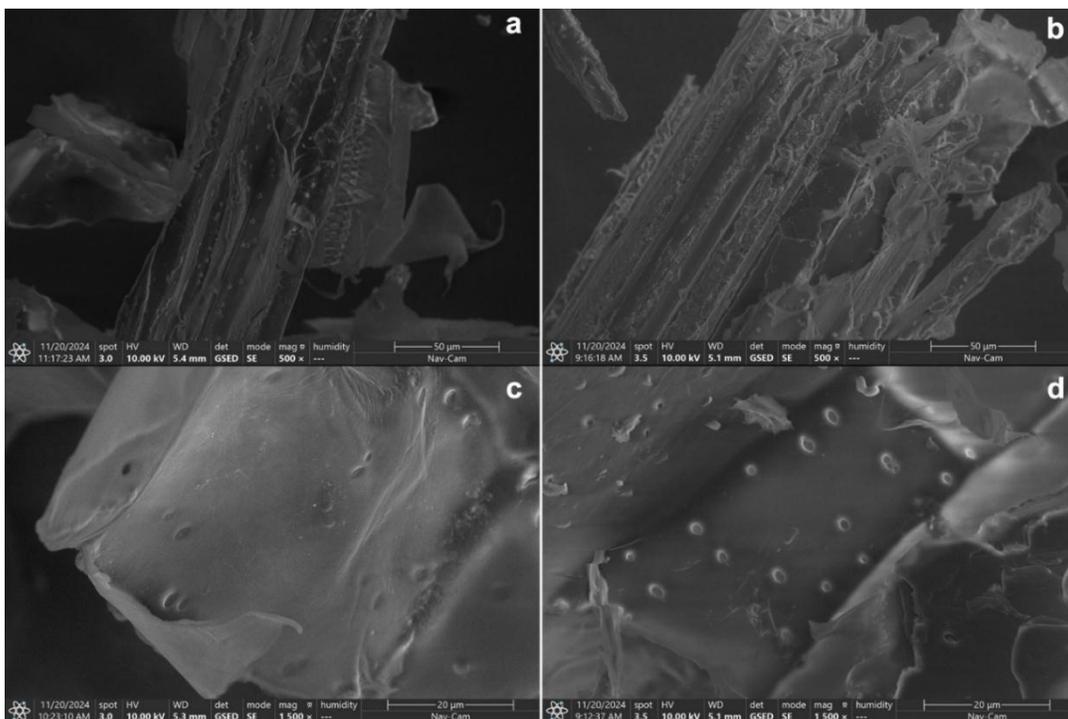
Silva et al. (2017). Estos resultados son consistentes con los mecanismos de esterificación descritos por Mpatani et al. (2020), quienes también resaltan el impacto de estas modificaciones en la capacidad adsorbente del material.

4.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las imágenes SEM de BC₁ (Figura 15 a y c) muestran una estructura fibrosa e irregular, típica de los materiales lignocelulósicos. Este tipo de morfología, caracterizado por una superficie rugosa y porosa, se asocia con la presencia de celulosa, hemicelulosa y lignina. La porosidad del material crudo juega un papel crítico en la bioadsorción, ya que ofrece sitios activos para la interacción con los adsorbatos, como se reporta en trabajos similares de Nure et al. (2017) y Chingono et al. (2018).

Figura 15.

Microscopía electrónica de barrido del bagazo de caña.



Nota: a) BC₁ a 500x, b) BC₂ a 500x, c) BC₁ a 1500x y d) BC₂ a 1500x.

Tras la modificación química (Figura 15 b y d), la estructura superficial del material experimenta cambios notables. Se observa una mayor disgregación y descamación de las fibras. Esta separación indica una alteración en la disposición de la matriz lignocelulósica del material. Estos efectos han sido documentados en estudios previos, donde se ha reportado que el tratamiento con ácido cítrico puede inducir modificaciones en la estructura del bagazo, reduciendo la cohesión entre sus componentes y alterando su morfología (Gomes et al., 2020).

En particular, las micrografías a mayor aumento (1500x) resaltan la presencia de nuevos poros y una superficie más accesible en BC₂. Este resultado sugiere que el proceso de modificación mejora la capacidad adsorbente del material, favoreciendo la penetración de moléculas adsorbidas a través de los poros. Este proceso es conocido como adsorción intersticial (Elgarahy et al., 2021). Algunos estudios, como los de Mpatani et al. (2021) y Naguib & Badawy (2020), han reportado la aparición microfisuras y mayor porosidad tras modificaciones químicas en materiales lignocelulósicos, en este caso no se observan claramente en las micrografías obtenidas estas microfisuras.

4.3. Experimentos de bioadsorción

4.3.1. Análisis del tiempo de contacto

Las Figuras 16 y 17 muestran respectivamente el cambio en el % de remoción de fenoles en función del tiempo. Tanto para el bagazo crudo como para el bagazo modificado; también, se observa una primera fase rápida en los primeros 30 minutos. En este período, el porcentaje de remoción aumenta (Kerrou et al., 2021); transcurrido el

tiempo, se observa una disminución del porcentaje de remoción lo que sugiere desorción, siendo más evidente a los 90 minutos en el bagazo crudo independientemente de la dilución de vinaza utilizada.

Figura 16.

Cinética de remoción de fenoles con bagazo crudo.

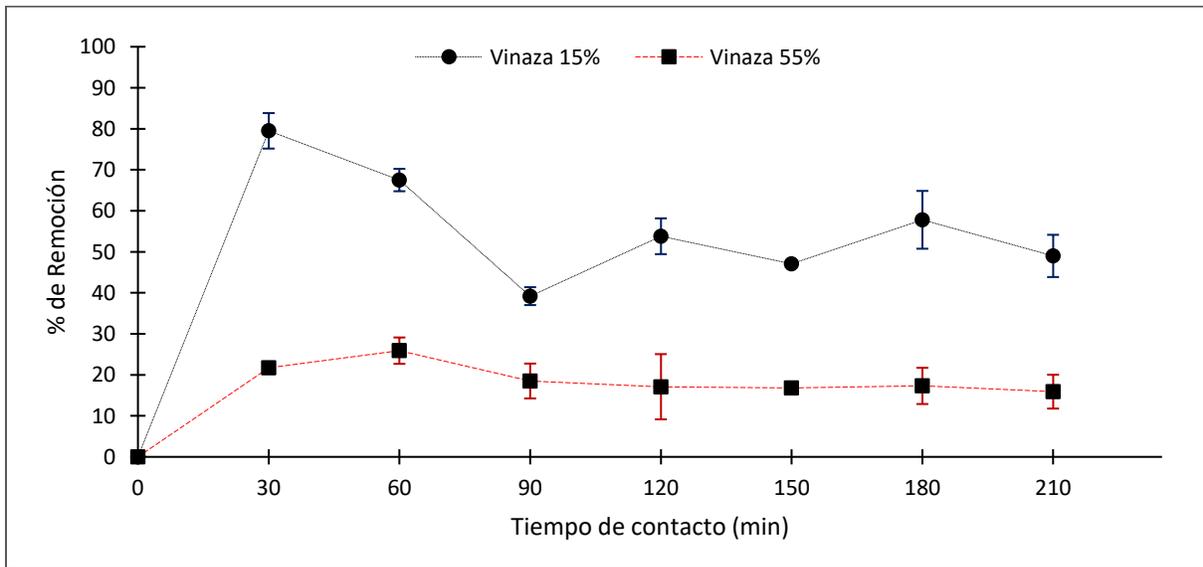
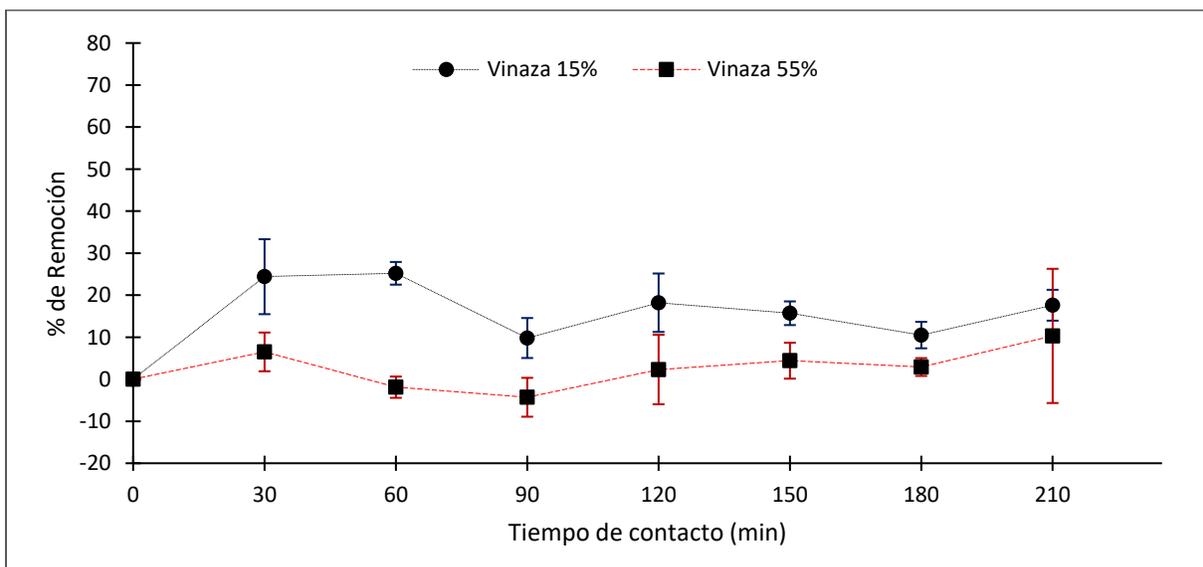


Figura 17.

Cinética de remoción de fenoles con bagazo modificado.



Para un mejor análisis de este perfil, se procedió a realizar un ANOVA y comparación de medias con la prueba de diferencia honestamente significativa de Tukey (HSD Tukey por sus siglas en inglés). Previamente se verificó la normalidad en la distribución en los datos con la prueba de Saphiro-Wilk ($p > 0,05$). Tanto para el bagazo crudo como para el bagazo modificado con vinaza al 15%, se rechaza la hipótesis nula ya que las medias de algunos tiempos muestran diferencia significativa ($p < 0,05$). Sin embargo, a partir de 120 minutos, no existe diferencia entre las medias.

Tanto para el bagazo crudo como para el bagazo modificado con 55% de vinaza, se acepta la hipótesis nula ya que no hay diferencia significativa en la media para los distintos grupos o tiempos de observación ($p < 0,05$).

En función del análisis anterior se eligió 120 minutos como el tiempo de contacto para realizar los experimentos de bioadsorción. En este punto, se puede asumir que se ha alcanzado un equilibrio dinámico entre la adsorción y la desorción. Esto coincide con Mpatani et al. (2021), quienes observaron que el equilibrio de adsorción de bisfenol A se alcanza entre 90 y 120 minutos.

Se observa además que se alcanzan porcentajes de remoción mayores para los dos adsorbentes con 15% de vinaza. Estos hallazgos son consistentes con lo reportado por Chingono et al. (2018). Ellos reportaron una disminución en la eficiencia de adsorción de taninos en materiales lignocelulósicos a medida que aumentaba la concentración del adsorbato, y con Miguel-Gallo et al. (2017), quienes destacaron la influencia crítica del tiempo de contacto y la concentración inicial en la cinética de bioadsorción.

4.3.2. Optimización de la remoción de fenoles

En la Tabla 6 se presentan los datos experimentales obtenidos para cada combinación de factores en ambos materiales bioadsorbentes, así como los valores de predicción. Se observa que el porcentaje de remoción varía entre 46,48% a 81,21% para BC₂, mientras que en BC₁ oscila entre 37,70% a 79,73%, indicando que la modificación química mejora la adsorción. Se puede relacionar este resultado con el aumento en la porosidad del material, así como en los cambios estructurales por la funcionalización del bagazo.

Bioadsorción con bagazo crudo

La ecuación 6 muestra el modelo cuadrático con transformación potencia expresado en forma codificada que describe el comportamiento de la variable de respuesta (porcentaje de remoción) en función de los factores involucrados.

$$\begin{aligned} (\% \text{ de Remoción})^{1,91} &= 2521,54 + 12,72A + 0,0541B - 1255,58C - 84,31AC - 86,39BC \\ &+ 492,90A^2 - 234,08C^2 \end{aligned}$$

Ecuación 6

Los resultados del ANOVA (Tabla 9) muestran que el modelo es altamente significativo ($p < 0,05$); se confirma la validez del modelo cuadrático reducido, con un valor de R² ajustado de 0,9818 y un R² de predicción de 0,9479, con una diferencia menor a 0,2, lo que refleja una excelente capacidad predictiva. La precisión adecuada de 35,67 y un coeficiente de variación (CV) de 5,03% respaldan los resultados.

Tabla 9.

Resultados del ANOVA para el modelo de remoción de fenoles con bagazo crudo.

Fuente	Suma de Cuadrados	gl	Media de Cuadrados	Valor F	Valor p	
Modelo	1,664 x10 ⁷	7	2,377 x10 ⁶	132,32	< 0,0001	Significativo
A – pH	1,617 x10 ³	1	1,617 x10 ³	0,0900	0,7703	
B – Bagazo (g)	0,0293	1	0,0293	1,630 x10 ⁶	0,9990	
C – Vinaza (% v/v)	1,576 x10 ⁷	1	1,576 x10 ⁷	877,42	< 0,0001	
AC	5,687 x10 ⁴	1	5,687 x10 ⁴	3,17	0,1056	
BC	5,970 x10 ⁴	1	5,970 x10 ⁴	3,32	0,0983	
A ²	7,532 x10 ⁵	1	7,532 x10 ⁵	41,92	< 0,0001	
C ²	1,699 x10 ⁵	1	1,699 x10 ⁵	9,45	0,0117	
Residual	1,797 x10 ⁵	10	1,796 x10 ⁴			
Falta de Ajuste	1,377 x10 ⁵	7	1,966 x10 ⁴	1,40	0,4250	No significativo
Error Puro	4,201 x10 ⁴	3	1,400 x10 ⁴			
Total corregido	1,682 x10 ⁵	17				

Nota: R²= 0,9893; R² ajustado= 0,9818; R² de predicción= 0,9479; Precisión adecuada= 35,6703; C.V.%= 5,03.

Puede observarse que el único factor individual que resultó significativo fue la dilución (% v/v) de vinaza. Aunque el efecto lineal del pH no fue estadísticamente significativo (p > 0,05), el término cuadrático (A²) sí lo fue (p < 0,05). Esto sugiere que el pH influye de forma no lineal en la remoción de taninos, con un valor óptimo alrededor de 7, donde se observan los mayores porcentajes de remoción. Este comportamiento puede explicarse por la influencia del pH en la carga superficial del bagazo y la ionización de los grupos funcionales de los taninos.

De acuerdo con Miguel-Gallo et al. (2017), el pH de la solución influye en la carga superficial de los adsorbentes, así como en el grado de ionización y especiación de los contaminantes, afectando directamente la eficiencia del proceso de adsorción. En su estudio sobre la remoción de fenol con ceniza de bagazo de caña de azúcar, encontraron que el porcentaje máximo de remoción se alcanzó en un rango de pH de 6,85 a 7,09, relacionado con cambios en la interacción electrostática entre el adsorbente y el adsorbato.

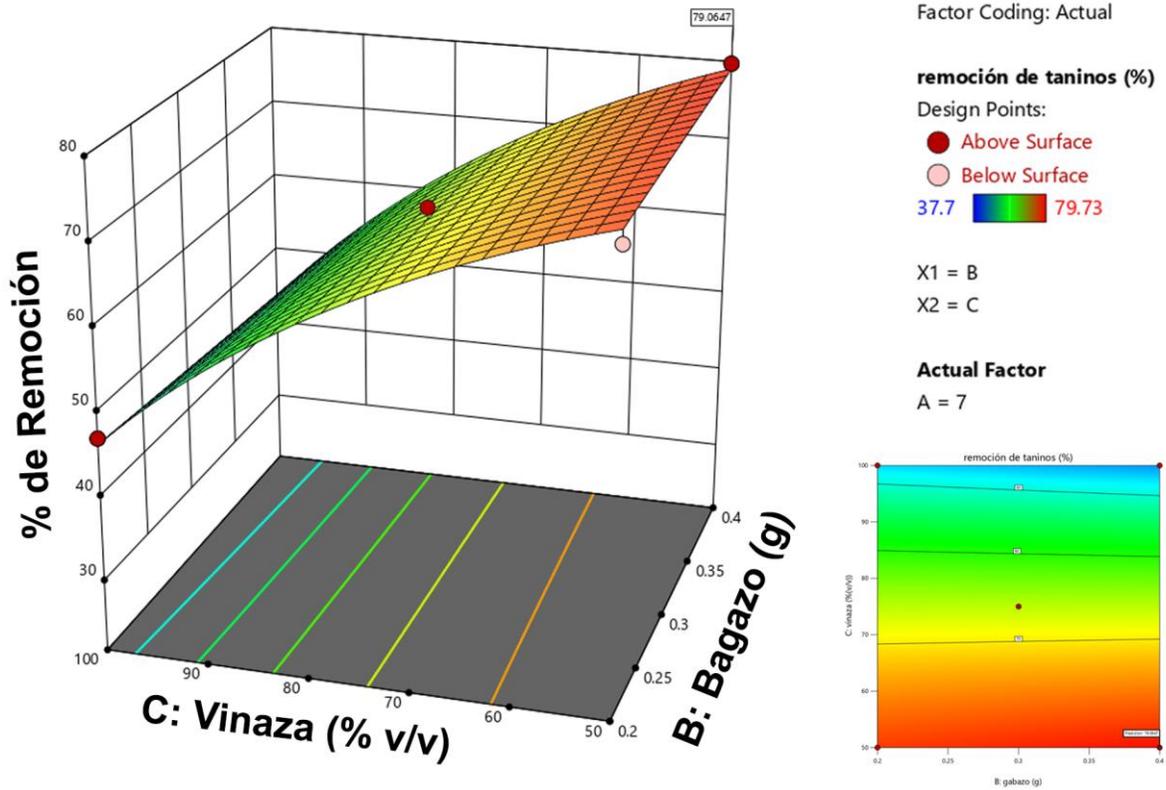
Respecto a la cantidad de bagazo (B) no mostró un efecto significativo ($p > 0,05$) sobre el % de remoción, dentro del rango estudiado en gramos y en función de las otras variables consideradas en los experimentos.

El porcentaje de vinaza (C), fue el factor más influyente de acuerdo con la magnitud relativa de su coeficiente ($p < 0,05$), con un efecto negativo en la remoción de taninos. A medida que aumenta la concentración de vinaza, la eficiencia de adsorción disminuye, probablemente debido a la saturación de los sitios activos y la competencia entre las moléculas de taninos por estos sitios.

La Figura 18 muestra el gráfico de interacción entre el factor B y el factor C. Se ilustra aquí la ausencia de efecto del bagazo en el rango estudiado. Para cualquier valor de bagazo a medida que disminuye la concentración de vinaza, la respuesta aumenta. De allí que el signo negativo del coeficiente en la ecuación indica que la respuesta aumenta conforme nos movemos hacia el límite inferior del espacio experimental. La curvatura observada se debe al efecto cuadrático del factor C.

Figura 18.

Superficie de respuesta para el % de remoción de fenoles con bagazo crudo.



Se identificaron 10 soluciones óptimas para maximizar la remoción de taninos aplicando la función de deseabilidad tal como se explicó en la sección 4.1. El conjunto de condiciones que produjeron la mejor respuesta (79,07% de remoción) con un índice de deseabilidad de 0,979 (Tabla 10) son: pH 7,00, 0,4 g de bagazo y concentración de vinaza del 50%.

Tabla 10.

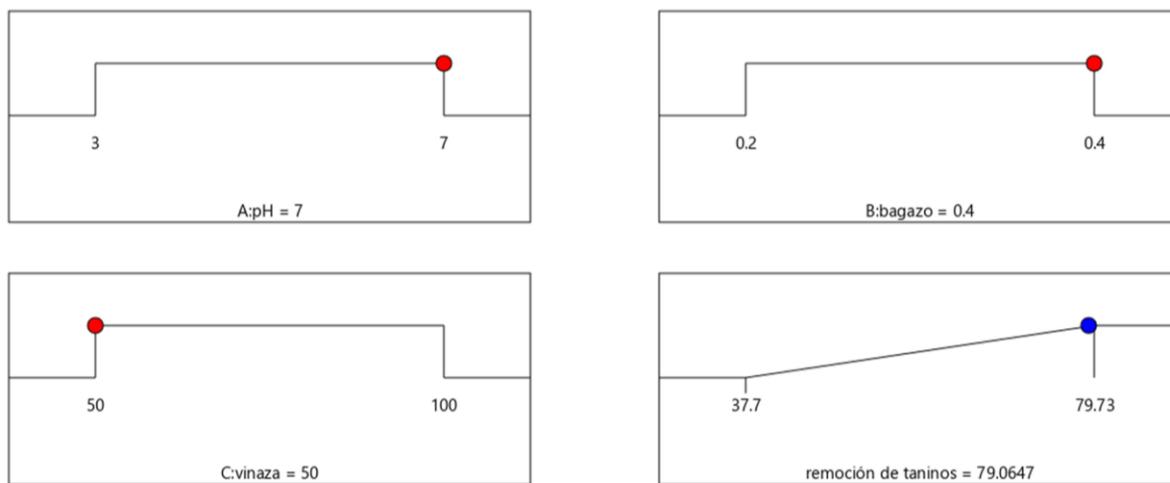
Optimización numérica del % de remoción con bagazo crudo.

Numero	pH	Bagazo (g)	Vinaza (% v/v)	% Remoción	Deseabilidad	
1	7,000	0,400	50,000	79,065	0,979	Selección
2	7,000	0,398	50,000	79,044	0,979	
3	7,000	0,399	50,103	79,017	0,978	
4	7,000	0,400	50,215	78,984	0,977	
5	7,000	0,400	50,433	78,901	0,974	
6	6,969	0,400	50,000	78,900	0,974	
7	7,000	0,376	50,000	78,864	0,973	
8	7,000	0,398	50,525	78,851	0,973	
9	6,995	0,375	50,000	78,829	0,972	
10	7,000	0,400	50,655	78,816	0,972	

El gráfico de rampas (Figura 19) ilustra la solución numérica. El valor óptimo de esta solución (79,07%) es cercano al valor experimental (79,73%).

Figura 19.

Diagrama de rampas para la remoción de fenoles con bagazo crudo.



Desirability = 0.979 Solution 1 out of 10

Bioadsorción con bagazo modificado

La ecuación 7, muestra el modelo expresado en unidades codificadas, que explica la variación en el porcentaje de remoción en función de la cantidad de bioadsorbente, el pH y la concentración de vinaza cuando se utiliza el bagazo de caña modificado. Se aplicó una transformación potencia para mejorar el ajuste. Como puede verse es un modelo lineal de un solo factor relevante.

$$(\% \text{ de Remoción})^{0,42} = 5,69 - 0,5185C$$

Ecuación 7

Esta ecuación indica que el porcentaje de remoción de taninos aumenta conforme disminuye la concentración de vinaza, lo que puede atribuirse a la saturación de los sitios activos del bagazo modificado y a la competencia entre las moléculas de taninos por estos sitios. El efecto del factor concentración de vinaza es similar al observado para el bagazo crudo.

El análisis de varianza ANOVA para el modelo reducido (Tabla 11) muestra que el modelo es altamente significativo y el porcentaje de remoción depende significativamente del porcentaje de vinaza (C) independientemente de las variaciones en el pH y la cantidad de adsorbente en los rangos evaluados. Los parámetros de eficiencia del modelo muestran que este explica satisfactoriamente la variación de la respuesta en función de la variable concentración de vinaza.

Tabla 11.

Resultados del ANOVA para el modelo de remoción con bagazo modificado.

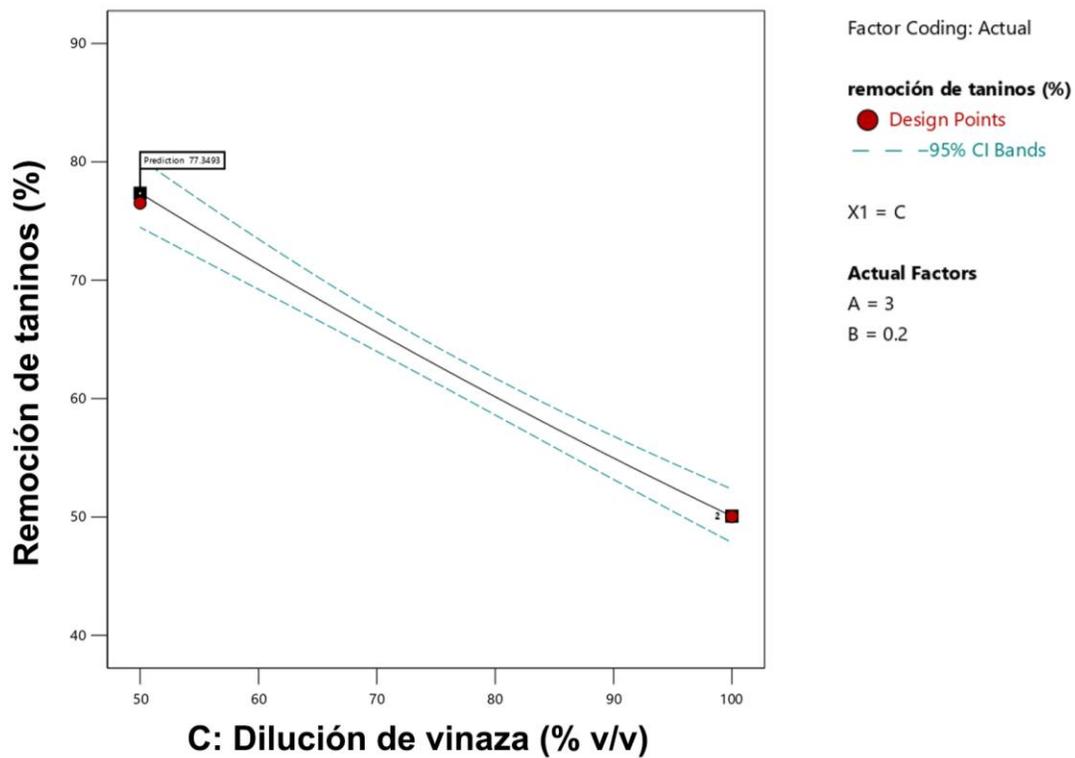
Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Media de Cuadrados	Valor F	Valor P	
Modelo	2,69	1	2,69	196,26	< 0,0001	Significativo
C - Vinaza (% v/v)	2,69	1	2,69	196,26	< 0,0001	
Residual	0,2192	16	0,0137			
Falta de Ajuste	0,1465	13	0,0113	0,4658	0,8565	No significativo
Error Puro	0,0726	3	0,0242			
Total corregido	2,91	17				

Nota: $R^2 = 0,9246$; R^2 ajustado = $0,9199$; R^2 de predicción = $0,9091$; Precisión adecuada = $26;5805$ C.V.% = $2,6$.

La gráfica de efecto de un factor muestra claramente la relación lineal negativa entre el porcentaje de vinaza y la remoción de taninos (%). A medida que la concentración de vinaza aumenta de 50% a 100%, la remoción de taninos disminuye significativamente (Figura 20). Se observa una disminución continua de la remoción de taninos, desde aproximadamente 77% en 50% de vinaza hasta 46% en 100% de vinaza. Las líneas punteadas en la gráfica representan los intervalos de confianza al 95%. Estos valores proporcionan una indicación de la precisión de las predicciones del modelo. La estrechez de estos intervalos refuerza la fiabilidad del modelo, evidenciando que la variación en los datos es mínima y que el modelo lineal se ajusta adecuadamente los resultados experimentales.

Figura 20.

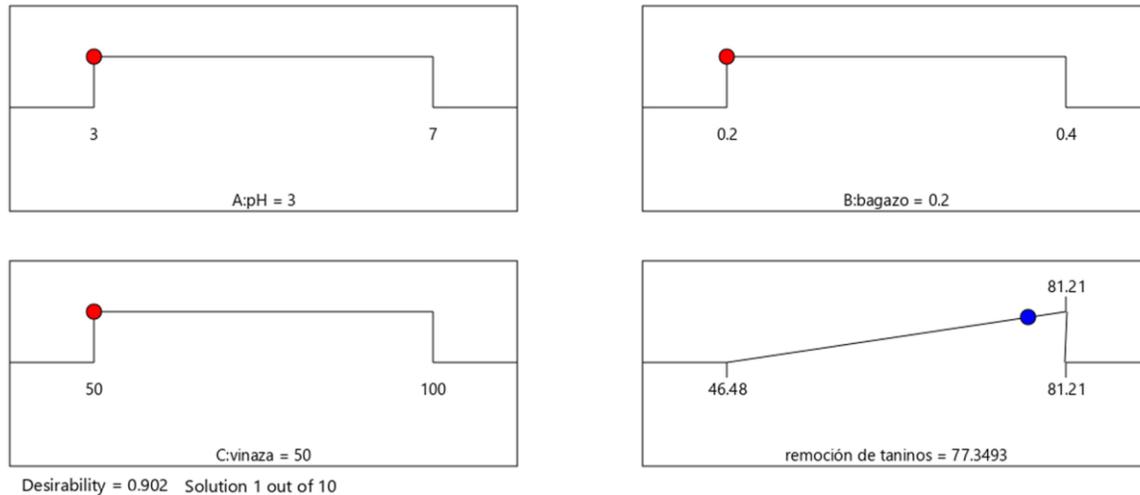
Efecto de la dilución de vinaza (% v/v) en la remoción de taninos empleando bagazo modificado.



Por otro lado, la gráfica de rampas de la optimización numérica sugiere las condiciones para una máxima respuesta (Figura 21). Los resultados de optimización muestran que se obtiene un 77,35 % para 50% de vinaza, pH 3 y 0,2 gramos de bagazo.

Figura 21.

Diagrama de rampas para el % remoción de fenoles con bagazo modificado.



Estas condiciones informan sobre la capacidad del bagazo modificado para mantener una alta eficiencia de adsorción en un ambiente ácido. De aquí, podemos inferir que puede deberse a la mayor disponibilidad de grupos funcionales activos en estas condiciones, favoreciendo la interacción con los compuestos fenólicos presentes en la vinaza.

Además, la obtención de un buen porcentaje de remoción con el uso de una menor cantidad de bioadsorbente (0,2 g) representa una ventaja operativa que puede servir como información de base para el escalado de este proceso. Según Hubbe (2022), es crucial que la interpretación de la optimización numérica no se limite a la significancia estadística, sino que también considere la relevancia práctica de los resultados en escenarios de tratamiento de efluentes.

Para validar la reproducibilidad del proceso, los ensayos de bioadsorción se repitieron por triplicado en las condiciones óptimas determinadas para cada tipo de bagazo. Los valores experimentales obtenidos fueron 80,30% de remoción para el bagazo modificado y 77,31% para el bagazo crudo, los cuales presentan una buena concordancia con los valores predichos en la optimización numérica (77,35% y 79,07%, respectivamente). Estas diferencias mínimas entre los valores experimentales y los teóricos indican que el modelo de optimización utilizado describe adecuadamente el comportamiento del sistema, lo que refuerza la confiabilidad del diseño experimental y su aplicabilidad en condiciones operativas reales.

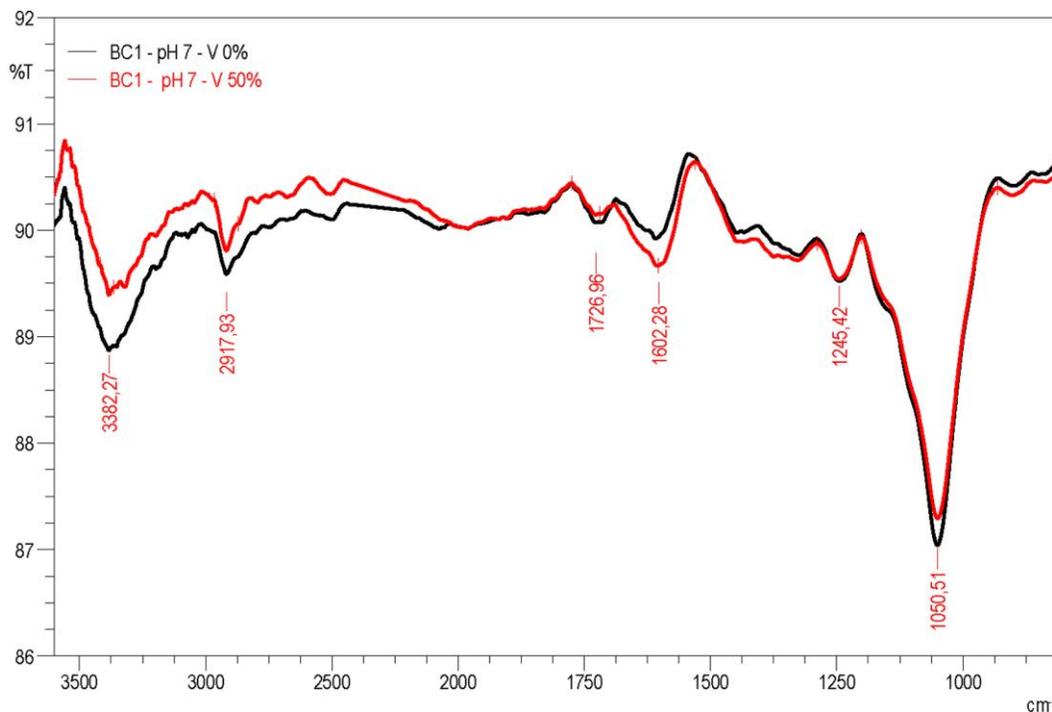
4.4. Caracterización del bagazo residual

4.4.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

En el bagazo crudo (Figura 22), la señal cercana a 3400 cm^{-1} , asociada a las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilo, muestra una menor intensidad cuando la muestra ha sido expuesta a la vinaza en comparación con el testigo (bagazo con agua). Esta ligera disminución sugiere una posible interacción entre los grupos hidroxilo de la celulosa y hemicelulosa con los compuestos presentes en la vinaza, lo que podría estar relacionado con el alto contenido de ácidos orgánicos, melanoidinas y fenoles (España Gamboa et al., 2011).

Figura 22.

Espectros infrarrojos de bagazo crudo residual.



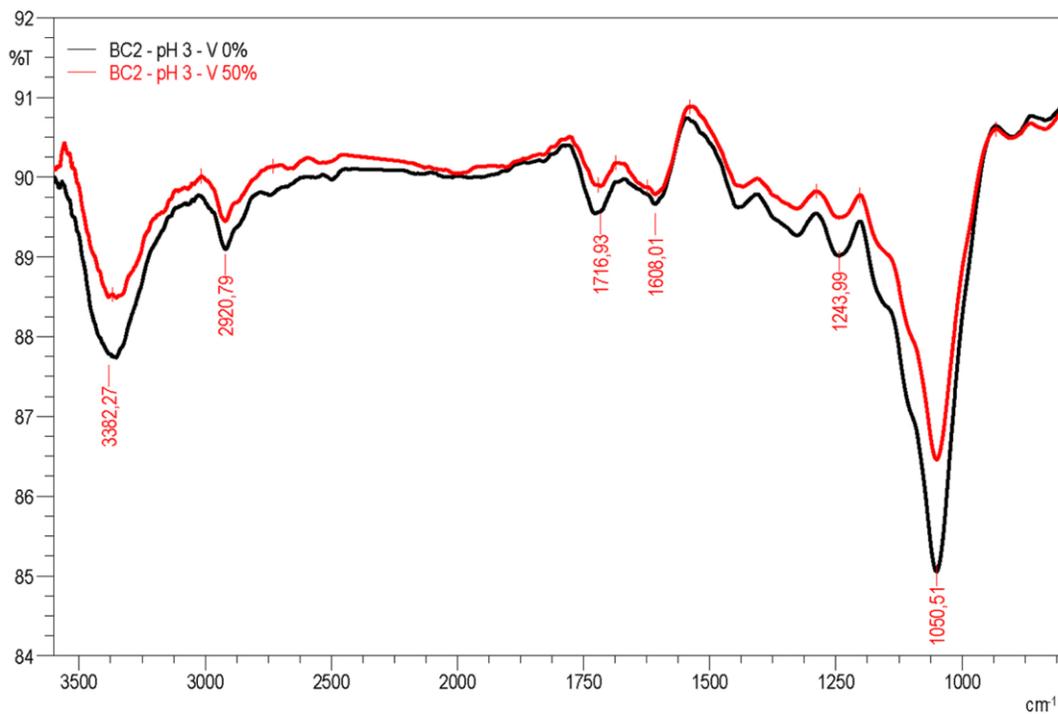
Otras señales características que se indican en el espectro de la figura 22 presentan también algunos cambios en su intensidad pero no se observan ni desplazamientos en la posición, desaparición o aparición de nuevas señales; de acuerdo con Samuel et al. (2020) este resultado sugiere que la bioadsorción de los componentes de la vinaza sobre el bagazo crudo fue un proceso de fisiosorción.

En el caso del bagazo modificado (Figura 23), el espectro FTIR presenta una tendencia similar en cuanto a la disminución de la señal próxima a 3400 cm⁻¹ tras el tratamiento con vinaza. Es resultado refuerza la hipótesis de una interacción con los grupos hidroxilo expuestos. Del mismo modo, la señal en 2920 cm⁻¹ es menor en la

muestra tratada con vinaza. Efecto que puede estar relacionado con una reorganización estructural de la celulosa y lignina en respuesta a la interacción con el medio ácido. La intensidad de la señal en 1608 cm^{-1} se mantiene prácticamente inalterada. Esta señal sugiere que la estructura aromática de la lignina en el bagazo modificado no se ve significativamente afectada (Mpatani et al., 2021). En este caso tampoco se observan desplazamientos en las señales, desaparición o nuevas señales.

Figura 23.

Espectros infrarrojos de bagazo modificado residual.



Una diferencia importante entre el bagazo crudo y el modificado se observa en la región de 1240 cm^{-1} , donde la muestra tratada con vinaza muestra una menor intensidad en comparación con el tratamiento con agua. Esto podría indicar una alteración en la

hemicelulosa modificada, posiblemente debido a la hidrólisis parcial de los enlaces C-O-C en las condiciones ácidas del experimento (Mpatani et al., 2021). Finalmente, la señal en 1050 cm^{-1} , atribuida a los enlaces glicosídicos en celulosa y hemicelulosa, también presenta una menor intensidad en las muestras tratadas con vinaza en comparación con el agua, lo que sugiere que la interacción con los solutos de la vinaza puede afectar la estructura de los polisacáridos del bagazo (España Gamboa et al., 2011).

Como ha señalado Hubbe (2022), la interpretación de espectros FTIR en estudios de adsorción presenta limitaciones cuando se trata de detectar interacciones superficiales específicas. Dado que esta técnica proporciona información sobre la composición química de la muestra a nivel molecular, pero con una profundidad de penetración significativa, los cambios sutiles en la química superficial pueden no ser detectados de manera precisa. Por esto motivo es necesario complementar el análisis espectral con técnicas más sensibles que permitan confirmar la adsorción de compuestos específicos, como XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) o espectroscopía de fluorescencia de rayos X, las cuales pueden proporcionar información más detallada sobre los cambios en los grupos funcionales superficiales y su interacción con los adsorbatos

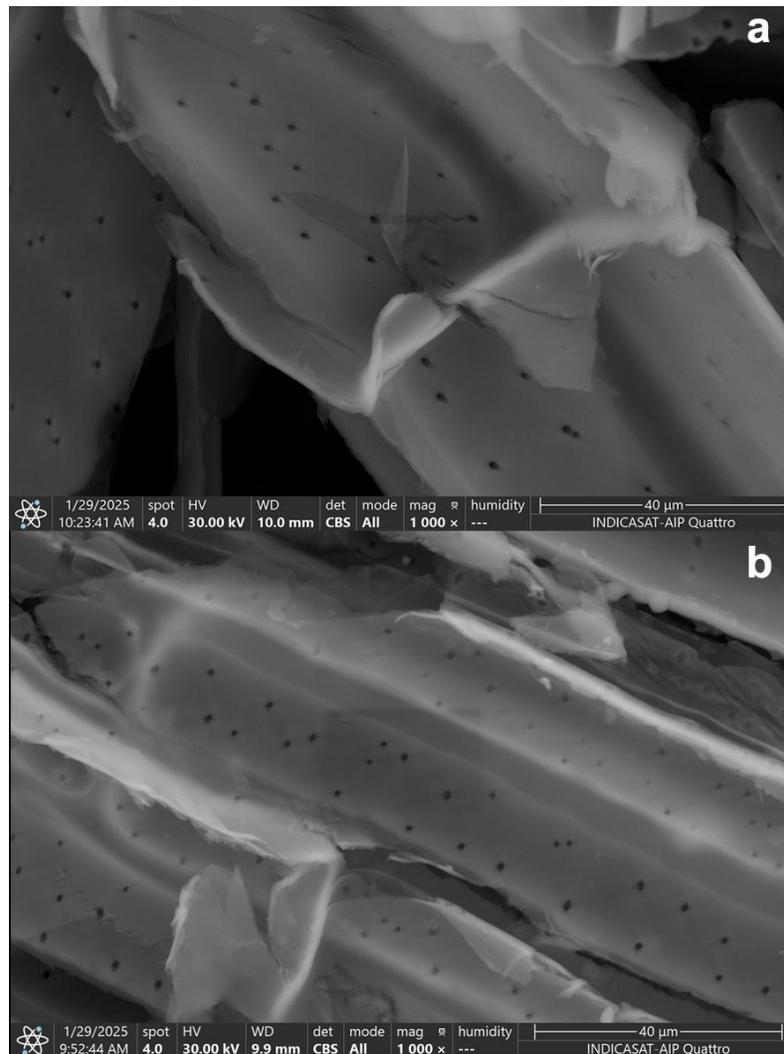
4.4.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El análisis de microscopía electrónica de barrido permitió observar la morfología en la superficie del bagazo crudo (BC_1) y el bagazo modificado (BC_2) tras el proceso de bioadsorción. En la Figura 24a, se muestra la micrografía del testigo, BC_1 en agua y en la Figura 24b se observa BC_1 luego del proceso de bioadsorción. No se observa diferencia apreciable en la morfología o en la apariencia de los poros. Ya que la

fisiosorción puede ser superficial e intersticial podría pensarse en una penetración del adsorbato hacia capas internas del material.

Figura 24.

Microscopía electrónica de barrido de bagazo crudo residual.



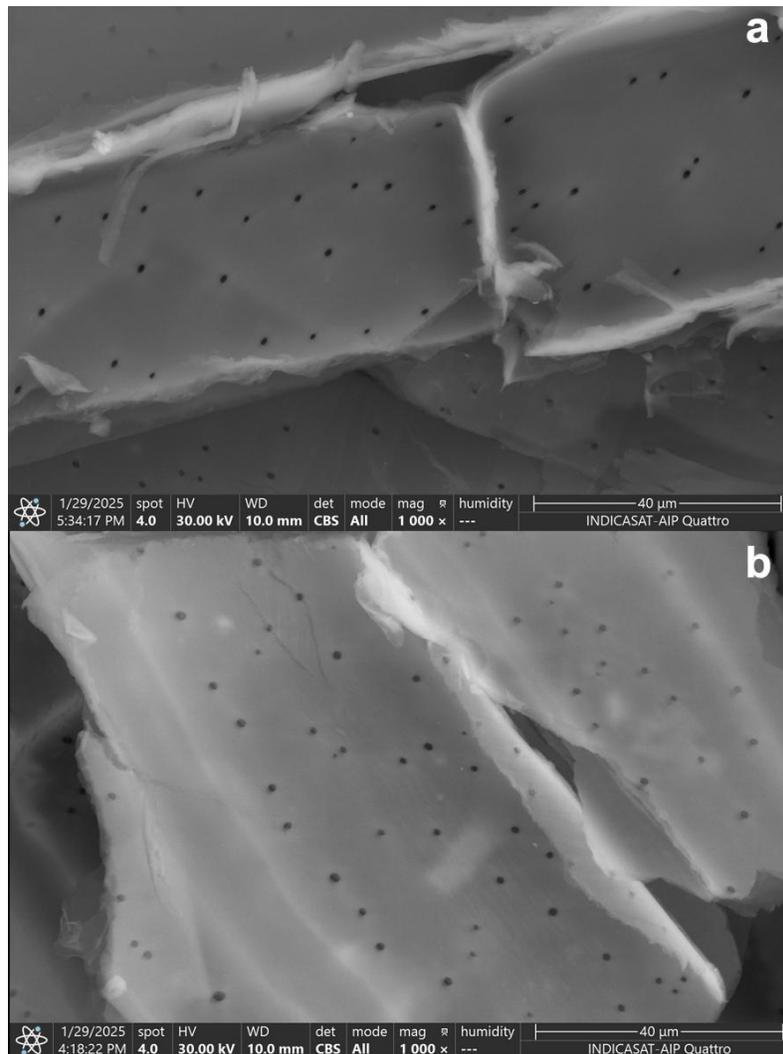
Nota: a) agua a 1000x, b) vinaza 50% a 1000x.

En la Figura 25, correspondiente a BC₂, se observa iguales características en términos de la morfología de las muestras. Para ampliar la información que proporciona estas imágenes y buscar cambios en la textura, área superficial, volumen de los poros

se requiere de la aplicación de otras técnicas (Chumpiboon et al., 2022; El-Bery et al., 2022).

Figura 25.

Microscopía electrónica de barrido de bagazo modificado residual.



Nota: a) agua a 1000x, b) vinaza 50% a 1000x.

4.4.3. Microscopía confocal

La autofluorescencia puede servir como un método para detectar moléculas específicas a través de técnicas de imagen de fluorescencia espectral, lo que la hace altamente beneficiosa para ciertas investigaciones experimentales (Donaldson, 2020).

Cuando se trabaja con pared celular vegetal se debe tener en cuenta que distintos compuestos pueden presentar fluorescencia cuando se exponen a longitudes de onda específicas, por ejemplo la presencia de fracciones de lignina y otros compuestos con núcleos aromáticos como lignanos, flavonoides y taninos. Muchas de estas entidades tienen amplios rangos de emisión por la presencia de varios fluoróforos dentro de la misma molécula. La vinaza por su parte contiene fenoles en su mayoría taninos y otros compuestos que pueden presentar autofluorescencia.

En este escenario, la metodología consistió en corroborar la autofluorescencia en las muestras de bagazo crudo y modificado residuales, así como sus testigos (bagazo con agua). Las muestras de bagazo utilizadas proceden del mismo lote utilizado para los análisis por FTIR y SEM, es decir se obtuvieron con el mismo protocolo de filtrado y secado posterior al experimento de bioadsorción.

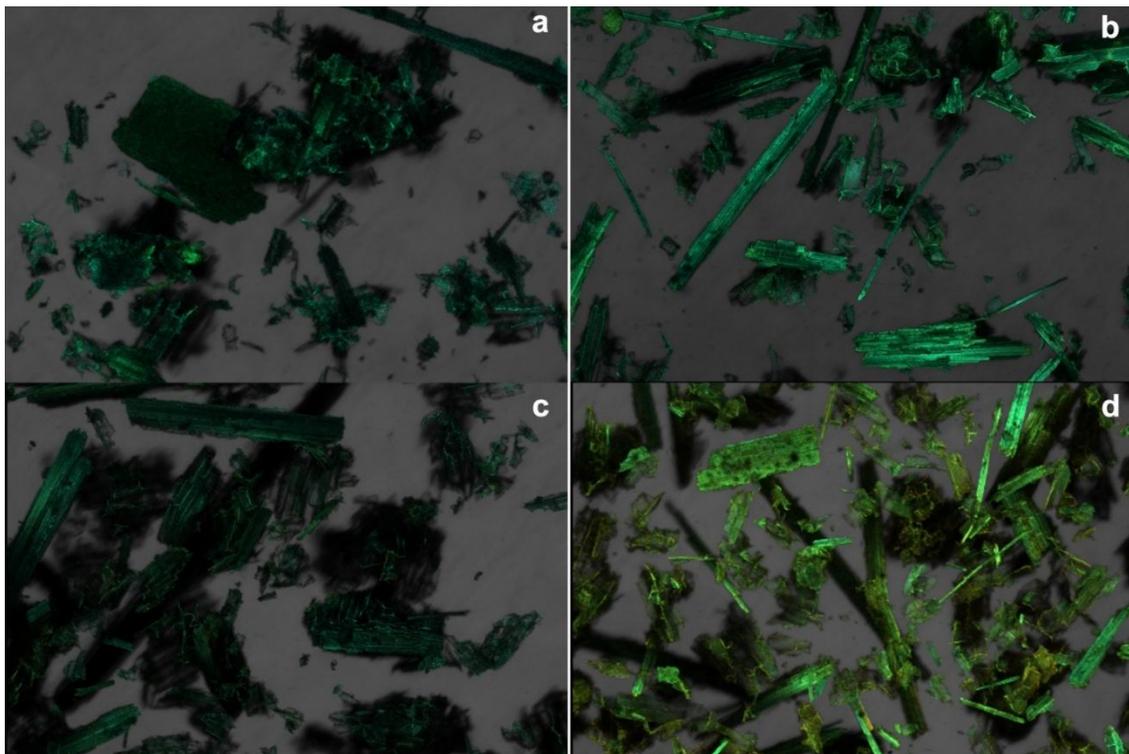
Para la longitud de onda de excitación de 405 nm se presentó un máximo de emisión de 461 nm para un rango de 430 - 470 nm; a una excitación de 488 nm se obtuvo máximo de emisión de 520 nm para un rango de 500-600 nm. Finalmente para 561 nm se registró un máximo de absorción de 568 nm con un rango de detección de 570 - 620 nm.

La figura 26 muestra los resultados obtenidos. Para el testigo, bagazo con agua, (Figura 26a) se observa menos intensidad que para el bagazo crudo residual (26b) bajo las mismas condiciones. Esta diferencia en intensidad sugiere la presencia de fluoróforos presentes en la vinaza que emiten en el mismo rango aquellos presentes en el testigo como puede ser el caso de los taninos (Donaldson, 2020).

Para el bagazo modificado (Figura 26 c,d) se observó un resultado similar al anterior. Esto sugiere que la presencia de moléculas autofluorescentes en la superficie del adsorbente, que contribuyen al aumento de la energía emitida, es una evidencia del proceso de bioadsorción.

Figura 26.

Microscopía confocal de bagazo residual.



Nota: a) BC_1 con agua, b) BC_1 con vinaza 50%, c) BC_2 con agua y d) BC_2 con vinaza 50%.

Para el bagazo modificado se observa una emisión ligeramente diferente aunque, posiblemente por la presencia de moléculas que emiten hacia mayores longitudes de onda dentro del rango de detección. La modificación química del bagazo puede influir en la manera en que se adsorben los compuestos. Estudios previos han señalado que modificaciones químicas inducen una redistribución de lignina y afectan la adsorción de compuestos en la biomasa lignocelulósica (Thite & Nerurkar, 2019).

CAPÍTULO 5.

CONCLUSIONES.

De acuerdo con el diseño metodológico aplicado se concluye lo siguiente:

1. El bagazo de caña de azúcar tiene capacidad de remoción de contaminantes fenólicos los cuales se midieron en términos de los taninos totales (mg/L). Esta capacidad de remoción se observó tanto en el bagazo sin modificar como en el bagazo modificado, dentro de las condiciones establecidas en el estudio.

Se rechaza la hipótesis nula porque si hay capacidad de remoción

2. Se encontró diferencia significativa en la capacidad de remoción de contaminantes fenólicos medidos como taninos totales (mg/L), entre el bagazo de caña de azúcar sin modificar y el bagazo modificado, bajo las condiciones establecidas en el estudio. Las condiciones bajo las cuales se obtuvieron las mejores respuestas para cada tipo de bagazo fueron distintas siendo mayor la capacidad de remoción en el bagazo modificado.

También se rechaza la hipótesis nula, porque si hay diferencia entre los bagazos.

3. De acuerdo con los resultados de los espectros FTIR, las imágenes SEM, podemos decir que el proceso de adsorción fue un proceso físico principalmente, es decir que involucró interacciones como puentes de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals e interacciones electrostáticas. La microscopía confocal evidenció la presencia de moléculas de adsorbato fluoróforas en la superficie del material.

Se acepta la hipótesis nula, el proceso de adsorción no altera la morfología ni la estructura química del bagazo de caña crudo y modificado.

CAPÍTULO 6.
RECOMENDACIONES.

1. Se recomienda que en futuros estudios se explore la posibilidad de reducir los tiempos de reacción en el proceso de modificación del bagazo de caña con ácido cítrico. Un tiempo más breve permitirá evaluar su impacto en la eficiencia del proceso, con el objetivo de optimizar el consumo energético y mejorar la viabilidad operativa. Asimismo, se sugiere ampliar el espacio experimental mediante experimentos que incluyan concentraciones de ácido cítrico de hasta 20 % (p/v). Esta concentración que permitiría delimitar con mayor precisión la zona de respuesta óptima y mejorar el diseño experimental.
2. Sería apropiado investigar estrategias de regeneración y reutilización del bagazo de caña crudo y modificado, considerando la naturaleza de la adsorción observada en este estudio. Es fundamental evaluar métodos de desorción adecuados para mantener su estabilidad estructural y capacidad adsorbente en sucesivos ciclos de uso. Se deben explorar procesos físicos, como lavados con soluciones regenerantes suaves, y químicos, como tratamientos controlados con ácidos o bases, para determinar el impacto en la eficiencia del material. Estudios futuros deben centrarse en optimizar las condiciones de regeneración y medir la pérdida de funcionalidad tras varios ciclos de adsorción-desorción, garantizando la sostenibilidad del proceso y su posible aplicación en tratamientos de aguas contaminadas.
3. Se recomienda complementar el análisis espectral por FTIR con técnicas más sensibles, como la espectroscopía de fluorescencia de rayos X, para mejorar la

identificación de interacciones superficiales específicas. Dado que FTIR presenta limitaciones en la detección de cambios sutiles en la química superficial debido a su profundidad de penetración, el uso de estas técnicas permitiría obtener información más detallada sobre los cambios en los grupos funcionales y la interacción del material modificado con los adsorbatos, asegurando una caracterización más precisa del proceso de adsorción.

4. Estudios de textura como área superficial, volumen o tamaño de poros entre otros así como la caracterización de la acidez superficial y punto de carga cero son necesarios para complementar la información sobre los materiales modificados y sobre los cambios producidos por la adsorción.
5. Finalmente es recomendable realizar el estudio del modelo de adsorción a partir del diseño aplicado, lo enriquecería el conocimiento generado con el presente trabajo.

CAPÍTULO 7.
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

Se utilizo el gestor de referencias Mendeley Reference Manager versión 2.122.0

Aguiar, M. M., Wadt, L. C., Vilar, D. S., Hernández-Macedo, M. L., Kumar, V., Monteiro, R. T. R., Mulla, S. I., Bharagava, R. N., Iqbal, H. M. N., Bilal, M., & Ferreira, L. F. R. (2023). Vinasse bio-valorization for enhancement of *Pleurotus* biomass productivity: chemical characterization and carbohydrate analysis. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 13(11), 10031–10040. <https://doi.org/10.1007/S13399-021-02198-Y/METRICS>

Ajala, E. O., Ighalo, J. O., Ajala, M. A., Adeniyi, A. G., & Ayanshola, A. M. (2021). Sugarcane bagasse: a biomass sufficiently applied for improving global energy, environment and economic sustainability. *Bioresources and Bioprocessing*, 8(1), 87. <https://doi.org/10.1186/s40643-021-00440-z>

Al Bsoul, A., Hailat, M., Abdelhay, A., Tawalbeh, M., Al-Othman, A., Al-kharabsheh, I. N., & Al-Taani, A. A. (2021). Efficient removal of phenol compounds from water environment using *Ziziphus* leaves adsorbent. *Science of The Total Environment*, 761, 143229. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.143229>

Anku, W. W., Mamo, M. A., & Govender, P. P. (2017). Phenolic Compounds in Water: Sources, Reactivity, Toxicity and Treatment Methods. *Phenolic Compounds - Natural Sources, Importance and Applications*. <https://doi.org/10.5772/66927>

Appels, F. V. W., Camere, S., Montalti, M., Karana, E., Jansen, K. M. B., Dijksterhuis, J., Krijgsheld, P., & Wösten, H. A. B. (2019). Fabrication factors influencing mechanical, moisture- and water-related properties of mycelium-based composites. *Materials & Design*, 161, 64–71. <https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2018.11.027>

- Arul Manikandan, N., & Lens, P. N. L. (2022). Biorefining of green macroalgal (*Ulva* sp.) biomass and its application in the adsorptive recovery of rare earth elements (REEs). *Separation and Purification Technology*, 303, 122200. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2022.122200>
- Aruna, Bagotia, N., Kumar Sharma, A., & Kumar, S. (2021). A review on modified sugarcane bagasse biosorbent for removal of dyes. *Chemosphere*, 268, 129309. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.129309>
- Buchanan, D., Martindale, W., Romeih, E., & Hebshy, E. (2023). Recent advances in whey processing and valorisation: Technological and environmental perspectives. *International Journal of Dairy Technology*, 76(2), 291–312. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/1471-0307.12935>
- Caballero, R. E., Jiménez, V., Miranda, M., Rovira, D., González, P., & Ramos-Chue De Pérez, J. (2021). Optimización de condiciones para la producción de lacasa por *Trametes villosa* (Sw.) Kreisel y su aplicación en el biotratamiento de vinazas de caña de azúcar. *Anales de Biología*, 43, 27–37. <https://doi.org/10.6018/analesbio.43.03>
- Caballero, R. E., Miranda, M., Jiménez, V., González, P., & Hofmann, T. (2018). Evaluación del crecimiento micelial de *Trametes villosa* (Sw.) Kreisel en medios suplementados con cobre (II) y vinaza de caña de azúcar. *Anales de Biología*, 40, 153–160. <https://doi.org/10.6018/analesbio.40.17>
- Cabrera Rodríguez, E., León Fernández, V., Montano Pérez, A. de la C., & Dopico Ramírez, D. (2016). Caracterización de residuos agroindustriales con vistas a su

aprovechamiento. *Centro Azúcar*, 43, 27–35.

http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2223-48612016000400003

Caputo, M. (2020). *Estudio de la composición orgánica de la vinaza y metodologías para eliminar sus efectos contaminantes* [Universidad Nacional de La Plata].
<https://doi.org/10.35537/10915/111902>

Chingono, K. E., Sanganyado, E., Bere, E., & Yalala, B. (2018). Adsorption of sugarcane vinasse effluent on bagasse fly ash: A parametric and kinetic study. *Journal of Environmental Management*, 224, 182–190.
<https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2018.07.042>

Chong, Z. T., Soh, L. S., & Yong, W. F. (2023). Valorization of agriculture wastes as biosorbents for adsorption of emerging pollutants: Modification, remediation and industry application. *Results in Engineering*, 17, 100960.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.100960>

Chumpiboon, A., Thongsubsai, K., Pongsiri, T., Knijnenburg, J. T. N., & Ngernyen, Y. (2022). Removal of cationic dye from textile wastewater using treated bagasse fly ash: An industrial waste. *Engineering and Applied Science Research*, 49(3), 381–394. <https://doi.org/10.14456/easr.2022.39>

Dai, Y., Sun, Q., Wang, W., Lu, L., Liu, M., Li, J., Yang, S., Sun, Y., Zhang, K., Xu, J., Zheng, W., Hu, Z., Yang, Y., Gao, Y., Chen, Y., Zhang, X., Gao, F., & Zhang, Y. (2018). Utilizations of agricultural waste as adsorbent for the removal of contaminants: A review. *Chemosphere*, 211, 235–253.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.179>

- Diaz Montaña, D. M. (2022). Valorization of Biomass as a Raw Material to Obtain Products of Industrial Interest. En M. Samer (Ed.), *Biomass, Biorefineries and Bioeconomy*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.104108>
- Donaldson, L. (2020). Autofluorescence in Plants. *Molecules* 2020, Vol. 25, Page 2393, 25(10), 2393. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES25102393>
- El-Bery, H. M., Saleh, M., El-Gendy, R. A., Saleh, M. R., & Thabet, S. M. (2022). High adsorption capacity of phenol and methylene blue using activated carbon derived from lignocellulosic agriculture wastes. *Scientific Reports* 2022 12:1, 12(1), 1–17. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-09475-4>
- Elgarahy, A. M., Elwakeel, K. Z., Mohammad, S. H., & Elshoubaky, G. A. (2021). A critical review of biosorption of dyes, heavy metals and metalloids from wastewater as an efficient and green process. *Cleaner Engineering and Technology*, 4, 100209. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100209>
- Escala, S. (2017). La energía y su enfoque jurídico en Panamá. *Revista Cathedra*, 7, 11–22. <https://doi.org/10.37594/cathedra.n7.129>
- España Gamboa, E., Mijangos Cortes, J., Barahona Perez, L., Dominguez Maldonado, J., Hernández Zarate, G., & Alzate Gaviria, L. (2011). Vinasses: characterization and treatments. *Waste Management & Research*, 29(12), 1235–1250. <https://doi.org/10.1177/0734242X10387313>
- Fabre, E., Vale, C., Pereira, E., & Silva, C. M. (2021). Sustainable Water Treatment: Use of Agricultural and Industrial Wastes to Remove Mercury by Biosorption. *Water, Air,*

and Soil Pollution, 232(7), 1–17. <https://doi.org/10.1007/S11270-021-05165-5>/METRICS

Filiciotto, L., Pfab, E., & Luque, R. (2021). Role of Biomass in the Production of Chemicals. En D. Ravelli & C. Samorì (Eds.), *Biomass Valorization: Sustainable Methods for the Production of Chemicals* (pp. 1–21). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9783527825028.CH1>

García Culqui, R., Jácome Pilco, C. R., Guevara Narváez, L. A., & Moreta Guangasi, T. Y. (2023). Revalorización del bagazo de caña de azúcar (*Saccharum officinarum*) como residuo importante para la agroindustria. *593 Digital Publisher CEIT*, 8(3), 134–148. <https://doi.org/10.33386/593dp.2023.3.1661>

Gomes, M. G., Gurgel, L. V. A., Baffi, M. A., & Pasquini, D. (2020). Pretreatment of sugarcane bagasse using citric acid and its use in enzymatic hydrolysis. *Renewable Energy*, 157, 332–341. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2020.05.002>

Gubitosa, J., Rizzi, V., Cignolo, D., Fini, P., Fanelli, F., & Cosma, P. (2022). From agricultural wastes to a resource: Kiwi Peels, as long-lasting, recyclable adsorbent, to remove emerging pollutants from water. The case of Ciprofloxacin removal. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 29, 100749. <https://doi.org/10.1016/J.SCP.2022.100749>

Guerra-Rodríguez, L. E., Zuurro, A., Rosselló-Mata, C., & González-Suárez, E. (2019). Liberación de xilosa y hemicelulosas en pretratamientos al bagazo de caña con empleo de ácido cítrico. *Centro Azúcar*, 46(2), 1–10.

http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2223-48612019000200001&lng=es&nrm=iso&tlng=es

Haneef, M., Ceseracciu, L., Canale, C., Bayer, I. S., Heredia-Guerrero, J. A., & Athanassiou, A. (2017). Advanced Materials From Fungal Mycelium: Fabrication and Tuning of Physical Properties. *Scientific Reports* 2017 7:1, 7(1), 1–11. <https://doi.org/10.1038/srep41292>

Hubbe, M. A. (2022). Insisting upon Meaningful Results from Adsorption Experiments. *Separation & Purification Reviews*, 51(2), 212–225. <https://doi.org/10.1080/15422119.2021.1888299>

INEC. (2023). *Producción de azúcar y melaza y caña utilizada en la república: años 2017-21*. https://www.inec.gob.pa/publicaciones/Default3.aspx?ID_PUBLICACION=1165&ID_CATEGORIA=4&ID_SUBCATEGORIA=15

Kee, W. C., Wong, Y. S., Ong, S. A., Lutpi, N. A., Sam, S. T., Dahalan, F. A., Chai, A., & Eng, K. M. (2023). Chemical and biological combined treatment for sugarcane vinasse: selection of parameters and performance studies. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(24), 65364–65378. <https://doi.org/10.1007/S11356-023-27046-6/METRICS>

Kerrou, M., Bouslamti, N., Raada, A., Elanssari, A., Mrani, D., & Slimani, M. S. (2021). The Use of Sugarcane Bagasse to Remove the Organic Dyes from Wastewater. *International Journal of Analytical Chemistry*, 2021, 5570806. <https://doi.org/10.1155/2021/5570806>

- Liu, L., Deng, G., & Shi, X. (2020). Adsorption characteristics and mechanism of p-nitrophenol by pine sawdust biochar samples produced at different pyrolysis temperatures. *Scientific Reports* 2020 10:1, 10(1), 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-62059-y>
- Mamari, H. H. Al. (2021). Phenolic Compounds: Classification, Chemistry, and Updated Techniques of Analysis and Synthesis. En In F. A. Badria (Ed.), *Phenolic Compounds - Chemistry, Synthesis, Diversity, Non-Conventional Industrial, Pharmaceutical and Therapeutic Applications* (pp. 1–452). IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/INTECHOPEN.98958>
- MIDA. (2021, enero 4). Inicia la zafra de caña y con ella la exportación de azúcar cruda. *Noticias - MIDA*. <https://mida.gob.pa/inicia-la-zafra-de-cana-y-con-ella-la-exportacion-de-azucar-cruda/>
- Miguel-Gallo, Y., Rodríguez Rico, I. L., & Prieto García, J. O. (2017). Influencia del pH y la temperatura en la adsorción de fenol en agua utilizando ceniza de bagazo de caña de azúcar. *Afinidad. Journal of Chemical Engineering Theoretical and Applied Chemistry*, 74(579). <https://raco.cat/index.php/afinidad/article/view/328472>
- Miranda C., M. (2011). *Contenido Proteico y Fenólico de Biomasa Fúngica Cultivada en Presencia de Vinazas*. Universidad Autónoma de Chiriquí.
- Montiel Rosales, A., Montalvo Romero, N., García Santamaría, L. E., Sandoval Herazo, L. C., Bautista Santos, H., & Fernández Lambert, G. (2022). Post-Industrial Use of Sugarcane Ethanol Vinasse: A Systematic Review. *Sustainability*, 14(18), 11635. <https://doi.org/10.3390/su141811635>

- Mpatani, F. M., Aryee, A. A., Kani, A. N., Wen, K., Dovi, E., Qu, L., Li, Z., & Han, R. (2020). Removal of methylene blue from aqueous medium by citrate modified bagasse: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic study. *Bioresource Technology Reports*, 11, 100463. <https://doi.org/10.1016/J.BITEB.2020.100463>
- Mpatani, F. M., Han, R., Aryee, A. A., Kani, A. N., Li, Z., & Qu, L. (2021). Adsorption performance of modified agricultural waste materials for removal of emerging micro-contaminant bisphenol A: A comprehensive review. *Science of The Total Environment*, 780, 146629. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.146629>
- Naguib, D. M., & Badawy, N. M. (2020). Phenol removal from wastewater using waste products. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(1), 103592. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2019.103592>
- Oliveira, C. M., Horta, B., Leal, T., Pintado, M., & Oliveira, C. S. S. (2022). Valorization of Spent Sugarcane Fermentation Broth as a Source of Phenolic Compounds. *Processes*, 10(7), 1339. <https://doi.org/10.3390/pr10071339>
- Othmani, A., Magdoui, S., Senthil Kumar, P., Kapoor, A., Chellam, P. V., & Gökkuş, Ö. (2022). Agricultural waste materials for adsorptive removal of phenols, chromium (VI) and cadmium (II) from wastewater: A review. *Environmental Research*, 204, 111916. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2021.111916>
- Raza, W., Lee, J., Raza, N., Luo, Y., Kim, K. H., & Yang, J. (2019). Removal of phenolic compounds from industrial waste water based on membrane-based technologies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 71, 1–18. <https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2018.11.024>

- Rincon Silva, N. G., Moreno Piraján, J. C., & Giraldo, L. (2017). Remoción de fenol, p-nitrofenol y p-clorofenol desde carbones activados químicamente con ácido sulfúrico desde material lignocelulosico de desecho: Efecto de la concentración del agente activante - Dialnet. *Afinidad: Revista de química teórica y aplicada*, 74(578), 112–123. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=6141251>
- Rodrigues Reis, C. E., & Hu, B. (2017). Vinasse from Sugarcane Ethanol Production: Better Treatment or Better Utilization? *Frontiers in Energy Research*, 5. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2017.00007>
- Rulli, M. M., Villegas, L. B., Barcia, C. S., & Colin, V. L. (2021). Bioconversion of sugarcane vinasse into fungal biomass protein and its potential use in fish farming. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 106136. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2021.106136>
- Sanchez Silva, J. M., González Estrada, R. R., Blancas Benitez, F. J., & Fonseca Cantabrana, Á. (2020). Utilización de subproductos agroindustriales para la bioadsorción de metales pesados. *TIP. Revista especializada en ciencias químico-biológicas*, 23. <https://doi.org/10.22201/FESZ.23958723E.2020.0.261>
- Silva, A. F. R., Brasil, Y. L., Koch, K., & Amaral, M. C. S. (2021). Resource recovery from sugarcane vinasse by anaerobic digestion – A review. *Journal of Environmental Management*, 295, 113137. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2021.113137>
- Solano, I., P., O. A., Domínguez, C., Ramírez, G., & Aguilar, O. A. (2020). Evaluación del rendimiento energético del bagazo de caña de un ingenio azucarero vs su

aprovechamiento mediante gasificación. *Revista de Iniciación Científica*, 6(1), 30–35. <https://doi.org/10.33412/REV-RIC.V6.1.2608>

Solís, R. (2022, junio 3). *MIDA – Proyección de la Producción Agrícola en Panamá año Agrícola 2022-2023 - Conjunto de datos*. Datos Abiertos de Panamá. <https://www.datosabiertos.gob.pa/dataset/mida-proyeccion-de-la-produccion-agricola-en-panama>

Soto, M. L., Moure, A., Domínguez, H., & Parajó, J. C. (2011). Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review. *Journal of Food Engineering*, 105(1), 1–27. <https://doi.org/10.1016/J.JFOODENG.2011.02.010>

Thite, V. S., & Nerurkar, A. S. (2019). Valorization of sugarcane bagasse by chemical pretreatment and enzyme mediated deconstruction. *Scientific Reports 2019 9:1*, 9(1), 1–14. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-52347-7>

Tišma, M., Bucic Kojic, A., & Planinic, M. (2021). Bio-based products from lignocellulosic waste biomass: A state of the art. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 35(2), 139–156. <https://doi.org/10.15255/CABEQ.2021.1931>

Torres, E. (2020). Biosorption: A review of the latest advances. *Processes*, 8(12). <https://doi.org/10.3390/pr8121584>

Triana Hernández, O., León Martínez, T. S., Céspedes Vázquez, M. I., & Cámara Pérez, A. (2014). Caracterización de los residuos de la cosecha de la caña de azúcar almacenados a granel. *ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar*, 48(1), 65–70. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=223131337010>

- Vaughan, T., Seo, C. W., & Marshall, W. E. (2001). Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs. *Bioresource Technology*, 78(2), 133–139. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00007-4](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00007-4)
- Yadav, S., Yadav, A., Bagotia, N., Sharma, A. K., & Kumar, S. (2021). Adsorptive potential of modified plant-based adsorbents for sequestration of dyes and heavy metals from wastewater - A review. *Journal of Water Process Engineering*, 42, 102148. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2021.102148>
- Zara, J., Yegres, F., Vargas, N., Morales, S., Cubillan, L., Navas, P., & Márquez-Riquel, M. (2017). Empleo de la espectroscopia infrarroja (FTIR-ATR) como herramienta para la caracterización del bagazo de caña proveniente de la Sierra Falconiana. *Química Viva*, 16(3), 17–24. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=86354619003>
- Zielińska, M., Bułkowska, K., & Mikucka, W. (2021). Valorization of Distillery Stillage for Bioenergy Production: A Review. *Energies 2021, Vol. 14, Page 7235*, 14(21), 7235. <https://doi.org/10.3390/EN14217235>