



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

CENTRO DE INVESTIGACIONES QUÍMICAS

**Remoción de hidrocarburos alifáticos de medio acuoso mediante
el uso de bagazo de caña tratado térmicamente**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE LIC. EN DISEÑO MOLECULAR Y NANOQUÍMICA

LICENCIADO EN DISEÑO MOLECULAR Y NANOQUÍMICA

PRESENTA:

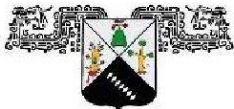
Oscar Uriel Bautista Francisco

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Hugo Albeiro Saldarriaga Noreña

CUERNAVACA, MORELOS

NOVIEMBRE 2019



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



Instituto de
Investigación en
Ciencias
Básicas y
Aplicadas

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS



Control Escolar de Licenciatura

VOTOS DE APROBATORIOS

Secretaría ejecutiva del Instituto de Investigación en Ciencias Básicas Aplicadas de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos.

Presente.

Por medio de la presente le informamos que después de revisar la versión escrita de la tesis que realizó el C. **BAUTISTA FRANCISCO OSCAR URIEL** con número de matrícula **20144001316** cuyo título es:

“Remoción de hidrocarburos alifáticos de medio acuoso mediante el uso de bagazo de caña tratado térmicamente”

Consideramos que **SI** reúne los méritos que son necesarios para continuar los trámites para obtener el título de **LICENCIADO EN DISEÑO MOLECULAR Y NANOQUÍMICA**.

Cuernavaca, Mor a 26 de noviembre del 2021

Atentamente
Por una universidad culta

Se adiciona página con la e-firma UAEM de los siguientes:

DR. ISCAEL LEÓN RIVERA
DRA. LOYDA ALBAÑIL SÁNCHEZ
DR. HUGO ALBEIRO SALDARRIAGA NOREÑA
DR. JAIME ESCALANTE GARCÍA
DR. ALEXIS RODRÍGUEZ SOLÍS

PRESIDENTE
SECRETARIO
VOCAL
PRIMER SUPLENTE
SEGUNDO SUPLENTE

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

ISMAEL LEON RIVERA | Fecha:2021-10-26 14:13:41 | Firmante

s4cAqf8VjMugsHU84uY6bwgMfEux99eXE+n+uuQh+I+gYDRY1LWcQKRJw6KBvdb76dJqLC6luunXugW37DXE7oT7uS8hc+JY5YZU2fLlBFomb6GR6jGvWYLGKcy4YdM9nr+RWallit1kKjImFDP5vIUOKVy9fD2287lqieAXp37JvZ6rZqoPqGimrackTCauEmXpzb3KWDsvXo8Vscn4wP27KRwVwTtgwCHLHqX/8Zf6Vrh/nfIRKzFoZfJtSS3W1SCyp6Up4dt9FG6j/QXR1vhXxgcHQSvnpJxh/QzEPSzvkwkswFF1/gRhQeV3e12MVaD0CN3LkqKBKubEibkKQ==

JAIME ESCALANTE GARCIA | Fecha:2021-10-26 14:28:02 | Firmante

U9YU5bU9L36MOD0tw6OF4nZ1ZaMPTp4RAeZ1x8oOKxTCYpSBwJOs1Z0tInvalhTxCMTFpu00xD/hUOR2yeF2c7xPt25Yd2mQ0cHWO1jOfXHAUSnseppkFuhLZi8kFX4AB+SYG4zCu0qHKU3srVnGh/jKJaxysgc42bhlfA2YDaR6+GbluYB3JhYvDiYb7UxjnGlv8zmjaCuZVvtOEuqt2lZkfc913ZzvksIKJr0NQa4vQlJfGd6ppZO+8+fMd1C08V//NO/7HC2nXXAd2T9zleCCNIG33Xr/igDqcEDhQ2BLGEdpLjM0VxMcCMa8C/Y16l+vxvqPK2PKmpFmP9XeQ==

ALEXIS JOAVANY RODRIGUEZ SOLIS | Fecha:2021-10-26 14:35:11 | Firmante

ljfi15j0sSlS08nNau/jyrBMRM2DRXIUaofdec+lh3Ykmqd4UHcJb9Fg4g7JolefMkmXRIZSTfRwy6xNzP5DVwWzLUuXVuptm4waQRD1qF3gpZ6OwsgKr06/cx+R0+sRWXJtPzJBBdSvM+3aWHA7b0+YeRe0mXNrbmBeSS+O03VLfNjVOL7WMW0QBnEsEt5l8K05mgeSxervHTBV9iH7uOU18dgyK26+/w0KqW13t6bLo3u0UCAMhYIwJPjYXC9bPso9O6ZGCU7yVZh93X5j0t39kNQIZQSc/eVfdEMZu6hOdL03r1LCqfygguadWwVdHcoz16ruXa93wlqRjS2Q==

HUGO ALBEIRO SALDARRIAGA NOREÑA | Fecha:2021-10-26 15:53:36 | Firmante

CHq8+grmkjYomTZVoe0dEX47Bwmf+NPXcQk9UjX5CrXK2F0/dbtDQqOrtmqIUQefZrfBpbd6W6Xq/RnguGYFf/1wy+mA74xS3S8Nkt5dny/aONKKV+/DXLtiONshKMOYFRntyagP8vNTNWGVAn7z9dP4SeGGRMRVcvtJlmVoVFN7E4MeXv4xTNbdA0DpqGXjUfNsDE7x9AdOOr1h9o8fpgfEuKvsOm21TVh2nbVRbJRVYiRoafdcRI6ArVbEparLNsLteqgFrKR9dwAlz7algH46uCbKqiOVLEEA4odAskT1V/S7X/bUr4G3LQtNvcW8HAG1onSpLwKJhggZ9gg==

LOYDA ALBAÑIL SANCHEZ | Fecha:2021-10-28 10:27:53 | Firmante

kwpB5rxmWb+Z8mJkMi7J0m8vJH0j+rs5vaHmDbolDirgXMw0BO4fVZgWqge0vvcCaAyidK+8PiYFhuex0sXifCtvAi9NdnegQlgbOskfbsETLwGCFeoQoH+eAakxOIXOZYp/PUq81jWH878kdF/23i065PJVI60Wu5hfqF8FuVoGVP1IQULEu1/j+boFIV/KfNdpDRulxzb6s9TdUrJd72qvrnun0OvBhTR6WUy8H21KRl0TfnYgEEyEBZ3pZEWW3bClkqC8mL64g9GAKUKLafRuUmz8Uh/Xtr79SPP+2t/PI4/qV/6Uw0ms1hxHyyTI/WIPZmDxo0srB5G75dcEA==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



yq3jYSaGk

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/zJH6RC7q4AGTMG4GixGs52Rp6KnOTUI>

AGRADECIMIENTOS

Gracias al Centro de Investigaciones Químicas.

Gracias a la UAEM.

Gracias a todos los docentes de la Lic. en Diseño Molecular y Nanoquímica, en especial a mi director de tesis, el Dr. Hugo Albeiro Saldarriaga Noreña por guiar esta investigación y formar parte del objetivo alcanzado. También gracias a todas las personas que fueron participes de este proceso, ya sea de manera directa o indirecta.

Gracias a todos ustedes por realizar su pequeño aporte, que el día de hoy se vería reflejado en la culminación de mi paso por la Universidad.

Gracias a mis padres, que fueron mis mayores promotores durante este proceso, gracias a Dios, que fue mi principal apoyo y motivador para cada día continuar sin tirar la toalla. Gracias a mi tía Yudith Cabañas por todo su apoyo durante los momentos difíciles. Gracias a mis mejores amigos Uzua Benítez, Carlo Santos y Alonso Jacobo por su invaluable amistad y acompañamiento a lo largo de mi trayectoria.

Gracias al Programa Federal “Beca salario” se contó con el apoyo económico del programa.

Este es un momento muy especial que espero, perdure en el tiempo, no solo en la mente de las personas a quienes agradecí, sino también a quienes invirtieron su tiempo para echarle una mirada a mi proyecto de tesis; a ellos asimismo les agradezco con todo mi ser.

El presente proyecto se llevó a cabo en el laboratorio 313 de las instalaciones del Centro de Investigaciones Químicas en la Universidad Autónoma del Estado de Morelos.

RESUMEN

La remoción de hidrocarburos representa hoy en día un desafío ambiental y tecnológico, aunque existen diversos métodos destinados para este fin, la adsorción es una de las técnicas más populares debido a su bajo costo y alta eficacia.

Entre la amplia gama de materiales adsorbentes empleados para dicho fin, el bagazo de caña muestra potencial en términos de bajo costo, abundancia y versatilidad.

El presente trabajo evalúa la capacidad de remoción de hidrocarburos alifáticos de medio acuoso utilizando bagazo de caña tratado térmicamente.

El bagazo de caña se sometió a tratamiento térmico durante un periodo de tres horas a dos distintas temperaturas, 200 y 250 °C, posteriormente se llevó a cabo la caracterización del material mediante espectroscopía infrarroja y microscopía electrónica de barrido de emisión de campo.

Las pruebas de remoción de los hidrocarburos alifáticos se llevaron a cabo mediante el modelo de adsorción por lotes, empleando soluciones estándar de 25 partes por millón de n-alcanos C₂₀, C₂₄, C₂₆ y C₂₈, en contacto con 1 g de bagazo de caña sin tratamiento térmico y tratado a las dos temperaturas antes mencionadas.

Se encontró que el tratamiento térmico tiene un gran impacto en la morfología del material, así como en su capacidad de adsorción, el tratamiento térmico que brindó mejor capacidad de remoción fue el de 200°C. Los porcentajes de remoción de los n-alcanos utilizando la fibra sin tratamiento térmico obtuvo porcentajes por debajo del 10%, mientras que la fibra tratada obtuvo porcentajes entre 80% y 99%, ambos tratamientos demostraron tener un impacto positivo en la capacidad de adsorción del material. Sin embargo, para la fibra tratada a 250°C existe un

fenómeno de desorción de los n-alcenos que se presenta una vez alcanzado el intervalo de tiempo de 40 a 60 minutos de contacto a pesar de que dicho tratamiento tiene asociados porcentajes de remoción muy cercanos al 100%. Finalmente se determinaron isothermas de adsorción (Freundlich y Langmuir) para establecer cuál modelo es aquel que describe mejor la interacción entre el adsorbente (fibra de caña natural y con tratamiento) y el adsorbato (n-alcenos).

En conclusión, se determinó que el modelo matemático que mejor describe el fenómeno de adsorción es el modelo de Langmuir, Los altos porcentajes de remoción obtenidos para la fibra tratada a 200°C y lo accesible que resulta alcanzar dicha temperatura, ya que no requiere de una alta demanda energética ni el uso de equipo especializado, vuelven al este material, un residuo orgánico biodegradable, una opción viable para ser usado ante problemáticas de contaminación por HA.

SIGLAS Y ABREVIATURAS

°C	Grados centígrados	HPLC	Cromatografía líquida de alta eficacia (High performance liquid chromatography, por sus siglas en inglés)
In	Logaritmo natural	IR	Infrarrojo
Mm	Micrómetros	EM	Espectrometría de masas
µL	Microlitros	CG	Cromatografía de gases
SEMARNAT	Secretaría del medio ambiente y recursos naturales	CG-EM	Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas
G	Gramos	SIM	Monitoreo de ion selectivo (Selective ion monitoring, por sus siglas en inglés)
L	Litros	IE	Impacto electrónico
mL	Mililitros	CH ₂ Cl ₂	Diclorometano
m/z	Relación masa carga	C ₂₀ H ₄₂	Eicosano
EFS	Extracción en fase sólida	C ₂₄ H ₅₀	Tetracosano
FESEM	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (Field emission scan electron microscopy, por sus siglas en inglés)	C ₂₆ H ₅₄	Hexacosano
SEM	Microscopía electrónica de barrido (scan electron microscopy, por sus siglas en inglés)	C ₂₈ H ₅₈	Octacosano

SEI	Detector de electrones secundarios (Secondary Electron Image, por sus siglas en inglés)	Ppm	Partes por millón
BEI	Detector de electrones retrodispersados (Backscattered Electron Image, por sus siglas en inglés)	Ppb	Partes por billón
EDS	Detector de energía dispersiva (Energy Dispersive Spectrometer, por sus siglas en inglés)	R²	Coefficiente de correlación

ÍNDICE

Contenido

I.- INTRODUCCIÓN	1
II.- ANTECEDENTES	2
III.- MARCO TEÓRICO	10
3.1.- Fibras naturales	10
3.2.- Celulosa	10
3.2.1.- Estructura y propiedades de la celulosa	11
3.3.- Hidrocarburos.....	12
3.3.1.- Clasificación de los hidrocarburos	12
3.3.2.- Toxicología	13
3.4.- Análisis estructural	14
3.4.1.- Caracterización por FESEM	14
3.4.2.- Caracterización por IR	17
3.5.- Cuantificación de los hidrocarburos alifáticos.....	19
3.5.1.- Cromatografía de gases	19
3.5.2.- Espectrometría de masas	20
3.5.3.- Acoplamiento Cromatografía de gases – espectrometría de masas (CG-EM)	21
3.6.- Adsorción.....	23
3.6.1.- Factores que influyen en la adsorción	24
3.6.2.- Adsorción por lote (batch)	25
3.7.- Cinéticas de adsorción	25

3.8.- Isotermas de adsorción	27
3.8.1.- Isoterma de Langmuir	27
3.8.2.- Isoterma de Freundlich	30
IV.- JUSTIFICACIÓN	32
V.- OBJETIVOS	33
5.1.- General	33
5.2.- Específicos	33
VI.- METODOLOGÍA	34
6.1.- Tratamiento térmico	34
6.2.- Análisis de la fibra mediante el programa Image J	35
6.3.- Preparación de soluciones estándar	37
6.3.- Diseño experimental	38
6.4.- Ensayo de adsorción batch (por lotes)	38
6.5.- Extracción de los hidrocarburos	39
6.6 Análisis cromatográfico	41
VII- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	42
7.1.- Resultados obtenidos con FESEM	42
7.2.- Resultados obtenidos de ImageJ	45
7.3.- Resultados obtenidos mediante IR	46
7.3.1.- Análisis por IR de la fibra sin tratamiento térmico	46
7.3.2.- Análisis por IR de la fibra con tratamiento térmico a 200°C	47
7.3.3.- Análisis por IR de la fibra con tratamiento térmico a 250°C	48
7.4.- Resultados obtenidos por análisis elemental	49
7.5.- Cuantificación de hidrocarburos alifáticos (HA)	50
7.5.1.- Porcentajes de remoción - Resultados para la extracción con fibra sin tratamiento	55
7.5.2.- Porcentajes de remoción - Resultados para la extracción con fibra con tratamiento térmico a 200 °C	58
7.5.3.- Porcentajes de remoción - Resultados para la extracción con fibra con tratamiento térmico a 250°C	61
7.6.- Cinéticas de adsorción	65
7.7.- Isotermas de Langmuir & Freundlich	67
VIII.- CONCLUSIONES	69
IX.- PERSPECTIVAS	71

X.- APÉNDICES	72
10.1.- Índice de figuras	72
10.2.- Índice de tablas	73
XI.- BLIBLIOGRAFÍA	74

I.- INTRODUCCIÓN

Los derrames de petróleo en aguas de ríos y mares, así como en suelo tienen efectos severos e inmediatos en el medio ambiente, su naturaleza química hidrofóbica les permite ser adsorbidos fácilmente en sedimento, lo que asegura su permanencia en estos lugares por periodos largos (Cavazos et. al 2014). Además, las consecuencias de los daños provocados por la marea negra, como también se suele referir a dicha eventualidad, pueden ser duraderas.

En abril del año 2017, se produjo un derrame de petróleo en una tubería submarina en el Golfo de México. Cada día se vertieron cinco millones de barriles de petróleo (200,000 galones) en el océano, provenientes de un derrame que, como es bien sabido es extremadamente difícil de eliminar. A pesar de las medidas de contención tomadas por las autoridades, los expertos aseguran que este derrame, además de tener un impacto negativo en el ecosistema marino, eventualmente generará un ciclo de contaminación que podría extenderse por años afectando también a los seres humanos (Excélsior California, 2017).

Otra de las mayores problemáticas ambientales actuales, es la generación de residuos agroindustriales, debido a que estos residuos no son tratados de manera adecuada. Los métodos más usuales para su eliminación son la incineración, verterlos en rellenos sanitarios (lo que es poco viable desde el punto de vista del transporte y almacenamiento, así como por el costo), y en el mejor de los casos se utilizan como fuente energética o en la generación de nuevos materiales.

En este sentido, con la finalidad de proponer un posible uso de tales residuos, el presente estudio tiene como objetivo utilizar bagazo de caña como adsorbente para la remoción de hidrocarburos en medio acuoso, para así contribuir al concepto de que un residuo orgánico biodegradable puede ser un recurso valioso y que puede reorientarse hacia un mejor propósito al ser usado para la remediación de aguas contaminadas por hidrocarburos.

II.- ANTECEDENTES

El Petróleo (o crudo, como también se le conoce) es una mezcla compleja de hidrocarburos líquidos, constituido principalmente de cadenas lineales o ramificadas que contienen carbono e hidrógeno, así como pequeñas cantidades de nitrógeno, oxígeno y azufre, generado por la descomposición y transformación de restos animales y plantas que han estado enterrados a grandes profundidades durante varios siglos. Es un recurso no renovable y actualmente también es la principal fuente de energía y materia prima para la generación de una gran variedad de derivados, entre los que se incluyen la mayoría de los plásticos. El petróleo líquido puede presentarse asociado a capas de gas natural en yacimientos que han estado enterrados durante millones de años, cubiertos por los estratos superiores de la corteza terrestre (Servicio geológico mexicano, 2017).

Debido a su importancia como materia prima, la venta del petróleo y sus derivados es un pilar fundamental del mercado mundial y la política exterior de varios países, entre ellos México. Para conocer la composición del petróleo es necesario llevar a cabo un proceso de destilación, que implica el calentamiento en torres de destilación, en las cuales se separan las distintas fracciones del mismo, de acuerdo al número de átomos de carbono presente en las moléculas que componen la mezcla. A medida que sube la temperatura, los compuestos con menos átomos de carbono en sus moléculas (y que son gaseosos) se desprenden fácilmente; después los compuestos líquidos se vaporizan y también se separan, y así, sucesivamente, hasta obtener diferentes fracciones (Tabla 1).

La mayoría del petróleo crudo que se produce en el mundo tiene cantidades considerables de la fracción del petróleo crudo que comprende cadenas de más de 20 átomos de carbono que pertenecen a la familia de lubricantes/parafinas y combustóleo pesado (C_{20} – C_{35}) (TJ Behbahani et al., 2015), por lo que son

contaminantes comunes y abundantes en eventualidades como fugas y derrames petroleros, ya que dichos compuestos forman parte del componente menos volátil del petróleo crudo.

Tabla 1 - Mezcla de hidrocarburos obtenidos de la destilación fraccionada del petróleo (separación del petróleo en sus fracciones - ILCE, 2021).

Fracción	N° de átomos por molécula
Gas incondensable	C ₁ - C ₂
Gas licuado	C ₃ - C ₄
Gasolina	C ₅ - C ₉
Kerosina	C ₁₀ - C ₁₄
Gasóleo	C ₁₅ - C ₂₃
Lubricantes y parafinas	C ₂₀ - C ₃₅
Combustóleo pesado	C ₂₅ - C ₃₅
Asfaltos	> C ₃₉

En un estudio realizado en dos tipos de petróleo provenientes de Irán, se determinó la composición de los mismos en términos del porcentaje molar mediante cromatografía de gases. Los resultados muestran el alto contenido de hidrocarburos con cadenas de más de 20 átomos de carbono, a la par de aquellos de cadenas de nueve y diez átomos de carbono (Tabla 2).

Tabla 2 - Composición molar y peso molecular de dos petróleos iraníes estudiados (TJ Behbahani et al., 2017).

Composición (% molar)	Petróleo 1	Petróleo 2	Masa molecular
C ₁	0.005	0.01	
C ₂	0.1	0.8	
C ₃	2.1	2.4	
C ₄	1.0	0.9	
C ₅	3.0	3.0	
C ₆	3.3	3.1	
C ₇	3.0	3.6	93.8
C ₈	8.2	7.5	105

C ₉	13.2	11.3	121
C ₁₀	10.2	8.6	135
C ₁₁	8.2	8.6	147
C ₁₂	6.3	6.6	161
C ₁₃	4.9	4.2	175
C ₁₄	3.1	3.7	189
C ₁₅	3.5	2.3	202
C ₁₆	3.0	2.7	215
C ₁₇	2.1	3.6	231
C ₁₈	2.1	4.8	245
C ₁₉	2.5	6.4	258
C ₂₀₊	20.1	16.1	412

Como respuesta a la creciente contaminación tanto de suelo y agua, generada por derrames accidentales de hidrocarburos del petróleo, descargas industriales y escorrentía, entre otros, se han implementado diversos métodos encaminados a la limpieza y recuperación de las áreas impactadas por estos contaminantes orgánicos. La contaminación del suelo y agua ha venido en aumento como resultado de la explotación, refinación, distribución y almacenamiento de petróleo crudo y sus derivados.

En el intervalo de tiempo que va del 2000 al 2015 el volumen de derrames accidentales de petróleo y sus derivados, fue calculado en 554,978 toneladas, afectando suelo, agua y atmósfera (SEMARNAT, 2015). Los métodos de remediación de aguas contaminadas por hidrocarburos, se dividen en físicos, químicos y biológicos (Tabla 3):

Tabla 3 – Diferentes métodos de tratamientos de aguas contaminadas con compuestos aromáticos (Larroche, 2006).

Métodos	Tecnologías <i>in-situ</i>	Tecnologías <i>ex-situ</i>
Físicos	Inyección de aire (Air sparging)	Burbujeo de aire (air stripping)
	Contención hidráulica	Adsorción: filtración con membranas reactivas, carbón activado, polímeros
		Remediación fotocatalítica (TiO ₂ , UV)
Químicos	Inyección de compuestos oxidantes (O ₂ , O ₃ , H ₂ O ₂ , Cl ₂)	Aplicación de compuestos oxidantes (O ₂ , O ₃ , H ₂ O ₂ , Cl ₂)
		Coagulación, floculación y precipitación
Biológicos	Biorremediación (artificial o natural)	Biorremediación (aeróbica o anaeróbica)

Dichos métodos de remediación pueden ser aplicados en el sitio de origen del contaminante (*in-situ*) o en sitios alternos que fueron afectados por la migración del contaminante (*ex-situ*).

En los métodos químicos de remediación de aguas contaminadas, se aplican compuestos químicos para originar reacciones favorables para la degradación de los contaminantes o para facilitar la remoción de los mismos. Por su parte, los tratamientos químicos *in-situ* pueden ser considerados sólo en situaciones donde los contaminantes son conocidos y sus concentraciones están bien definidas. Este tipo de técnicas incluye generalmente la instalación de pozos de inyección a la cabeza de las aguas subterráneas, en donde un agente químico es bombeado hacia el cuerpo de agua. Dicho agente químico debe ser específico para la clase de contaminante con que se trabaja. En los últimos 20 años ha crecido notablemente

la ozonización como uno de los procesos más empleados para la degradación *in-situ* de compuestos contaminantes en cuerpos acuosos (Muñoz, 2006).

Entre tanto, dentro de los métodos físicos *in-situ* existen varias alternativas, entre las que destacan el confinamiento, el cual consiste en la reducción de la movilidad del contaminante, evitando su migración hacia otros medios y el “air sparging”. El “air sparging” se puede traducir como una aireación *in-situ*, en donde la circulación de aire es empleada para remover los compuestos orgánicos volátiles. La aireación se realiza en las zonas saturadas con agua subterránea y consiste en inyectar aire directamente en el acuífero a cierta presión con el fin de desplazar los compuestos orgánicos volátiles hacia zonas no saturadas (Committee on Ground Water Cleanup Alternatives, 1994).

Por otra parte, los métodos de contención hidráulica han sido usados de forma frecuente, no sólo para aislar las fuentes de contaminación, sino para contener la posible contaminación “agua abajo”. Las aguas contaminadas pueden ser físicamente aisladas con barreras de baja permeabilidad. Los materiales típicos para la construcción de estas barreras incluyen arcilla, plásticos sintéticos, geomembranas, bentonita, bentonita mezclada con cemento, etcétera; sin embargo, existen ciertas limitaciones para el uso de este tipo de metodología y no se sabe a ciencia cierta su efectividad a largo plazo. En cuanto a las ventajas se sabe que esta técnica es útil para sitios en donde no se posea la tecnología adecuada para eliminar los contaminantes del efluente como tal (Committee on Ground Water Cleanup Alternatives, 1994). Otra alternativa, es el uso de carbón activado, quizás uno de los materiales más empleados para la adsorción de contaminantes orgánicos en agua. Se dice que la adsorción usando carbón activado es efectiva y confiable para remover compuestos orgánicos de baja solubilidad en agua, de alto peso molecular, algunos metales y otras especies inorgánicas; además puede emplearse cuando los contaminantes se hallan en un amplio rango de concentraciones. Es importante mencionar que la adsorción en carbón activado se debe a un fenómeno principalmente superficial, es decir, varía dependiendo del área superficial y su interacción con el contaminante. Por otro lado, desde hace más de dos décadas se

ha estudiado el uso de resinas sintéticas o polímeros como alternativa al carbón activado para la adsorción de contaminantes orgánicos específicos. Las primeras investigaciones demostraron que, a nivel atómico, los polímeros tienen menor capacidad de adsorción para la mayoría de compuestos orgánicos que el carbón activado, sin embargo, las resinas mostraron alta selectividad en lo que se refiere a compuestos orgánicos de bajo peso molecular (Cohen, 1993). A su vez, las resinas poliméricas han demostrado amplia capacidad de adsorber compuestos fenólicos, ácidos orgánicos, hidrocarburos aromáticos monocíclicos y policíclicos, alcanos y otros derivados (Pan, 2009).

Entretanto el uso de procedimientos biológicos para limpiar suelo y agua contaminada, conocido como biorremediación, ha recibido especial atención, por ser de bajo costo y ambientalmente amigable, comparado con los procedimientos químicos y físicos, como lo son el uso de filtros, agentes aglutinantes, polímeros, etc. Sin embargo, la biorremediación puede llevar años para completar la restauración/recuperación de las áreas impactadas y depende de diversos factores como lo son la cantidad de contaminante y de las condiciones ambientales que favorezcan la proliferación y actividad de los organismos que se utilicen. Una alternativa de limpieza importante de suelos y aguas contaminados con hidrocarburos del petróleo se fundamenta en la utilización de plantas, lo que se conoce como fitoremediación. El principio de la fitoremediación es establecer especies vegetales tolerantes y estimular la actividad microbiana de la rizósfera, con el fin de favorecer la oxidación y degradación de los contaminantes orgánicos en el suelo. Las microalgas y cianobacterias comienzan a jugar un papel cada vez más importante en el tratamiento de aguas contaminadas con compuestos orgánicos y fracciones del petróleo. Sin embargo, es necesario profundizar en el estudio de su comportamiento, fisiología, interacción con el ambiente, metabolismo, co-metabolismo, producción masiva, así como en los parámetros cinéticos que involucren la degradación de los compuestos orgánicos, con el fin de desarrollar un proceso rentable a nivel industrial. En términos generales, los métodos de biorremediación son empleados con frecuencia por su bajo costo operacional, lo

cual proporciona una ventaja interesante sobre otros métodos de remediación de aguas contaminadas.

Otro método de remediación de aguas contaminadas con hidrocarburos, se basa en el uso de materiales adsorbentes hidrófobos con base en polipropileno o poliuretano, sin embargo estos presentan la desventaja de que no son biodegradables, por lo que el uso de fibras naturales ha sido de gran atención en los últimos años, especialmente cuando provienen de residuos abundantes como el bagazo de caña de azúcar, el cual se ubica en una posición de competencia con otras fibras como el bambú, el cáñamo, el yute y otros derivados de biomasa (Stael y Tavares 2001, Brown et al. 2006, 2008).

Diversos estudios han demostrado la factibilidad de la aplicación de las fibras de bagazo de caña para la remoción de hidrocarburos en aguas contaminadas, mediante su empaquetamiento en columnas de adsorción, cabe mencionar que dicho proceso presenta diversas ventajas adicionales respecto a otros métodos como lo son el bajo costo, su posible reutilización por varios ciclos y la disponibilidad del material empleado como biocombustible (Dezhi et al. 1999, Namasivayam et al. 2001, Rubio et al. 2003, Brito y Rodríguez 2006, Ortiz et al. 2006, Brandão et al. 2009, Diez et al. 2010, Leiva-Mas et al. 2012, Danglad et al. 2013, Martínez et al. 2014, Kulkarni y Kaware 2015).

El alto carácter hidrófobo del tejido celular vegetal, combinado con una matriz porosa les confiere a las fibras naturales, tal como el bagazo de caña, una fuerza capilar hacia la adsorción de hidrocarburos. Estos materiales de amplia superficie y porosidad tienden a adsorber contaminantes orgánicos mediante mecanismos físicos y químicos (Alexander et al., 2012).

El bagazo como materia prima es una combinación de celulosa, lignina y otros componentes que se encuentran en menor proporción que los anteriormente mencionados. La celulosa es un material capaz de adsorber compuestos hidrófilos e hidrófobos, esto gracias a que en su matriz existen secciones que igualmente tienen características hidrófobas e hidrófilas que pueden atraer a sus contrapartes, sin embargo, las moléculas de celulosa poseen más afinidad hacia compuestos

hidrófobos (Chiparus, 2004). El bagazo de caña de azúcar posee una matriz mayoritariamente compuesta por celulosa, la cual posee distintos sitios de unión frecuentemente relacionados a su capacidad de retener hidrocarburos, estos presentan grupos funcionales tales como ácidos carboxílicos (-COOH) y alcoholes (-OH) (Ibídem Chiparus, 2004) (Tabla 4).

Tabla 4 - Análisis químico del bagazo de caña, Sanjuan et al. (2001)

Componentes	Fracción de la fibra (%)
Extractos de etanol-benceno	2.5
Extractos de etanol	1.1
Extractos de agua caliente	1.1
Holocelulosa	78.6
Alfa-celulosa	45.0
Pentosanos	28.8
Lignina	17.7
ceniza	1.1

III.- MARCO TEÓRICO

3.1.- Fibras naturales

Las fibras naturales, tales como el bagazo de caña, se subdividen en función de su origen; es decir, pueden provenir de plantas, animales o minerales. Todas las fibras vegetales se componen de celulosa, mientras que las de origen animal de proteínas (pelo, seda y lana) (Maya, 2008). La composición de la pared celular de las fibras vegetales está constituida principalmente por celulosa (40–80%), lignina (5–25%) y hemicelulosa (10%); dicha composición química les confiere a los tejidos vegetales sus características de rigidez y dureza (H. M. Sibaja, 2010).

3.2.- Celulosa.

La celulosa es un biopolímero compuesto exclusivamente de moléculas de β -D-glucosa (desde cientos hasta varios miles de unidades), dado que es un homopolisacárido. La celulosa es la biomolécula orgánica más abundante en la naturaleza, ya que forma la mayor parte de la biomasa terrestre, posee además un importante valor a nivel industrial ya que de ella derivan: la nitrocelulosa, el acetato de celulosa, y el xantato de celulosa (rayón), los cuales son ésteres de la celulosa que tienen un alto interés tecnológico y comercial. Comercialmente se obtiene como fibras color blanco e inodoras. La celulosa se forma por la unión de moléculas de β -D-glucosa, mediante enlaces β -1,4-O-glucosídico. Al hidrolizarse totalmente se obtiene glucosa. La celulosa es una larga cadena polimérica de peso molecular variable, con fórmula empírica $(C_6H_{10}O_5)_n$, con un valor mínimo de $n= 200$ (Figura 1).

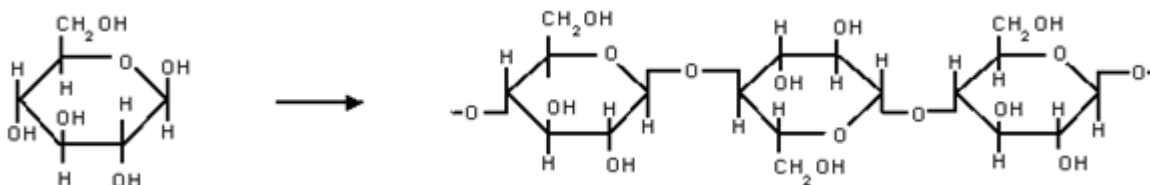


Figura 1 - Estructura de la celulosa.

3.2.1.- Estructura y propiedades de la celulosa

La celulosa tiene una estructura lineal o fibrosa, en la que se establecen múltiples puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de distintas cadenas contiguas de glucosa, haciéndolas impenetrables al agua, lo que hace que sea insoluble en agua, su punto de fusión es aproximadamente de 260-270°C y posee una densidad de 1.27-1.61 g/cm³ (Figura 2).

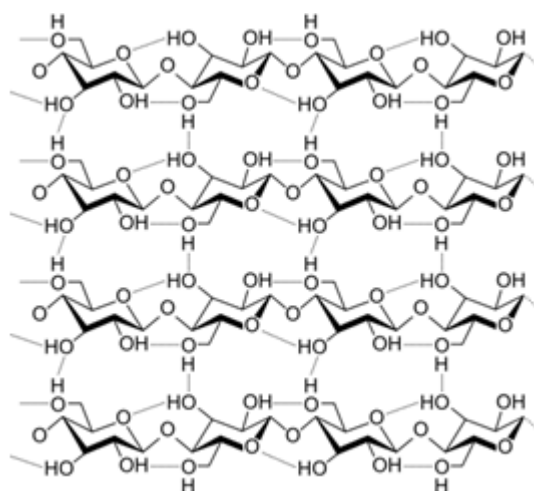


Figura 2 - Enlaces de hidrógeno entre cadenas contiguas de celulosa.

La estabilización de las cadenas largas de celulosa se origina por la presencia de grupos funcionales que son capaces de interactuar entre sí, en la celulosa los grupos principales son los grupos hidroxilo, de los cuales hay tres en cada unidad de glucopiranosas. Estos grupos -OH no solo son responsables de la estructura supramolecular, sino también de la estructura química y varias de sus propiedades físicas, a través del enlace de hidrógeno. Estos grupos -OH son capaces de formar dos tipos distintos de enlaces de hidrógeno según su disposición en la glucosa como unidad, entre aquellos grupos -OH adyacentes, en la misma cadena forman interacciones intramoleculares, mientras que aquellos que interactúan con cadenas adyacentes forman interacciones intermoleculares.

3.3.- Hidrocarburos

Compuestos orgánicos que contienen únicamente átomos de carbono e hidrógeno en sus moléculas. Conforman una estructura de carbono a la cual se unen átomos de hidrógeno. Son compuestos más simples y pueden ser considerados como las sustancias principales de las que se derivan todos los demás compuestos orgánicos.

3.3.1.- Clasificación de los hidrocarburos

Existen dos tipos principales de hidrocarburos y cada una se subdivide en varias clases:

1. **Hidrocarburos aromáticos:** los cuales tienen al menos un anillo aromático (conjunto planar de seis átomos de carbono), agrupándolos en estas las clases: hidrocarburos aromáticos monocíclicos, que contienen un solo núcleo bencénico y policíclicos, que contienen dos o más núcleo bencénico (Figura 3).

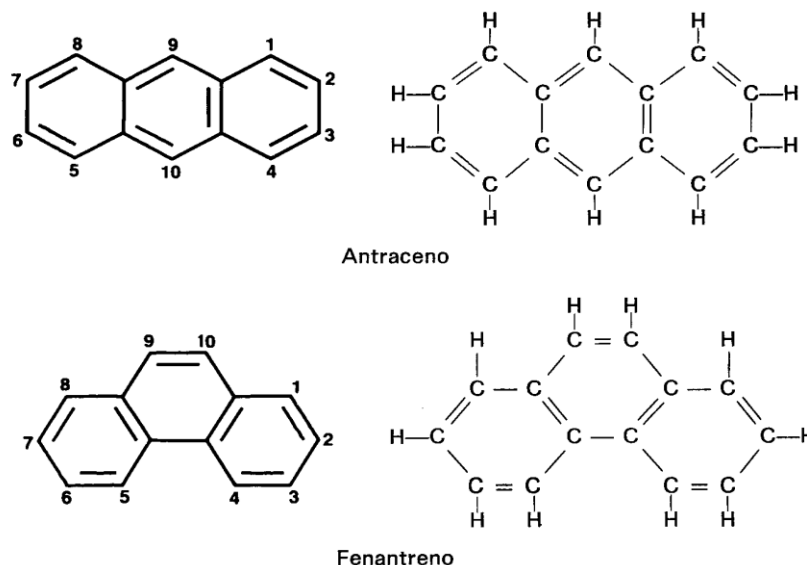


Figura 3 - Ejemplos de hidrocarburos aromáticos policíclicos.

-
2. **Hidrocarburos alifáticos:** Se unen en cadenas abiertas, ya sea lineales o ramificadas, dentro de esta serie las clases son: alcanos (parafinas), alquenos (olefinas), alquinos (acetilenos) y cicloalcanos (Figura 4).

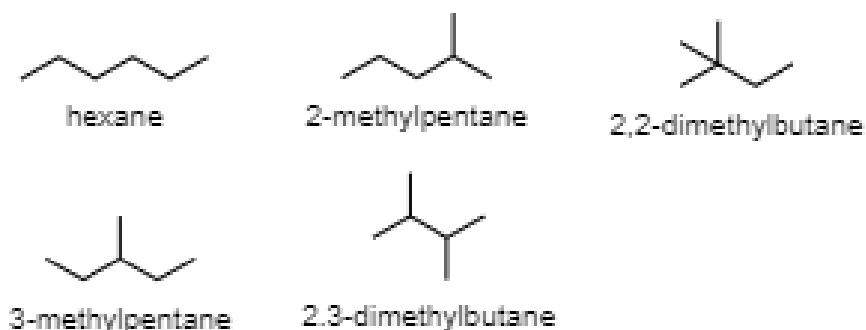


Figura 4 - Ejemplos de hidrocarburos alifáticos.

3.3.2.- Toxicología

Las intoxicaciones por hidrocarburos tienden a causar cuadros respiratorios relativamente severos, provocando respuesta inflamatoria aguda en vías respiratorias inferiores. Por ejemplo, la gasolina, el keroseno y los aceites y/o barnices para el tratamiento de muebles, que contienen hidrocarburos, son los agentes más comúnmente implicados en las intoxicaciones. El tratamiento requiere intubación y ventilación mecánica. Inducir el vómito en estos sujetos está contraindicado porque puede causar más daño esofágico (Chou, 2002).

Los compuestos poliaromáticos presentes en el diésel y en el petróleo crudo se consideran potencialmente carcinogénicos para una amplia variedad de organismos entre los que se encuentran los mamíferos superiores, asimismo la

exposición oral a diferentes mezclas de compuestos poliaromáticos se considera causa de muerte en animales marinos. (Stanley et. al 2000)

3.4.- Análisis estructural de las fibras

La tabla 5 resume las técnicas que se emplearon en el presente trabajo para la caracterización del material:

Tabla 5 - Técnicas utilizadas para la caracterización de las fibras.

Análisis estructural de las fibras		
Técnica	Abreviatura	Información que proporciona
Microscopía electrónica de barrido	FESEM	produce imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra.
Espectroscopía infrarroja	IR	Proporciona información sobre los grupos funcionales presentes
Análisis elemental	-	permite determinar el contenido del carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presentes en un amplio rango de muestras.

3.4.1.- Caracterización por microscopía electrónica de barrido

La Microscopía electrónica de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy, por sus siglas en inglés), utiliza un haz de electrones, en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y

orgánicos. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra.

El microscopio electrónico de barrido (Figura 5) está equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image, por sus siglas en inglés), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image, por sus siglas en inglés), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer, por sus siglas en inglés) permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en superficies. Las principales ventajas del SEM son la alta resolución (~1 nm), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras. La preparación de las muestras es relativamente sencilla, las principales características son: muestra sólida, conductora. Caso contrario, la muestra es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. De lo contrario, las muestras no conductoras se trabajan en bajo vacío.

FESEM (field emission scanning electron microscopy, microscopía electrónica de barrido de emisión de campo, por sus siglas en inglés) es un tipo de espectroscopía que cuya diferencia de un SEM reside en el sistema generación de electrones. El FESEM utiliza como fuente de electrones un cañón de emisión de campo que proporciona haces de electrones de alta y baja energía muy focalizados, lo que mejora notablemente la resolución espacial y permite trabajar a muy bajos potenciales, (0.02-5 kV); esto ayuda a minimizar el efecto de carga en especímenes no conductores y a evitar daños en muestras sensibles al haz electrónico. Otra característica muy destacable de los FESEM es el uso de detectores dentro de la lente, (*in lens*). Estos detectores están optimizados para trabajar a alta resolución y

muy bajo potencial de aceleración, por lo que son fundamentales para obtener el máximo rendimiento al equipo.

Las aplicaciones del equipo son muy variadas, y van desde la industria petroquímica o la metalurgia hasta la medicina forense. En el proyecto de tesis la técnica de microscopía electrónica de barrido se emplea para observar el cambio de morfología de la fibra, después del tratamiento térmico, tanto en cuestión de relieve como de porosidad, esta última característica está asociada a una mejor remoción de compuestos orgánicos y metálicos.



Figura 5 - Equipo de FESEM Hitachi SU5000 Schottky del laboratorio de microscopía electrónica de barrido ubicado en el CIICAP UAEM

3.4.2.- Caracterización por IR

La espectroscopía infrarroja tiene su aplicación más inmediata en el análisis cualitativo estructural: detección de grupos funcionales de las moléculas presentes en el material. Esta espectroscopia se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces.

En principio, cada molécula presenta un espectro IR característico (huella dactilar), debido a que todas las moléculas (excepto las especies diatómicas homonucleares como O_2 y Br_2) tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo. De esta forma, analizando cuales son las longitudes de onda que absorbe una sustancia en la zona del infrarrojo, podemos obtener información acerca de las moléculas que componen dicha sustancia.

En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda del infrarrojo medio (entre 4000 y 1300 cm^{-1}), se suelen observar una serie de bandas de absorción provocadas por las vibraciones entre únicamente dos átomos de la molécula. Estas vibraciones derivan de grupos que contienen hidrógeno o de grupos con dobles o triples enlaces aislados.

En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda comprendidas entre 1300 y 400 cm^{-1} (infrarrojo lejano), la asignación de las bandas de absorción a vibraciones moleculares es más difícil de realizar, debido a que cada una de ellas está generada por absorciones individuales sumadas (multiplicidad de las bandas). Es la denominada zona de la huella dactilar (flexión de enlaces C-H, C-O, C-N, C-C, etc.). En esta zona de longitudes de onda, pequeñas diferencias en la estructura y constitución de las moléculas dan lugar a variaciones importantes en los máximos de absorción. A continuación, se presenta un equipo de espectroscopía infrarroja (Figura 6).



Figura 6 - Equipo de espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier NICOLET 6700. – Ubicado en LANEM CIQ UAEM

3.5.- Cuantificación de los hidrocarburos alifáticos

3.5.1.- Cromatografía de gases

La cromatografía es un método físico de separación, para la caracterización de mezclas complejas. Es un conjunto de técnicas basadas en el principio de retención selectiva, cuyo objetivo es separar los distintos componentes de una mezcla, permitiendo identificar y determinar las cantidades de dichos componentes.

La cromatografía de gases es una técnica cromatográfica en la que la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de gas inerte. A diferencia de los otros tipos de cromatografía, la fase móvil no interactúa con las moléculas del analito; su única función es la de transportar el analito a través de la columna. La columna se encuentra dentro de un horno con programación de temperatura. La velocidad de migración de cada componente (y en consecuencia su tiempo de retención en la columna), será función de su distribución entre la fase móvil y la fase estacionaria. Cada soluto presente en la muestra tiene una diferente afinidad hacia la fase estacionaria, lo que permite su separación: los componentes fuertemente retenidos por esta fase se moverán lentamente en la fase móvil, mientras que los débilmente retenidos lo harán rápidamente.

Existen tres técnicas básicas de inyección de muestras (líquidas o gaseosas) en columnas capilares: split, split-less y on column. Las dos primeras consisten en inyectar y vaporizar la muestra en una cámara de vaporización. El sistema split desvía la mayor parte de la muestra fuera del sistema cromatográfico y envía sólo una pequeña fracción a la columna. El método split-less dirige toda la muestra a la columna, por lo que resulta más adecuado para el análisis de trazas o de componentes muy volátiles. La inyección on-column se lleva a cabo en frío,

eliminando la etapa de vaporización que podría producir a descomposición de los compuestos termolábiles.

3.5.2.- Espectrometría de masas

La espectrometría de masas es una técnica de análisis que permite determinar la composición de las moléculas de una sustancia en función de su masa, así como también identificar y cuantificar compuestos tanto conocidos como desconocidos. El espectrómetro de masas es un dispositivo que permite analizar con gran precisión la composición de diferentes elementos químicos e isótopos atómicos, separando los núcleos atómicos en función de su relación entre masa y carga (m/z). Puede utilizarse para identificar los diferentes elementos químicos que forman un compuesto, o para determinar el contenido isotópico de diferentes elementos en un mismo compuesto (Silverstein et. al 2005).

Dentro del espectrómetro de masas, se procede a la ionización de la muestra mediante diferentes métodos. El sistema de ionización más frecuente es el de impacto electrónico que bombardea las moléculas con electrones de una cierta energía, capaces de provocar la emisión estimulada de un electrón de las moléculas y así ionizarlas. Además de moléculas ionizadas o iones moleculares (M^+) también se forman iones fragmento debido a la descomposición de los iones moleculares con exceso de energía. El tipo y proporción relativa de cada uno de estos fragmentos es característico de las moléculas analizadas y de las condiciones del proceso de ionización. Una vez ionizadas las moléculas, se aceleran y se conducen hacia el sistema colector mediante campos eléctricos o magnéticos. La velocidad alcanzada por cada ion será dependiente de su masa. La detección consecutiva de los iones formados a partir de las moléculas de la muestra, suponiendo que se trate de una sustancia pura, produce el espectro de masas de la sustancia, que es diferente para cada compuesto químico y que constituye una identificación prácticamente inequívoca del compuesto analizado (Gutiérrez et al., 2002).

El espectrómetro de masas mide razones masa/carga de iones, calentando un haz de material del compuesto a analizar hasta vaporizarlo e ionizar los diferentes átomos. El haz de iones produce un patrón específico en el detector, que permite analizar el compuesto.

Sus principales cualidades son:

- Capacidad de identificación de forma prácticamente inequívoca, ya que proporciona un espectro característico de cada molécula.
- Cuantitativa: permite medir la concentración de las sustancias.
- Gran sensibilidad: habitualmente se detectan concentraciones del orden de ppm (partes por millón) o ppb (partes por billón).
- Universal y específica.
- Proporciona información estructural sobre la molécula analizada.
- Suministra información isotópica.

3.5.3.- Acoplamiento Cromatografía de gases – espectrometría de masas (CG-EM)

La cromatografía de gases es una técnica separativa que tiene la cualidad de conseguir la separación de mezclas muy complejas. Pero una vez separados, detectados, e incluso cuantificados todos los componentes individuales de una muestra problema, el único dato de que disponemos para la identificación de cada uno de ellos es el tiempo de retención de los correspondientes picos cromatográficos. Este dato no es suficiente para una identificación inequívoca, sobre todo cuando analizamos muestras con un número elevado de componentes, como es frecuente en cromatografía de gases capilar.

Por otra parte, la espectrometría de masas puede identificar de manera casi inequívoca cualquier sustancia pura, pero normalmente no es capaz de identificar los componentes individuales de una mezcla sin separar previamente sus componentes, debido a la extrema complejidad del espectro obtenido por superposición de los espectros particulares de cada componente. Por lo tanto, la

asociación de las dos técnicas, GC (“Gas Chromatography”) y MS (“Mass Spectrometry”) da lugar a una técnica combinada GC-MS que permite la separación e identificación de mezclas complejas.

La utilización de la cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas requiere sistemas especiales de conexión. En principio, se trata de dos técnicas que trabajan en fase gaseosa y necesitan una muy pequeña cantidad de muestra para su análisis, desde varios microlitros para gases o líquidos y de 0.5-1.0 gramos para sólidos, por lo que son muy compatibles. El único obstáculo a la hora de realizar su acoplamiento, es que el efluente que emerge de la columna cromatográfica sale a presión atmosférica y debe introducirse en el interior del espectrómetro de masas que trabaja a alto vacío. Actualmente, el acoplamiento directo resulta fácil cuando se utiliza la cromatografía de gases capilar. Una mezcla de compuestos inyectada en el cromatógrafo de gases, se separa en la columna cromatográfica obteniendo la elución sucesiva de los componentes individuales aislados que pasan inmediatamente al espectrómetro de masas. Cada uno de estos componentes se registra en forma de pico cromatográfico y se identifica mediante su respectivo espectro de masas. En el caso de mezclas complejas, el cromatograma obtenido puede presentar muchos picos, algunos de ellos muy próximos, resultando difícil la identificación rápida y fiable de algún compuesto de interés. Cuando se desea explícitamente localizar la presencia de uno o varios compuestos determinados, de espectro conocido, con la mayor rapidez o con la máxima sensibilidad posible se recurre a la modalidad de escaneo de ion selectivo o SIM (selective ion monitoring, por sus siglas en inglés), para detectar solo masas de interés en vez de observar la totalidad de los iones (Figura 7).



Figura 7 - Cromatógrafo de Gases Agilent Technology 6890 acoplado a un detector de masas 5973N ubicado en LANEM CIQ UAEM

3.6.- Adsorción

La adsorción es un fenómeno superficial que puede ser definido como el incremento de concentración, de un determinado componente a la superficie entre dos fases. Estas fases pueden ser de las siguientes combinaciones: líquido-líquido, líquido-sólido, gas-sólido, gas-líquido. En la práctica, por adsorción se entiende la eliminación de uno o más componentes presentes en una fase líquida o gas mediante un sólido. La fase sólida que adsorbe se denomina adsorbente y cualquier sustancia que sea adsorbida se llama adsorbato. Los tipos de adsorción según la atracción entre soluto y adsorbente son (Marín, 2011):

- **Adsorción por intercambio:** Ocurre cuando los iones de la sustancia se concentran en una superficie como resultado de la atracción electrostática en los lugares cargados de la superficie (p. ej. en las cercanías de un electrodo cargado).
- **Adsorción física o fisisorción:** Se debe a las fuerzas de van der Waals, y la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie; por ello es libre de trasladarse en la interfase.
- **Adsorción química o quimisorción:** Ocurre cuando el adsorbato forma enlaces fuertes en los centros activos del adsorbente.

3.6.1.- Factores que influyen en la adsorción

Bajo ciertas condiciones, hay una apreciable mejora en la concentración de un componente particular y este efecto generalmente depende de los siguientes factores:

- **Área superficial:** La adsorción es un fenómeno superficial, como tal, el grado de adsorción es proporcional al área superficial específica. El área superficial puede definirse como la porción de área total que está disponible para la adsorción.
- **Naturaleza del adsorbente:** Si consideramos una superficie de un material en contacto con aire, los enlaces del material presentan discontinuidades, las cuales tenderán espontáneamente a formar enlaces con la atmósfera que lo rodea, siempre que el proceso sea energéticamente favorable. Dicho de otra manera, si tenemos una superficie sólida con nanoporos, estos poros serán capaces de retener gas de la atmósfera que lo rodea, gracias al fenómeno de adsorción. Los nanoporos son los llamados centros activos del adsorbente, que tienen fuerzas de enlace entre sus átomos que no están saturadas, de manera que admiten la adsorción de átomos o moléculas del gas que lo rodea.
- **pH:** El pH de la disolución en que tiene lugar la adsorción influye en el grado de adsorción por varias razones. Debido que los grupos hidroxílicos adsorben de forma bastante fuerte, la adsorción de otros iones viene influenciada por el pH de la solución. Además, el pH influye en la adsorción ya que también lo hace en el grado de ionización de los compuestos ácidos o básicos.
- **Temperatura:** Las reacciones de adsorción son normalmente exotérmicas; por tanto, el grado de adsorción acostumbra a aumentar cuando disminuye la temperatura.

3.6.2.- Adsorción por lote (batch)

Los estudios de adsorción en disolución mediante experimentos por lotes (discontinuos) proporcionan una medida de la eficacia de la adsorción en la eliminación de sustancias específicas, así como la capacidad máxima de adsorción. Tales experimentos consisten en colocar una cantidad determinada de adsorbente en contacto con la disolución que contiene la sustancia que se va a remover, manteniéndola en suspensión mediante agitación el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio (Ortega, 2013).

3.7.- Cinéticas de adsorción

Las cinéticas de adsorción son un conjunto de modelos que se usan para la determinación de la dinámica del proceso de adsorción y nos permite conocer la velocidad de atrapamiento del adsorbato, lo cual controla el tiempo de residencia de éste en la interfase sólido-disolución (Pinzón-Bedoya, 2009), aunque existen una gran variedad de ellos los más ampliamente utilizados para describir procesos de adsorción son: modelo de pseudo-primero orden, modelo de pseudo-segundo orden y modelo de Elovich. El criterio para determinar cuál de estos modelos representa adecuadamente dicha dinámica es mediante la comparación del coeficiente de correlación (R^2) obtenido de la gráfica correspondiente al modelo, considerando que, si $R^2 = 1$ o tenga el valor más cercano a 1 indicará un mejor ajuste (González, 2011). En general, la remoción de contaminantes de soluciones acuosas por adsorción depende de los mecanismos químicos que involucran las interacciones de dichos contaminantes con los grupos activos específicos asociados con la pared celular del adsorbente (Bai, 2002). Por lo tanto, las cinéticas de la adsorción indican la evolución de cada una de las etapas a través de las cuales ésta se lleva a cabo y cuál de ellas es la que controla el proceso.

Tabla 6 - Modelos cinéticos de adsorción

Modelo cinético	Descripción	Parámetros a graficar
Pseudo-primer orden	Esta fue la primera ecuación de velocidad para la sorción de los sistemas líquido-sólido basado en la capacidad de carga sólida. se basa en la suposición de que a cada molécula de adsorbato se le asigna un sitio de adsorción del material adsorbente.	$\text{Log}(Q_t) \text{ vs } t$
Pseudo-segundo orden	Este modelo fue desarrollado por Ho y McKay (Ho, 1999) y dado a conocer en 1999. En él se supone que el adsorbato se adsorbe en más de un sitio activo del adsorbente	$t/Q_t \text{ vs } t$
Modelo de Elovich	Este modelo posee aplicación general en los procesos de quimiosorción, supone que los sitios activos del adsorbente son heterogéneos (Cheung, 2001) y por ello exhiben diferentes energías de activación, basándose en un mecanismo de reacción de segundo orden para un proceso de reacción heterogénea.	$Q_t \text{ vs } \text{log}(t)$

Para la elaboración de las cinéticas de remoción es necesario calcular el parámetro Q_t , el cual hace referencia a la capacidad de adsorción a un tiempo dado (t) y se obtiene a partir de la siguiente ecuación (Meroufel, 2013):

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times v}{m}$$

Donde:

Q_t = Cantidad adsorbida por el adsorbente a un tiempo (t) determinado.

C_0 = Concentración inicial en solución.

C_t = Concentración de adsorbato a un tiempo (t) determinado

m = masa de adsorbente empleada.

v = volumen de solución empleado.

3.8.- Isotermas de adsorción

3.8.1.- Isotherma de Langmuir

La isoterma de Langmuir es un modelo matemático que se usa para describir el equilibrio entre el adsorbato y el adsorbente en una superficie homogénea, ampliamente utilizado para estudios de adsorción por lote, se emplea en el ajuste de datos experimentales relacionados con la adsorción de contaminantes como metales pesados, colorantes y sustancias orgánicas por adsorción sobre diversos materiales tales como carbón activado, residuos agrícolas, arcilla, entre otros (Uma et al., 2013) de igual forma permite estimar la capacidad de adsorción de un material. El modelo de adsorción asume lo siguiente:

- Las moléculas líquidas y gaseosas poseen un comportamiento ideal.
- Se genera una monocapa en la superficie del adsorbente (Foo, 2009). así mismo, cada sitio en el adsorbente tiene posibilidad de ser adsorbido
- Todos los sitios en la superficie son equivalentes.
- Una molécula de adsorbato es inamovible.

A partir del modelo de isoterma de Langmuir se puede estimar la capacidad máxima de adsorción producida por el cubrimiento completo en monocapa de la superficie del adsorbente. La forma lineal del modelo se expresa como (Ortega, G. C. 2013):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)x v}{m}$$

Donde:

q_e = Cantidad adsorbida por el adsorbente al equilibrio.

C_0 = Concentración inicial en solución.

C_e = Concentración de adsorbato al equilibrio.

m = masa de adsorbente empleada.

v = volumen de solución empleado.

Los isothermas de adsorción describen la relación entre la concentración al equilibrio del adsorbato de las fases sólida y líquida del sistema a una temperatura constante. De los datos experimentales se pueden obtener isothermas que exhiben distintas formas (Figura 8), tales como: lineal, favorable, altamente favorable, irreversible y desfavorable (McCabe et al., 2001) (Tabla 7).

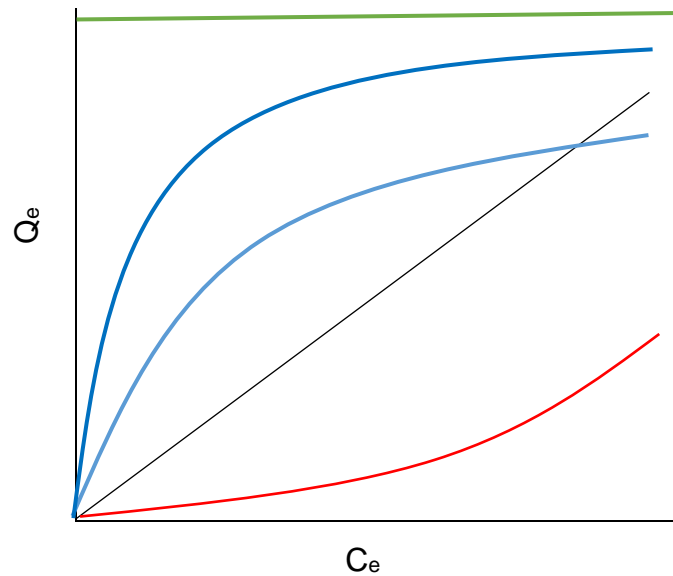


Figura 8 - Formas de la isoterma de Langmuir

Tabla 7 - Descripción de las formas de la isoterma de Langmuir

Forma	Descripción
Irreversible	Una curva irreversible describe un sistema casi ideal en términos de adsorción, sin embargo, el material adsorbente pierde su valor puesto que no se puede recuperar.
Altamente favorable	La curva convexa describe un sistema donde el adsorbente es selectivo hacia el adsorbato.
Favorable	
Lineal	Una recta que comienza desde el origen, muestra que el adsorbente no es selectivo hacia el adsorbato
Desfavorable	Pobre interacción entre Adsorbente y adsorbato.

3.8.2.- Isoterma de Freundlich

El modelo de isoterma de Freundlich contempla un sistema donde el fenómeno de adsorción está descrito por un equilibrio para superficies energéticamente heterogéneas, mismas que están conformadas por grupos de sitios de adsorción de energías características. Así mismo este modelo supone que durante el proceso de adsorción se ocupan inicialmente las posiciones de mayor afinidad, posteriormente el resto, por lo que se genera la formación de una multicapa (Castellar et al., 2013). Para evaluar la isoterma de Freundlich se tienen en cuenta las siguientes consideraciones:

- Temperatura constante.
- Superficie rugosa o heterogeneidad de la misma que afecta la capacidad de adsorción debido a que existe más de un sitio activo en la superficie (Tan et al., 2017).
- Los sitios de activación tienen una distribución exponencial de la energía.
- No supone la formación de una monocapa.

Los parámetros utilizados para graficar la isoterma de Freundlich son los logaritmos de C_e y Q_e , mismos que devuelven una ecuación de recta que puede usarse como aproximación lineal para calcular las constantes que describen la dinámica del modelo según la siguiente ecuación (Arroyo et al., 2018):

$$\ln\left(\frac{X}{m}\right) = \ln(k_f) + \frac{1}{n} \ln(C_e)$$

Donde:

X/m = cantidad adsorbida por peso unitario de adsorbente.

K_f = capacidad de adsorción.

n = Intensidad de adsorción (constante adimensional).

C_e = Concentración de adsorbato al equilibrio.

La isoterma de Freundlich es aplicable a un sistema de adsorción siempre que al graficar los logaritmos de los parámetros obtenidos mediante datos experimentales devuelva una línea recta, para tal fin se emplea la forma linealizada del modelo, la cual se presenta a continuación (Figura 9) (Haghdoost et al., 2017):

Freundlich $\ln(Q_e) = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_f$ Graficar: $\ln(Q_e)$ vs $\ln(C_e)$

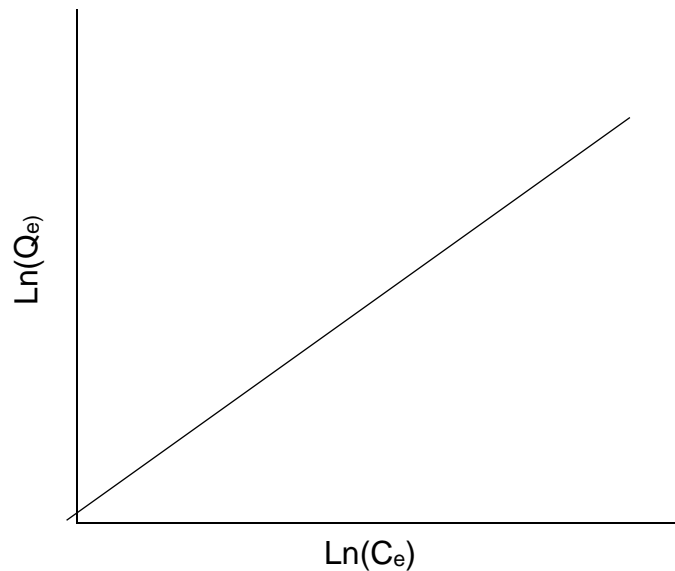


Figura 9 - Grafica de la forma linealizada de la isoterma de Langmuir

Donde $1/n =$ pendiente y $\ln(K_f) =$ intercepto

IV.- JUSTIFICACIÓN

En el intervalo de tiempo que va del 2000 al 2015 el volumen de derrames accidentales de petróleo y sus derivados en México, fue calculado en 554,978 toneladas, afectando suelo, agua y atmósfera.

Una de las principales actividades económicas en el estado de Morelos es la producción de caña de azúcar, dicha actividad genera aproximadamente 2 millones de toneladas de producto al año (Servicio de información agroalimentaria y pesquera, 2007) y de ella deriva una importante cantidad de residuos agroindustriales sólidos, tales como el bagazo de la caña, que es utilizado en gran proporción como combustible o confinado en rellenos sanitarios, lo que genera impactos ambientales severos en aire, agua, suelo y la salud humana. Actualmente los sorbentes utilizados para la remoción de hidrocarburos pueden clasificarse como sintéticos fabricados con base en poliuretano/polipropileno y materiales naturales/celulósicos con tratamiento (REF), sin embargo, dichos materiales sintéticos no son biodegradables y esto los coloca en desventaja como alternativa viable para su uso en biorremediación.

Otros bioadsorbentes estudiados para su uso en remoción de hidrocarburos de medio acuoso son el algodón (Choi, 1996) lana (Radetic et. al, 2003), paja de arroz (Sun et. al, 2002) fibra de kapok (Hori et. al, 2000). Estos residuos tienen en común con el bagazo de caña el estar localmente disponibles y ser de bajo costo, por lo que su reuso representa una mejor alternativa que desecharlos.

Por lo anterior el proyecto está enfocado en buscar alternativas de aprovechamiento de dichos residuos, dado que estos tienen el potencial de desempeñar un papel en la remediación de aguas contaminadas con hidrocarburos (Figura 10).

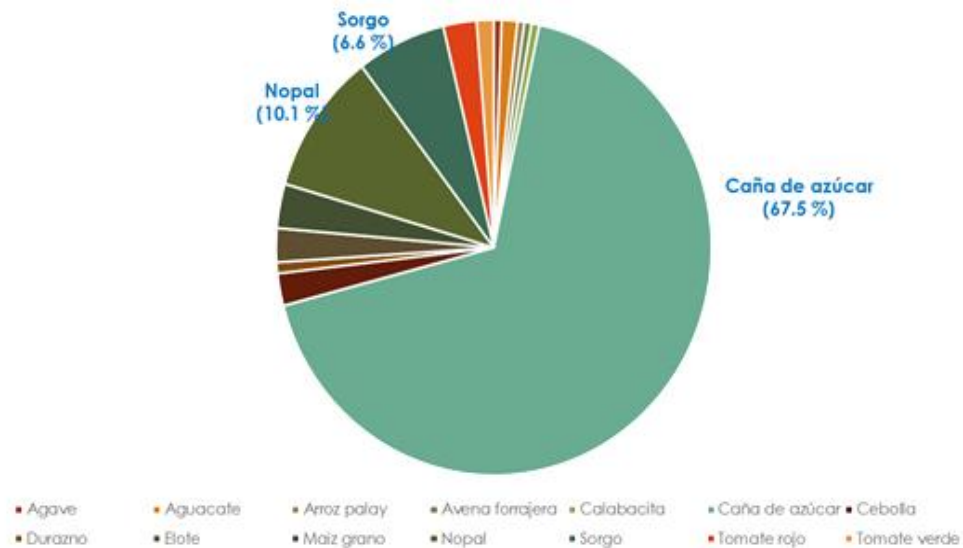


Figura 10 - Porcentajes de producción agrícola, fuente: Agenda de Innovación Tecnológica del Estado de Morelos. SAGARPA 2013.

V.- OBJETIVOS

5.1.- General

Remover hidrocarburos alifáticos en medio acuoso empleando bagazo de caña, con y sin tratamiento térmico.

5.2.- Específicos

1. Caracterización del bagazo de caña mediante técnicas de análisis estructural.
2. Optimización de las temperaturas empleadas en el tratamiento térmico del material adsorbente para la remoción de hidrocarburos.
3. Evaluar los porcentajes de remoción.
4. Determinar las isotermas de Langmuir y Freundlich para describir el fenómeno de adsorción.

VI.- METODOLOGÍA

6.1.- Tratamiento térmico

Para el presente proyecto se empleó bagazo de caña de la especie *Saccharum officinarum*, perteneciente a la familia botánica *Poaceae*, al género *Saccharum*, actualmente la producción de caña se sustenta de tres variedades que son CP 72-2086, Mex 69-290 y Mex 79-431, una vez concluida la cosecha se dispone del bagazo de forma congregada. El bagazo se obtuvo de los desechos producidos en el Fideicomiso Ingenio Emiliano Zapata ubicado en el estado de Zacatepec, Morelos. El secado se realizó a temperatura ambiente durante 24 horas, en la campana de extracción.

El tratamiento térmico contempla la exposición de la fibra a dos temperaturas distintas (200 y 250°C), dicho tratamiento se llevó a cabo en una mufla durante 3 horas para cada temperatura, en condiciones atmosféricas normales, empleando 10 g de bagazo de caña por tratamiento, una vez concluido el tratamiento, el material se trituró empleando un molino electrónico y se almacenó en frascos de vidrio. Posterior al tratamiento térmico y con el fin de estudiar los cambios producidos por el mismo, en el material se lleva a cabo la caracterización mediante espectroscopía infrarroja y FESEM (análisis elemental y microscopía electrónica de barrido).



Figura 11 -Cambio de la coloración observado posterior al tratamiento térmico (a) Sin tratamiento, (b) a 200 °C y (c) a 250 °C)

6.2.- Análisis de la fibra mediante el programa Image J

Image J es un programa de procesamiento de imagen digital de dominio público, programado en el lenguaje Java desarrollado en el National Institute of Health USA, es una herramienta empleada para procesar imágenes y una de sus aplicaciones es la medición del número y área tanto individual como también promedio, de los poros presentes en la fibra antes y después de cada tratamiento directamente desde las micrografías obtenidas por FESEM. Dado que el material es irregular tanto en relieve como en distribución porosa, el análisis se llevó a cabo identificando zonas lo más homogéneas posible donde dicha distribución fuese fácilmente observable, esto con el fin de poder observar cómo cambia el material una vez que es sometido a los tratamientos.



Figura 12 - Procesamiento de la micrografía para la fibra sin tratamiento usando ImageJ.

El procedimiento de medición de los poros consta de los siguientes pasos:

1. Abrir el programa Image J, seleccionar "file" y abrir el archivo de la micrografía en formato .TIF.
2. Ir a "Analyze", click en "set scale" y verificar la aparición por default de los siguientes valores: Distance in pixels: 0
 - Known distance: 0
 - Pixel aspect ratio: 1
 - Unit of length:

Una vez que estén verificados clic en OK.

3. Seleccionar la herramienta "Straight" y trazar una línea recta con sin ángulo a través de la escala.
 - Nuevamente en "Analyze", dar click en "set scale" y cambiar los valores de la siguiente forma:
 - Distance in pixels: Registra el valor de la medida en automático.
 - Known distance: Anotar el valor de la escala de la micrografía
 - Pixel aspect ratio 1
 - Unit of length: anotar la unidad en la que se mide la escala, en este caso son μm

Por último, dar clic en OK.

4. Una vez que se han realizado todos estos pasos ya se puede comenzar con las mediciones de los poros con la herramienta de dibujo libre en caso de que las formas disponibles no sean compatibles con las de los poros.

6.3.- Preparación de soluciones estándar

La preparación de estándares de los hidrocarburos alifáticos se realizó empleando diclorometano (CH_2Cl_2) grado HPLC (High performance liquid chromatography por sus siglas en inglés). Para el proyecto se seleccionaron aquellos hidrocarburos que corresponden a la fracción del petróleo crudo que comprende cadenas de más de 20 átomos de carbono pertenecientes a la familia de lubricantes/parafinas y combustóleo pesado (C_{20} – C_{35}), en específico Eicosano ($\text{C}_{20}\text{H}_{42}$), Tetracosano ($\text{C}_{24}\text{H}_{50}$), Hexacosano ($\text{C}_{26}\text{H}_{54}$) y Octacosano ($\text{C}_{28}\text{H}_{58}$) (Tabla 8), todos ellos de grado analítico (Sigma-Aldrich). Inicialmente se preparó una solución que contenía los cuatro compuestos a una concentración de 500 ppm, posteriormente se preparó a partir de esta, una mezcla con una concentración de 25 partes por millón, que fue utilizada como estándar para la identificación de los tiempos de retención en cromatografía. Posteriormente se preparó otro lote de soluciones con una concentración de 500 ppm para cada hidrocarburo (Icosano, Tetracosano, Hexacosano y Octacosano), de las cuales se tomó el volumen necesario para alcanzar una concentración de 25 ppm para realizar los ensayos de adsorción por lote (batch).

Tabla 8 - Propiedades fisicoquímicas de los hidrocarburos alifáticos estudiados.

Nombre	Formula mínima	Masa molecular	Punto de fusión
Eicosano	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	282.55 g/mol	36.48 °C
Tetracosano	$\text{C}_{24}\text{H}_{50}$	338.70 g/mol	48 - 54 °C
Hexacosano	$\text{C}_{26}\text{H}_{54}$	366.71 g/mol	56 - 59 °C
Octacosano	$\text{C}_{28}\text{H}_{58}$	394.80 g/mol	60 - 62 °C

6.3.- Diseño experimental

El diseño experimental para los ensayos de remoción contemplando los tratamientos es un diseño factorial: $3^2 = 9$, de los cuales se realizaron ensayos de remoción en tres tiempos diferentes, T1 (20 min.), T2 (40 min.) y T3 (60 min.), para así determinar la temperatura y tiempo óptimos para la remoción de hidrocarburos alifáticos a una misma concentración de 25.0 partes por millón (Tabla 9).

Tabla 9 - Diseño experimental para los ensayos de remoción.

	T1	T2	T3
Ta	Ta, T1	Ta, T2	Ta, T3
Tm1	Tm1, T1	Tm1, T2	Tm1, T3
Tm2	Tm2, T1	Tm2, T2	Tm2, T3

6.4.- Ensayo de adsorción batch (por lotes)

Para las muestras problema se tomaron 50 mL de agua de la llave que se colocaron en vasos de precipitado de 250 mL, a los cuales se les añadió el volumen necesario de la solución estándar de hidrocarburos alifáticos para llegar a una concentración final de 25 partes por millón, una vez preparada la muestra problema, esta se puso en contacto con 1.0 g de fibra y se mantuvo en agitación constante

durante los tres tiempos contemplados en el diseño experimental (20, 40 y 60 minutos), adicional a las tres muestras problemas preparadas, se preparó un blanco y un estándar, el blanco únicamente consistió en 50 mL de agua de la llave en contacto con 1.0 g de fibra y agitación durante 60 minutos, para cada ensayo a diferentes temperaturas de tratamiento, el estándar se preparó de la misma manera para cada ensayo de remoción, tomando 50 mL de agua de la llave y adicionando el volumen necesario de la solución estándar de hidrocarburos alifáticos para llegar a una concentración de 25 partes por millón.

6.5.- Extracción de los hidrocarburos

Una vez que se finalizó con cada uno de los tratamientos, se procedió a la extracción de los hidrocarburos remanentes en el agua. La extracción se llevó a cabo mediante el uso de cartuchos de extracción en fase sólida en (EFS), empacados con resina en fase reversa C8. A continuación se describe el procedimiento:

- Inicialmente se acondiciona cada uno de los cartuchos con 5 mL de metanol y un lavado posterior con 5 mL de agua destilada.
- Una vez acondicionados los cartuchos se dejan 20 min en aclimatación.
- Posteriormente se filtran a través del cartucho los 50 mL de muestra sometida a la remoción de los hidrocarburos, empleando vacío de -40 kPa asociada a un flujo de 4 mL/min.

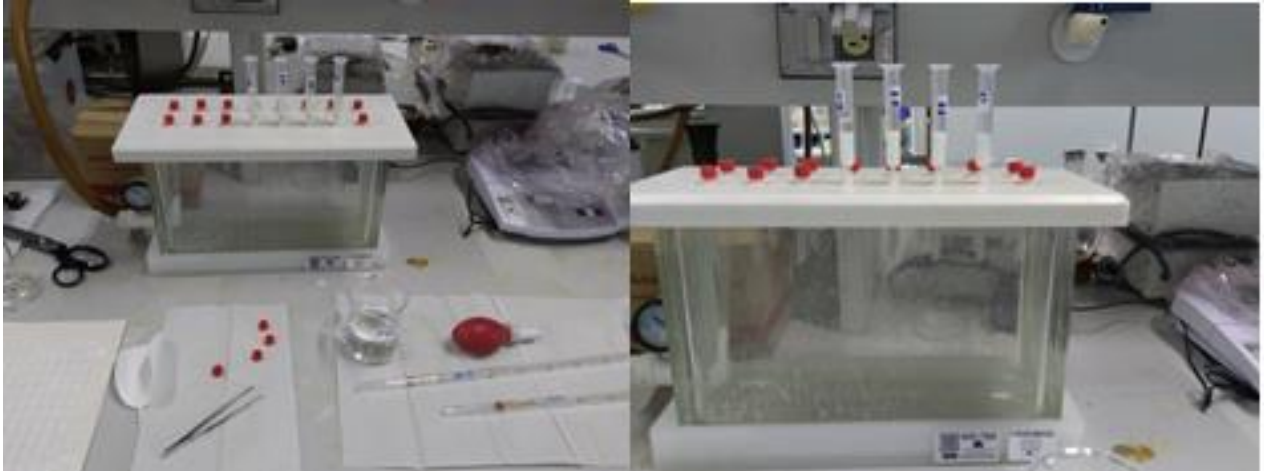


Figura 13 - Montaje del experimento de extracción en fase sólida para los ensayos de extracción.

- Para la extracción de los hidrocarburos de los cartuchos, se realizó la elución empleando 3 mL de CH_2Cl_2 , posteriormente el eluato se pasó por sulfato de sodio anhidro seco, para eliminar trazas de agua, y se transfiere a viales de 1 mL.



Figura 14 - elución empleando 3 ml de CH_2Cl_2

- Finalmente, los extractos se llevaron hasta sequedad con nitrógeno grado cromatográfico a flujo constante y presión de ~40 Psi, y se re-aforaron a 1.0 mL con diclorometano.



Figura 15 - Secado con nitrógeno grado cromatográfico

6.6 Análisis cromatográfico

Para el análisis cromatográfico se empleó el Cromatógrafo de Gases Agilent Technology 6890 acoplado a un detector de masas 5973N, el programa utilizado para el procesamiento de los cromatogramas fue el CHEMSTATION 2. el modo de ionización es por Impacto Electrónico (IE). Para llevar a cabo la separación de los compuestos se utilizó una columna HP-5MS ((5%-fenil)-metilpolisiloxano) de 30 m de largo x 0.25 mm de diámetro interno con pared recubierta con 0.25 μm de espesor. La fase móvil utilizada fue gas helio grado cromatográfico (99.998%). El método de inyección de la muestra fue en el modo splitless y la siguiente rampa de temperatura: temperatura inicial 70°C, con incrementos de 10°C/ min hasta llegar a 25°C, durante 13 minutos.

Se empleó el método de monitoreo de ion selectivo SIM (Selective Ion Monitoring por sus siglas en ingles), registrado bajo el nombre de: C:\MSDCHEM\2\METHODS\280219.M (Chemstation Integrator).

VII- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1.- Resultados obtenidos con FESEM

Se realizaron observaciones para la fibra sin tratamiento y con tratamiento térmico (200°C y 250 °C).

La figura 16 muestra la morfología superficial para las fibras sin tratamiento (a), con tratamiento térmico a 200°C (b) y con tratamiento térmico a 250°C (c), con un acercamiento a 100 µm. Es evidente que existe un cambio notable en la morfología superficial de la fibra natural y tratada térmicamente.

En la Figura 17 se puede notar que la fibra natural tiene una morfología superficial mayormente lisa y poco porosa, la superficie pudiese estar compuesta principalmente de materiales como hemicelulosa, lignina y pectina (Chen, H., 2018). En la figura 18, correspondiente a la fibra con tratamiento térmico a 200°C se puede apreciar un cambio significativo en la morfología en comparación con la fibra natural, la superficie adquiere un relieve más irregular y algunos indicios de plegamiento, lo cual pudiese estar relacionado con un incremento en la porosidad del material. En la figura 19, correspondiente a la fibra con tratamiento térmico a 250°C, se puede apreciar un cambio importante en la morfología superficial del material en comparación a la fibra natural y la fibra con tratamiento a 200°C, el relieve se vuelve

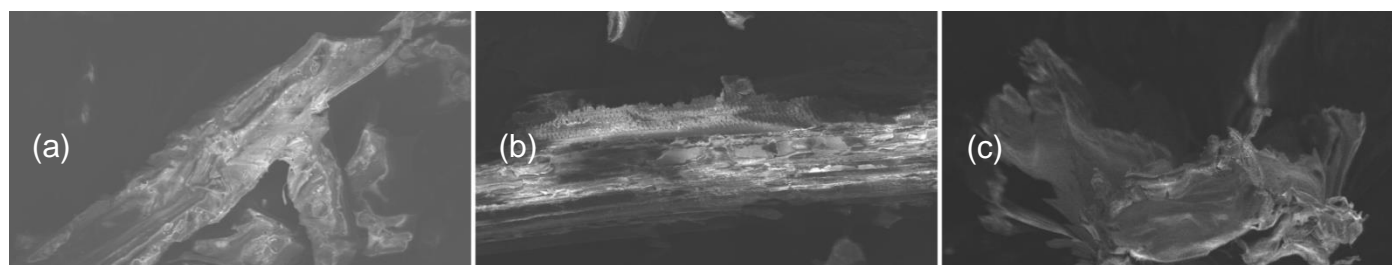


Figura 16 - Micrografías comparativas entre la fibra natural (a), con tratamiento térmico a 200°C (b) y con tratamiento térmico a 250°C (c).

mucho más irregular, el plegamiento es mucho más evidente y la porosidad del material aumenta, dichos poros son mayoritariamente ovalados en su forma.

Micrografías obtenidas para la fibra sin tratamiento térmico. -

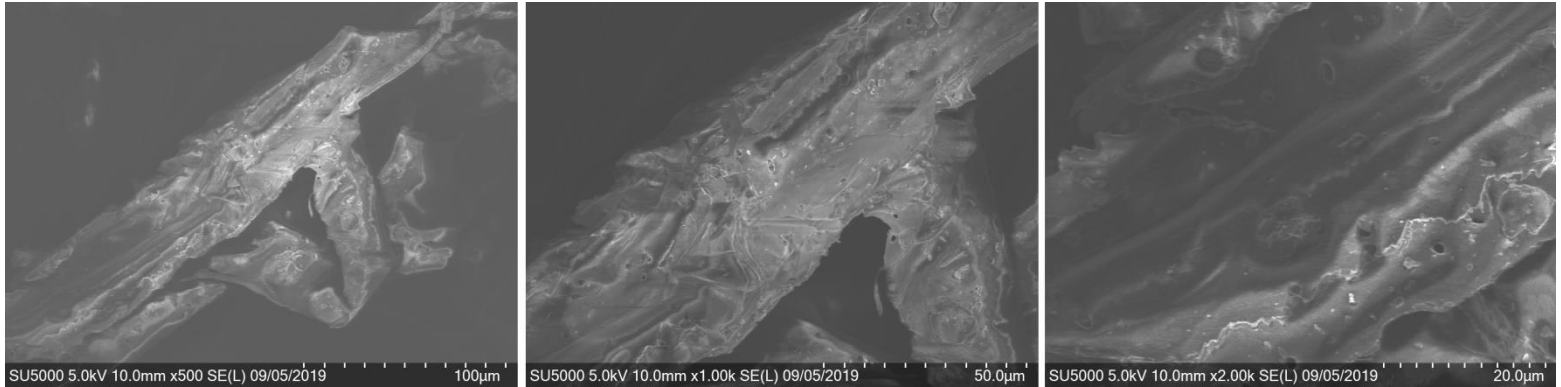


Figura 17 - Micrografía SEM de la fibra de caña natural.

Micrografías obtenidas para la fibra con tratamiento térmico a 200°C.-

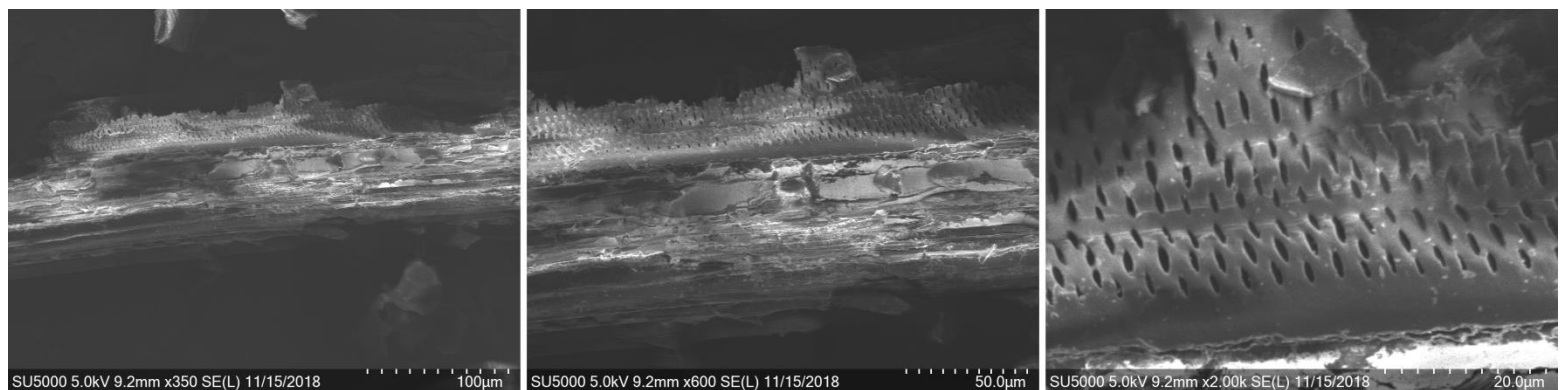


Figura 18 - Micrografía SEM de la fibra de caña con tratamiento térmico a 200°C.

Micrografías obtenidas para la fibra con tratamiento térmico a 250°C.-

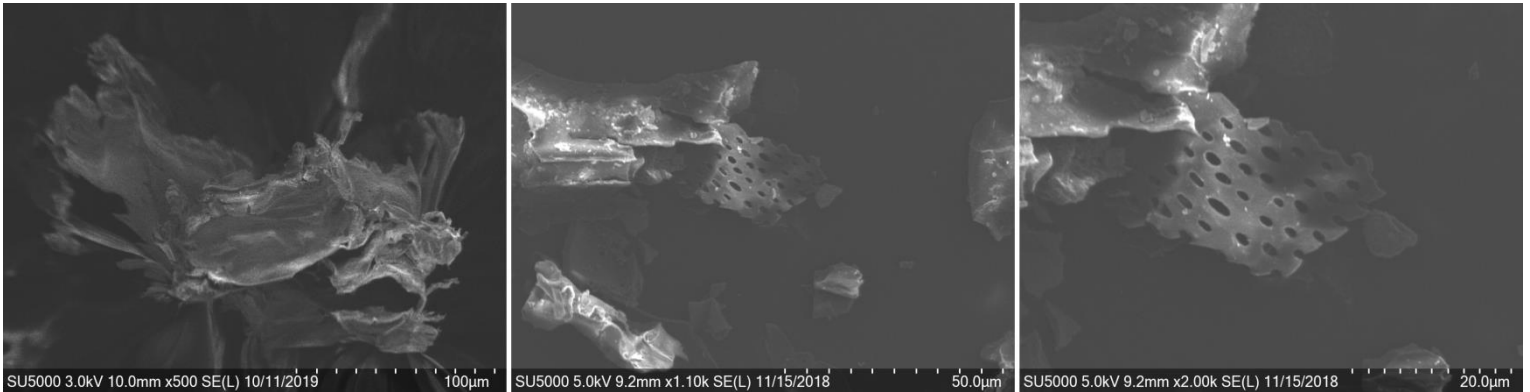


Figura 19 - Micrografía SEM de la fibra de caña con tratamiento térmico a 250°C.

La fibra es un biopolímero amorfo, anisotrópico y poroso según la evidencia obtenida por el método de SEM, carece de una orientación aparente y presenta un plegamiento sobre la superficie, todos puntos congruentes con el análisis de SEM obtenido por M. Hussein et al. 2008, donde de la misma forma se estudia la morfología del bagazo de caña y se llega a la conclusión de que este tipo de morfologías son óptimas para la capacidad de adsorción del material.

7.2.- Resultados obtenidos de ImageJ

De acuerdo al tamaño y la distribución de porosidades en la muestra de análisis se define un número representativo de poros para medirlos y posteriormente calcular el tamaño de poro promedio. Es importante que las mediciones se realicen de manera aleatoria; por lo que se puede apreciar en la micrografía, el tamaño de poro tamaño parece homogéneo y globalmente exhibe una forma ovalada.

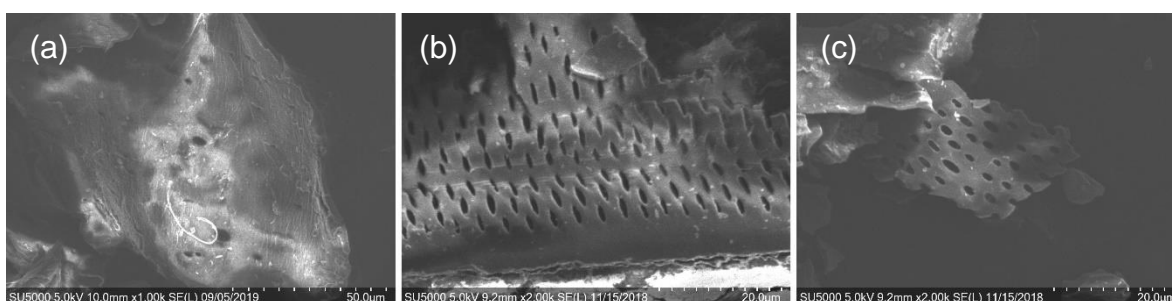


Figura 20 - Micrografías utilizadas para el análisis poroso de la fibra natural (a), con tratamiento térmico a 200°C (b) y con tratamiento térmico a 250°C (c).

El número representativo de poros para la medición se estableció como nueve, de acuerdo a que es la cantidad de poros que pueden ser medidos de manera clara en la micrografía de la fibra sin tratamiento y ello nos permite establecer un parámetro homogéneo para el análisis de las otras dos micrografías.

Tabla 10 - Mediciones del área de poro promedio para las fibras

	Fibra sin tratamiento	Fibra tratada a 200°C	Fibra tratada a 250°C
Medición	Área del poro (μm)	Área del poro (μm)	Área del poro (μm)
1	2.32	2.64	1.86
2	3.13	2.55	2.46
3	0.82	1.53	1.16
4	0.46	0.95	3.34
5	0.38	1.39	1.03
6	0.25	3.37	2.26
7	0.23	0.74	1.75
8	0.11	1.68	1.18
9	0.61	1.44	1.43
Promedio	0.92	1.71	1.83

7.3.- Resultados obtenidos mediante IR

En el proyecto de tesis la espectroscopia infrarroja se utilizó para la caracterización de fibra de caña para los distintos tratamientos dado que nos ayuda a conocer los grupos funcionales de las fibras antes y después de los tratamientos.

7.3.1.- Análisis por IR de la fibra sin tratamiento térmico

Los espectros de IR mostraron para la fibra sin tratamiento térmico (Figura 21) bandas importantes en las regiones de $3,300\text{ cm}^{-1}$ que corresponde al estiramiento del grupo funcional hidroxilo (OH), $2,900\text{ cm}^{-1}$ que corresponde al estiramiento del enlace C-H, y $1,000\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a la presencia de alquenos monosustituídos.

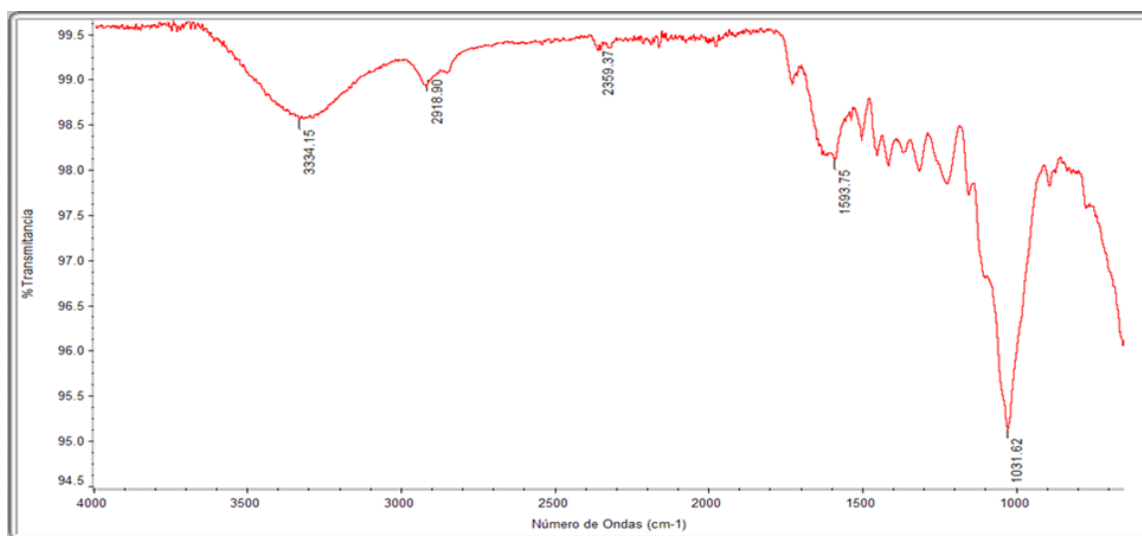


Figura 21 - Espectro de IR obtenido para la fibra sin tratamiento

7.3.2.- Análisis por IR de la fibra con tratamiento térmico a 200°C

Para el tratamiento térmico a 200°C (Figura 22) se observa una clara banda a aproximadamente 3300 cm⁻¹ que corresponde al estiramiento del grupo funcional hidroxilo (OH), generalmente asociado a interacciones intermoleculares, también se puede observar una banda a aprox. 1,000 cm⁻¹ que corresponde a la presencia de un alquenos monosustituidos, a pesar de que en términos de IR no se percibe una diferencia notable el color de la fibra para ambos tratamientos si se observó un cambio en la intensidad del color, que paso de opaco a marrón intenso.

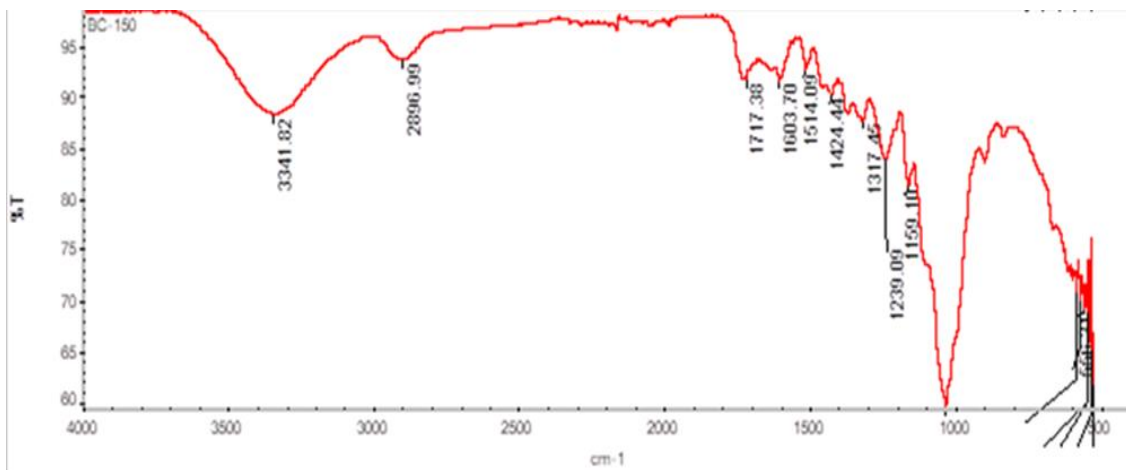


Figura 22 - Espectro de IR obtenido para la fibra con tratamiento térmico a 200°C

7.3.3.- Análisis por IR de la fibra con tratamiento térmico a 250 °C

Para el tratamiento térmico de 250°C (Figura 23) se observa decrecimiento importante para la banda correspondiente al grupo funcional hidroxilo (OH), que a su vez se puede asociar con la pérdida de agua, esto se ve reflejado en la proporción entre átomos de C y O obtenida mediante análisis elemental, otras bandas de notable importancia son las que están a aprox. 1,600 y 1,700 cm^{-1} , dichas bandas corresponden a un enlace tipo C=C adyacente en α , β a una cetona y al estiramiento de un enlace C=O respectivamente, para este tratamiento se observó un notable cambio en la coloración, pues el material tomó un color negro intenso, esto debido al proceso de calcinación.

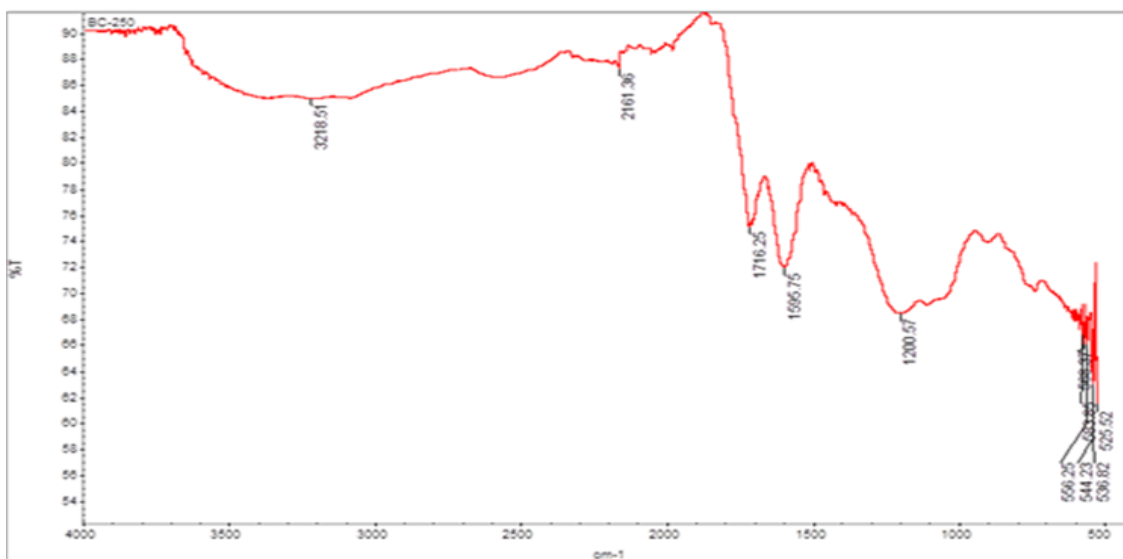


Figura 23 - Espectro de IR obtenido para la fibra con tratamiento térmico a 250°C

7.4.- Resultados obtenidos por análisis elemental

Para el tratamiento a 200 °C los elementos predominantes en la muestra son C y O, otros elementos presentes en mucho menor proporción son Si y K. Para el tratamiento térmico a 250 °C Los elementos predominantes en la muestra son C y O, debido al fenómeno de calcinación, ahora el carbono se encuentra en mayor proporción, otros elementos presentes en mucho menor proporción son Si, K, Mg y Ca (Tabla 11).

Tabla 11 - % de masa presente para cada átomo de análisis elemental

Fibra	Análisis elemental (%)					
	Carbono	Oxígeno	Si	K	Mg	Ca
Natural	63.70	35.64	0.44	0.17	-	-
Tratada a 200°C	51.36	44.77	0.28	0.10	-	-
Tratada a 250°C	68.34	30.49	0.51	0.23	0.10	0.16

El cambio en la proporción porcentual de átomos presentes se muestra a continuación (Figura 24):

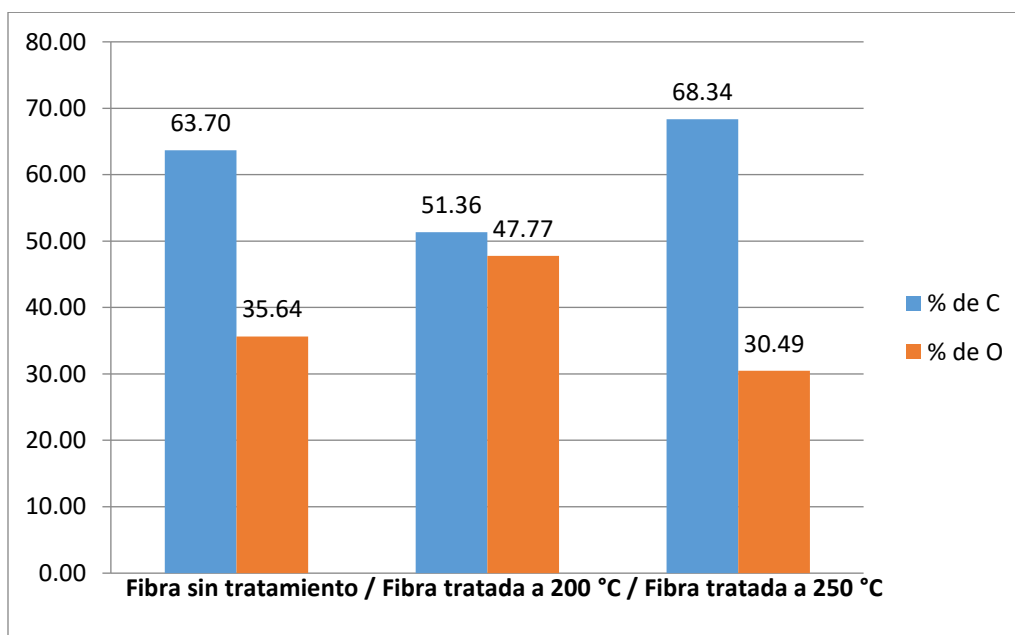


Figura 24 - Composición porcentual de Carbono y Oxígeno

7.5.- Cuantificación de hidrocarburos alifáticos (HA)

La cuantificación de HA se llevó a cabo mediante cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, previo a los ensayos de extracción se corrió un estándar de una mezcla de los hidrocarburos alifáticos seleccionados a una concentración de 25.0 partes por millón para identificar sus tiempos de retención en modalidad de monitoreo de ion selectivo - SIM (Selective Ion Monitoring, por sus siglas en inglés). Los tiempos de retención obtenidos son los siguientes:

Tabla 12 - Tiempos de retención obtenidos para los analitos de interés

Especie	TR (min)
C ₂₀	15.4
C ₂₄	19.09
C ₂₆	21.6
C ₂₈	25.5

Adicionalmente para la identificación de los compuestos se obtuvieron los espectros de masas, para cada especie analizada, estos fueron comparados con la biblioteca digital (NIST) disponible en el equipo con el fin de corroborar la asignación inequívoca de cada especie. Ya que se trata de moléculas de la misma especie los patrones de fragmentación obtenidos son similares excepto por el ion molecular, esta tendencia es común sobre todo en hidrocarburos alifáticos, cuyos picos más abundantes son los que corresponden a un $m/z = 57, 71, 85$ (Figuras 26, 27, 28, 29).

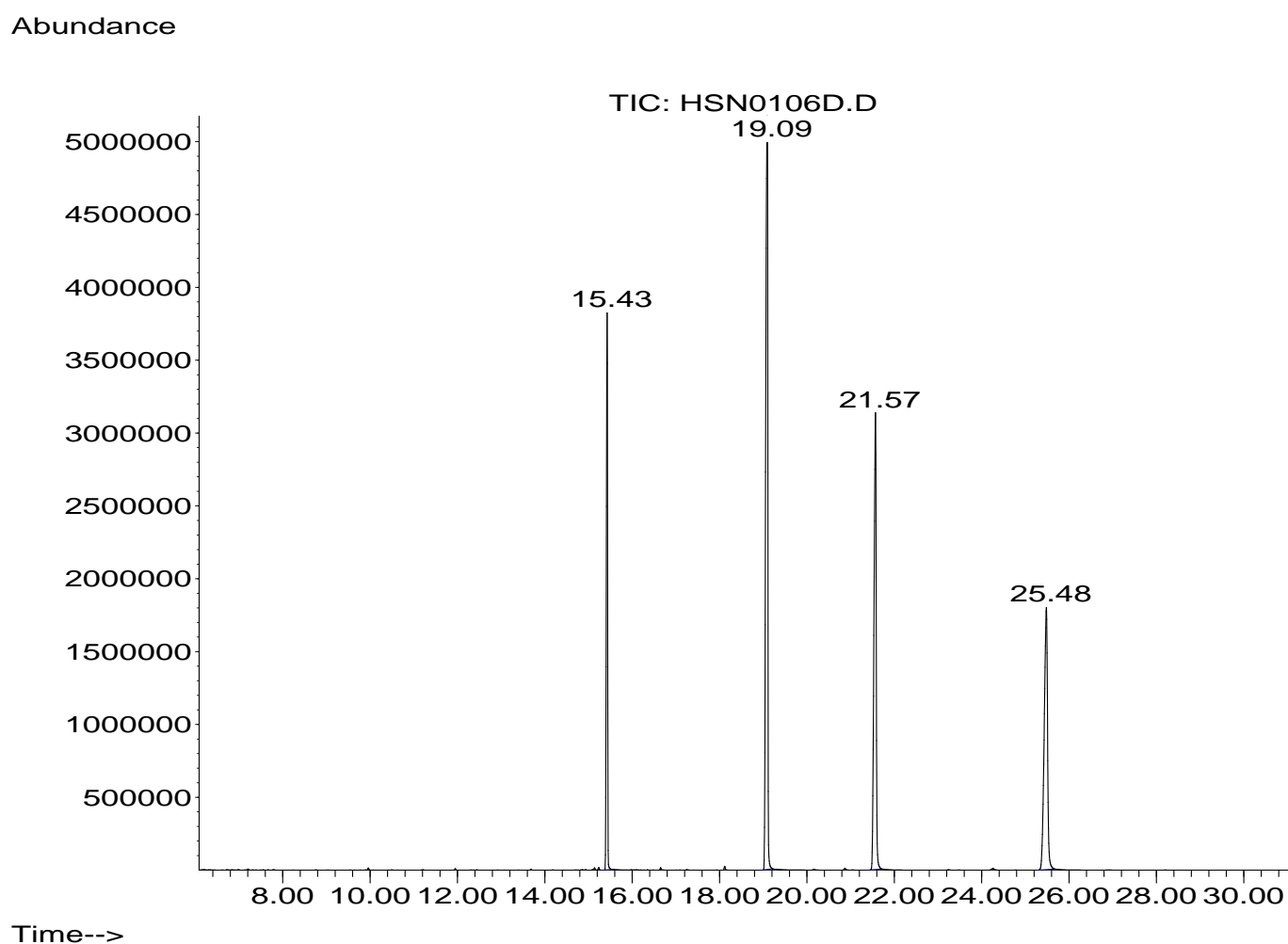


Figura 25 - Cromatograma de solución estándar de la mezcla de hidrocarburos alifáticos

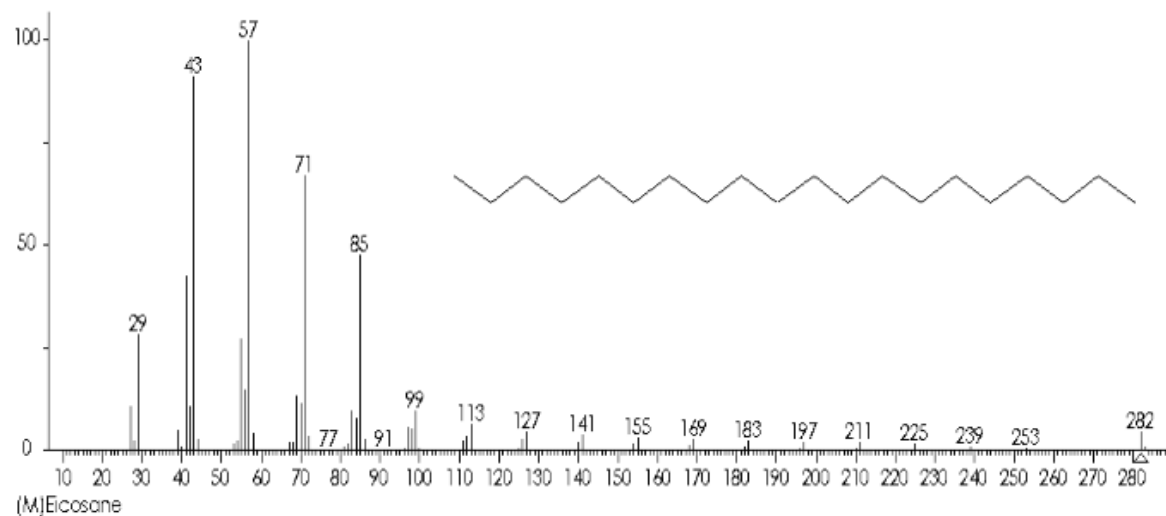


Figura 26 - Espectro de masas del Eicosano, base de datos NIST

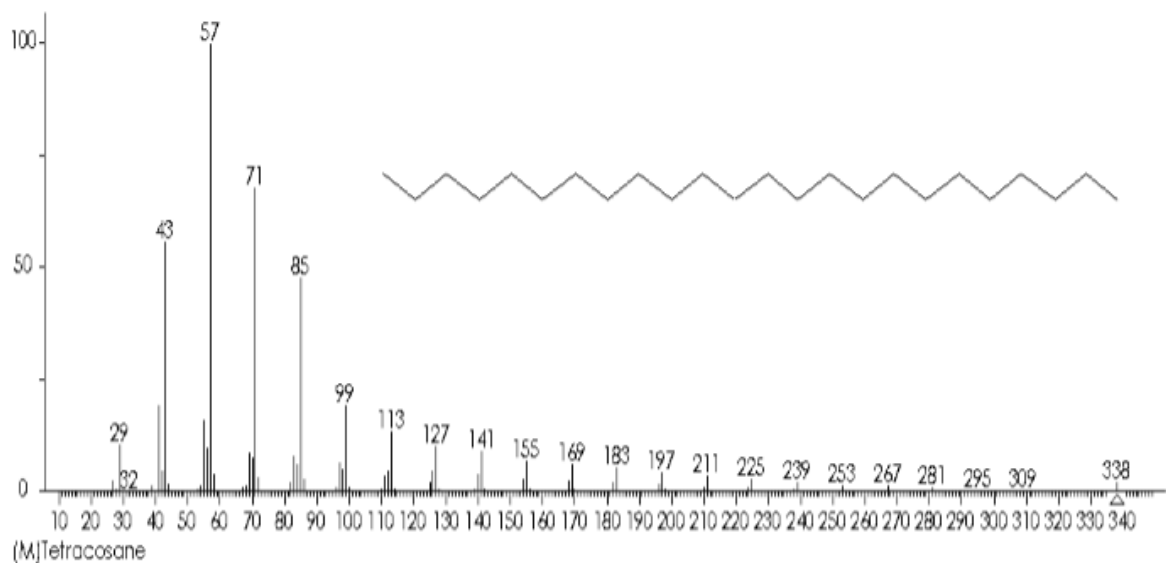


Figura 27 - Espectro de masas del Tetracosano, base de datos NIST

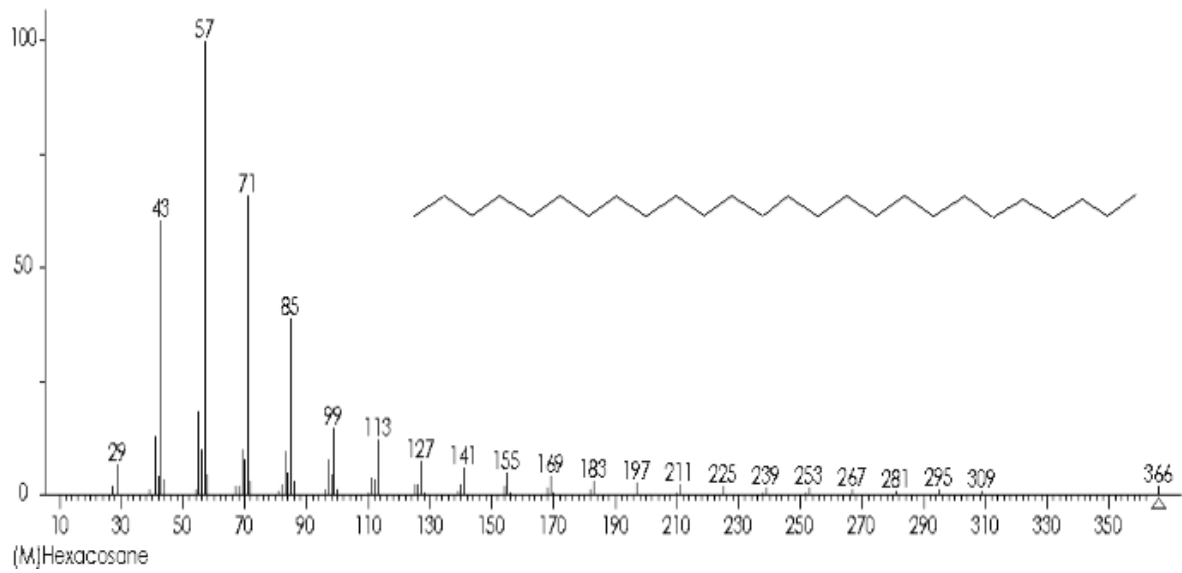


Figura 28 - Espectro de masas del Hexacosano, base de datos NIST

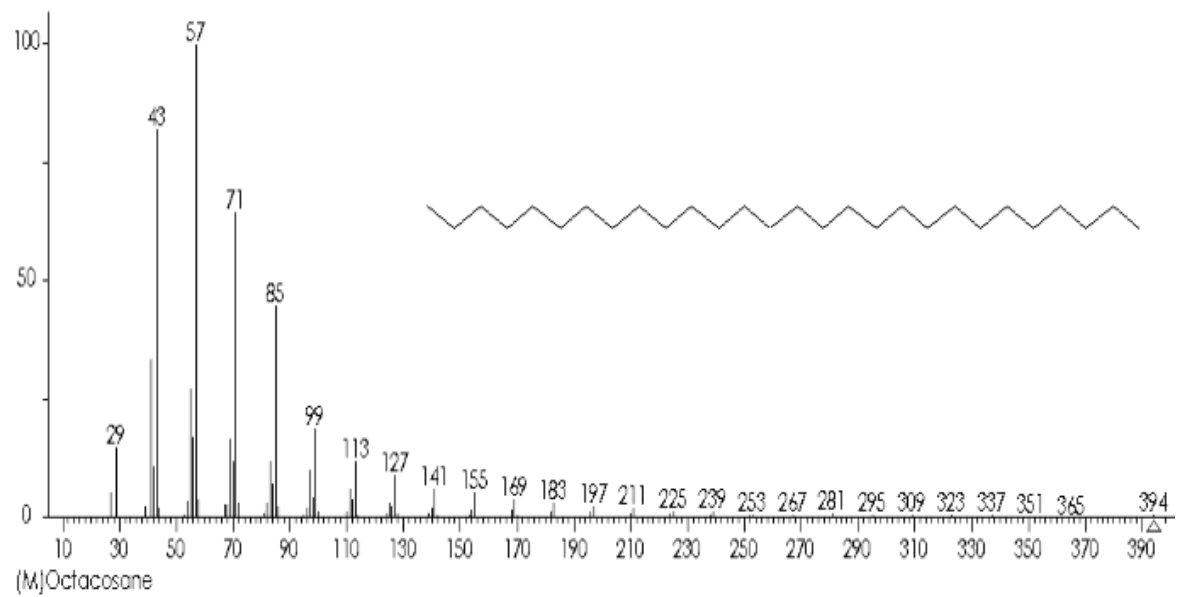


Figura 29 - Espectro de masas del Octacosano, base de datos NIST

Una vez identificados los compuestos de interés, se procedió a realizar los ensayos de extracción, para su cuantificación por cromatografía de gases, una vez obtenidos los resultados se usó el área del pico de cada extracción para realizar los cálculos de remoción y recuperación a partir del estándar. Previo a los cálculos se realizó una corrección de área sobre el estándar, para dicha corrección se resta el área obtenida para el blanco correspondiente al tiempo de retención obtenido para cada especie al área obtenida para el estándar. Una vez calculada la diferencia de área entre el estándar y cada ensayo de extracción se graficó para cada especie el área obtenida vs el tiempo de la extracción.

Los cálculos de los porcentajes de remoción y recuperación se llevaron a cabo con las siguientes ecuaciones:

$$\% \text{ de recuperación} = \frac{A_{ext}}{A_{std}} \times 100$$

Dónde:

A_{ext} : Área observada del analito después de la extracción

A_{std} = Área corregida del estándar

$$\% \text{ de remoción} = 100 - \% \text{ de recuperación}$$

7.5.1.- Porcentajes de remoción - Resultados para la extracción con fibra sin tratamiento

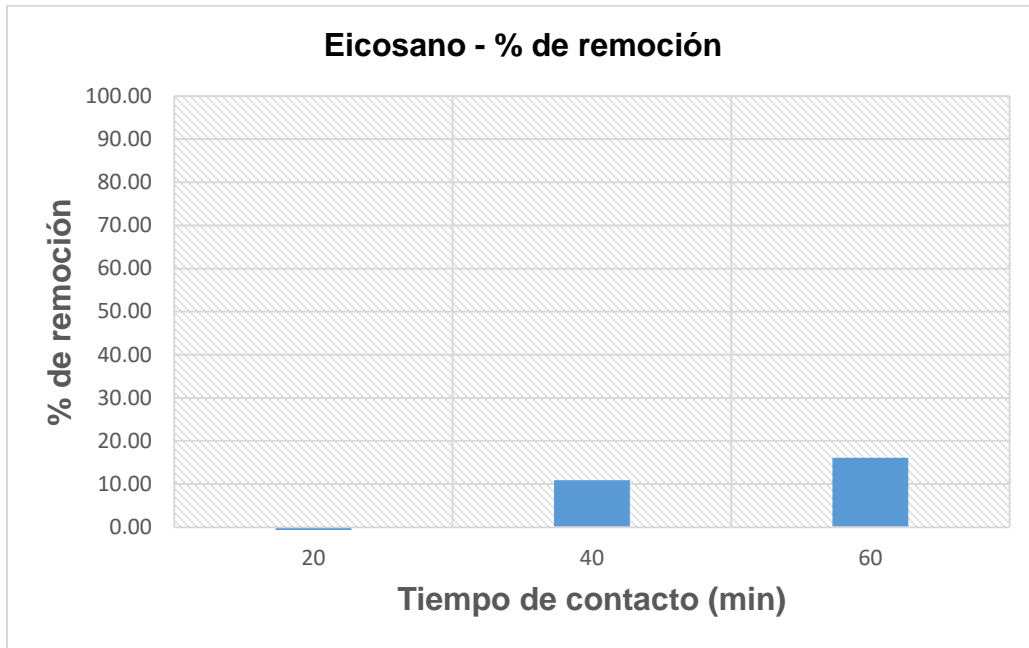


Figura 30 - porcentajes de remoción para el Icosano – fibra sin tratamiento

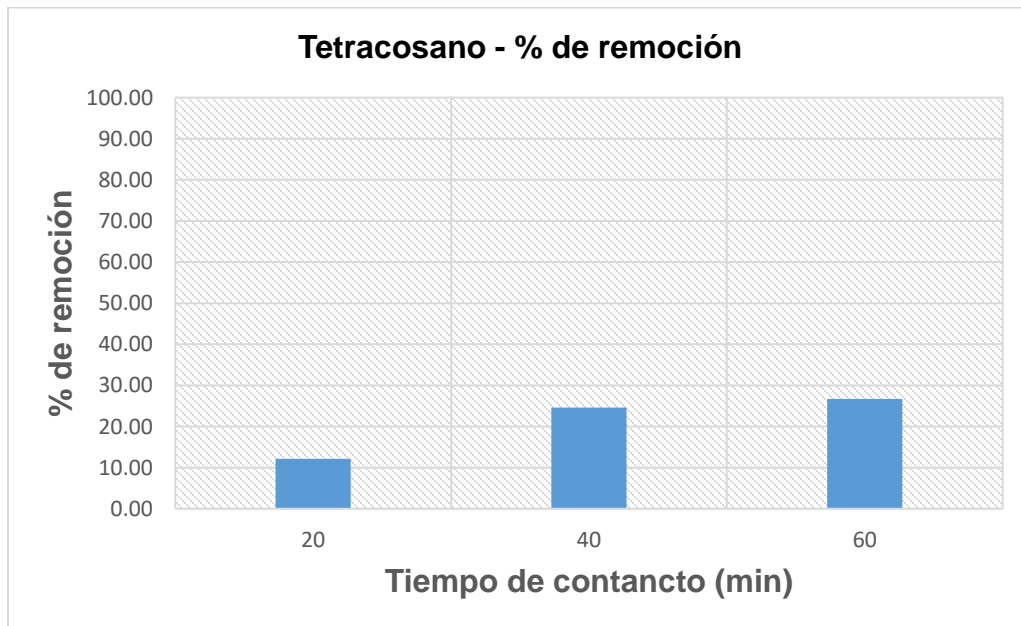


Figura 31 - porcentajes de remoción para el Tetracosano – fibra sin tratamiento



Figura 32 - porcentajes de remoción para el Hexacosano – fibra sin tratamiento

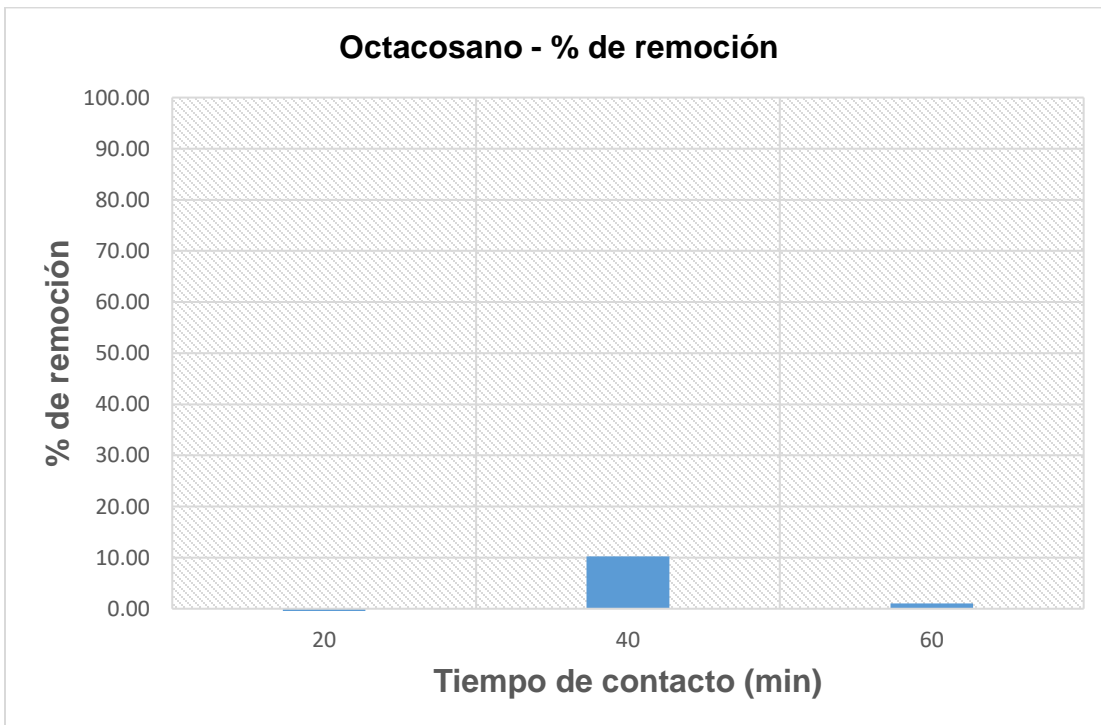


Figura 33 - porcentajes de remoción para el Octacosano – fibra sin tratamiento

Tabla 13 - porcentajes de remoción de la fibra sin tratamiento

Fibra natural		
Especie	tiempo de contacto	% de remoción
C₂₀H₄₂	20	0.0
	40	10.9
	60	16.1
C₂₄H₅₀	20	12.1
	40	24.6
	60	26.7
C₂₆H₅₄	20	0.0
	40	2.6
	60	18.5
C₂₈H₅₈	20	0.0
	40	10.3
	60	1.0

Independientemente del tiempo, la fibra sin tratamiento térmico mostró bajos o nulos porcentajes de remoción, a pesar de maximizar la superficie de contacto y la agitación constante, probablemente la alta hidrofobicidad del material no permitió un contacto completo de la fibra con el analito de interés, ya que el material mostró una fuerte tendencia por formar una capa sobre la superficie del agua, por lo cual se le atribuye el bajo desempeño de remoción.

7.5.2.- Porcentajes de remoción - Resultados para la extracción con fibra con tratamiento térmico a 200°C

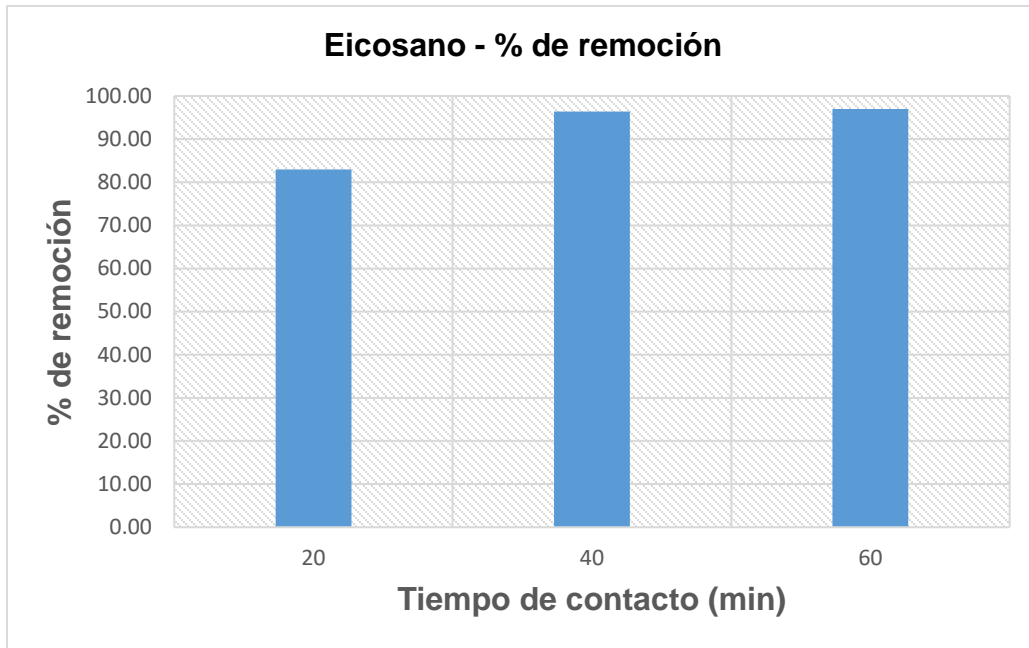


Figura 34 - porcentajes de remoción para el Icosano – fibra tratada a 200 °C

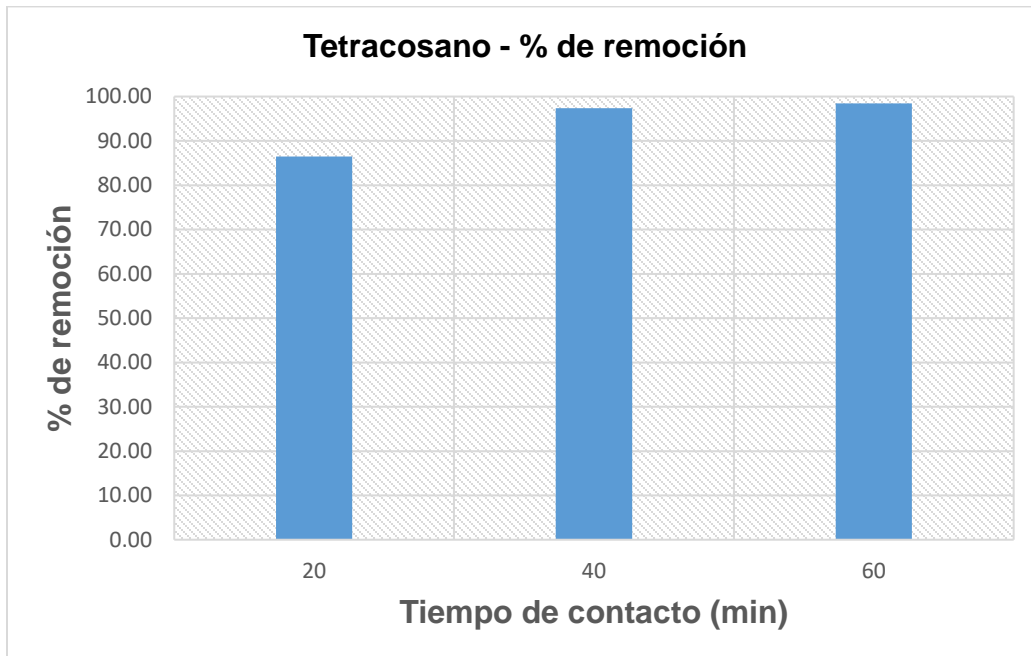


Figura 35 - porcentajes de remoción para el Tetracosano – fibra tratada a 200°C

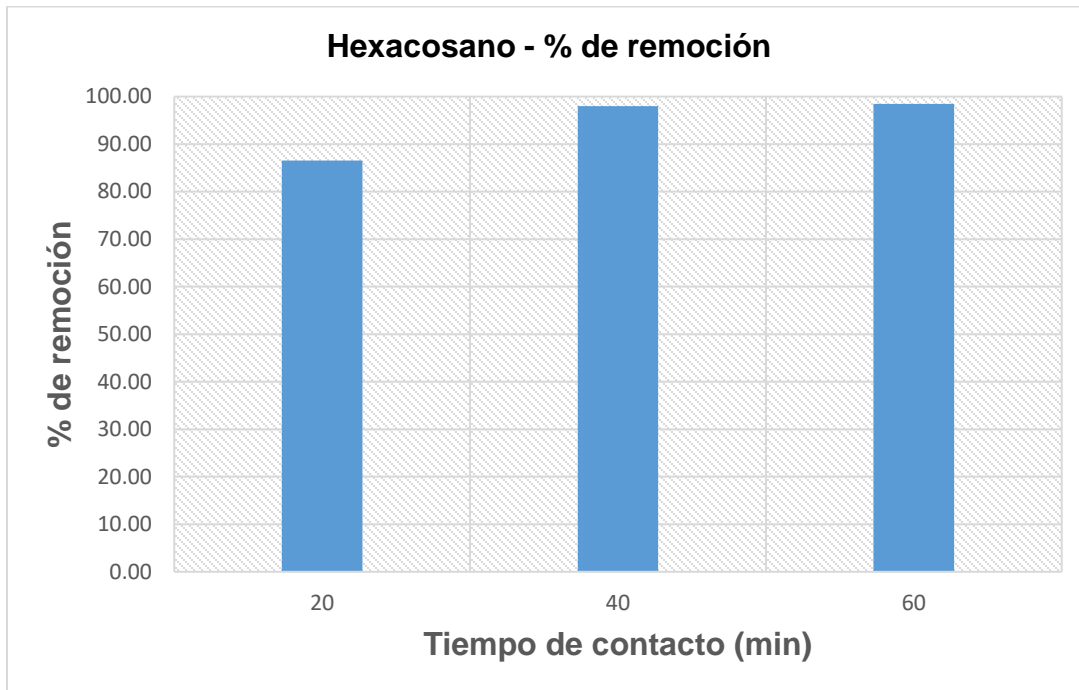


Figura 36 - porcentajes de remoción para el Hexacosano – fibra tratada a 200 °C

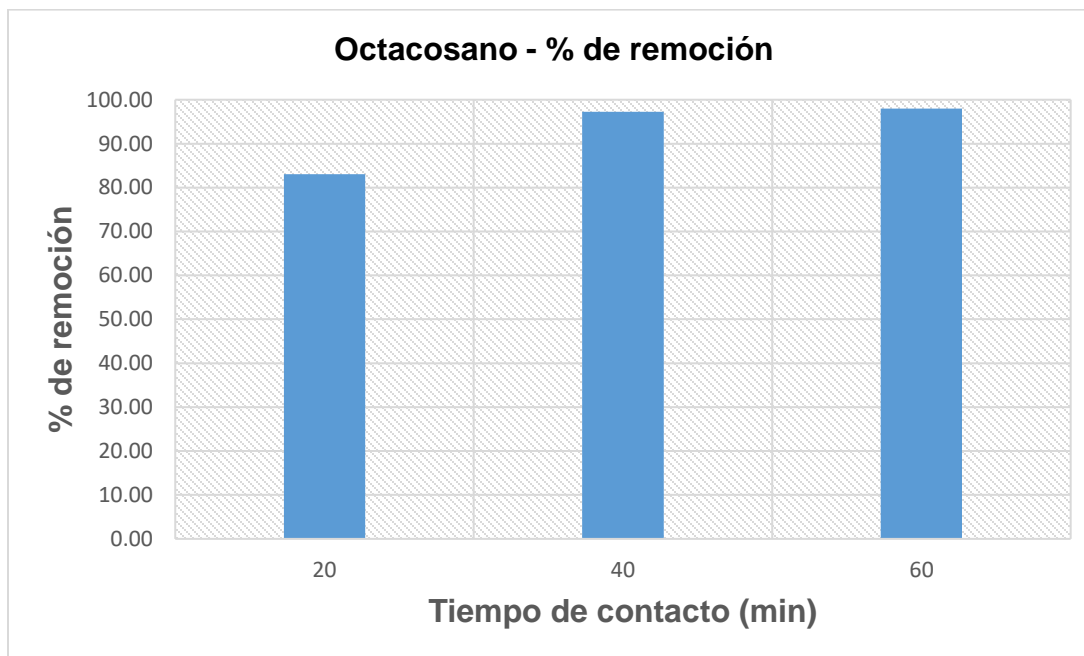


Figura 37 - porcentajes de remoción para el Octacosano – fibra tratada a 200 °C

Tabla 14 - porcentajes de remoción de la fibra tratada a 200°C

Fibra con tratamiento térmico a 200°C		
Especie	tiempo de contacto	% de remoción
C₂₀H₄₂	20	83.0
	40	96.4
	60	97.0
C₂₄H₅₀	20	86.5
	40	97.4
	60	98.5
C₂₆H₅₄	20	86.6
	40	98.0
	60	98.5
C₂₈H₅₈	20	83.0
	40	97.3
	60	98.0

EL tratamiento térmico a 200°C obtuvo porcentajes de remoción de buena eficiencia, mayores al 80% en todos los casos, con una clara relación al tiempo de contacto, el cual muestra un importante incremento entre los tiempos de 20 y 40 minutos, no así para el intervalo de tiempo entre 40 y 60 minutos, donde, aunque existente el incremento es mucho menor al observado para el anterior intervalo, el tratamiento térmico en este caso disminuyó el carácter hidrófobo del material sin comprometer su afinidad hacia los HA, misma que podría estar asociada a la porosidad del mismo y la presencia de grupos de mediana polaridad dentro de su estructura.

7.5.3.- Porcentajes de remoción - Resultados para la extracción con fibra con tratamiento térmico a 250°C

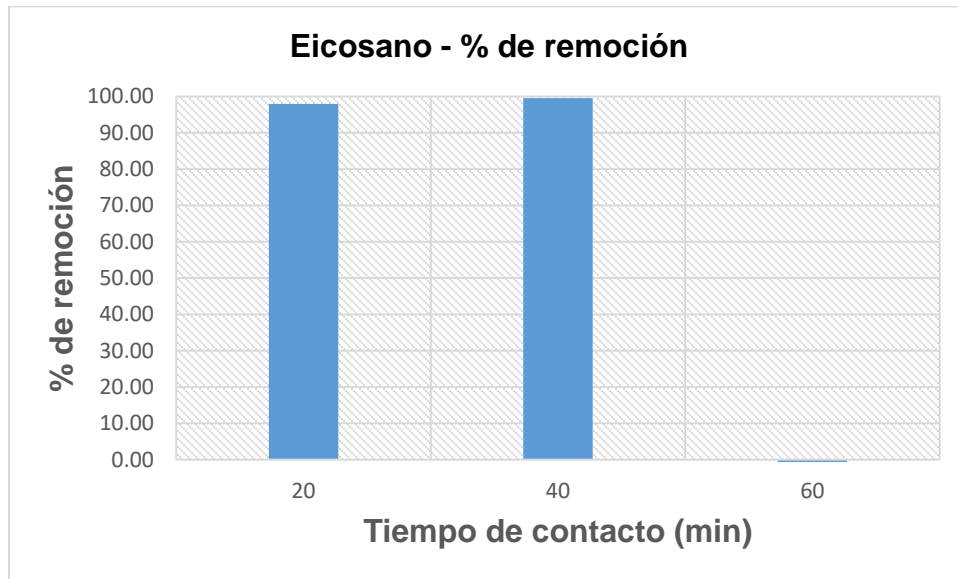


Figura 38 - porcentajes de remoción para el Icosano – fibra tratada a 250°C

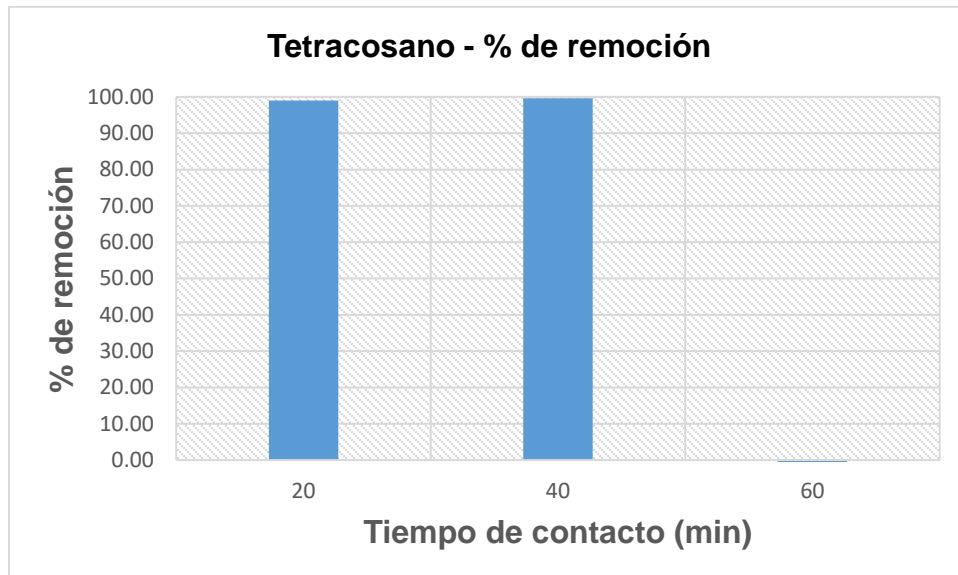


Figura 39 - porcentajes de remoción para el Tetracosano – fibra tratada a 250°C

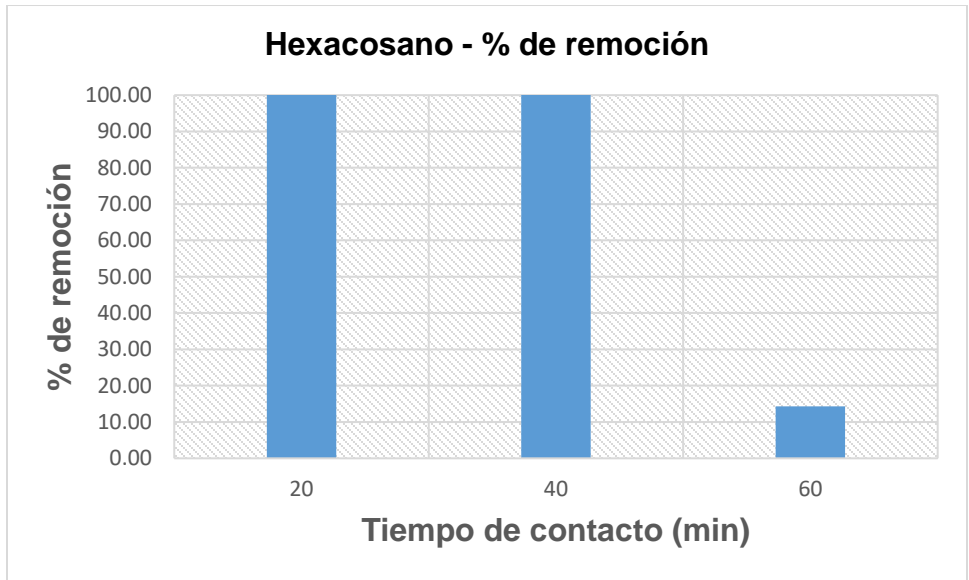


Figura 40 - porcentajes de remoción para el Hexacosano – fibra tratada a 250°C

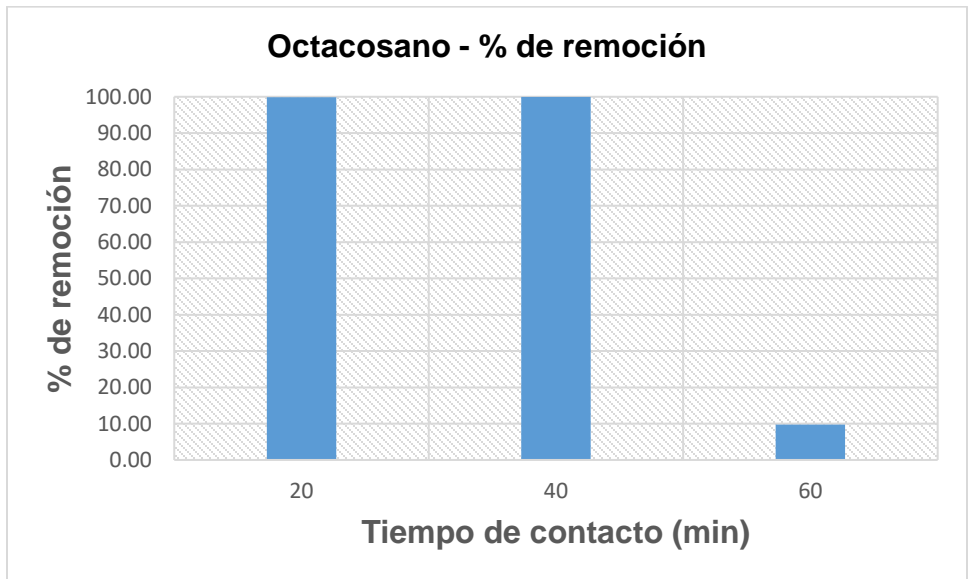


Figura 41 - porcentajes de remoción para el Octacosano – fibra tratada a 250°C

Tabla 15 - porcentajes de remoción de la fibra tratada a 250°C

Fibra con tratamiento térmico a 200°C		
Especie	tiempo de contacto	% de remoción
C₂₀H₄₂	20	98.0
	40	99.6
	60	0.0
C₂₄H₅₀	20	99.0
	40	99.7
	60	0.0
C₂₆H₅₄	20	100.0
	40	100.0
	60	14.3
C₂₈H₅₈	20	99.9
	40	100.0
	60	9.7

La extracción realizada con la fibra a 250°C presentó un fenómeno interesante. Dado que la temperatura alcanzada es relativamente alta, se lleva a cabo un proceso de calcinación, esto no solo se ve reflejado en el drástico cambio de coloración de la fibra, sino también en su composición elemental, el claro plegamiento observado en microscopía SEM y un decrecimiento importante para la banda correspondiente al grupo funcional OH en IR, evidencia de la pérdida de oxígeno, confirmada por el análisis elemental. Dicho proceso tiene atribuida la formación de estructuras carbonáceas como parte de la degradación del material.

Adicionalmente se obtuvieron porcentajes de remoción superiores a aquellos obtenidos por la fibra tratada a 200°C, sin embargo, se puede observar que en el intervalo de tiempo que va de 40 a 60 minutos de agitación ocurre la desorción de los analitos, razón por la cual los porcentajes de remoción son nulos o muy bajos en el mejor de los casos.

Se puede observar una tendencia al incremento de la capacidad de adsorción conforme se aumenta la temperatura del tratamiento térmico, ya que los mejores porcentajes de remoción se obtuvieron para la temperatura más alta del tratamiento, de alrededor de 99%, esto puede deberse a la evaporación de compuestos volátiles presentes en el espacio intersticial de la fibra lo cual trae como consecuencia directa el aumento del área superficial, además del cambio producido a nivel estructural propio del tratamiento térmico, hacia la grafitización del material lignocelulósico, lo que confiere propiedades hidrofóbicas. Este comportamiento es congruente con lo observado por Hussein et al, 2008., donde se describe la eficacia del bagazo carbonizado para la adsorción de petróleo en agua. Asimismo, se pudieron determinar los cambios de morfología de la fibra mediante las imágenes obtenidas por SEM, así como el cambio de grupos funcionales posterior al tratamiento térmico mediante espectroscopía IR.

En el mismo estudio se observaron que la temperatura de carbonización que tuvo la mejor capacidad de adsorción fue de 300°C, la cual es cercana a la más alta usada en este proyecto (250°C), y de la misma manera obtuvieron los mejores porcentajes de remoción. En otro estudio realizado por Amer et al. 2008, en el cual estudiaron el efecto de la masa de adsorbente sobre la capacidad de adsorción de hidrocarburos del gasóleo, empleando bagazo de caña carbonizado y compararon con otros métodos comerciales de adsorción, como almohadillas selectivas para aceites con propileno como base y telas de filtrado y observaron que a pesar de no ser un material calificado como selectivo hacia dichos analitos, posee las mejores capacidades de retención de los tres, asimismo llegaron a la conclusión de que la masa empleada de biosorbente juega un papel muy importante en la capacidad de adsorción, obteniendo como resultado que para una muestra de 500 mL de agua artificialmente contaminada con 40 mL de petróleo, masa del biosorbente empleado 0.5-2.0 g de fibra carbonizada. Una cantidad similar fue usada en el presente proyecto cuyo diseño experimental contempla el contacto del biosorbente con hidrocarburos alifáticos en 50 mL de agua a agitación constante. Cabe recalcar también que el tiempo de contacto máximo fue también de 60 min.

7.6.- Cinéticas de adsorción

El análisis de las cinéticas de adsorción, se llevó a cabo usando los resultados experimentales obtenidos en la extracción que empleó la fibra de bagazo de caña tratada térmicamente a 200°C, ya que fue el único sistema que mostró una clara correlación entre el aumento del porcentaje de remoción y el tiempo transcurrido, se procedió al análisis matemático de los mismos a fin de identificar el modelo cinético que mejor describe el proceso de adsorción, el parámetro “ Q_t ” se calculó según la ecuación descrita en el marco teórico, empleando los datos obtenidos en cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas para cada extracción, usando un volumen de 50 mL de solución de los hidrocarburos alifáticos de interés en contacto con 1 g. de fibra.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos para cada modelo cinético, donde el criterio que otorga la correcta asignación, tal como se menciona en el marco teórico, es el valor más alto de R^2 (Albis et al., 2017) (Tabla 16).

Tabla 16 - Parámetros de las cinéticas de remoción

Cinética	Especie	K	Intercepto	R²
Pseudo-primer orden	C ₂₀ H ₄₂	1.7E-03	9.88	0.7819
	C ₂₄ H ₅₀	1.4E-03	10.20	0.8131
	C ₂₆ H ₅₄	1.4E-03	10.25	0.7794
	C ₂₈ H ₅₈	1.8E-03	10.12	0.7826
Pseudo-segundo orden	C ₂₀ H ₄₂	1.0E-10	5.0E-10	0.9980
	C ₂₄ H ₅₀	5.0E-11	2.0E-10	0.9991
	C ₂₆ H ₅₄	3.0E-12	1.0E-09	0.7777
	C ₂₈ H ₅₈	5.0E-12	1.0E-09	0.7801
Modelo de Elovich	C ₂₀ H ₄₂	3.0E+09	4.0E+09	0.8932
	C ₂₄ H ₅₀	5.0E+09	1.0E+10	0.9171
	C ₂₆ H ₅₄	6.0E+09	1.0E+10	0.8909
	C ₂₈ H ₅₈	6.0E+09	7.0E+09	0.8938

Con base en los resultados obtenidos el sistema puede ser descrito en general por el modelo de Elovich, cuyas R^2 poseen valores elevados y homogéneos entre sí para todas las especies analizadas, siendo este modelo el que mejor ajusta los datos experimentales. Este modelo ha mostrado resultados satisfactorios en la identificación del mecanismo controlante en procesos de adsorción de un soluto en fase líquida a partir de un sólido adsorbente (Cheung et al., 2001), lo cual es congruente con la naturaleza del sistema, dado que este modelo describe la dinámica de adsorción mediante una interacción química, que bien podría darse a partir de los grupos funcionales presentes en la superficie del material y los analitos.

7.7.- Isotermas de Langmuir & Freundlich

De igual manera que con las cinéticas de adsorción para calcular las isotermas de Langmuir y Freundlich se usan los datos experimentales obtenidos en la extracción que empleo la fibra de bagazo de caña tratada térmicamente a 200°C, por las razones anteriormente descritas. La masa empleada fue de 1.0 g y el volumen de la muestra fue de 50 mL. El parámetro “ Q_e ” se calcula según la ecuación descrita en la sección del marco teórico (p. 26), donde “ C_e ” es el área obtenida experimentalmente mediante CG-EM para cada extracción.

Para el cálculo de los parámetros de las isotermas se utilizan las formas linealizadas de las ecuaciones de Langmuir y de Freundlich, las cuales nos permiten ajustar dichos parámetros a la ecuación de la recta para así facilitar los cálculos, según se muestra en la tabla 17:

Tabla 17 - Ecuaciones linealizadas de las isotermas de Langmuir y Freundlich (Priyantha et al., 2013)

Recta	Y	$=$	m	x	$+$	b	
Langmuir	$\frac{C_e}{Q_e}$	$=$	$\frac{1}{K_l Q_{max}}$	$+$	$\frac{C_e}{Q_{max}}$		Graficar: C_e/Q_e vs C_e
Freundlich	$\ln(Q_e)$	$=$	$\frac{1}{n}$	$\ln C_e$	$+$	$\ln K_f$	Graficar: $\ln(Q_e)$ vs $\ln(C_e)$

Tabla 18 - Parámetros de las formas linealizadas de las isotermas empleadas (Haghdoust et al., 2017)

Parámetro	Explicación
Q_{max}	Máxima capacidad de adsorción
K_l	Constante de Langmuir
n	Exponente de la isoterma de Freundlich
K_f	Constante de la isoterma de Freundlich

A continuación, se muestran los parámetros calculados de las isothermas de Langmuir y Freundlich, donde el criterio empleado para asignar el modelo que mejor describe la dinámica de adsorción del sistema es el valor de R^2 más cercano a 1 obtenido mediante las ecuaciones linealizadas (Priyantha et al., 2013).

Tabla 19 - Parámetros de las isothermas de Langmuir obtenidos a partir de los datos experimentales

C₂₀H₄₂			C₂₆H₅₄		
isoterma	parámetro	Valor	isoterma	parámetro	Valor
Langmuir	K_l	0.18	Langmuir	K_l	0.15
	Q_{max}	5.67E+10		Q_{max}	1.30E+11
	R^2	0.99997		R^2	0.99998
Freundlich	K_f	3.92E+10	Freundlich	K_f	5.58E+10
	n	10.82		N	16.37
	R^2	0.9957		R^2	0.9926

C₂₄H₅₀			C₂₈H₅₈		
isoterma	parámetro	Valor	isoterma	parámetro	Valor
Langmuir	K_l	0.17	Langmuir	K_l	0.21
	Q_{max}	9.70E+10		Q_{max}	6.95E+10
	R^2	0.99991		R^2	0.99996
Freundlich	K_f	5.01E+10	Freundlich	K_f	6.01E+10
	n	15.97		N	12.32
	R^2	0.9744		R^2	0.9918

Para la fibra con tratamiento térmico a 200°C se observa que el fenómeno de adsorción puede ser descrito satisfactoriamente con el modelo de Langmuir, lo cual indica que el proceso de adsorción se presenta mediante la formación de una monocapa sobre la superficie del adsorbente, además de que se obtienen pendientes positivas al graficar Q_e/C_e vs C_e para todas las especies analizadas y altos valores de R^2 en comparación con los obtenidos por las isothermas de Freundlich.

VIII.- CONCLUSIONES

El tratamiento térmico provocó un cambio en la morfología para cada temperatura empleada con base en las micrografías, evidencia de ello es la variación de la proporción de átomos de C y O y la clara reestructuración del material observada en las micrografías, el cambio en la transformación de los grupos funcionales se observó de manera importante mediante espectroscopía infrarroja para el tratamiento térmico a 250°C.

Para la fibra con tratamiento térmico a 200°C se observa que el fenómeno de adsorción puede ser descrito con el modelo de Langmuir, donde el adsorbato se deposita sobre la superficie del adsorbente formando así una monocapa, Ya que se obtienen pendientes positivas al graficar Q_e/C_e vs C_e para todas las especies analizadas además de valores de R^2 muy cercanos a 1.

De todas las temperaturas, el tratamiento térmico a 250°C fue el que mejores porcentajes de remoción obtuvo, con porcentajes de remoción muy cercanos al 100%, sin embargo, este sistema tiene asociado un proceso de desorción de los analitos que ocurre en el intervalo de tiempo que va de los 40 a los 60 minutos de contacto en agitación.

La fibra tratada a 200°C presentó una clara tendencia en el aumento del porcentaje de remoción conforme al tiempo transcurrido, por lo cual los datos experimentales obtenidos a partir del ensayo de adsorción se emplearon para el cálculo de los modelos cinéticos de adsorción, en los cuales se encontró que el modelo que mejor describe la dinámica del sistema es, de manera general, el modelo de Elovich, un resultado que es congruente con las predicciones y la revisión bibliográfica, ya que las interacciones químicas tales como la formación de puentes de hidrogeno juegan un papel importante en los procesos de adsorción.

Independientemente del tiempo, la fibra sin tratamiento térmico mostró bajos o nulos porcentajes de remoción, a pesar de maximizar la superficie de contacto y la agitación constante, la alta hidrofobicidad del material no permitió un contacto completo de la fibra con el analito de interés.

Los altos porcentajes de remoción obtenidos para la fibra tratada a 200°C y el hecho de que alcanzar temperaturas cercanas a los 200°C no supone una alta demanda energética ni el uso de equipo especializado además de ser de fácil preparación, vuelven al material una opción viable para ser usado en comunidades rurales con problemáticas de contaminación por HA.

IX.- PERSPECTIVAS

De acuerdo a los resultados obtenidos en el presente trabajo se proponen las siguientes perspectivas para el desarrollo de futuros estudios relacionados con la adsorción de hidrocarburos alifáticos en medios acuosos usando bagazo de caña con tratamiento térmico:

- Con base en la eficiencia probada de como el tratamiento térmico mejora la adsorción de hidrocarburos alifáticos es valioso considerar su aplicación en la remoción de otros contaminantes presentes en medios acuosos, tales como metales pesados, pesticidas y colorantes.
- Establecer un modelo experimental con tiempos en intervalos de cinco a diez minutos, considerando parámetros de eficiencia comprobada, como es el caso de la fibra con tratamiento térmico a 200 y 250°C, para así poder establecer una tendencia más clara del fenómeno de adsorción y para el caso de la fibra con tratamiento térmico a 250°C identificar el tiempo al que se produce la desorción.
- Reconocer, como anteriormente es mencionado, que el cambio provocado por el tratamiento térmico a 200°C y el impacto que este tiene en la capacidad de adsorción del material requiere una baja demanda energética y eso lo vuelve candidato idóneo para su preparación y uso en zonas rurales con problemática de contaminación por derrames de hidrocarburos, ya que se realizó en condiciones atmosféricas normales y dicha temperatura es fácilmente accesible en hornos de estufa convencional y de barro.
- Tratar térmicamente fibras distintas al bagazo de caña que sean también residuos agroindustriales y realizar con estos ensayos de remoción de HA para evaluar su eficiencia y viabilidad.
- Contribuir de manera global al concepto de que un residuo puede ser un recurso y que es viable su aprovechamiento como herramienta en tema de contaminación ambiental.

X.- APÉNDICES

10.1.- Índice de figuras

Figura 1 - Estructura de la celulosa.....	10
Figura 2 - Enlaces de hidrógeno entre cadenas contiguas de celulosa.....	11
Figura 3 - Ejemplos de hidrocarburos aromáticos policíclicos.....	12
Figura 4 - Ejemplos de hidrocarburos alifáticos.....	13
Figura 5 - Equipo de FESEM Bruker.....	16
Figura 6 - Equipo de espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier NICOLET 6700.	18
Figura 7 - Cromatógrafo de Gases Agilent Technology 6890 acoplado a un detector de masas 5973N.....	23
Figura 8 - Formas de la isoterma de Langmuir.....	29
Figura 9 - Grafica de la forma linealizada de la isoterma de Langmuir.....	31
Figura 10 - Porcentajes de producción agrícola, fuente: Agenda de Innovación Tecnológica del Estado de Morelos. SAGARPA 2013.....	33
Figura 11 -Cambio de la coloración observado posterior al tratamiento térmico (a) Sin tratamiento, (b) 200 °C y (c) 250 °C).....	34
Figura 12 - Procesamiento de la micrografía para la fibra sin tratamiento usando ImageJ.	35
Figura 13 - Montaje del experimento de extracción en fase sólida para los ensayos de extracción.....	40
Figura 14 - elución empleando 3 ml de CH ₂ Cl ₂	40
Figura 15 - Secado con nitrógeno grado cromatográfico.....	41
Figura 16 - Micrografías comparativas entre la fibra natural (a), con tratamiento térmico a 200 °C (b) y con tratamiento térmico a 250 °C (c).....	42
Figura 17 - Micrografía SEM de la fibra de caña natural.....	43
Figura 18 - Micrografía SEM de la fibra de caña con tratamiento térmico a 200 °C.....	43
Figura 19 - Micrografía SEM de la fibra de caña con tratamiento térmico a 250 °C.....	44
Figura 20 - Micrografías utilizadas para el análisis poroso de la fibra natural (a), con tratamiento térmico a 200 °C (b) y con tratamiento térmico a 250 °C (c).....	45
Figura 21 - Espectro de IR obtenido para la fibra sin tratamiento.....	46
Figura 22 - Espectro de IR obtenido para la fibra con tratamiento térmico a 200 °C.....	47
Figura 23 - Espectro de IR obtenido para la fibra con tratamiento térmico a 250 °C.....	48
Figura 24 - Composición porcentual de Carbono y Oxígeno.....	49
Figura 25 - Cromatograma de solución estándar de la mezcla de hidrocarburos alifáticos.....	51
Figura 26 - Espectro de masas del Eicosano, base de datos NIST.....	52
Figura 27 - Espectro de masas del Tetracosano, base de datos NIST.....	52
Figura 28 - Espectro de masas del Hexacosano, base de datos NIST.....	53
Figura 29 - Espectro de masas del Octacosano, base de datos NIST.....	53
Figura 30 - porcentajes de remoción para el Icosano – fibra sin tratamiento.....	55
Figura 31 - porcentajes de remoción para el Tetracosano – fibra sin tratamiento.....	55
Figura 32 - porcentajes de remoción para el Hexacosano – fibra sin tratamiento.....	56
Figura 33 - porcentajes de remoción para el Octacosano – fibra sin tratamiento.....	56
Figura 34 - porcentajes de remoción para el Icosano – fibra tratada a 200 °C.....	58

Figura 35 - porcentajes de remoción para el Tetracosano – fibra tratada a 200 °C.....	58
Figura 36 - porcentajes de remoción para el Hexacosano – fibra tratada a 200 °C.....	59
Figura 37 - porcentajes de remoción para el Octacosano – fibra tratada a 200 °C.....	59
Figura 38 - porcentajes de remoción para el Icosano – fibra tratada a 250 °C.....	61
Figura 39 - porcentajes de remoción para el Tetracosano – fibra tratada a 250 °C.....	61
Figura 40 - porcentajes de remoción para el Hexacosano – fibra tratada a 250 °C.....	62
Figura 41 - porcentajes de remoción para el Octacosano – fibra tratada a 250 °C.....	62

10.2.- Índice de tablas

Tabla 1 - Mezcla de hidrocarburos obtenidos de la destilación fraccionada del petróleo. ...	3
Tabla 2 - Composición y peso molecular de los petróleos iraníes estudiados (TJ Behbahani et Al., 2017).....	3
Tabla 3 - Tratamientos de aguas contaminadas con compuestos aromáticos (Larroche, 2006).	5
Tabla 4 - Técnicas utilizadas para la caracterización de las fibras.	14
Tabla 5 - Cinéticas de adsorción	26
Tabla 6 - Descripción de las formas de la isoterma de Langmuir.....	29
Tabla 7 - Propiedades fisicoquímicas de los hidrocarburos alifáticos estudiados.....	37
Tabla 8 - Diseño experimental para los ensayos de remoción.	38
Tabla 9 - Mediciones del área de poro promedio para las fibras.....	45
Tabla 10 - % de masa presente para cada átomo de análisis elemental.....	49
Tabla 11 - Tiempos de retención obtenidos para los analitos de interés	50
Tabla 12 - porcentajes de remoción de la fibra sin tratamiento	57
Tabla 13 - porcentajes de remoción de la fibra tratada a 200 °C	60
Tabla 14 - porcentajes de remoción de la fibra tratada a 250 °C	63
Tabla 15 - Tabla de parámetros de las cinéticas de remoción	65
Tabla 16 - Ecuaciones linealizadas de las isotermas de Langmuir y Freundlich (Priyantha et al., 2013).....	67
Tabla 17 - Parámetros de las formas linealizadas de las isotermas empleadas (Haghdoust et al., 2017).....	67
Tabla 18 - Parámetros de las isotermas de Langmuir obtenidos a partir de los datos experimentales.....	68

XI.- BIBLIOGRAFÍA

- (Alexander et al., 2012).- Alexander, J. T., Hai, F. I., & Al-aboud, T. M. (2012). Chemical coagulation-based processes for trace organic contaminant removal: Current state and future potential. *Journal of environmental management*, 111, 195-207.
- (Brandao et al., 2009). - Brandão, P. C., Souza, T. C., Ferreira, C. A., Hori, C. E., & Romanielo, L. L. (2010). Removal of petroleum hydrocarbons from aqueous solution using sugarcane bagasse as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1-3), 1106-1112.
- (Brito y Rodriguez., 2006).- Brito, J. (2006). *Propuesta de una tecnología para obtener un biosorbente de Cr³⁺ a partir del bagazo de caña. Escalado a nivel de planta piloto* (Doctoral dissertation, Tesis presentada en opción al Grado Científico de Máster en Análisis de Procesos en la Industria Química, en la Universidad Central Marta Abreu de Las Villas, Cuba).
- (Chiparus, 2004).- Chiparus, O. I. (2004). Bagasse fiber for production of nonwoven materials.
- (Cohen, 1993)..- Gusler, G. M., Browne, T. E., & Cohen, Y. (1993). Sorption of organics from aqueous solution onto polymeric resins. *Industrial & engineering chemistry research*, 32(11), 2727-2735.
- (Committee on Ground Water Cleanup Alternatives, 1994).- National Research Council. (1994). *Alternatives for ground water cleanup*. National Academies Press.
- (Dezhi et al., 1999).- Dezhi, S., Chung, J. S., Xiaodong, D., & Ding, Z. (1999). Demulsification of water-in-oil emulsion by wetting coalescence materials in stirred-and packed-columns. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 150(1-3), 69-75.
- (Kulkarni y Kaware 2015).- Kulkarni, S. J., & Kaware, J. P. (2015). Analysis of packed bed adsorption column with low cost adsorbent for cadmium removal. *Int. J. of Thermal & Environmental Engineering*, 9(1), 17.
- (Leiva-Mas et al., 2012) Leiva-Mas, J., Martínez-Nodal, P. D. L. C., Esperanza-Pérez, G., Rodríguez-Rico, I. L., & Gordiz-García, C. E. (2012). Absorción de hidrocarburos en columnas rellenas con bagazo: una solución sostenible. *ICIDCA. Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar*, 46(3), 36-44.
- (Martínez et al., 2014).- Nodal, P. D. L. C. M., Rico, I. R., Pérez, G. E., & Mas, J. L. (2014). Caracterización y evaluación del bagazo de caña de azúcar como biosorbente de hidrocarburos. *Afinidad*, 71(565).
- (Navasimayam et al., 2001).- Namasivayam, C., Kumar, M. D., Selvi, K., Begum, R. A., Vanathi, T., & Yamuna, R. T. (2001). 'Waste'coir pith—a potential biomass for the treatment of dyeing wastewaters. *Biomass and Bioenergy*, 21(6), 477-483.
- (Ortiz et al., 2006).- González, D. P. O., Fonseca, F. A., Niño, G. R., & Ruiz, L. C. M. (2006). Biomateriales sorbentes para la limpieza de derrames de hidrocarburos en suelos y cuerpos de agua. *Ingeniería e Investigación*, 26(2), 20-27.

-
- (Pan, 2009).- Pan, B., Pan, B., Zhang, W., Lv, L., Zhang, Q., & Zheng, S. (2009). Development of polymeric and polymer-based hybrid adsorbents for pollutants removal from waters. *Chemical Engineering Journal*, 151(1-3), 19-29.
 - (Rubio et al., 2003)Ribeiro, T. H., Rubio, J., & Smith, R. W. (2003). A dried hydrophobic aquaphyte as an oil filter for oil/water emulsions. *Spill science & technology bulletin*, 8(5-6), 483-489.
 - (SEMARNAT, 2015).- Fugas y derrames de hidrocarburos y descargas de contaminantes en aguas continentales. https://apps1.semarnat.gob.mx:8443/dgeia/indicadores17/conjuntob/indicador/06_biodiversidad/02_acuaticos/6_2_2.html
 - (Stael y Tavares 2001, Brown et al.2006, 2008). .- Stael, G. C., & Tavares, M. I. B. (2001). Solid-state carbon-13 NMR study of material composites based on sugarcane bagasse and thermoplastics polymers. *Journal of applied polymer science*, 82(9), 2150-2154.
 - (TJ Behbahani et Al., 2015).- Behbahani, T. J., Beigi, A. A. M., Taheri, Z., & Ghanbari, B. (2015). Investigation of wax precipitation in crude oil: Experimental and modeling. *Petroleum*, 1(3), 223-230.
 - Albis, A., López, A. J., & Romero, M. C. (2017). Removal of methylene blue from aqueous solutions using cassava peel (*Manihot esculenta*) modified with phosphoric acid. *Prospectiva*, 15(2), 60-73.
 - Arroyo Ramírez, L. D., & Ruiz Rivera, D. M. (2018). Determination of adsorption kinetics of chloride sewage of the agricultural sector energy crops, on activated carbon (Bachelor's thesis, Fundación Universidad de América).
 - BAI, R. S. AND ABRAHAM, T. E. Studies on Enhancement of Cr(VI) Biosorption by Chemically Modified Biomass of *Rhizopus nigricans*. *Water Research*, 36, 1224-1236, 2002.
 - Barros, M. A. S. D., Arroyo, P. A., & Silva, E. A. (2013). General aspects of aqueous sorption process in fixed beds. *Mass Transfer-Advances in Sustainable Energy and Environment Oriented Numerical Modeling*, InTech, Rijeka, 361-386.
 - Boonchan, S., Britz, M. L., & Stanley, G. A. (2000). Degradation and mineralization of high-molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons by defined fungal-bacterial cocultures. *Applied and environmental microbiology*, 66(3), 1007-1019.
 - Características del petróleo. (2021). Revisado el 27 de Noviembre de 2019, from https://www.sgm.gob.mx/Web/MuseoVirtual/Aplicaciones_geologicas/Caracteristicas-del-petroleo.html
 - CASTELLAR .Grey, CARDOZO A. Beatriz, GUERRERO. Jhon, VEGA Javier. Adsorción por lote y en una columna de lecho fijo del colorante B39 sobre carbón activado granular. En: *Prospect*. Vol. 11, N° 1, Enero de 2013;
 - Cavazos-Arroyo, J., Pérez-Armendáriz, B., & Mauricio-Gutiérrez, A. (2014). Afectaciones y consecuencias de los derrames de hidrocarburos en suelos agrícolas de Acatzingo, Puebla, México. *Agricultura, sociedad y desarrollo*, 11(4), 539-550.

-
- CHEUNG, C.W., PORTER, J.F. AND McKAY,G. Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. *Water Research*, 35 (3), 605-612, 2001.
 - CHEUNG, C.W., PORTER, J.F. AND McKAY,G. Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. *Water Research*, 35 (3), 605-612, 2001.
 - Choi, H. M., (1996). Needle punched cotton nonwoven and other natural fibers as oil clean up sorbents., *Environ. Sci. Health, A* (31), 1441-1457.
 - Chou, C. C., Riviere, J. E., & Monteiro-Riviere, N. A. (2002). Differential relationship between the carbon chain length of jet fuel aliphatic hydrocarbons and their ability to induce cytotoxicity vs. interleukin-8 release in human epidermal keratinocytes. *Toxicological Sciences*, 69(1), 226-233.
 - Diez, O. A., Cárdenas, G. J., & Mentz, L. F. (2010). Poder calorífico superior de bagazo, médula y sus mezclas, provenientes de la caña de azúcar de Tucumán, R. Argentina. *Revista industrial y agrícola de Tucumán*.
 - Espitia Sibaja, H. M. (2010). Aislamiento de nanofibras de celulosa a partir de residuos agroindustriales de fique y caña de azúcar, con potencial aplicación en reforzamiento de polímeros termoplásticos. *Escuela de Química*.
 - FOO, K, HAMMET B. Insights into the modeling of adsorption isotherms system. En: *Chemical engineering journal*. N° 156. 2009; 3 p.
 - GONZALEZ, Juan. GIRALDO, Liliانا. MORENO, Carlos. Adsorción de fenol en soluciones acuosas empleando monolitos de carbón activado de cascara de coco: Isotermas y cinéticas de adsorción. En: *Afinidad LXVIII*, N° 45. 2011. 291-292 p. ISSN 0001-9704.
 - Gutiérrez Bouzán, M., & Droguet, M. (2002). La cromatografía de gases y la espectrometría de masas: identificación de compuestos causantes de mal olor. *Gutiérrez, MC; Droguet, M." La cromatografía de gases y la espectrometría de masas: identificación de compuestos causantes de mal olor". Boletín Intexter, juliol 2002, núm. 122, p. 35-41.*
 - Haghdoost, G., Aghaie, H., & Monajjemi, M. (2017). Investigation of Langmuir and Freundlich Adsorption Isotherm of Co²⁺ Ion by Micro Powder of Cedar Leaf. *Oriental Journal of Chemistry*, 33(3), 1569-1574.
 - HO,Y.S. AND McKAY, G. Pseudosecond order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34 (5), 451-465, 1999.
 - Hori, K.; Flavier, M.E.; Kuga, S; Lam, T.B.T.; Liyama, K., (2000). Excellent oil absorbent kapok (Ceiba pentandra (L.) Gaertn.) Fiber structure, chemical characteristics and application., *Wood Sci.* 46 (5), 401- 404.
 - Hussein, M., Amer, A. A., & Sawsan, I. I. (2008). Oil spill sorption using carbonized pith bagasse: trial for practical application. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 5(2), 233-242.
 - Hussein, M., Amer, A. A., & Sawsan, I. I. (2008). Oil spill sorption using carbonized pith bagasse: 1. Preparation and characterization of carbonized pith bagasse. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82(2), 205-211.
 - Larroche (2008).- Farhadian, M., Duchez, D., Vachelard, C., & Larroche, C. (2008). Monoaromatics removal from polluted water through bioreactors—A review. *Water research*, 42(6-7), 1325-1341.

-
- Marín, A. (2011). Estudio de adsorción de Boro con Amberlite IRA 743 (Ingeniería Técnica Industrial). Escuela politécnica superior de ingeniería de Villanueva y Geltrú, Barcelona, España.
 - McCabe, W. L., Smith, J.C., and Harriot, P. Unit Operations of Chemical Engineering, McGraw-Hill International Ed., 6th ed., New York, USA, 2001.
 - Momeñe, E., Serantes, M., Txarroalde, J. R., Brown, A., & Matellanes, L. (2006). El bagazo: su empleo en composites comerciales reforzados. *Revista de plásticos modernos: Ciencia y tecnología de polímeros*, (601), 50-52.
 - Muñoz (2006).- Muñoz Ortiz, I. (2006). *Life cycle assessment as a tool for green chemistry application to different advanced oxidation processes for wastewater treatment*. Universitat Autònoma de Barcelona,
 - Ortega, G. C. (2013). Adsorción por lote y en una columna de lecho fijo del colorante B39 sobre carbón activado granular. *Revista Prospectiva*, 11(1), 66-75.
 - Pinzón-Bedoya, M. L., & Villamizar, L. E. V. (2009). Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr (III) usando cáscara de naranja. *Dyna*, 76(160), 95-106.
 - Priyantha, N., Lim, L. B., DAHRI, M. K., & Tennakoon, D. T. B. (2013). Dragon fruit skin as a potential low-cost biosorbent for the removal of manganese (II) ions. *Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation*, 8(3).
 - Radetic, M.; Jovic, D.; Jovancic, P.; Petrovic, Z.; Thomas, H., (2003). Recycled wool-based nonwoven material as oil sorbent. *Environ., Sci. Technol.* 37 (5), 1008-1012.
 - SEPARACIÓN DEL PETRÓLEO EN SUS FRACCIONES. (2021). Revisado el 27 Noviembre 2019 de: http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/39/html/sec_9.html
 - Silverstein M, Robert. Webster X, Francis. 2005. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 7th ed. New York: Jhon Wiley & Sons, INC.
 - Sun, X. F.; Sun, R. C.; Sun, J. X., (2002). Acetylation of rice straw with or without catalysts and its characterization as a natural sorbent in oil spill cleanup., *J. Agric. Food Chem.* 50 (22), 6428- 6433.
 - TAN K, HAMEED.B.H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solution. En: *Journal of the Taiwan Institute of Chemical engineers*. Vol 74. 2017.25 p.