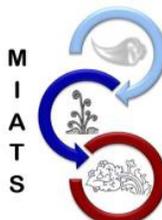




UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

MAESTRÍA EN INGENIERÍA AMBIENTAL Y TECNOLOGÍAS SUSTENTABLES



REMOCIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS
POLICÍCLICOS DE MEDIO ACUOSO MEDIANTE FIBRAS
DE BAGAZO DE CAÑA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN INGENIERÍA AMBIENTAL Y
TECNOLOGÍAS SUSTENTABLES**

PRESENTA

I.Q REBECCA ALEJANDRA LÓPEZ MÁRQUEZ

ASESOR: DR. HUGO ALBEIRO SALDARRIAGA NOREÑA



Facultad de Ciencias
Químicas e Ingeniería

CUERNAVACA, MORELOS

SEPTIEMBRE, 2019



Este proyecto se realizó en el Laboratorio de Química y Física del Ambiente del Centro de Investigaciones Químicas de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, bajo la asesoría del Dr. Hugo A. Saldarriaga Noreña.

Con el apoyo financiero del Programa de Becas Nacionales de Posgrado otorgado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT).

COMITÉ REVISOR

Dr. Hugo Albeiro Saldarriaga Noreña

Dra. María Luisa García Bentancourt

Dra. Martha Lilia Domínguez Patiño

Dra. Josefina Vergara Sánchez

Dr. Manuel Saldaña Maldonado



Maestría en Ingeniería Ambiental y Tecnologías Sustentables.

Cuernavaca, Morelos, a 2 de septiembre del 2019.

NOMBRAMIENTO DE COMISIÓN REVISORA Y DICTAMEN DE REVISIÓN (T-2)

- Dr. Hugo Albeiro Saldarriaga Noreña.
- Dra. María Luisa García Betancourt.
- Dr. Manuel Saldaña Maldonado.
- Dra. Martha Lilia Domínguez Patiño.
- Dra. Josefina Vergara Sánchez.

PRESENTE.

Por este conducto, me permito informarle que ha sido asignado como integrante de la Comisión Revisora de la tesis que presenta la López Márquez Rebecca Alejandra titulada: "Remoción de hidrocarburos aromáticos policíclicos de medio acuoso mediante fibras de bagazo de caña" realizada bajo la dirección del Dr. Hugo Albeiro Saldarriaga Noreña en el Programa Educativo de Maestría en Ingeniería Ambiental y Tecnologías Sustentables. Agradezco su valiosa participación en esta Comisión y quedo a sus órdenes para cualquier aclaración o duda al respecto.

ATENTAMENTE

"Por una humanidad oulta"

Dra. Constanza Machín Ramírez.
 Coordinadora de la MIATS.



Dra. Constanza Machín Ramírez.
 Coordinadora de la MIATS.

PRESENTE.

En respuesta a su amable solicitud para formar parte de la Comisión Revisora de la tesis mencionada y una vez realizada la revisión correspondiente, me permito informarle que mi VOTO es:

DICTAMEN

NOMBRE	VOTO	FIRMA
Dr. Hugo Albeiro Saldarriaga Noreña.	Aprobatorio	Hugo Saldarriaga
Dra. María Luisa García Betancourt.	Aprobatorio	[Handwritten Signature]
Dr. Manuel Saldaña Maldonado.	Aprobatorio	[Handwritten Signature]
Dra. Martha Lilia Domínguez Patiño.	Aprobatorio	[Handwritten Signature]
Dra. Josefina Vergara Sánchez.	Aprobatorio	[Handwritten Signature]

c.c.p. Archivo

Av. Universidad 1001 Col. Chamilpa, Cuernavaca Morelos, México, 62209,
 Tel. (777) 329 70 00, Ext. 3297. e-mail: miats.fcqei@uaem.mx



“Lo que hacemos solo para nosotros muere con nosotros; lo que hacemos para los demás y para el mundo permanece y es inmortal”

Albert Pike

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
1 Capítulo 1.....	2
1.1 Antecedentes	2
1.2 Marco teórico	7
1.2.1 Celulosa.....	7
1.2.2 Caña de azúcar	9
1.2.3 Contaminación del agua con HAPs.....	12
1.2.4 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos	15
1.2.5 Métodos de tratamiento de agua.....	18
1.2.6 Adsorción	18
1.2.7 Bioadsorbentes	22
1.2.8 Isotermas de adsorción.....	24
1.2.9 Cinética de adsorción	26
1.2.10 Espectrometría de infrarrojo de transformada de Fourier	27
1.2.11 Microscopía electrónica de barrido.....	30
1.2.12 Cromatografía de gases – Espectrometría de masas	33
1.2.13 Extracción en fase sólida.....	37
2 Capítulo 2.....	40
2.1 Planteamiento del problema	40
2.2 Justificación.....	41
2.3 Hipótesis.....	41
2.4 Objetivo general	41
2.5 Objetivos específicos	42
3 Capítulo 3.....	42
3.1 Diseño experimental.....	42

3.1.1	Etapa 1.....	43
3.1.2	Etapa 2.....	43
3.2	Estrategia experimental.....	44
3.2.1	Caracterización.....	44
3.2.2	Experimentación.....	46
3.3	Materiales y métodos.....	46
3.3.1	Preparación del bagazo de caña.....	46
3.3.2	Etapa 1: Preparación de las soluciones problema.....	47
3.3.3	Etapa 1: Experimentos de adsorción Batch.....	47
3.3.4	Etapa 2: Preparación de las soluciones problema.....	48
3.3.5	Etapa 2: Experimentos de adsorción Batch.....	48
3.3.6	Etapa 1 y 2: Extracción en Fase Sólida.....	49
3.3.7	Etapa 1 y 2: Análisis Instrumental.....	51
4	Capítulo 4.....	54
4.1	Resultados.....	54
4.1.1	Caracterización por espectroscopía FTIR.....	54
4.1.2	Caracterización SEM.....	57
4.1.3	Análisis cromatográfico.....	60
4.2	Discusión.....	69
4.2.1	Capacidad de adsorción.....	69
4.2.2	Porcentajes de remoción.....	72
4.2.3	Isotermas de Adsorción.....	79
4.2.4	Cinéticas de Adsorción.....	80
4.2.5	Aplicación.....	85
5	Capítulo 5.....	86
5.1	Conclusiones.....	86
5.1.1	Caracterización.....	86
5.1.2	Experimentos de adsorción.....	87

5.2	Perspectivas.....	87
5.3	Referencias.....	88
5.4	Anexo 1.....	94
5.5	Anexo 2.....	97
5.6	Anexo 3.....	105

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Investigaciones previas con caña de azúcar	6
Tabla 2. Áreas de superficie del bagazo de caña de azúcar	21
Tabla 3. Comparación entre carbón activado y fibras naturales	24
Tabla 4. Diseño experimental Etapa 1	43
Tabla 5. Diseño experimental Etapa 2	43
Tabla 6. Condiciones del método analítico	51
Tabla 7. Rampa de temperatura.....	52
Tabla 8. Iones principales y de transición, así como el tiempo de retención de 16 HAPs..	53
Tabla 9. Análisis elemental por SEM.....	59
Tabla 10. Análisis de Varianza del Fenantreno – Etapa 1.....	61
Tabla 11. Análisis de Varianza del Acenafteno – Etapa 2	62
Tabla 12. Concentraciones finales de los HAPs después de la adsorción con bagazo de caña (Etapa 1).....	63
Tabla 13. Concentraciones finales de los HAPs después de la adsorción con bagazo de caña (Etapa 2).....	65
Tabla 14. Capacidad de adsorción de la fibra de bagazo de caña (Etapa 1)	70
Tabla 15. Capacidad de adsorción de la fibra de bagazo de caña (Etapa 2)	71
Tabla 16. Porcentajes de remoción de 16 HAPs de medio acuoso con fibra de caña de azúcar (Etapa 1).....	74
Tabla 17. Porcentajes de remoción de 16 HAPs de medio acuoso con fibra de caña de azúcar (Etapa 2).....	75
Tabla 18. Coeficientes de determinación para la Isoterma de Freundlich	79
Tabla 19. Parámetros cinéticos de pseudo-segundo-orden	82

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura de la celulosa	7
Figura 2. Pared celular de la célula vegetal.....	8
Figura 3. Microfibras de celulosa.....	8
Figura 4. Aprovechamiento de residuo agroindustrial.....	10
Figura 5. Ingenios azucareros en Morelos	11
Figura 6. Ingenios azucareros en México, Zafra 2018/19.....	11
Figura 7. Estructuras de los HAPs	17
Figura 8. Principales conceptos del proceso de adsorción.....	20
Figura 9. Tipos de vibraciones moleculares.....	29
Figura 10. Analizador de masas de cuadrupolo simple.....	35
Figura 11. Analizador de masas de triple cuadrupolo.....	36
Figura 12. Pasos de la EFS.....	39
Figura 13. Fibras celulósicas con y sin tratamiento químico	44
Figura 14. Espectrómetro de infrarrojo de transformada de Fourier	44
Figura 15. Microscopio electrónico de barrido	45
Figura 16. Fibra de caña de azúcar en estado natural	46
Figura 17. Secuencia gráfica de la estrategia experimental	51
Figura 18. Cromatógrafo de gases acoplado a espectrómetro de masas	52
Figura 19. Espectro de masas del Pireno	52
Figura 20. Cromatograma de la solución estándar a 80 ppb	53
Figura 21. Fibra de caña	Figura 22. Fibra de caña deslignificada
	55
Figura 23. Comparación de fibras de caña.....	55
Figura 24. Fibra de maguey	Figura 25. Fibra de maguey deslignificada... 56
Figura 26. Comparación de fibras de maguey	56
Figura 27. Trigo	Figura 28. Trigo deslignificado
	56
Figura 29. Trigo – Trigo deslignificado.....	57
Figura 30. Caña	Figura 31. Caña deslignificada.....
	58
Figura 32. Maguey	Figura 33. Maguey deslignificado.....
	58
Figura 34. Trigo	Figura 35. Trigo deslignificado
	58

Figura 36. Composición elemental de la superficie de caña.....	60
Figura 37. Composición elemental de la superficie de caña deslignificada	60
Figura 38. Ecuación de calibración para el Fenantreno	61
Figura 39. Ecuación de calibración para el Acenafteno.....	62
Figura 40. Adsorción a 80 ppb.....	64
Figura 41. Adsorción a 160 ppb.....	64
Figura 42. Adsorción a 40 ppb.....	66
Figura 43. Adsorción a 60 ppb.....	67
Figura 44. Adsorción a 80 ppb.....	67
Figura 45. Adsorción a 100 ppb.....	68
Figura 46. Adsorción a 120 ppb.....	68
Figura 47. Porcentajes de remoción a 80 ppb	73
Figura 48. Porcentajes de remoción a 160 ppb	73
Figura 49. Porcentajes de remoción a 40 ppb	76
Figura 50. Porcentajes de remoción a 60 ppb	77
Figura 51. Porcentajes de remoción a 80 ppb	77
Figura 52. Porcentajes de remoción a 100 ppb	78
Figura 53. Porcentajes de remoción a 120 ppb	78
Figura 54. Acenaftileno (40 min).....	80
Figura 55. Fluoreno (30 min).....	80
Figura 56. Efecto del tiempo a 80 ppb	81
Figura 57. Efecto del tiempo a 120 ppb	81
Figura 58. Cinética a 40 ppb	83
Figura 59. Cinética a 60 ppb	83
Figura 60. Cinética a 80 ppb	84
Figura 61. Cinética a 100 ppb	84
Figura 62. Cinética a 120 ppb	85
Figura 63. Tren de tratamiento.....	86

LISTA DE AVREVIATURAS

%R	Porcentaje de remoción
°C	Grados centígrados
ABET	Área de superficie interna determinada por BET
Acen	Acenafteno
ANOVA	Análisis de varianza
Ant	Antraceno
b	Constante de Langmuir
B(a)A	Benzo(a)Antraceno
B(a)P	Benzo(a)Pireno
B(b)F	Benzo(b)Fluoranteno
B(ghi)P	Benzo(g,h,i)Perileno
B(k)F	Benzo(k)Fluoranteno
BET	Isoterma Brunauer-Emmett-Teller
BSE	Electrones retrodispersados
C	Concentración
Ce	Concentración final
CG-EM	Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas
CG-QqQ	Cromatografía de gases de triple cuadrupolo
cm	Centímetro
Co	Concentración inicial
Cri	Criseno
DB(ah)A	Dibenzo(a,h)Antraceno
EFS	Extracción en fase sólida
El	Impacto electrónico
EM	Espectrometría de Masas
EM	Espectrómetro de masas
eV	Electronvoltio
Fen	Fenantreno
Flt	Fluoranteno
Flu	Fluoreno
FTIR	Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier
g	Gramo

g/L	Gramo por litro
g/mol	Gramo por mol
h	Hora
H ₁	Hipótesis alterna
HAPs	Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos
H ₀	Hipótesis nula
HPLC	Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia
I(123-cd)P	Indeno(1,2,3-cd)Pireno
IR	Radiación Infrarroja
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
K	Grados Kelvin
k ₁	Constante de velocidad de pseudo-primer-orden
k ₂	Constante de velocidad de pseudo-segundo-orden
k _f	Coefficiente de adsorción de Freundlich
K _{ow}	Coefficiente de partición octanol/agua
kPa	Kilopascal
kV	Kilovoltio
LED	Diodo emisor de luz
log	Logaritmo
m	Metro
m/z	Masa/carga
m ² /g	Metros cuadrados por gramo
mg	Miligramo
mg/g	Miligramo por gramo
mg/L	Miligramo por litro
min	Minutos
mL	Mililitro
mL/g	Mililitro por gramo
mm	Milímetro
Mta	Muestra
n	Medida de la intensidad de adsorción
Naf	Naftaleno
ND	No detectado
ng/g	Nanogramo por gramo

ng/L	Nanogramo por litro
nm	Nanometro
P/N	Numero de parte
pH	Potencial de Hidrógeno
Pir	Pireno
ppb	Partes por billón
ppm	Partes por millón
Psi	Libra por pulgada cuadrada
Q1	Cuadrupolo 1
Q2	Celda de colisión
Q3	Cuadrupolo 2
q _e	Capacidad de adsorción
q _e	Capacidad de adsorción
q _m	Máxima capacidad de adsorción
QqQ	Analizador de triple cuadrupolo
q _t	Cantidad de analito adsorbido al tiempo t
R ²	Coefficiente de determinación
SADER	Secretaría de Agricultura y Desarrollo Rural
SCAN	Barrido
SE	Electrones secundarios
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
SIM	Monitoreo de iones seleccionados
Std	Estándar
t	Tiempo
ug/g	Microgramo por gramo
UI	Ultra inerte
USEPA	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de Norteamérica
V	Volumen
WD	Longitud de enfoque
μL	Microlitros
μm	Microgramo

RESUMEN

Fibras celulósicas provenientes de residuos agrícolas como el bagazo de caña de azúcar, el trigo y el maguey fueron objeto de estudio de esta investigación, con el fin de darle un uso alternativo a residuos que representan una problemática ambiental y social cuando no son gestionados adecuadamente. Las fibras se caracterizaron por FTIR, SEM y Análisis Elemental en forma natural y deslignificada. Las micrografías y espectros obtenidos mostraron que las fibras naturales con las fibras deslignificadas no presentan diferencias significativas entre ellas. Por lo tanto, se concluye que no es necesario un tratamiento químico de deslignificación. Debido a las cavidades superficiales observadas para el bagazo de caña de azúcar y a la abundancia de este residuo en el Estado de Morelos se seleccionó como material adsorbente para tratar agua de grifo fortificada con 16 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos en cantidades traza. Estos compuestos son catalogados como prioritarios por la Agencia de Protección Ambiental (USEPA, por sus siglas en inglés) por sus propiedades cancerígenas y por su naturaleza tóxica y persistente en el ambiente.

Los experimentos de adsorción mostraron que los hidrocarburos aromáticos policíclicos pueden ser removidos eficientemente empleando bagazo de caña de azúcar. Para su identificación se utilizó cromatografía de gases acoplada a espectroscopía de masas. Se obtuvieron porcentajes de remoción superiores al 50% en la mayoría de las muestras, alcanzando remociones de 97% en algunos casos (fenantreno). La capacidad de adsorción para 1.0 gramo de fibra se encuentra en el rango de los 2000 ng/g a 80 y 100 ppb, en 4000 ng/g a 120 ppb y en 7000 ng/g a 160 ppb.

Entretanto, el modelo que mejor describe el fenómeno de adsorción en la superficie de la fibra de caña de azúcar es la isoterma de Freundlich, lo cual explica una adsorción de tipo multicapa. La velocidad de adsorción de los HAPs en la fibra de caña de azúcar responde a una cinética de pseudo-segundo-orden, y se concluye que 40 minutos es el tiempo óptimo de tratamiento.

ABSTRACT

Cellulosic fibers from agricultural waste such as sugarcane bagasse, wheat and maguey were studied in order to give an alternative use to waste that represents an environmental and social problem when not properly managed. The fibers were characterized by FTIR, SEM and Elemental Analysis in a natural and delignified form. The micrographs and spectra obtained showed that the natural fibers with the delignified fibers do not present significant differences between them. Therefore, it is concluded that chemical delignification treatment is not necessary. Due to the surface cavities observed for sugarcane bagasse and the abundance of this waste in Morelos State, it was selected as adsorbent material to treat tap water fortified with 16 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in trace amounts. These compounds are listed as priorities by the Environmental Protection Agency (USEPA) for their carcinogenic properties and their toxic and persistent nature in the environment.

Adsorption experiments showed that polycyclic aromatic hydrocarbons can be efficiently removed using sugarcane bagasse. For its identification, gas chromatography coupled to mass spectroscopy was used. Removal percentages greater than 50% were obtained in most samples, reaching 97% in some cases (phenanthrene). The adsorption capacity for 1.0 gram of fiber is in the range of 2000 ng/g at 80 and 100 ppb, in 4000 ng/g at 120 ppb and in 7000 ng/g at 160 ppb.

Meanwhile, the model that best describes the phenomenon of adsorption on the sugarcane fiber's surface is the Freundlich isotherm, which explains multilayer adsorption. The adsorption rate of PAHs in sugarcane fiber responds to pseudo-second-order kinetics, and it is concluded that 40 minutes is the optimal treatment time.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años los esfuerzos por proteger el medio ambiente han llevado al aprovechamiento de residuos agrícolas para la fabricación de biomateriales; debido a que se encuentran disponibles en grandes cantidades y representan una fuente renovable.

La celulosa es un biomaterial inocuo para el medioambiente porque vuelve al ciclo natural del carbono. La celulosa tiene numerosas aplicaciones y usos, sin embargo, los grandes volúmenes de materiales de desecho celulósicos que se originan en actividades agrícolas o industriales a menudo se consideran sin utilidad. Un posible uso de esta gran cantidad de materia prima renovable y biodegradable disponible en diferentes fuentes puede ser como adsorbente para eliminar contaminantes del agua.

El presente proyecto, pretende caracterizar las fibras de celulosa provenientes de desechos agroindustriales; como el bagazo de la caña de azúcar. Una vez realizada la caracterización química, se evaluará la competencia del uso de las fibras de celulosa provenientes de este residuo en la remoción de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) de agua contaminada con estos compuestos.

Los HAPs han recibido cada vez más atención debido a su toxicidad, ya que algunos de ellos han sido identificados como altamente cancerígenos y mutagénicos por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de Norteamérica (USEPA, por sus siglas en inglés). Lo cual deriva en la importancia de su estudio y remoción del ambiente, ya que en los últimos años la contaminación del agua con hidrocarburos es un hecho que ha incrementado como resultado de la explotación, refinación, distribución y almacenamiento de petróleo crudo y sus derivados.

Por esta razón, mediante experimentos de adsorción empleando fibra y agua enriquecida con HAPs a diferentes concentraciones, se evaluará la eficiencia de un material natural como alternativa sustentable para el tratamiento de aguas contaminadas, ya que la literatura referente a la adsorción de contaminantes con celulosa ha mostrado que tiene potencial para la remoción de una gran variedad de contaminantes.

1 CAPÍTULO 1

1.1 Antecedentes

Se han investigado varios métodos para remover los HAPs de suelos y aguas contaminadas con el fin de mitigar el posible riesgo de estos compuestos en el ambiente y en la salud humana. Los procesos físicos, químicos, térmicos, biológicos y de fitorremediación han sido los métodos más utilizados para el tratamiento de suelos, sedimentos y aguas contaminadas con HAPs, que incluyen técnicas de incineración, desorción térmica, calentamiento por radiofrecuencia, oxidación, intercambio iónico, fotólisis, adsorción, electrólisis, precipitación química, atenuación natural, bioestimulación, bioaumentación, rizofiltración, fitoextracción, fitoestabilización y fitodegradación. De estos métodos, la adsorción es el proceso principal en la eliminación de HAPs de medio acuoso y es una de las técnicas más prometedoras para tratar los HAPs de una manera económica y ecológica (Shanti, et al., 2016).

Entre las diversas tecnologías de tratamiento, la adsorción con carbón activado se ha considerado como una de las mejores técnicas alternativas para el tratamiento de agua debido a su alta eficiencia de eliminación sin la producción de subproductos nocivos (Sanna, et al., 2016).

En la década de 1940, el carbón activado se introdujo por primera vez como el principal adsorbente de la industria del agua para la recuperación hasta una calidad de agua casi potable. El carbón activado es una adsorbente versátil debido a su alta capacidad de retener diversos contaminantes debido a la gran área de superficie y la estructura porosa bien desarrollada (Sanna, et al., 2016).

La producción de carbón activado es relativamente complicada e implica etapas de carbonización y activación. Además, como adsorbente para el tratamiento a gran escala representa un alto costo de producción y su regeneración es difícil debido al uso de productos químicos y altas temperaturas, lo cual hace que no sea tan factible a escala comercial (Sanna, et al., 2016).

Por lo tanto, el uso de adsorbentes de bajo costo provenientes de materiales ecológicos es una alternativa para los métodos actuales de eliminación de contaminantes de soluciones acuosas. Los materiales naturales o productos de desecho de ciertas industrias, con una alta

capacidad de adsorción de diversos contaminantes, pueden obtenerse, emplearse y eliminarse a un menor costo que el carbón activado. En esta perspectiva, el uso de biomateriales ha ganado amplia atención en los últimos años debido a sus características ecológicas, alta capacidad de absorción, sin generación de subproductos peligrosos, posible regeneración y disponibilidad de estos materiales en abundancia en todo el mundo (Sanna, et al., 2016).

La celulosa es uno de los biomateriales más estudiados para el tratamiento del agua. Las fibras que pueden ser extraídas de residuos celulósicos han sido objeto de diversos estudios para evaluar su posible aplicación como materiales adsorbentes. La celulosa tiene la propiedad fisicoquímica característica de tener una fuerte capacidad de adsorción, por lo que es un adsorbente adecuado en ambas formas: natural y después de una modificación (Suhas, et al., 2016).

La celulosa se puede usar como un adsorbente natural para diversos materiales, incluyendo sustancias orgánicas, iones metálicos, colorantes, entre otros. Se ha estudiado la adsorción de Cu (II) sobre la celulosa a partir de soluciones acuosas y se ha encontrado que el proceso es de primer orden y obedece tanto a los modelos de Freundlich como a los de Langmuir y que el Cu (II) presenta una cobertura monocapa sobre el adsorbente (Suhas, et al., 2016).

En sus investigaciones (Cuihua , et al., 2016), (Futao, et al., 2017) y (Nabil & Bnar, 2017) estudiaron la remoción de metales pesados de medios acuosos mediante fibras de celulosa utilizando residuos de otras fuentes. Por ejemplo, los residuos como cáscara de plátano y cáscara de naranja se han empleado para la eliminación de diversos metales y colorantes, encontrando que tienen gran capacidad de adsorción (Suhas, et al., 2016).

En particular, el bagazo de caña de azúcar es un material rico en celulosa, el cual es el principal residuo sólido generado por la industria de la caña de azúcar después de la extracción del jugo. Los ingenios azucareros contribuyen significativamente a la contaminación ambiental al generar aguas residuales, emisiones y desechos sólidos. Las cantidades masivas de materia vegetal son subproductos de la industria azucarera que se pueden usar para convertirlos en productos de valor agregado y así minimizar también la carga de contaminación. Se estima que el bagazo contribuye al 33% de residuos de la caña total triturada. El bagazo de desecho de la industria del azúcar es un recurso prometedor para la tecnología ambiental si se aplica en el tratamiento de agua (Ioannis, et al., 2017).

El bagazo de caña azúcar se ha estudiado para la eliminación de contaminantes como nitrato, fosfato, fluoruro y fenoles de medios acuosos. Los compuestos fenólicos se generan a partir del petróleo y la industria petroquímica, son contaminantes comunes en las aguas residuales. El carbón activado mezclado con fibras de bagazo de caña de azúcar se ha estudiado para eliminar iones fenólicos de medio acuoso concluyendo que la adsorción más alta (>90%) se ha observado a pH 7.5-8 en 15 min. El fluoruro es otro contaminante tóxico del agua, se ha estudiado su eliminación con bagazo de caña de azúcar y concluyendo que las condiciones óptimas de adsorción son 1 g/L del material a pH 5.4. El bagazo de caña modificado también se ha empleado para adsorber iones fosfato de medios acuosos, reportando que la adsorción aumenta significativamente del 54.1% al 95.2% cuando la dosificación del adsorbente aumenta de 0.5 a 2 g/L, observando la adsorción óptima a 20 °C y a 2 g/L del adsorbente. Por otra parte, se ha examinado la adsorción de iones nitrato a partir de bagazo de caña modificado, encontrando que el aumento de la concentración inicial de nitrato de 5 a 40 mg/L conduce a un aumento de la capacidad de adsorción y se encontró que la temperatura afecta la eficiencia de adsorción, donde la eliminación mejora a baja temperatura (25 °C), mientras que, con el aumento adicional de la temperatura hasta 55 °C, se observa una reducción de la adsorción de nitrato (Ioannis, et al., 2017).

Los HAPs son contaminantes orgánicos persistentes. La preocupación sobre sus efectos negativos en la salud humana y en el medio ambiente han dado lugar a estudios sobre diversos métodos de eliminación o degradación de estos compuestos una vez que se incorporan al ambiente. La adsorción es uno de los métodos ampliamente utilizados, ya que los HAPs poseen una gran capacidad de ser adsorbidos en medios sólidos debido a su baja propiedad de solubilidad en medio acuoso.

Algunos adsorbentes, como el carbón activado, carbón vegetal y los minerales de arcilla, se han utilizado para eliminar y/o inmovilizar los HAPs en matrices acuosas y en suelos contaminados. La eficiencia de eliminación de HAPs o la capacidad de adsorción depende en gran medida de varios parámetros, como el tamaño de partícula del adsorbente, el pH, la temperatura, la solubilidad y la salinidad, incluido el proceso de producción de los adsorbentes (Shanti, et al., 2016).

(Rotar, et al., 2015) estudiaron la adsorción de hidrocarburos usando adsorbentes naturales. Entretanto (Tao, et al., 2009) evaluaron la capacidad de la celulosa de adsorber HAPs de suelos contaminados. Entretanto (Jonker, 2008) estudió la capacidad de adsorción de 13 HAPs provenientes de muestras de suelo en celulosa. En medio acuoso, el carbón activado es el material más estudiado para la adsorción de HAPs debido a su alta área de superficie específica que van desde 300 m²/g a 3000 m²/g. Se ha estudiado la adsorción de fenantreno, antraceno, fluoreno, pireno, benzo(a)pireno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)antraceno, indeno(1,2,3cd)pireno, benzo(g,h,i)perileno en solución acuosa utilizando carbón activado y se ha encontrado que tiene una capacidad de adsorción muy alta (99%) (Shanti, et al., 2016).

La aplicación de las fibras de celulosa para remover hidrocarburos aromáticos policíclicos de medios acuosos se encuentra menos explorada. Se ha estudiado un número muy limitado de HAPs (naftaleno, fenantreno y pireno) (Salloum, et al., 2002) (Wang, et al., 2007) sobre su adsorción a este material. Si bien las investigaciones sobre el uso de fibras de celulosa como adsorbentes de HAPs son limitados, los estudios disponibles sugieren potencial para la remoción de compuestos orgánicos, si las fibras pudieran modificarse químicamente.

Trabajos previos han demostrado cómo los grupos carboxilo, los grupos sulfonato y los grupos fosfonato pueden insertarse sobre la celulosa para la adsorción selectiva de contaminantes (Klein, 2000) en la remediación del agua (Isogai, et al., 2011).

Se ha demostrado que las membranas y los filtros basados en celulosa eliminan iones metálicos (Ma, et al., 2012), colorantes (Salama, et al., 2015), metales y microbios (Thakur & Voicu, 2016). Los contaminantes orgánicos, tales como aceites y ciclohexenos, también se han eliminado utilizando una matriz de celulosa modificada con funcionalidades hidrofóbicas u oleófilas (Zhang, et al., 2014). Por ejemplo, (Amany, et al., 2017) observaron que al modificar la celulosa químicamente con diferentes sustituyentes se podía mejorar su eficiencia de remoción y sus propiedades fisicoquímicas.

Sin embargo, otras investigaciones han estudiado uso de celulosa proveniente de desechos como el bagazo de caña de azúcar modificado químicamente y sin modificación para la eliminación de iones metálicos como el Mn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ a partir de una solución

acuosa, y se ha encontrado que la biomasa natural tiene una capacidad de adsorción máxima más alta que los adsorbentes modificados (Ioannis, et al., 2017).

A pesar de que se han llevado a cabo estudios para eliminar los HAPs mediante el proceso de adsorción empleando otros materiales como el carbón activado, los hallazgos sobre la celulosa como material adsorbente para HAPs no se ha consolidado. Las investigaciones previas sugieren que las fibras de celulosa son viables en la fabricación de membranas que permitan la adsorción selectiva de contaminantes del agua. Además, es un material renovable que abre una oportunidad de investigación en el área del diseño de la membrana de adsorción adecuada para eliminar HAPs de medios acuosos.

Tabla 1. Investigaciones previas con caña de azúcar

Contaminante	Fibra	Condiciones	Agua	Resultados	Referencia
Naf, Ace, Ant, Pir	Caña de azúcar	10 mL, 15 ppm, 0.2 g, 10 h	Residual petroquímica	0.345 mg/g Freundlich	(Rudy , y otros 2007)
Gasolina (Aromáticos 13.7%)	Caña de azúcar	250 mL, 5 mL/g, 10 g, 1 h.	Contaminada con gasolina	4.15 mL/g Langmuir	(Poliana C., y otros 2010)
Naf, Fen, 1-naftol	Caña de azúcar Carbonizada	40 mL, - 1 mg, 48 h	Residual Industrial	615.8 mg/g 431.2 mg/g 2040 mg/g Freundlich	(Xin, y otros 2017)
Fenol	Carbón Ac. a base de caña de azúcar	50 mL, 100 a 1600 ppm, 1-4 g, 100 min	Residual Industrial	101 mg/g Langmuir	(AA Akl, B Dawy y A Serage 2014)
Naf, Flu, Ant, Pir	Madera de álamo	200 mL, 2 g, 2- 50 ppb, 7 -12.5 días	Escorrentía pluvial	>95% Freundlich	(Thomas B. y Wei 2003)
Fen	Acetato de celulosa	30 mL, 1 ppm, 50 mg, 3 h	Residual	592 ug/g	(Yelda & Tamer, 2017)
Fen	Acetato de celulosa	30 mL, 1.8 ppm, 0.1 g, 8 h	Residual	>50%	(Asli, Serkan y Tamer 2014)
Ant, Pir	Carbón Activado	15 mL, - 0.1 g, 4 h	Residual	142.69 mg/g 142.26 mg/g >99%	(Anjum, y otros 2015)

1.2 Marco teórico

1.2.1 Celulosa

Las fibras naturales se subdividen en función de su origen, es decir, si provienen de plantas, animales o minerales. Todas las fibras vegetales se componen de celulosa, mientras que las de origen animal (pelo, seda y lana) de proteínas (Maya & Sabu, 2008).

La celulosa es uno de los biopolímeros más abundantes en la tierra, se compone de moléculas d-glucosa repetidas y unidas por el enlace β -1,4-glucosídico. Es abundante, biodegradable y biocompatible. La composición de la pared celular de las fibras vegetales está constituida principalmente por celulosa, lignina y hemicelulosa; dicha composición química le confiere las características de rigidez y dureza a los tejidos vegetales (Siró & Plackett, 2010).

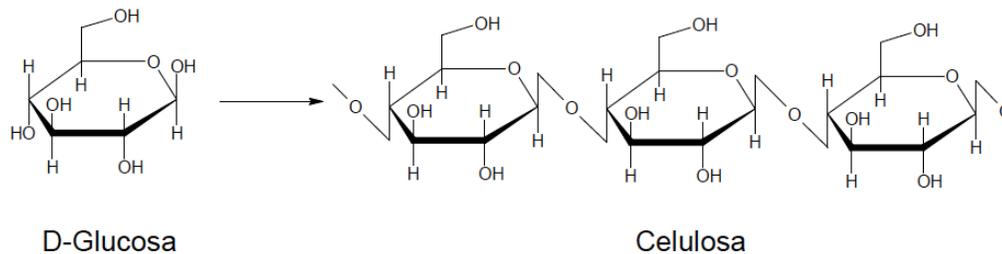


Figura 1. Estructura de la celulosa

Como el componente estructural más importante en las plantas, la celulosa es una materia prima polimérica abundante. Debido a su cadena rígida lineal altamente funcional, se caracteriza por su propiedad hidrofílica, biodegradabilidad, amplia capacidad de modificación química y por la formación de fibras con morfologías versátiles. Se considera una fuente de materia prima casi inagotable para la actual demanda de productos ecológicos y biocompatibles (Klemm, et al., 2005).

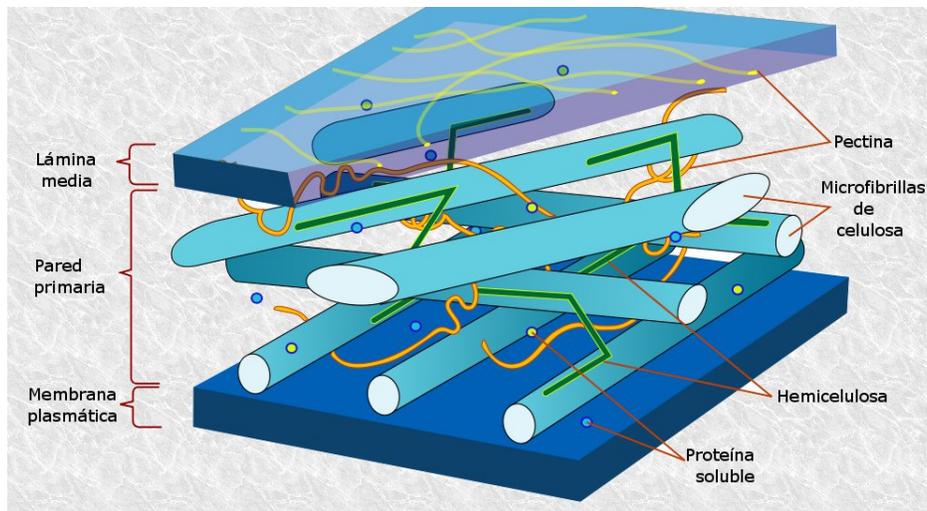


Figura 2. Pared celular de la célula vegetal

Las fibras de celulosa son partículas tipo varilla, con longitudes que varían entre 100 y 2000 nm y diámetros entre 2 y 20 nm, dependiendo de la ruta de preparación y origen de la celulosa. Además, es un material renovable que tiene excelentes propiedades mecánicas y pueden usarse como aditivo para compuestos poliméricos, posee una alta resistencia, inercia química y química versátil de superficies. La celulosa con un alto grado de cristalinidad es químicamente inerte en medio acuoso, excepto a valores de pH muy elevados y sus versiones modificadas superficialmente afectan el comportamiento de adsorción de importantes contaminantes del agua, por ejemplo, especies de metales pesados, tintes, microbios y moléculas orgánicas (Voisin, et al., 2017).

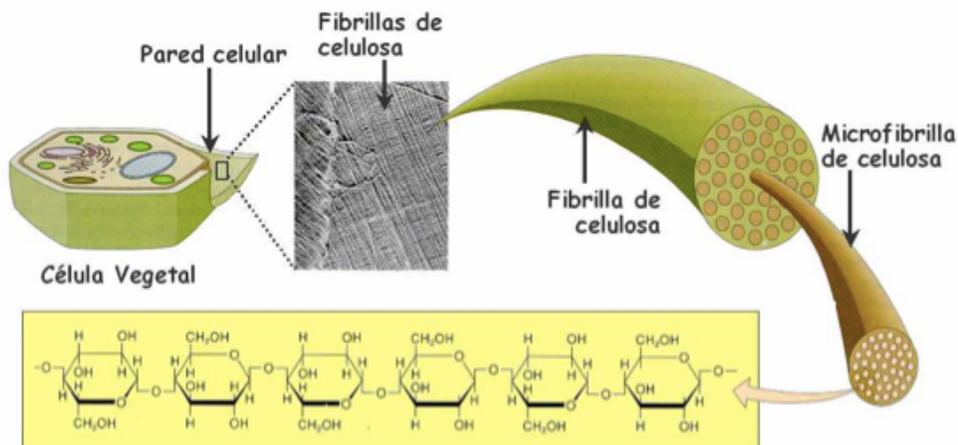


Figura 3. Microfibras de celulosa

La superficie de las fibras de celulosa permite la incorporación de compuestos químicos que pueden aumentar la eficacia de unión de los contaminantes a ella y así dirigirse a contaminantes específicos. La selectividad de una membrana está relacionada con la microestructura y la química del material. Las membranas se pueden diseñar con poros bien definidos para la exclusión de tamaños y una química superficial adaptada con el fin de adsorber selectivamente solutos específicos (Voisin, et al., 2017).

Por ejemplo, la propiedad hidrofílica de las fibras de celulosa puede reducirse para mejorar la afinidad del material por compuestos hidrófobos, manipulando la química de su superficie mediante la inclusión de funcionalidades orgánicas e inorgánicas. En combinación con su resistencia mecánica y rigidez hace que la celulosa sea un material muy prometedor para membranas y filtros de alto rendimiento, con el fin de eliminar selectivamente los contaminantes de las aguas industriales y de consumo (Carpenter, et al., 2015).

1.2.2 Caña de azúcar

Los residuos agroindustriales son materiales que se generan a partir del consumo directo de productos primarios o de su industrialización y que ya no son de utilidad para el proceso que los generó, pero que son susceptibles de aprovechamiento o transformación para generar otro producto con valor económico de interés ambiental o social, ya que sus constituyentes pueden ser materia prima para generar tecnologías sustentables y evitar que se conviertan en contaminantes de suelo y agua (Saval, 2012).

En general, las características de los residuos agroindustriales son muy variadas, dependen de la materia prima y del proceso del cual provienen, no obstante, comparten una característica principal que es el contenido de materia orgánica constituida por diferentes porcentajes de celulosa, lignina, hemicelulosa y pectina (Saval, 2012).

En México existen diversas fuentes naturales con alto contenido de celulosa, la caña de azúcar, por ejemplo, que es un recurso abundante y de gran importancia en el país. Mediante el proceso de la fotosíntesis, la caña de azúcar produce carbohidratos, celulosa y otros materiales. Los principales subproductos de la industria azucarera son la melaza y el bagazo. El bagazo es una fibra con alto contenido de celulosa que es utilizado como materia prima en la industria del papel y que también puede emplearse para la producción de tecnología de adsorción.

Además, el bagazo de caña de azúcar es uno de los residuos agroindustriales más abundantes en el planeta, con una producción entre 101 y 340 millones de toneladas por año (Huang, 2012). En México, el cultivo de la caña de azúcar se distingue por ser la materia prima de una de las agroindustrias de mayor relevancia, al producir más de 60 millones de toneladas de caña y casi 7 millones de toneladas de azúcar (SAGARPA, 2015).



Figura 4. Aprovechamiento de residuo agroindustrial

De acuerdo con la Secretaría de Agricultura y Desarrollo Rural (SADER), México cuenta con 51 ingenios azucareros y ocupa el 6º lugar como productor mundial de azúcar. Como se observa en la figura 6, Veracruz es actualmente el principal productor de caña de azúcar en el país con el mayor número de ingenios azucareros. Por su parte, el Estado de Morelos se ha identificado por la producción de azúcar desde la llegada de los españoles. Actualmente continúan operando 2 ingenios en el Estado de Morelos, el ingenio Emiliano Zapata en Zacatepec y el Ingenio La Abeja en Casasano Cuautla (Figura 5 y 6).

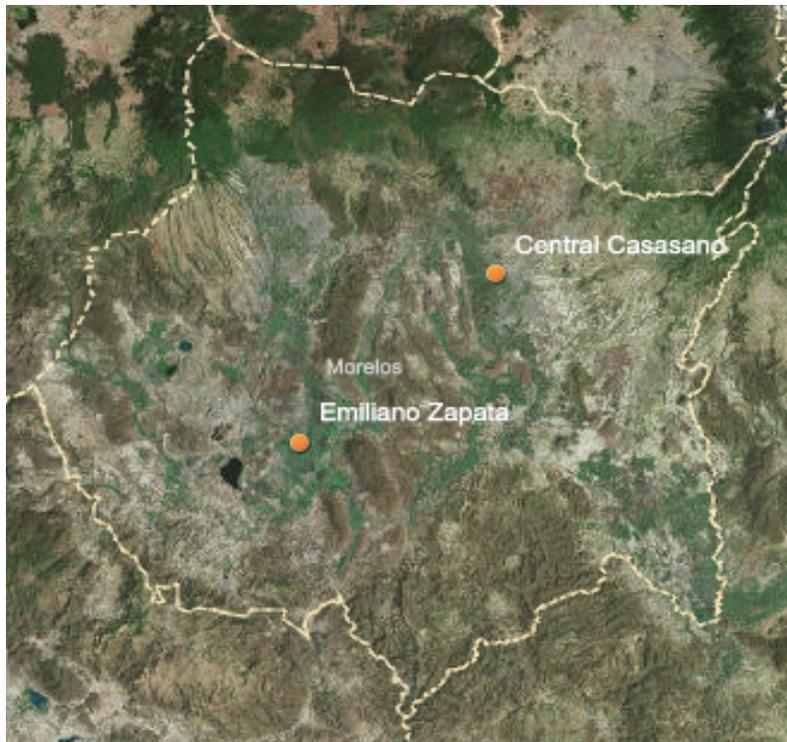


Figura 5. Ingenios azucareros en Morelos



Figura 6. Ingenios azucareros en México, Zafra 2018/19

Existe una necesidad mundial de abordar las problemáticas ambientales y económicas en la producción de nuevos materiales. En este sentido, los materiales basados en fibras vegetales podrían producir tecnología verde (Ramesh, et al., 2017). Alternativas interesantes para la eliminación de contaminantes orgánicos de las aguas residuales se presentan mediante el uso de residuos sólidos de bajo costo procedentes de actividades agrícolas. La abundancia en el país de productos agrícolas como el bagazo de caña de azúcar permite que su residuo sea un buen candidato para la obtención de fibras de celulosa para ser usadas como membranas bioadsorbentes en la remoción de contaminantes del agua.

1.2.3 Contaminación del agua con HAPs

La contaminación del agua es la presencia de agentes químicos, físicos o biológicos que producen una condición de deterioro de un cuerpo de agua. Algunos eventos naturales pueden causar la contaminación del agua, sin embargo, las actividades del hombre representan la principal fuente de contaminación (Schweitzer & Noblet, 2018).

Los compuestos orgánicos como los HAPs, algunos de los cuales se sabe que son tóxicos o cancerígenos, han causado preocupación en todo el mundo debido a su presencia en cuerpos de agua. Los HAPs se introducen en el medio ambiente principalmente a través de procesos de combustión naturales y humanos. Como consecuencia, su presencia en sistemas acuáticos y terrestres tienen un componente que es de origen atmosférico. Las erupciones volcánicas y los incendios forestales se encuentran entre las principales fuentes naturales de HAPs en la atmósfera. Los HAPs generados por procesos naturales son mínimos en comparación con los producidos a partir de fuentes derivadas de la actividad humana, tales como, la combustión de combustibles fósiles, la incineración de desechos, la producción de hollín o carbono negro y asfalto, la refinación de petróleo, la producción de aluminio y muchas otras actividades industriales (Manoli & Samara, 1999).

Así mismo, la producción agrícola, la calefacción y generación de energía, las emisiones de la combustión interna de motores y las fugas de la industria del petróleo liberan una cantidad significativa de HAPs al medio ambiente (Shanti, et al., 2016). También la explotación del petróleo, los derrames en plantas industriales, fugas en grandes tuberías de descarga, perforaciones de tuberías y depósito de hidrocarburos representan una fuente importante de contaminación de HAPs. Este tipo de contaminación produce un cambio en las

características del agua y puede provocar cambios en los ecosistemas (Intertek, 2017). Por su parte, gran cantidad de los HAPs presentes en ecosistemas marinos se debe a operaciones petroleras de alta mar, derrames accidentales, descargas incontroladas de aguas negras, residuales e industriales (Agah, et al., 2016).

A pesar de su origen en sitios urbanos e industriales, los HAPs se producen en concentraciones relativamente altas en áreas rurales y remotas debido a su capacidad para ser transportados largas distancias como gases o aerosoles. Por lo tanto, las emisiones de HAPs en atmósferas urbanas e industriales pueden afectar significativamente todo tipo de aguas superficiales. Después de ingresar al medio acuático, el comportamiento y el destino de los HAPs dependen de sus propiedades fisicoquímicas. Su volatilización, disolución, adsorción sobre sólidos en suspensión y sedimentación, su degradación biótica y abiótica, la absorción por parte de los organismos acuáticos y la acumulación son los procesos principales a los que se someten los HAPs en el agua (Manoli & Samara, 1999).

Los HAPs pueden entrar en las aguas superficiales principalmente, a través de la lluvia, la escorrentía urbana, los efluentes municipales, los efluentes industriales y los derrames o fugas de petróleo. Los efectos atmosféricos adversos incluyen la deposición húmeda y seca de partículas y vapores. Los HAPs, como compuestos orgánicos semivolátiles, existen tanto en la fase gaseosa como en la fase particulada en el aire, y se someten a la evaporación tanto de vapor como de partículas de la atmósfera durante la precipitación. La deposición atmosférica se considera una entrada importante de HAPs a las aguas superficiales. Se ha estimado que entre el 10-80% de las entradas de HAPs a los océanos del mundo provienen de fuentes atmosféricas (Manoli & Samara, 1999).

El agua de lluvia contiene compuestos orgánicos, incluidos los HAPs. La concentración de HAPs en la lluvia a veces puede ser mucho mayor que en el cuerpo de agua receptor. Por otra parte, una cantidad significativa de HAPs que llegan a las aguas superficiales es por las alcantarillas que se deriva de la escorrentía urbana. La escorrentía urbana consiste en las aguas pluviales de áreas impermeables, como carreteras, autopistas, estacionamientos pavimentados, techos, aceras, entre otros, y áreas permeables como jardines, áreas de estacionamiento sin pavimentar, sitios de construcción, entre otros. En consecuencia, la escorrentía de zonas urbana contiene HAPs depositados en las superficies, así como HAPs relacionados con el sector móvil, por ejemplo, derrames de gasolina y aceite, productos de

escape, partículas de neumáticos y betún de las superficies de las carreteras. Se han encontrado mayores concentraciones de HAPs en la escorrentía urbana durante el otoño y el invierno, debido a la alta incidencia de vehículos en las calles, junto con el uso de sistemas de calefacción. La contribución de la escorrentía urbana a las aguas receptoras es específica del sitio, dependiendo de las descargas de clima húmedo y seco (Manoli & Samara, 1999).

Otra fuente de HAPs para aguas superficiales son los efluentes industriales. Las industrias dedicadas a la fabricación de productos químicos (disolventes, lubricantes, colorantes, insecticidas, plásticos, entre otros), que utilizan HAPs de menor peso molecular, como naftaleno, acenafteno, fluoreno y fenantreno, producen efluentes con un alto contenido de HAPs. En general, las industrias que utilizan petróleo o carbón como materia prima o combustible producen efluentes con una alta concentración de HAPs (Manoli & Samara, 1999).

Las aguas residuales municipales son otra fuente de HAPs en aguas superficiales. Se ha encontrado que las concentraciones de HAPs totales en aguas residuales crudas municipales varían significativamente, dependiendo de la cantidad de efluentes industriales posiblemente contratados con aguas residuales domésticas. Las aguas residuales tratadas generalmente contienen HAPs en concentraciones mucho más bajas debido a su eliminación por adsorción en partículas, biodegradación o volatilización (Manoli & Samara, 1999).

Si bien se sabe que fuentes específicas son responsables de la presencia de HAPs en las aguas superficiales, su aparición no siempre puede relacionarse con una fuente en particular. La solubilidad de los HAPs en agua es baja y disminuye al aumentar el peso molecular. Debido a su naturaleza hidrofóbica ($\log K_{ow} = 3-8$), las concentraciones de HAPs disueltos en el agua son muy bajas. Por esta razón los HAPs se asocian con partículas y finalmente se depositan en el sedimento (Manoli & Samara, 1999).

Los HAPs en aguas subterráneas pueden originarse en cuerpos de agua superficiales contaminados, en efluentes de irrigación agrícola, en lixiviados de sitios de disposición de desechos sólidos o en suelos contaminados. El agua subterránea se filtra naturalmente a medida que fluye a través de varias matrices de suelo, y los HAPs se adsorben bien al suelo orgánico. Sin embargo, se ha reportado que las concentraciones de HAPs en el agua subterránea cercana a la superficie pueden aumentar después de los períodos de lluvia, lo que

demuestra que es posible una rápida transferencia de agua de lluvia al agua subterránea (Manoli & Samara, 1999).

A su vez, la presencia de HAPs en el agua potable puede deberse al uso de agua superficial o subterránea como fuentes de agua. Se ha reportado que los niveles más altos de HAPs pueden esperarse de agua potable de fuentes tales como plantas de tratamiento de agua y cuencas de recolección de agua de lluvia. Con respecto a la cloración del agua potable, se ha encontrado que esta técnica de desinfección puede conducir a la formación de HAPs oxigenados y clorados, compuestos que son más tóxicos que los HAPs primarios (Manoli & Samara, 1999).

1.2.4 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) son compuestos aromáticos que se encuentran en el medio ambiente, están formados por dos o más anillos de benceno y son conocidos por sus propiedades cancerígenas, mutagénicas y tóxicas además de su naturaleza persistente (Shanti, et al., 2016)

En base a su estructura molecular los hidrocarburos aromáticos policíclicos se clasifican como HAPs de bajo peso y de alto peso molecular. Los HAPs de bajo peso molecular incluyen estructuras de dos y tres anillos, mientras que los de alto peso molecular comprenden cuatro o más estructuras de anillos, la solubilidad acuosa de estos compuestos disminuye casi linealmente con el aumento de su masa molecular (Shanti, et al., 2016).

Los HAPs ambientalmente significativos varían entre el naftaleno ($C_{10}H_8$) y el coroneno ($C_{24}H_{12}$). En este rango, hay una gran cantidad de HAPs que difieren en el número y la posición de los anillos aromáticos, con propiedades físicas y químicas que varían de acuerdo con su peso molecular (Manoli & Samara, 1999).

En el medio ambiente existen más de 100 tipos diferentes de HAPs, sin embargo, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA, por sus siglas en inglés) ha categorizado 16 HAPs no sustituidos como contaminantes prioritarios, algunos de los cuales se consideran posibles o probables carcinógenos humanos, y por lo tanto su distribución en el medio ambiente y los riesgos potenciales para la salud humana han sido el centro de atención (Figura 7).

En general, las personas están expuestas a una mezcla de HAPs, por ejemplo, al respirar aire contaminado con emisiones de vehículos, con el humo del cigarro, el humo de la leña o los vapores de las carreteras de asfalto. También al comer carnes a la parrilla o carbonizadas o alimentos en los que las partículas de HAPs se han asentado desde el aire. Después de que los HAPs se ingieren, inhalan o en algunos casos, se pasan a través de la piel, el cuerpo convierte los HAPs en productos de descomposición llamados metabolitos que salen del cuerpo en la orina y las heces (USEPA, 2013).

No hay información disponible de estudios en humanos para decir qué efectos pueden resultar al exponerse a HAPs individuales en ciertos niveles. Sin embargo, respirar los HAPs y su contacto con la piel se han asociado con un mayor riesgo de desarrollar algún tipo de cáncer (USEPA, 2013).

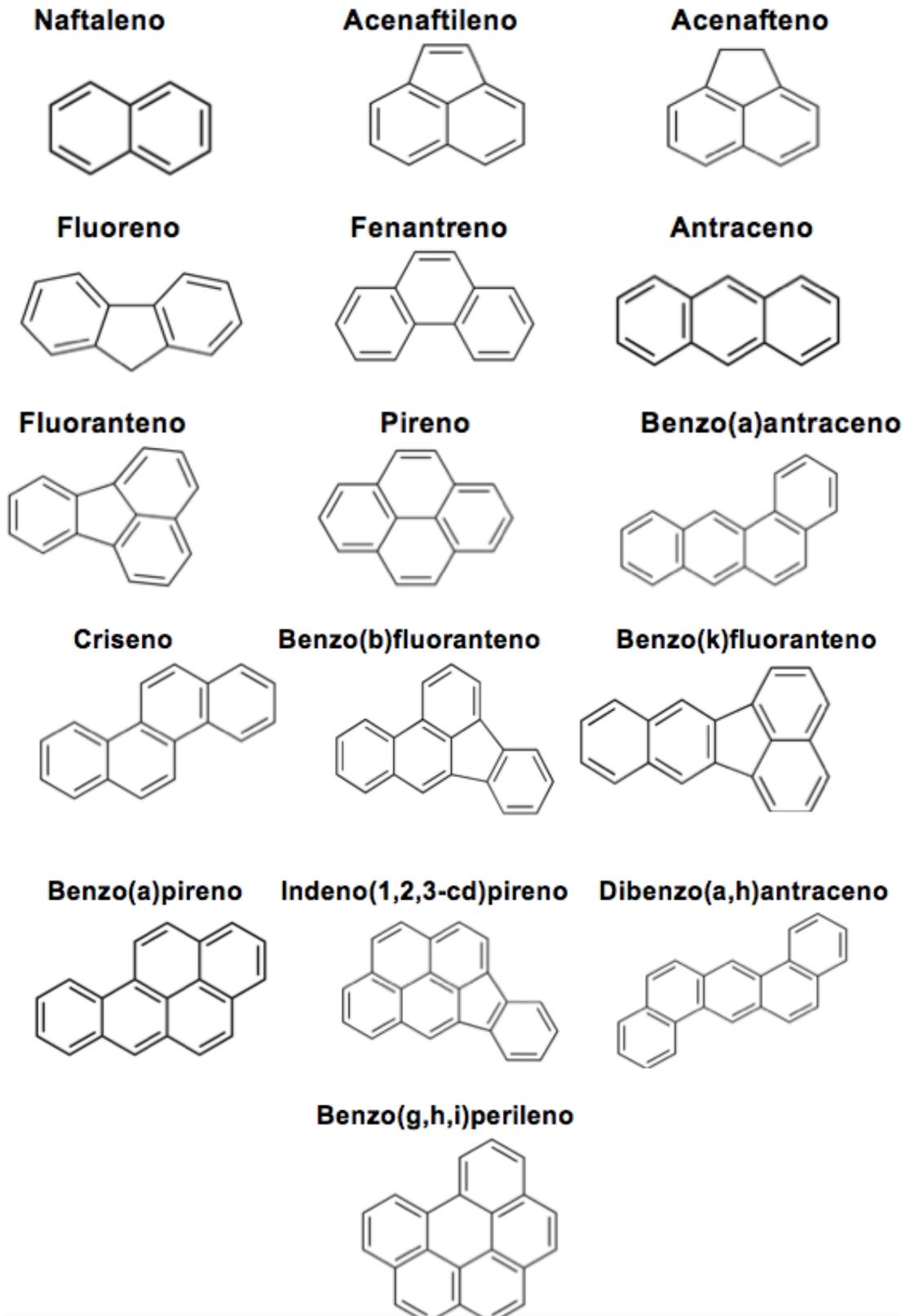


Figura 7. Estructuras de los HAPs

1.2.5 Métodos de tratamiento de agua

Existen distintos métodos de tratamiento de aguas ya sea de tipo físicos, químicos o biológicos cuya finalidad es la eliminación o disminución de los contaminantes y de las características que no son propias del cuerpo de agua (Voisin, et al., 2017).

Se han investigado varios métodos para tratar los HAPs de suelos y aguas contaminadas a fin de mitigar el posible riesgo de estos compuestos en el medio ambiente y en la salud humana. Procesos físicos, químicos, térmicos, biológicos y de fitorremediación (que comprenden técnicas de incineración, desorción térmica, radiofrecuencia, oxidación, intercambio iónico, fotólisis, adsorción, electrólisis, atenuación natural, bioestimulación, bioaumentación, rizofiltración, fitoextracción, fitoestabilización y fitodegradación) son los principales métodos de tratamiento de suelos, sedimentos y aguas contaminadas con HAPs (Wenjun, et al., 2013), (Sun, et al., 2013), (Wang, et al., 2014), (Peng, et al., 2014), (Hu, et al., 2014).

Sin embargo, algunos de estos métodos tienen varias desventajas, como altos costos de inversión, operación y mantenimiento. Además, algunos de estos procesos de tratamiento generan productos secundarios peligrosos para la salud y para el medio ambiente, por ejemplo, trihalometanos y ácidos haloacéticos (Comninellis, et al., 2008), (Oller, et al., 2011). Por su parte, el método de adsorción resulta ser una técnica prometedora para tratar los HAPs de una manera respetuosa con el medio ambiente.

Las membranas y los filtros basados en celulosa proveniente de residuos agrícolas son muy prometedores, debido a propiedades específicas de la celulosa, como la funcionalidad superficial combinada con su capacidad para formar láminas planas mecánicamente estables, lo cual es crucial para la implementación comercial de membranas y filtros para el tratamiento del agua (Voisin, et al., 2017).

1.2.6 Adsorción

Entre otros métodos de tratamiento, se ha descubierto que la adsorción es una técnica eficiente para la eliminación de HAPs debido a sus múltiples beneficios tales como simplicidad en el diseño y operación, baja inversión y bajos costos de mantenimiento y ninguna formación indeseable de subproductos. Debido a la naturaleza (baja solubilidad

acuosa y fuerte afinidad de adsorción a los medios sólidos) de los HAPs, el método de adsorción se ha convertido en una técnica prometedora (Shanti, et al., 2016).

La adsorción es un proceso de transferencia de masa utilizado para eliminar sustancias de los fluidos (gases o líquidos). El proceso de transferencia de masa implica la acumulación de las sustancias a eliminar en la interfaz entre las dos fases (líquido-líquido, gas-líquido, gas-sólido o líquido-sólido). En el tratamiento de agua, la adsorción es un proceso de eliminación en superficies sólidas y es eficiente para una diversidad de solutos (Shanti, et al., 2016).

Si la interacción entre la superficie sólida y las moléculas adsorbidas tiene una naturaleza física, el proceso se llama fisorción, donde las interacciones son fuerzas de van der Waals y los resultados del proceso son reversibles. Por otro lado, si las fuerzas de atracción entre las moléculas adsorbidas y la superficie sólida se deben a la unión química, el proceso de adsorción se denomina quimisorción. La quimisorción ocurre solo como una monocapa. En condiciones favorables, ambos procesos pueden ocurrir simultáneamente. La adsorción física se acompaña de una disminución de la energía libre de Gibbs y de la entropía del sistema de adsorción (Shanti, et al., 2016).

Las superficies sólidas se caracterizan por poseer sitios activos, ricos en energía que pueden interactuar con solutos en la fase acuosa debido a sus propiedades electrónicas y espaciales específicas. Los sitios activos tienen diferentes energías, es decir, la superficie es energéticamente heterogénea. (Eckhard, 2012).

El material sólido que proporciona la superficie para la adsorción se denomina adsorbente; la especie que será adsorbida se llama adsorbato. Al cambiar las propiedades de la fase líquida (por ejemplo, concentración, temperatura, pH), las especies adsorbidas pueden liberarse de la superficie y transferirse nuevamente a la fase líquida. Este proceso inverso se conoce como desorción (Eckhard, 2012). El proceso de adsorción es exotérmico, mientras que el proceso de desorción es endotérmico (H.Z. , et al., 2015)

La velocidad de adsorción es mayor al comienzo del proceso porque toda la superficie está descubierta. Luego, la velocidad de adsorción comienza a disminuir porque las moléculas de adsorbato están cubriendo cada vez más la superficie sólida (H.Z. , et al., 2015).

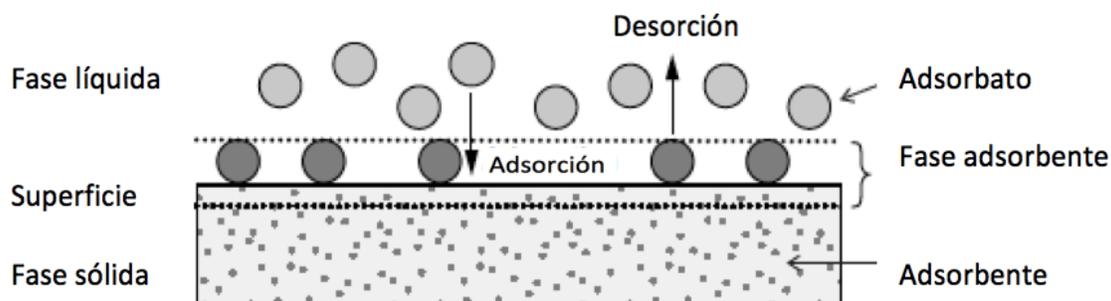


Figura 8. Principales conceptos del proceso de adsorción

El proceso de adsorción se estudia mediante la concentración de equilibrio de un compuesto en el material adsorbente como una función de su concentración de equilibrio en solución a una temperatura dada (Shanti, et al., 2016).

Cuando la cantidad adsorbida es igual a la cantidad desorbida, se obtiene el equilibrio y se dice que el sistema está en equilibrio dinámico porque el número de moléculas que se adhieren a la superficie es igual al número de moléculas que se separan de ella (H.Z. , et al., 2015). Dado que el proceso de adsorción es un proceso de superficie, el área de superficie del adsorbente es de gran importancia para la adsorción y, por lo tanto, un parámetro de calidad clave. La alta porosidad del material permite una gran superficie interna constituida por las paredes de los poros (Eckhard, 2012).

El corazón de un proceso de adsorción es generalmente un medio sólido poroso que proporciona un área de superficie muy grande y grandes volúmenes de poros y, por lo tanto, una gran capacidad de adsorción. (H.Z. , et al., 2015). Como regla general, cuanto más grande es el sistema de poros y más finos son los poros, mayor es la superficie interna. Por otro lado, una cierta fracción de poros más grandes es necesaria para permitir un rápido transporte de adsorbato a los sitios de adsorción (Eckhard, 2012). Por lo tanto, el adsorbente sólido debe tener una combinación de microporos y macroporos (H.Z. , et al., 2015).

De acuerdo con la definición de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), se pueden distinguir tres tipos de poros: macroporos (> 25 nm), mesoporos (1 nm a 25 nm) y microporos (< 1 nm). Los macroporos y los mesoporos son principalmente relevantes para la transferencia de masa al interior del material adsorbentes, mientras que el volumen de microporos determina principalmente el tamaño de la superficie interna y, por lo

tanto, la capacidad del adsorbente. En principio, cuanto mayor sea el volumen de microporos, mayor será la cantidad de adsorbato que se puede adsorber (Eckhard, 2012).

Sin embargo, debe considerarse que, en el caso de poros muy finos y moléculas grandes de adsorbato, puede haber una limitación en la adsorción por exclusión de tamaño. Dicha exclusión por tamaño se puede encontrar, por ejemplo, en el caso de la adsorción de materia orgánica natural de alto peso molecular en adsorbentes microporosos (Eckhard, 2012).

El área de superficie externa tiene una fuerte influencia en la velocidad de transferencia de masa durante la adsorción. En el caso de los adsorbentes porosos, se debe hacer una distinción entre la transferencia de masa externa e interna (Eckhard, 2012).

Los adsorbentes porosos típicamente tienen áreas de superficie interna que muchas veces exceden las áreas de superficie externa. Por lo tanto, el área de superficie interna es un parámetro de calidad muy importante de un adsorbente (Eckhard, 2012).

El método estándar para la determinación del área de la superficie interna se basa en la adsorción de gases a baja temperatura (generalmente la adsorción de nitrógeno a 77 K) y la posterior aplicación de la isoterma Brunauer-Emmett-Teller (BET). Este método se conoce como el método BET, y el área de la superficie interna determinada por este método a menudo se conoce como ABET (Eckhard, 2012). El modelo BET se basa en el supuesto de una adsorción multicapa sobre un adsorbente no poroso con superficie energéticamente homogénea sin interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas (Eckhard, 2012).

Tabla 2. Áreas de superficie del bagazo de caña de azúcar

Adsorbente	Área de superficie (m²/g) - BET	Referencia
Bagazo de caña de azúcar (Natural)	40	(Poliana C., y otros 2010)
Bagazo de caña de azúcar (Carbonizado)	283	(AA Akl, B Dawy y A Serage 2014)
Carbón Activado a base de caña de azúcar (Activado - Calor)	348	(AA Akl, B Dawy y A Serage 2014)
Carbón Activado a base de caña de azúcar (Activado - NaOH)	697	(AA Akl, B Dawy y A Serage 2014)
Carbón Activado	1187	(Ju y Xia 2018)
	2134	(Lin y otros., 2013)
	2170	(Ying , y otros 2018)

La tabla 2 muestra una comparación de áreas de superficie del bagazo de caña de azúcar en forma natural, carbonizado y activado contra el carbón activado. Se puede observar que la caña de azúcar natural es el material de menor área de superficie disponible para la adsorción, por el contrario, (AA Akl, B Dawy y A Serage 2014) muestran en sus investigaciones que al carbonizar o activar el bagazo de caña de azúcar se incrementa considerablemente el área de superficie disponible. Por otra parte, se observa que el carbón activado es superior como material adsorbente con áreas de superficie entre los 1000 y 2000 m²/g. Sin embargo, la carbonización y activación de los materiales adsorbentes requieren altas temperaturas de trabajo y la utilización de productos químicos, y estas condiciones no son amigables con el medio ambiente.

1.2.7 Bioadsorbentes

El petróleo es un combustible fósil que se estima podría durar solo entre 50 y 60 años más de acuerdo con la tasa actual de consumo. Por otra parte, el incremento de la conciencia ambiental en la sociedad en general y la preservación de materiales no renovables a base de petróleo, además de las restricciones de la emisión de gases de efecto invernadero a la atmósfera, han resultado en el desarrollo de nuevos materiales basados totalmente en recursos renovables (Ramesh, et al., 2017).

Los bioadsorbentes son materiales de origen biológico, empleados como alternativas económicas y efectivas para la eliminación de contaminantes de soluciones acuosas. Pueden retener efectivamente contaminantes de soluciones complejas con alta eficiencia y rápidamente, por lo que son candidatos ideales para el tratamiento de aguas residuales de alto volumen y baja concentración (Wang & Chen, 2009).

Los contaminantes orgánicos incluyen pesticidas, fertilizantes, hidrocarburos, fenoles, plastificantes, bifenilos, detergentes, aceites, grasas, productos farmacéuticos, proteínas y carbohidratos (AA Akl, et al., 2014).

Se han investigado una gran cantidad de materiales como bioadsorbentes para la eliminación de metales o sustancias orgánicas. Los bioadsorbentes probados se pueden clasificar en las siguientes categorías: bacterias, hongos, levaduras, algas, desechos industriales (por ejemplo, biomasa de residuos de la fermentación y de la industria de alimentos), desechos agrícolas y materiales polisacáridos (Wang & Chen, 2009).

Las técnicas eficientes para la eliminación de compuestos orgánicos altamente tóxicos del agua han despertado un gran interés. Se han utilizado varios métodos, como la coagulación, la filtración con coagulación, la precipitación, la ozonización, la adsorción, el intercambio iónico, la ósmosis inversa y los procesos de oxidación avanzada para eliminar los contaminantes orgánicos del agua contaminada y las aguas residuales. Se ha encontrado que estos métodos son limitados, ya que a menudo implican altos costos operativos y de capital. Entre las posibles técnicas para tratamientos de agua, el proceso de adsorción por adsorbentes sólidos muestra potencial como uno de los métodos más eficientes para el tratamiento y eliminación de contaminantes orgánicos en el tratamiento de aguas residuales. El carbón activado comercial es muy costoso. En los últimos años, se ha intensificado la búsqueda de adsorbentes de bajo costo que tengan capacidad de adsorber contaminantes. Los materiales disponibles localmente, como los materiales naturales, los desechos agrícolas e industriales, pueden utilizarse como adsorbentes de bajo costo. A su vez, el carbón activado producido a partir de estos materiales puede utilizarse como adsorbente para el tratamiento de agua (AA Akl, et al., 2014).

Una gran cantidad de materiales naturales, particularmente de naturaleza celulósica, se han sugerido como bioadsorbentes potenciales. Por razones económicas, otros bioadsorbentes de bajo costo son de interés, como los desechos agrícolas (Wang & Chen, 2009).

La fabricación de muchos de los materiales utilizados actualmente es difícil en lo que respecta al consumo de energía, materias primas y costo, por lo tanto, se requieren recursos materiales alternativos. Los recursos locales, fácilmente renovables, deben ser una buena alternativa desde el punto de vista de la sustentabilidad. Uno de los métodos de solución es utilizar los residuos fibrosos naturalmente disponibles de la agricultura. Debido a sus propiedades que incluyen alta resistencia mecánica y excelente biocompatibilidad, han ganado más atención en la tecnología de materiales (Ramesh, et al., 2017).

En los últimos años, ha habido un aumento en el uso de las fibras vegetales para hacer materiales sostenibles, ecológicos y biodegradables. En la tabla 3 se pueden observar las principales ventajas de emplear fibras naturales como materiales adsorbentes, se muestra también una comparación contra el actual mejor material adsorbente, el carbón activado.

Tabla 3. Comparación entre carbón activado y fibras naturales

Carbón Activado	Fibras Naturales
1940 – Adsorbente en agua	Materiales celulósicos
Área de superficie alta	Productos de desecho agroindustrial
Buen material adsorbente	Material Ecológico / Renovable
Implica etapas de carbonización y activación	Disponibile/Abundante
Incrementan costos de producción a gran escala	No requiere un tratamiento químico
A nivel industrial no es tan factible	Natural vs Funcionalizado
Costo es una barrera	Residuo - Problemática
Aplicación no está generalizada	Alternativa – Gran escala
Regeneración (químicos y altas temperaturas)	Adsorbente de bajo costo
Proceso no es ecológico	Material local

1.2.8 Isotermas de adsorción

La capacidad del adsorbente y el mecanismo de adsorción de la superficie del material adsorbente son parámetros esenciales para diseñar un sistema de adsorción efectivo y pueden determinarse mediante isotermas de adsorción. Las isotermas de adsorción describen cómo los contaminantes interactúan con los materiales adsorbentes. En general, una isoterma de adsorción es una curva que describe el fenómeno que conduce la movilidad de una sustancia desde un ambiente acuoso a una fase sólida a temperatura y pH constantes (Shanti, et al., 2016). También puede definirse como una representación gráfica que muestra la relación entre la cantidad de contaminante adsorbido por peso unitario de material adsorbente y la concentración de equilibrio que queda en la solución; es decir que representa la distribución del soluto adsorbido entre la fase líquida y sólida en concentraciones de equilibrio (Hajira, et al., 2016).

Los estudios de isotermas de adsorción son esenciales para anticipar la relación característica entre el adsorbato y el adsorbente y, posteriormente, proporcionan información valiosa sobre el mecanismo de adsorción, que es muy importante en el diseño del sistema de adsorción (Monier, et al., 2014). Los modelos matemáticos de Langmuir y de Freundlich son los modelos más comúnmente empleados para determinar la capacidad de adsorción de los adsorbentes y para comprender los mecanismos de adsorción (Shanti, et al., 2016).

La isoterma de Langmuir asume que todos los sitios de adsorción tienen igual afinidad por el soluto y la adsorción en un sitio no afecta la adsorción de un sitio adyacente. A su vez, asume una adsorción homogénea, donde cada molécula posee entalpías constantes y una energía de activación de adsorción sin migración del adsorbato (Shanti, et al., 2016). Es decir, que la isoterma de Langmuir asume una cobertura monocapa de la superficie adsorbente y homogeneidad energética de los sitios de adsorción (Eckhard, 2012).

Entretanto la isoterma de Freundlich describe la heterogeneidad de la superficie con una distribución no uniforme del calor de adsorción y afinidades sobre la superficie del adsorbente. La cantidad adsorbida es la suma de la adsorción en todos los sitios, con los sitios de unión más fuertes ocupados primero, hasta que la energía de adsorción disminuye exponencialmente al completarse el proceso de adsorción (Shanti, et al., 2016).

La cantidad de soluto adsorbido cuando se alcanza la concentración de equilibrio se determina experimentalmente a una temperatura constante, y los datos medidos se describen mediante una ecuación de isoterma apropiada (Eckhard, 2012). A continuación, se detallan los dos modelos mencionados.

Ecuación de la isoterma de Langmuir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m b} \tag{Ecuación 1}$$

Donde:

q_e = capacidad de adsorción (ng/g).

q_m = máxima capacidad de adsorción (ng/g)

C_e = concentración del adsorbato al equilibrio (ng/L).

b = constante de Langmuir relacionada a la energía de adsorción (L/ng).

Ecuación de la isoterma de Freundlich:

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_f \tag{Ecuación 2}$$

Donde:

q_e = capacidad de adsorción (ng/g).

k_f = coeficiente de adsorción de Freundlich relacionado a la fuerza de adsorción.

C_e = concentración del adsorbato al equilibrio (ng/L).

n = medida de la intensidad de adsorción relacionado a la curvatura de la isoterma.

1.2.9 Cinética de adsorción

La cinética de adsorción describe la dependencia del tiempo de un proceso de adsorción, lo que significa el aumento de la carga con el tiempo o, alternativamente, la disminución de la concentración de la fase líquida con el tiempo. La tasa de adsorción se determina mediante procesos de transferencia de masa lenta desde la fase líquida a la sólida (Eckhard, 2012).

La ecuación de primer orden de Lagergren, la ecuación de pseudo-primer-orden y la ecuación de pseudo-segundo-orden son los modelos cinéticos más utilizados para describir el proceso de bioadsorción. La ecuación de pseudo segundo orden se ajusta muy bien con los datos de una gran cantidad de bibliografía para la bioadsorción (Wang & Chen, 2009).

La cinética describe la tasa de captación de soluto que a su vez controla el tiempo de residencia de la captación de adsorbato en la interfaz sólido-solución. Por lo tanto, es importante poder predecir la velocidad a la que se elimina el contaminante de las soluciones acuosas para diseñar plantas de tratamiento de adsorción apropiadas. Para desarrollar cinéticas de adsorción, se requiere un conocimiento de la ley de velocidad que describe el sistema de adsorción, la cual es determinada por la experimentación (Ho & McKay, 1999). A continuación, se detallan los 3 modelos matemáticos más utilizados.

Ecuación de primer orden de (Lagergren, 1898):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (\text{Ecuación 3})$$

Ecuación de pseudo-primer-orden (Monier, et al., 2014):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{k_1}{q_e} + \frac{1}{q_e} \quad (\text{Ecuación 4})$$

Ecuación de pseudo-segundo-orden de (Ho & McKay, 1999) :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{Ecuación 5})$$

Donde:

q_e = cantidad de analito adsorbido al equilibrio (ng/g)

q_t = cantidad de analito adsorbido al tiempo t (ng/g)

k_1 = constante de velocidad de pseudo-primer-orden de adsorción (g/ng min)

k_2 = constante de velocidad de pseudo-segundo-orden de adsorción (g/ng min)

t = tiempo (min)

1.2.10 Espectrometría de infrarrojo de transformada de Fourier

La radiación infrarroja (IR) se refiere a la parte del espectro electromagnético entre las regiones visible y de microondas. La región del infrarrojo del espectro abarca la radiación con números de onda comprendidos entre 12,800 y 10 cm^{-1} , que corresponden a longitudes de onda de 0.78 a 1,000 μm^1 . El espectro infrarrojo se divide en tres regiones denominadas infrarrojo cercano (12,800 cm^{-1} a 4,000 cm^{-1}), medio (4,000 cm^{-1} a 200 cm^{-1}), y lejano (200 cm^{-1} a 10 cm^{-1}). La región de mayor uso en la química orgánica es la limitada entre 4,000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} (Skoog, et al., 1992).

Para las medidas de absorción en el infrarrojo existen tres tipos de instrumentos disponibles: (1) espectrofotómetros dispersivos de red que se utilizan principalmente para el análisis cualitativo; (2) instrumentos multiplex, que emplean la transformada de Fourier, que resultan adecuados para las medidas en el infrarrojo tanto cualitativas como cuantitativas. El uso de instrumentos de transformada de Fourier presenta varias ventajas importantes. La primera es la potencia de la radiación que alcanza el detector; la cual es mucho mayor que en los instrumentos dispersivos y se observa una relación señal/ruido muy superior. La segunda ventaja de los instrumentos de transformada de Fourier es su elevado poder de resolución y reproducibilidad en la longitud de onda que posibilita el análisis de espectros complejos en los que el número total de líneas y el solapamiento espectral dificultan la determinación de las características espectrales individuales (Skoog, et al., 1992).

La tercera ventaja surge porque todas las radiaciones de la fuente llegan al detector a la vez. Esta característica permite obtener un espectro completo en un segundo o menos. La espectroscopia de transformada de Fourier se diferencia de la espectroscopia convencional en que todos los elementos de resolución se miden simultáneamente para un espectro, reduciéndose así, el tiempo necesario para obtener un espectro para cualquier relación señal/ruido dada. Esta disminución tan grande del tiempo de observación se usa, muchas veces, para aumentar notablemente la relación señal/ruido de las medidas de transformada de Fourier (Skoog, et al., 1992).

Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo, de especies moleculares, se pueden explicar asumiendo que todos son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros. Para absorber radiación en el infrarrojo, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. Sólo en estas circunstancias, el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula, y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos. Si la frecuencia de la radiación coincide exactamente con la frecuencia de vibración natural de la molécula, tiene lugar una transferencia neta de energía que origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular; la consecuencia es la absorción de radiación. De manera análoga, la rotación de las moléculas asimétricas, alrededor de sus centros de masa, produce una variación periódica en el dipolo que puede interactuar con la radiación. Cuando se trata de especies homonucleares como el O_2 , N_2 o Cl_2 , el momento dipolar no sufre un cambio neto durante la vibración o la rotación y, como consecuencia, este tipo de compuestos no absorben en el infrarrojo. Con la excepción de algunos compuestos de este tipo, todas las demás especies moleculares absorben radiación en el infrarrojo (Skoog, et al., 1992).

Las posiciones relativas de los átomos en una molécula no son fijas, sino que fluctúan continuamente como consecuencia de una multitud de tipos de vibraciones y rotaciones diferentes alrededor de los enlaces en la molécula (Skoog, et al., 1992).

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Una vibración de tensión supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en

el ángulo entre dos enlaces y son de cuatro tipos (figura 9): de tijereteo, de balanceo, de aleteo y de torsión. En una molécula que contiene más de dos átomos, son posibles todos los tipos de vibraciones y, además, puede producirse una interacción o acoplamiento de las vibraciones si éstas involucran enlaces con un mismo átomo central. El resultado del acoplamiento es un cambio en las características de las vibraciones implicadas. Las características de una vibración de tensión entre dos átomos se pueden aproximar a las de un modelo mecánico que consta de dos masas unidas mediante un resorte. La perturbación de una de estas masas a lo largo del eje del resorte produce una vibración denominada movimiento armónico simple (Skoog, et al., 1992).

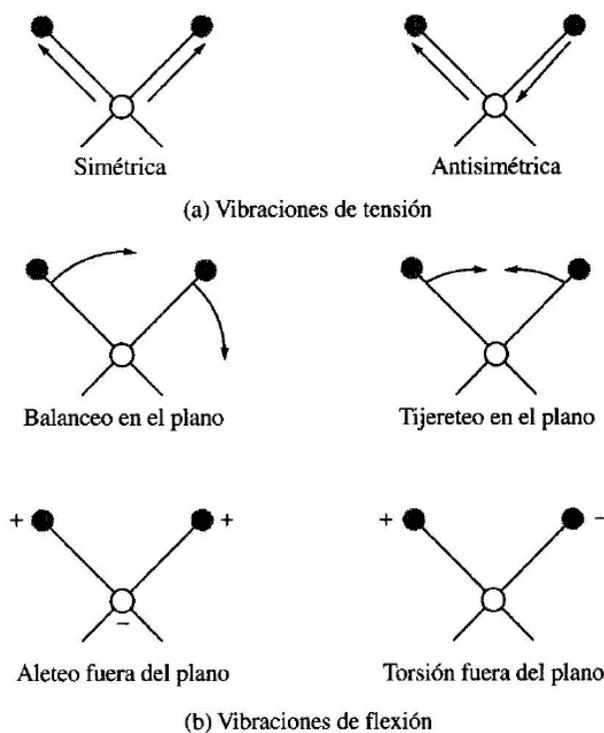


Figura 9. Tipos de vibraciones moleculares

En las moléculas sencillas, diatómicas y triatómicas, es posible deducir el número y las clases de vibraciones, y si estas vibraciones provocarán una absorción. Las moléculas complejas pueden contener distintos tipos de átomos y enlaces; para estas moléculas, la gran cantidad de vibraciones posibles hace que los espectros de infrarrojo resulten más difíciles de analizar y para definir el movimiento de una molécula, se ha de considerar sus vibraciones individuales. En la medida en que una vibración se aproxima al comportamiento armónico,

las diferencias entre los niveles de energía de una determinada vibración son iguales; es decir, aparece un solo pico de absorción por cada vibración en la cual hay un cambio en el dipolo (Skoog, et al., 1992).

Una molécula tiene tantos grados de libertad como los grados totales de libertad de sus átomos individuales. Cada átomo tiene tres grados de libertad correspondientes a las coordenadas cartesianas (x, y, z) necesarias para describir su posición con respecto a otros átomos en la molécula. Una molécula de n átomos, por lo tanto, tiene 3n grados de libertad. Para las moléculas no lineales, tres grados de libertad describen la rotación y tres describen la traslación; los 3n-6 grados de libertad restantes son grados de libertad vibratorios o vibraciones fundamentales. Las moléculas lineales tienen 3n-5 grados de libertad de vibración (Silverstein, et al., 2005). Una molécula lineal es un caso especial, porque por definición todos los átomos se encuentran en una sola línea recta. En este caso no es posible la rotación alrededor del eje del enlace, y son suficientes dos grados de libertad para describir el movimiento rotatorio. Así, el número de vibraciones para una molécula lineal es de 3N-5. Cada una de las 3N- 6 o 3N-5 vibraciones se denomina un modo normal (Skoog, et al., 1992).

Con la excepción de las moléculas homonucleares, todas las especies moleculares orgánicas e inorgánicas absorben en la región del infrarrojo; de esta forma, la espectrofotometría en el infrarrojo ofrece la posibilidad de determinar un número extraordinariamente grande de sustancias (Skoog, et al., 1992).

1.2.11 Microscopía electrónica de barrido

La técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es una de las técnicas disponibles que permite obtener imágenes de la superficie de una muestra. Esta técnica utiliza la interacción entre los electrones y la muestra para la generación de imágenes topológicas. Con un aumento mayor que el microscopio óptico, la microscopía electrónica ha permitido observar la materia con mayor detalle, más allá de las capacidades del ojo humano (Mutalib, et al., 2017).

El SEM es un microscopio electrónico que utiliza un haz enfocado de electrones que reaccionan con la muestra para producir una imagen topológica y una composición relativa. Al entrar en contacto con la muestra, el haz de electrones enfocado producirá electrones

secundarios (SE), electrones retrodispersados y rayos X característicos, que luego son detectados y observados en un monitor (Mutalib, et al., 2017).

Los componentes principales en un SEM típico incluyen la fuente de electrones, la columna que contiene lentes electromagnéticas, el detector de electrones, la cámara de muestras y la pantalla de la computadora. La formación de imágenes se correlaciona principalmente con la detección de señales recibidas de las interacciones entre las señales de electrones y las muestras escaneadas. En general, hay dos tipos de interacciones que pueden ocurrir, interacciones elásticas e inelásticas. En la interacción inelástica, se emiten electrones secundarios de baja energía de las muestras después de ser bombardeadas por los electrones del haz primario (transferencia de energía al átomo en la muestra). Por otro lado, la interacción elástica se debe a la desviación del electrón primario al entrar en contacto con muestras del núcleo atómico o electrones de energía comparable. La desviación de los electrones dispersos en un ángulo de más de 90 grados se llama electrones retrodispersados (BSE, por sus siglas en inglés) y se puede utilizar para obtener imágenes de muestra (Mutalib, et al., 2017).

El modo SE es el tipo más común de señal utilizada para el procesamiento de imágenes SEM. Como los electrones incidentes tienen una energía relativamente baja, la detección solo puede lograrse a unos pocos nanómetros de la superficie de la muestra. Por lo tanto, el modo SE es relativamente preciso para producir el contraste topológico de la muestra, como la textura de la superficie y la rugosidad. Solo los electrones secundarios (SE) que alcanzan el detector producirán la imagen, y los SE obstruidos producirán un contraste oscuro para la imagen. Además, lo más probable es que el electrón de bajo voltaje en el haz primario produzca los SE desde la superficie más extrema de la muestra, por lo que representa con precisión la información topográfica detallada de la muestra (Mutalib, et al., 2017).

El modo de escaneo (BSE) consiste principalmente en la detección de electrones con energía superior a 50 eV. La colisión elástica del electrón con un cambio direccional superior a 90 grados dará como resultado que casi la mitad de los electrones rebote en la dirección del origen y retengan la mayor parte de su energía inicial. Los elementos de número atómico más alto desviarán más electrones debido al alto número de iones positivos en su núcleo. Por ejemplo, los elementos con mayor número atómico, como el oro, tienen aproximadamente un 50% de rendimiento de BSE, mientras que, para el carbono, el rendimiento de BSE es de

alrededor del 6%. El rendimiento de los BSE se define como el porcentaje de electrones reflejados producidos por la muestra. Los electrones de BSE transportan una información importante con respecto a las estructuras debajo de la superficie de las muestras (Mutalib, et al., 2017).

Para una muestra plana, el modo BSE produciría una imagen topológica relativamente diferente del modo SE. En la formación de las imágenes a través de los BSE, los electrones deben viajar en una trayectoria recta desde la muestra para que sea detectado. La generación de imágenes del modo SE depende de la topografía de la superficie; mientras tanto, en el modo BSE, el número atómico de elementos en la superficie de las muestras contribuirá al contraste en la imagen, lo que permitirá la distinción en el límite entre diferentes elementos (Mutalib, et al., 2017).

La fuente de electrones suele ser un filamento de tungsteno o cristal de estado sólido. El filamento de electrones de tungsteno es el tipo más común de fuente de electrones, principalmente debido a su bajo precio, su alta confiabilidad y su idoneidad para las imágenes de bajo aumento y el microanálisis de rayos X. Tiene la forma de una “V” invertida y se calienta resistivamente para irradiar electrones. El diámetro del filamento es de 100 μm . La fuente de electrones de tungsteno (el cátodo) suele ir acompañada de un cilindro Wehnelt y un ánodo. Se suministra una fuente de alto voltaje al tungsteno y al cilindro Wehnelt a un rango de 0.1e30 kV. El cilindro Wehnelt funciona para inducir la aparición del haz de electrones, mientras que el ánodo acelera el haz de electrones después de abandonar la fuente termiónica. Debido a la emisión termiónica del tungsteno calentado, el electrón se propagará a una amplia trayectoria desde la fuente. Sin embargo, el cilindro Wehnelt producirá una fuerza de enfoque al haz de electrones (Mutalib, et al., 2017).

El cristal de estado sólido generalmente consiste en hexaboruro de lantano (LaB_6) o hexaboruro de cerio (CeB_6). Tiene una salida de brillo más alta en comparación con el filamento de tungsteno y posee una vida útil más larga que el filamento de tungsteno debido a su función de trabajo más baja. En otros términos, el cristal de estado sólido puede producir una tasa de emisión más alta que el filamento de tungsteno con la corriente equivalente suministrada. El cristal de estado sólido se monta en un soporte que generalmente es de grafito o renio. El soporte no debe ser reactivo con el cristal de estado sólido y ser capaz de calentar el cristal hasta que pueda emitir los haces de electrones. Además de su baja función

de trabajo, el cristal de estado sólido tiene un área de emisión efectiva mucho menor que el filamento de tungsteno y puede producir imágenes SEM de alta resolución (Mutalib, et al., 2017).

1.2.12 Cromatografía de gases – Espectrometría de masas

La cromatografía es un poderoso método de separación que tiene aplicación en todas las ramas de la ciencia. Permite separar componentes estrechamente relacionados en mezclas complejas, lo que en muchas ocasiones resulta imposible por otros medios. En todas las separaciones cromatográficas, la muestra se desplaza con una fase móvil, que puede ser un gas, un líquido o un fluido supercrítico. Esta fase móvil se hace pasar a través de una fase estacionaria con la que es inmisible, y que se fija a una columna o a una superficie sólida. Las dos fases se eligen de tal forma, que los componentes de la muestra se distribuyen de modo distinto entre la fase móvil y la fase estacionaria. Aquellos componentes que son fuertemente retenidos por la fase estacionaria se mueven lentamente con el flujo de la fase móvil; por el contrario, los componentes que se unen débilmente a la fase estacionaria se mueven con rapidez. Como consecuencia de la distinta movilidad, los componentes de la muestra se separan en bandas o zonas discretas que pueden analizarse cualitativa y/o cuantitativamente (Skoog, et al., 1992).

Una clasificación fundamental de los métodos cromatográficos se basa en el tipo de fase móvil y estacionaria que utiliza, por lo que divide en tres clases generales a la cromatografía: cromatografía de líquidos, cromatografía de gases y cromatografía de fluidos supercríticos. En cromatografía de gases (GC), 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 un gas inerte. A diferencia de la mayoría de los otros tipos de cromatografía, la fase móvil no interacciona con las moléculas del analito; su única función es la de transportar el analito a través de la columna. La cromatografía gas-líquido se basa en la distribución del analito entre una fase móvil gaseosa y una fase líquida inmovilizada sobre la superficie de un sólido inerte. Los cromatogramas de gases se utilizan a menudo como criterio de pureza de compuestos orgánicos. Los contaminantes, si están presentes, se manifiestan por la aparición de picos adicionales; las áreas de estos picos proporcionan una estimación aproximada del grado de contaminación. La técnica también es útil para evaluar la efectividad de procedimientos de

purificación. Además, es un medio excelente para confirmar la presencia o ausencia de un componente en una mezcla, siempre que se disponga de un patrón. La cromatografía de gases a menudo se combina con otras técnicas selectivas como la espectroscopia y la electroquímica. Los métodos que resultan se denominan métodos acoplados, y proporcionan potentes herramientas para la identificación de los componentes de mezclas complejas. Su rapidez y alta sensibilidad son especialmente ventajosas para esta aplicación (Skoog, et al., 1992).

En un espectrómetro de masas (EM), un compuesto es ionizado (método de ionización), los iones se separan en función de su relación masa/carga (método de separación de iones), y el número de iones que representan cada unidad de masa/carga se registra como un espectro. Por ejemplo, en el modo de impacto electrónico (EI, por sus siglas en inglés) comúnmente utilizado, el espectrómetro de masas bombardea las moléculas en la fase de vapor con un haz de electrones de alta energía y registra el resultado como un espectro de iones positivos, que se han separado en base a la masa/carga (m/z) (Silverstein, et al., 2005).

Los sistemas CG-EM consisten en introducir la muestra en el espectrómetro de masas mediante un tipo de cromatografía. Posteriormente, el espectrómetro de masas emplea un método para ionizar la muestra y para separar los iones en base a su relación m/z . Una vez separados, los iones deben ser detectados y cuantificados. Un colector de iones típico dirige solo un conjunto de iones a la vez hacia el colector, donde se detectan y amplifican mediante un multiplicador de electrones. El método de detección de iones depende en cierta medida del método de separación de iones (Silverstein, et al., 2005).

El (EI) es el método más utilizado para generar iones en la espectrometría de masas. Las moléculas de muestra en fase de vapor son bombardeadas con electrones de alta energía (generalmente 70 eV), que expulsan un electrón de una molécula de muestra para producir un catión radical, conocido como ion molecular. Debido a que el potencial de ionización de los compuestos orgánicos típicos es generalmente inferior a 15 eV, los electrones de bombardeo imparten 50 eV (o más) de energía en exceso al ion molecular recién creado, que se disipa en parte por la ruptura de los enlaces covalentes, que tienen enlaces Fortalezas entre 3 y 10 eV (Silverstein, et al., 2005).

La ruptura de enlace es generalmente extensa y crítica, altamente reproducible y característica del compuesto. Además, este proceso de fragmentación también es predecible

y es la fuente del poderoso potencial de elucidación de la estructura de la espectrometría de masas (Silverstein, et al., 2005).

El analizador de masas, que separa la mezcla de iones que se generan durante la etapa de ionización con el fin de obtener un espectro, es el corazón de cada espectrómetro de masas. Existen varios tipos de analizadores con características diferentes (Silverstein, et al., 2005). Como se observa en la figura 10, una configuración de cuadrupolo consiste en cuatro varillas cilíndricas (100-200 mm de largo) colocadas de forma paralela entre sí, en las esquinas de un cuadrado. Se aplica una tensión de corriente continua constante modificada por una tensión de radiofrecuencia a las barras. Los iones se introducen en el túnel formado por las cuatro barras del cuadrupolo y viajan hacia abajo del eje. Solo los iones con un cierto valor m/z poseen una trayectoria estable y, por lo tanto, pueden pasar hasta el final del cuadrupolo al detector. Todos los iones con valores m/z diferentes recorren caminos inestables o erráticos y chocan con una de las barras o pasan fuera del cuadrupolo (Silverstein, et al., 2005).

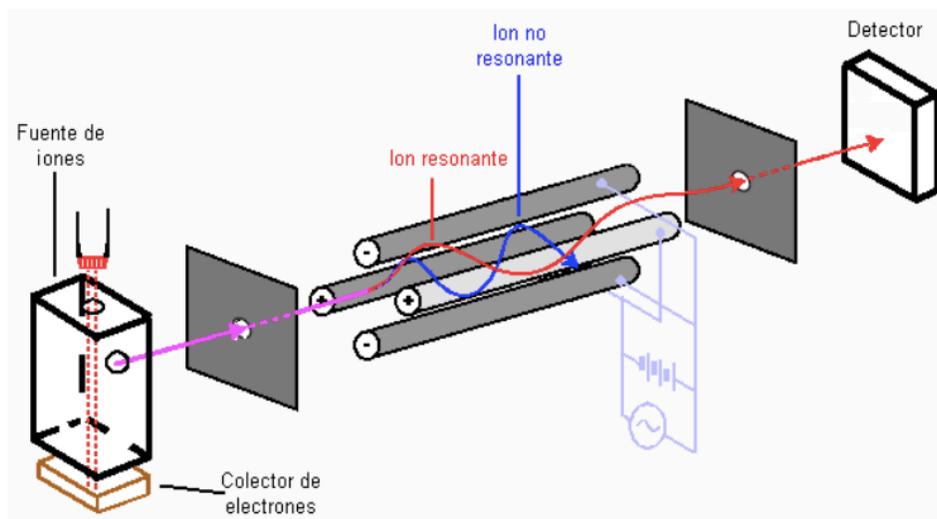


Figura 10. Analizador de masas de cuadrupolo simple

Una forma fácil de ver el analizador de masas de cuadrupolo es como un filtro de masa ajustable. A medida que los iones ingresan por un extremo, solo pasará un ion m/z . El filtrado se puede llevar a cabo a una velocidad muy rápida, de modo que todo el rango de masa se puede escanear en menos de 1 segundo (Silverstein, et al., 2005).

Los instrumentos de cromatografía de gases/espectrometría de masas se han utilizado para la identificación de cientos de componentes que están presentes en sistemas naturales y biológicos. Por ejemplo, para identificar contaminantes del agua (Skoog, et al., 1992).

La técnica de cromatografía de gases ofrece mayores posibilidades de separación de compuestos y el acoplamiento con el espectrómetro de masas hace que se identifique los compuestos que eluyen de la columna cromatográfica con mayor seguridad. Esta es la técnica combinada de más amplia utilización ya que reúne una elevada sensibilidad y capacidad de aportar información estructural (Hoffmann & Jackson , 2015).

Las extracciones también pueden ser detectadas con un analizador de triple cuadrupolo (EM/EM). Es una configuración de tres cuadrupolos situados de forma secuencial, de forma que el primero y último (Q1 y Q3) actúan como cuadrupolos normales, mientras que el segundo tiene características especiales y se denomina celda de colisión (Figura 11). En esta celda se introduce una pequeña cantidad de gas inerte (He o Ar), de forma que los iones que entran, colisionan con los mismos fragmentándose. Los iones formados pasan al Q3 para finalmente ser analizados. Así, mientras que la celda de colisión no se utiliza como filtro de masas, los cuadrupolos Q1 y Q3 si funcionan como tales y pueden trabajar en modo SIM o SCAN de forma independiente (Tekel & Hatrfk, 1999).

Recientemente, se desarrolló la cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas de triple cuadrupolo (CG-QqQ). Comparando el analizador de triple cuadrupolo (QqQ) con el analizador de cuadrupolo simple, el ión del producto es más específico que el ión en el espectrómetro de masas simple porque la configuración en tándem ofrece la única alternativa de seleccionar el ión precursor de cada compuesto por el primer cuadrupolo y filtrarlo en la celda de colisión, con la consiguiente eliminación de los fragmentos remanentes y en consecuencia la disminución del ruido (Saldarriaga-Noreña, et al., 2018).

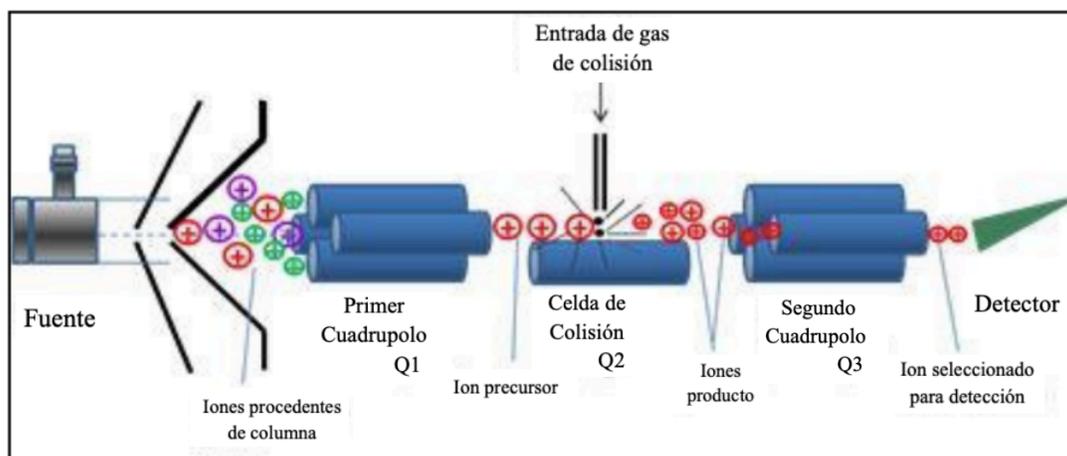


Figura 11. Analizador de masas de triple cuadrupolo

Posteriormente, ese patrón de masa/carga obtenido por el segundo espectrómetro, que se deriva de la colisión del fragmento original, generalmente tiene un patrón de masa único a cargar que proporciona información estructural invaluable de la sustancia, lo que disminuye la probabilidad de falsos positivos y facilita la identificación inequívoca del compuesto objetivo. Está claro que el acoplamiento resuelve sustancialmente las dificultades de los acoplamientos simples y puede mejorar significativamente la confiabilidad de la determinación al ofrecer niveles de ruido más bajos y criterios de identificación adicionales. Varios informes muestran la utilidad de diferentes matrices de espectrómetros de masas acoplados a cromatógrafos de gases y líquidos utilizados para el análisis de HAPs y sus derivados. Entre los más utilizados se encuentra el sistema de triple cuadrupolo CG-EM/ EM, que proporciona niveles de detección y cuantificación equivalentes a partes por trillón. Esto significa que el QqQ puede proporcionar una cuantificación y confirmación más precisas en el análisis de trazas en una matriz compleja. Por estas características, recientemente se ha propuesto el CG-QqQ para la cuantificación de los HAPs y sus derivados. (Saldarriaga-Noreña, et al., 2018).

1.2.13 Extracción en fase sólida

Para comprender la técnica de extracción en fase sólida, es necesario comprender los procesos fisicoquímicos de absorción y adsorción. La absorción implica una matriz tridimensional, como la captación de agua en una esponja, y la adsorción implica una superficie bidimensional. La absorción se produce cuando los analitos pasan a la fase de extracción y se retienen. La adsorción es la atracción de un analito a un sólido que resulta en la acumulación de la concentración del analito en las superficies porosas del sólido. La absorción resulta de fuerzas de interacción más débiles que la adsorción. Los procesos de adsorción y/o absorción son a veces difíciles de distinguir experimentalmente ya que a menudo ocurren simultáneamente (Mitra, 2003).

El analito puede interactuar bidimensionalmente con la superficie del adsorbente a través de la adsorción debido a fuerzas intermoleculares como las interacciones de van der Waals o dipolo-dipolo. Las interacciones superficiales pueden provocar el desplazamiento de agua u otras moléculas de disolvente por el analito. En el proceso de adsorción, los analitos compiten

por los sitios activos; por lo tanto, los adsorbentes tienen una capacidad limitada (Mitra, 2003).

Se producen tres pasos durante el proceso de adsorción en adsorbentes porosos: difusión de película (cuando el analito pasa a través de una película superficial a la superficie en fase sólida), difusión porosa (cuando el analito pasa a través de los poros de la fase sólida) y reacción de adsorción (cuando el analito se une, se asocia o interactúa con la superficie absorbente). Es posible que el analito y el adsorbente puedan ser químicamente reactivos entre sí de tal manera que el analito se enlace covalentemente al adsorbente en fase sólida. Este tipo de adsorción puede conducir a una recuperación lenta o reducida del analito. Todas estas interacciones tienen el potencial de operar simultáneamente durante la adsorción (Mitra, 2003).

Para los adsorbentes porosos, la mayor parte del área superficial no está en el exterior de la partícula sino en los poros internos del adsorbente en redes complejas e interconectadas de microporos, mesoporos, también conocidos como poros de transición, y macroporos. La mayor parte del área superficial se deriva de los microporos y de los poros de transición o de diámetro medio. La tendencia a la adsorción depende de las características del adsorbente, la matriz de la muestra líquida (es decir, el solvente) y el analito (Mitra, 2003).

La extracción en fase sólida (EFS) se refiere a la eliminación exhaustiva, sin equilibrio, de los constituyentes químicos de una muestra líquida que fluye a través de la retención en un material sólido contenido y la posterior recuperación de los constituyentes seleccionados por elución (Mitra, 2003).

Los principales beneficios de la EFS son la reducción del tiempo de análisis, la reducción de costo y de la mano de obra, debido a que la EFS es más rápida y requiere menos manipulación, por lo que también hay una reducción del consumo y de eliminación de disolventes orgánicos. Se pueden realizar extracciones simultáneas, además, la EFS proporciona factores de mayor concentración y se puede usar para almacenar analitos en un estado de absorción o como vehículo para la derivatización química. La EFS es una técnica de separación de múltiples etapas que brinda una mayor oportunidad para el aislamiento selectivo, como el fraccionamiento de la muestra en diferentes compuestos o grupos de compuestos (Mitra, 2003).

La introducción de materiales absorbentes que exhiben una afinidad muy fuerte por acumular compuestos orgánicos semivolátiles del agua fue el principal avance en la década de 1970 que impulsó la técnica de EFS a un uso generalizado. La afinidad, que era lo suficientemente fuerte como para ser analíticamente útil y los absorbentes que eran lo suficientemente económicos para ser factibles, han sido desde entonces útiles en aplicaciones tanto farmacéuticas como ambientales (Mitra, 2003).

Conocer la estructura del analito es la clave para el aislamiento efectivo por EFS. La fase normal se emplea para compuestos orgánicos de baja polaridad como los HAPs. Los absorbentes polares de fase normal, como la sílice, interactúan por fuerzas dipolo/dipolo entre grupos funcionales polares en el analito y la superficie polar del absorbente (Mitra, 2003).

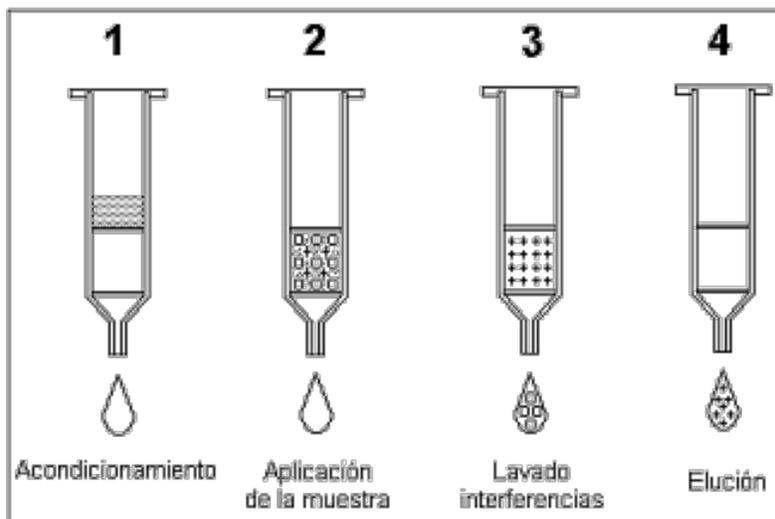


Figura 12. Pasos de la EFS

En general, la EFS consta de cuatro pasos (figura 12): 1. Preparación de la columna o prelavado, 2. Carga de la muestra (retención o absorción), 3. Post-lavado de la columna y 4. Desorción de la muestra (elución o desorción). El paso de prelavado se usa para acondicionar la fase estacionaria si es necesario, y el post-lavado de la columna (opcional) se usa para eliminar contaminantes no deseados. Por lo general, los compuestos de interés se retienen en el absorbente mientras que las interferencias se eliminan. Los analitos se recuperan a través de un disolvente de elución. Los absorbentes de EFS están disponibles comercialmente en tres formatos: contenidos dentro de cartuchos, en columnas diseñadas como jeringas o en discos (Mitra, 2003).

2 CAPÍTULO 2

2.1 Planteamiento del problema

Una tendencia a nivel mundial es el notable incremento de residuos que son el resultado de las diferentes actividades del hombre y que impactan directamente a la contaminación del medio ambiente. En particular, en México, los residuos provenientes del sector agrícola no se gestionan adecuadamente. Una de las opciones más utilizadas es la quema de estos residuos a cielo abierto o su disposición en tiraderos que provocan problemas de contaminación de agua, aire y suelo, además de enfermedades y conflictos sociales.

Por esta razón, el desarrollo de tecnologías sustentables a través del aprovechamiento de residuos es una necesidad para reducir el daño ambiental que ocasiona su inadecuada disposición.

Los residuos agroindustriales como el bagazo de caña de azúcar, que posee un alto contenido de celulosa, pueden ser utilizados en diferentes aplicaciones tecnológicas sustentables, como la producción de biofiltros para el tratamiento de aguas contaminadas.

Uno de los grupos de compuestos contaminantes más persistentes en el medio ambiente son los HAPs, los cuales se pueden encontrar en el agua, aire y suelo. En el agua, el método típico para eliminarlos es la adsorción, mediante el uso de carbón activado. Sin embargo, los materiales de celulosa son adsorbentes prometedores debido a su abundancia natural, siendo una alternativa para reducir la cantidad de contaminantes en cuerpos de agua, generados por las actividades del hombre.

La remoción de compuestos orgánicos hidrofóbicos, tales como los HAPs, es todo un reto. La contaminación por HAPs generalmente se manifiesta como una mezcla compleja de compuestos generados por la combustión de combustibles fósiles o por la descarga accidental o inadecuada de materiales industriales, por lo que se encuentran especialmente en sitios industriales y suelos urbanos. Los HAPs son relativamente estables y menos biodisponibles para la degradación microbiana que muchos otros compuestos orgánicos. Por lo tanto, también se clasifican como contaminantes orgánicos persistentes porque tienden a permanecer en el medio ambiente durante un largo tiempo (Liu , et al., 2014).

Debido a que la ciencia y la tecnología continúan avanzando hacia la aplicación de materias primas renovables y hacia los recursos y procesos sustentables. La celulosa posee un gran

potencial en el desarrollo y aplicación de biomateriales para la adsorción de contaminantes. En este contexto, es importante explorar más alternativas de aprovechamiento de las fibras de celulosa orientado hacia aplicaciones ambientales, específicamente en la remoción de compuestos prioritarios como los HAPs.

2.2 Justificación

La celulosa se produce naturalmente y posee propiedades que son aprovechadas en la industria del papel, de los textiles, la automotriz, entre otras. Sin embargo, en los últimos años ha captado la atención en la ciencia de los materiales, al ser empleada como refuerzo en membranas para la filtración de agua debido a las propiedades que posee que la hacen un material ideal, como su alta relación superficie-volumen, bajo impacto ambiental, alta resistencia, capacidad funcional y sustentabilidad. Por lo cual, puede proporcionar una alternativa verde y económicamente sólida a los productos químicos inorgánicos o materiales hechos de recursos naturales no renovables, ya que la celulosa es abundante y renovable.

Las investigaciones de los polímeros naturales han ido en aumento, sin embargo, aún falta información sobre su capacidad de remover contaminantes orgánicos como los HAPs, los cuales, debido a su naturaleza tóxica, mutagénica y cancerígena, son de gran interés en los procesos de tratamiento de agua.

Por estas razones, las membranas de celulosa serán objeto de estudio de esta investigación como una alternativa ecológica para la remoción de HAPs de medio acuoso.

2.3 Hipótesis

El proceso de agroindustrial de la caña de azúcar deja como residuo un bagazo con alto contenido de material celulósico, que puede ser empleado como adsorbente en la remoción de contaminantes del agua. Por lo tanto, las fibras de caña podrán remover eficientemente los HAPs de medio acuoso.

2.4 Objetivo general

Evaluar la eficiencia de remoción de 16 hidrocarburos aromáticos policíclicos de agua mediante el uso de bagazo de caña de azúcar.

2.5 Objetivos específicos

- Caracterizar la fibra de caña de azúcar mediante espectroscopía infrarroja, microscopía electrónica de barrido y análisis elemental.
- Evaluar los porcentajes de remoción de 16 HAPs bajo diversas condiciones experimentales.
- Establecer isotermas y cinéticas de adsorción para cada HAP.
- Proponer un filtro de fibra natural para la remoción de 16 HAPs.

3 CAPÍTULO 3

3.1 Diseño experimental

La primera parte del diseño experimental consistió en la caracterización de 3 tipos de materiales celulósicos; fibra de caña de azúcar, fibra de maguey y fibra de trigo. A partir de los resultados de la caracterización, se seleccionó la caña de azúcar para realizar los experimentos de adsorción.

En la segunda parte del diseño experimental, la fibra de celulosa proveniente del bagazo de caña de azúcar se utilizó como material adsorbente para estudiar la remoción de 16 Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (Naftaleno, Acenaftileno, Acenafteno, Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Benzo(a)antraceno, Criseno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Benzo(a)pireno, Indeno(1,2,3-cd)pireno, Dibenzo(a,h)antraceno y Benzo(g,h,i)perileno) de medio acuoso. Los cuales han sido categorizados por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (USEPA, por sus siglas en inglés) como contaminantes prioritarios porque ocasionan daños a la salud humana y al medio ambiente debido principalmente a sus propiedades cancerígenas y mutagénicas.

Los experimentos de adsorción se dividieron en dos etapas, con las cuales se evaluaron diversas condiciones para la adsorción de 16 HAPs de medio acuoso. En la primera etapa, se probaron condiciones en base al estado del arte. A partir de los resultados obtenidos, se ajustaron las condiciones de adsorción para la experimentación de la segunda etapa. Con los experimentos realizados se establecieron los mejores parámetros para la remoción de 16 HAPs con bagazo de caña de azúcar.

3.1.1 Etapa 1

La primera etapa de experimentación consistió en exponer durante 20, 40 y 60 minutos agua de grifo fortificada con una solución de los 16 HAPs a 1.0 gramo de material adsorbente (caña de azúcar). A su vez, variar la concentración de los contaminantes en 20, 80 y 160 ppb en 50 mL del agua (Tabla 4).

Tabla 4. Diseño experimental Etapa 1

Bagazo de caña de azúcar (1.0 g / 50 mL)			
Concentración (ppb)	Tiempo de Exposición (min)		
	20	40	60
20	C ₁ T ₁	C ₁ T ₂	C ₁ T ₃
80	C ₂ T ₁	C ₂ T ₂	C ₂ T ₃
160	C ₃ T ₁	C ₃ T ₂	C ₃ T ₃

C = concentración, T = tiempo.

3.1.2 Etapa 2

La experimentación de la etapa 1, permitió observar que a los 60 min de contacto se presenta el fenómeno de desorción, por lo tanto, 40 min se estableció como el tiempo máximo de tratamiento. A su vez, se observó que a una concentración de 20 ppb no es posible evaluar el fenómeno de adsorción para todos los analitos de estudio.

Por lo tanto, la segunda etapa consistió en exponer durante 20, 30 y 40 minutos el agua fortificada con 16 HAPs a 1.0 gramo de caña de azúcar y variar la concentración de los contaminantes en 40, 60, 80 100 y 120 ppb en 50 mL de agua de grifo.

Tabla 5. Diseño experimental Etapa 2

Bagazo de caña de azúcar (1.0 g / 50 mL)			
Concentración (ppb)	Tiempo de Exposición (min)		
	20	30	40
40	C ₁ T ₁	C ₁ T ₂	C ₁ T ₃
60	C ₂ T ₁	C ₂ T ₂	C ₂ T ₃
80	C ₃ T ₁	C ₃ T ₂	C ₃ T ₃
100	C ₄ T ₁	C ₄ T ₂	C ₄ T ₃
120	C ₅ T ₁	C ₅ T ₂	C ₅ T ₃

C = concentración, T = tiempo.

3.2 Estrategia experimental

3.2.1 Caracterización

Se caracterizaron 3 tipos de fibras celulósicas; caña de azúcar, maguey y trigo, en su estado natural y con tratamiento químico de deslignificación. En la figura 13 se observan las muestras analizadas, en donde a) Bagazo de caña, b) Bagazo de Maguey deslignificado, c) Bagazo de caña deslignificada, d) Bagazo de trigo, e) Bagazo de Maguey, y f) Bagazo de Trigo deslignificado.

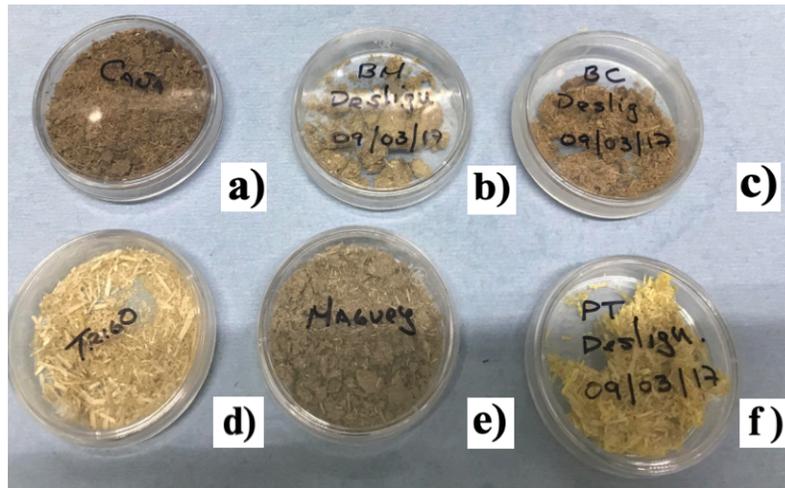


Figura 13. Fibras celulósicas con y sin tratamiento químico

Para obtener información sobre la estructura química de las fibras celulósicas se emplearon dos técnicas de caracterización. La primera técnica fue la espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR). Se utilizó un espectrómetro marca Thermo Scientific modelo Nicolet 6700 FTIR para la obtención de los espectros de cada una de las fibras (figura 14).



Figura 14. Espectrómetro de infrarrojo de transformada de Fourier

La segunda técnica empleada fue la Microscopía Electrónica de Barrido por Emisión de Campo (SEM). Se utilizó un microscopio marca JEOL modelo JSM-7800F (figura 15) para la obtención de micrografías de cada una de las fibras y sus espectros de análisis elemental. Las muestras se prepararon para su análisis mediante secado en estufa durante 6 horas y posteriormente al vacío para eliminar trazas de agua. Se usó cinta de cobre para el análisis. Las micrografías de las fibras de caña, maguey y trigo fueron adquiridas usando un voltaje de 1.00 kV en un tiempo de adquisición de 2.5 min, con un detector LED, a un diámetro de láser de 12 μm y a una longitud de enfoque WD de 2.9 a 4.7 mm. Con la caracterización SEM se observó la morfología superficial de cada fibra y se obtuvo la composición elemental de la superficie de cada una de las fibras de celulosa.

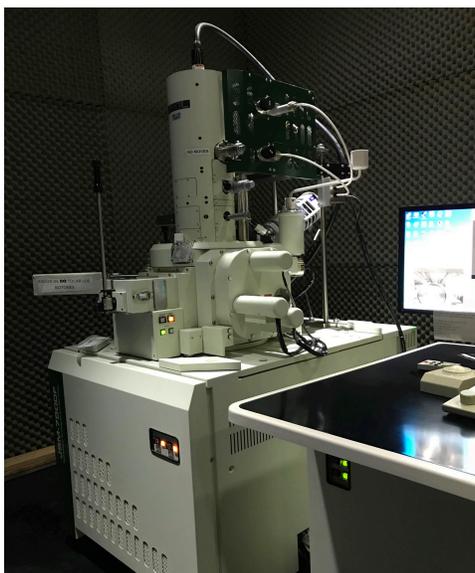


Figura 15. Microscopio electrónico de barrido

De acuerdo con los resultados obtenidos de la caracterización, los cuales se detallan en el apartado 10.1 y 10.2, se observa que las fibras en estado natural no difieren significativamente de las fibras deslignificadas. Por lo que se concluye que no es necesario un tratamiento de deslignificación. Entretanto, la fibra de caña de azúcar natural presenta cavidades que no se observan en las fibras de maguey ni en las fibras de trigo, además de ser un residuo abundante en el Estado de Morelos, por lo cual se selecciona para realizar los experimentos de adsorción de HAPs.



Figura 16. Fibra de caña de azúcar en estado natural

3.2.2 Experimentación

A continuación, se describen los procedimientos y técnicas empleadas para evaluar la eficiencia de remoción de 16 HAPs de medio acuoso mediante el uso de fibras de celulosa provenientes del bagazo de caña.

3.3 Materiales y métodos

Bagazo de caña de azúcar, agua destilada, agua de grifo, metanol, diclorometano, tolueno, sulfato de sodio anhidro, nitrógeno, estándares certificados de 16 HAPs, estufa, parrilla, molino, Vortex, balanza granataria, vasos de precipitado, matraces Erlenmeyer, embudo, agitadores magnéticos, columnas de EFS, viales ámbar, microjeringas, espátula, papel filtro, refrigerador, CG-EM.

3.3.1 Preparación del bagazo de caña

1. El bagazo de caña fue colectado en el municipio de Cuautla en el Estado de Morelos.
2. Se lavó y secó para eliminar residuos de otros materiales.
3. El bagazo seco se trituró en un molino. Se utilizó un tamaño de partícula heterogéneo.
4. En un vaso de precipitado de 150 mL se pesó 1.0 gramo de la fibra en una balanza granataria.
5. Se pesaron 9 vasos con 1.0 gramo de fibra cada uno para la etapa 1.
6. Se pesaron 15 vasos con 1.0 gramo de fibra cada uno para la etapa 2.

3.3.2 Etapa 1: Preparación de las soluciones problema

1. A partir de una solución estándar RESTEK, Bellefonte U.S.A con una concentración de 2,000 ppm de una mezcla de 16 HAPs se preparó una solución a 100 ppm en 10 mL de tolueno.

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \quad V_1 = C_2 V_2 / C_1 \quad (\text{Ecuación 6})$$

$$V_1 = (100 \text{ mg/L}) (0.01 \text{ L}) / (2000 \text{ mg/L}) \quad V_1 = 0.5 \text{ mL}$$

2. A partir de la solución a 100 ppm de los 16 HAPs se prepararon 3 diluciones de 20, 80 y 160 ppb en 50 mL de agua cada una:

$$20 \text{ ppb: } V_1 = (0.02 \text{ mg/L}) (0.05 \text{ L}) / (100 \text{ mg/L}) \quad V_1 = 0.01 \text{ mL} \quad V_1 = 10 \mu\text{L}$$

$$80 \text{ ppb: } V_1 = (0.08 \text{ mg/L}) (0.05 \text{ L}) / (100 \text{ mg/L}) \quad V_1 = 0.04 \text{ mL} \quad V_1 = 40 \mu\text{L}$$

$$160 \text{ ppb: } V_1 = (0.16 \text{ mg/L}) (0.05 \text{ L}) / (100 \text{ mg/L}) \quad V_1 = 0.08 \text{ mL} \quad V_1 = 80 \mu\text{L}$$

3. Para llevar a cabo el diseño experimentos se preparó en total 4 veces cada una de las soluciones problema; para evaluar los 3 tiempos de exposición y una solución estándar.

3.3.3 Etapa 1: Experimentos de adsorción Batch

1. Se vació el contenido de 3 soluciones problema a 20 ppb en los vasos de precipitado que contenían 1.0 gramo de fibra cada uno y se dejaron en agitación constante por 20, 40 y 60 minutos respectivamente, a temperatura ambiente (28 °C).
2. Se vació el contenido de 3 soluciones problema a 80 ppb en los vasos de precipitado que contenían 1.0 gramo de fibra cada uno y se dejaron en agitación constante por 20, 40 y 60 minutos respectivamente, a temperatura ambiente (28 °C).
3. Se vació el contenido de 3 soluciones problema a 160 ppb en los vasos de precipitado que contenían 1.0 gramo de fibra cada uno y se dejaron en agitación constante por 20, 40 y 60 minutos respectivamente, a temperatura ambiente (28 °C).
4. Una vez que se cumplió el tiempo de tratamiento, se suspendió la agitación y se filtró el agua tratada para separarla del material adsorbente.

5. El agua se pasó a través de cartuchos de EFS empacados con C₈.

3.3.4 Etapa 2: Preparación de las soluciones problema

1. A partir de una solución estándar RESTEK, Bellefonte U.S.A con una concentración de 2,000 ppm de una mezcla de 16 HAPs se preparó una solución a 100 ppm en 10 mL de tolueno.

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \quad V_1 = C_2 V_2 / C_1$$

$$V_1 = (100 \text{ mg/L}) (0.01 \text{ L}) / (2000 \text{ mg/L}) \quad V_1 = 0.5 \text{ mL}$$

2. A partir de la solución a 100 ppm de los 16 HAPs se prepararon 5 diluciones de 40, 60, 80, 100 y 120 ppb en 50 mL de agua cada una:

$$40 \text{ ppb: } V_1 = (0.04 \text{ mg/L}) (0.05 \text{ L}) / (100 \text{ mg/L}) \quad V_1 = 0.02 \text{ mL} \quad V_1 = 20 \text{ }\mu\text{L}$$

$$60 \text{ ppb: } V_1 = (0.06 \text{ mg/L}) (0.05 \text{ L}) / (100 \text{ mg/L}) \quad V_1 = 0.03 \text{ mL} \quad V_1 = 30 \text{ }\mu\text{L}$$

$$80 \text{ ppb: } V_1 = (0.08 \text{ mg/L}) (0.05 \text{ L}) / (100 \text{ mg/L}) \quad V_1 = 0.04 \text{ mL} \quad V_1 = 40 \text{ }\mu\text{L}$$

$$100 \text{ ppb: } V_1 = (0.10 \text{ mg/L}) (0.05 \text{ L}) / (100 \text{ mg/L}) \quad V_1 = 0.05 \text{ mL} \quad V_1 = 50 \text{ }\mu\text{L}$$

$$120 \text{ ppb: } V_1 = (0.12 \text{ mg/L}) (0.05 \text{ L}) / (100 \text{ mg/L}) \quad V_1 = 0.06 \text{ mL} \quad V_1 = 60 \text{ }\mu\text{L}$$

3. Para llevar a cabo el diseño experimentos se preparó en total 4 veces cada una de las soluciones problema; para evaluar los 3 tiempos de exposición y una solución estándar.

3.3.5 Etapa 2: Experimentos de adsorción Batch

1. Se vació el contenido de 3 soluciones problema a 40 ppb en los vasos de precipitado que contenían 1.0 gramo de fibra cada uno y se dejaron en agitación constante por 20, 30 y 40 minutos respectivamente, a temperatura ambiente (28 °C).
2. Se vació el contenido de 3 soluciones problema a 60 ppb en los vasos de precipitado que contenían 1.0 gramo de fibra cada uno y se dejaron en agitación constante por 20, 30 y 40 minutos respectivamente, a temperatura ambiente (28 °C).

3. Se vació el contenido de 3 soluciones problema a 80 ppb en los vasos de precipitado que contenían 1.0 gramo de fibra cada uno y se dejaron en agitación constante por 20, 30 y 40 minutos respectivamente, a temperatura ambiente (28 °C).
4. Se vació el contenido de 3 soluciones problema a 100 ppb en los vasos de precipitado que contenían 1.0 gramo de fibra cada uno y se dejaron en agitación constante por 20, 30 y 40 minutos respectivamente, a temperatura ambiente (28 °C).
5. Se vació el contenido de 3 soluciones problema a 120 ppb en los vasos de precipitado que contenían 1.0 gramo de fibra cada uno y se dejaron en agitación constante por 20, 30 y 40 minutos respectivamente, a temperatura ambiente (28 °C).
6. Una vez que se cumplió el tiempo de tratamiento, se suspendió la agitación y se filtró el agua tratada para separarla del material adsorbente.
7. El agua se pasó a través de cartuchos de EFS empacados con C₈, previamente acondicionados, tal como se explica a continuación.

3.3.6 Etapa 1 y 2: Extracción en Fase Sólida

1. Se acondicionaron columnas Waters Sep-Pak Vac C₈ con 5 mL de metanol grado HPLC para activar el lecho adsorbente aplicando el metanol en la parte superior de la columna, el cual pasa a través del lecho por gravedad.
2. Se lavó el sistema con 5 mL de agua destilada aplicando el disolvente en la parte superior de la columna, el cual pasó a través del lecho por gravedad.
3. Se dejaron 20 minutos de aclimatación permitiendo que el aire circulara a través de la columna para eliminar trazas de solvente.
4. Se pasaron los 50 mL de agua tratada obtenida del experimento de adsorción Batch sobre el lecho adsorbente de la columna, empleando vacío y un flujo de 4 mL por minuto manteniendo una presión en el sistema de -40 kPa.

5. Se añadieron 3 mL de diclorometano grado HPLC en la parte superior de la columna para eluir los HAPs, dejando que el disolvente pasara a través del lecho por gravedad.
6. Se colectó el diclorometano en un vial ámbar y se añadió sulfato de sodio anhidro para eliminar posibles trazas de agua.
7. Para concentrar los compuestos de interés, el diclorometano se eliminó haciendo circular nitrógeno a través del vial a flujo constante y manteniendo una presión de 40 Psi.
8. Finalmente, se aforó el vial a 1 mL con diclorometano, se agitó en un equipo Vortex para homogenizar la muestra y se analizó por Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas (CG/EM).
9. Se realizó el mismo procedimiento para cada una de las muestras de agua tratada.
10. Se preparó un blanco de la muestra, el cual consistió en 50 mL de agua, que se sometió al mismo proceso de extracción y análisis cromatográfico.
11. Las soluciones estándar preparadas previamente que corresponden a las concentraciones de estudio (20, 80 y 160 ppb Etapa 1) y (40, 60, 80, 100 y 120 ppb Etapa 2) se sometieron también al mismo proceso de extracción en fase sólida y al análisis cromatográfico.

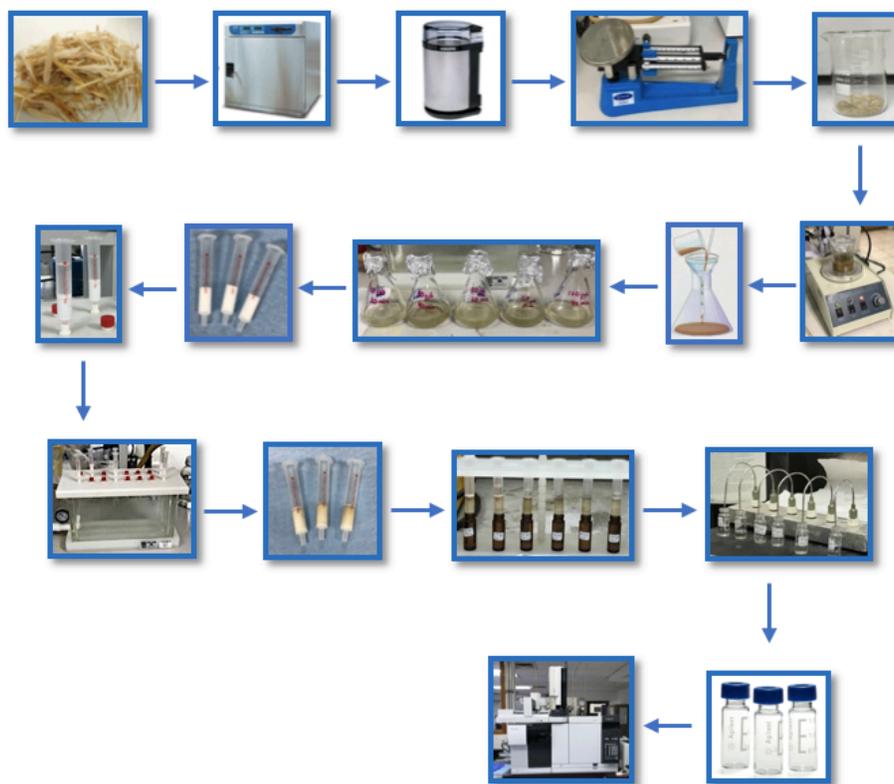


Figura 17. Secuencia gráfica de la estrategia experimental

3.3.7 Etapa 1 y 2: Análisis Instrumental

El blanco, los estándares y las muestras se analizaron por Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas es un equipo Agilent Technologies modelo 7890B, acoplado a un modelo 7000D CG/EM Triple Cuadrupolo con el objetivo de determinar la concentración de los HAPs después de la exposición con la fibra (Figura 18).

Tabla 6. Condiciones del método analítico

Columna	Agilent J&W HP-5ms UI 15 m × 0.25 mm × 0.25 μm (P/N: 19091S-431 UI)
Volumen de inyección	2 μL
Temperatura de la línea de transferencia	280 °C
Temperatura de la fuente	280 °C
Temperatura de los cuadrupolos	Q1 y Q2 = 150 °C

Tabla 7. Rampa de temperatura

Rampa	Temperatura	Tiempo
Inicio	60°C	1 min
40°C/min	170°C	0 min
10°C/min	310°C	3 min
Tiempo Total de Corrida	20.75 min	



Figura 18. Cromatógrafo de gases acoplado a espectrómetro de masas

Los 16 HAPs estudiados fueron identificados mediante el tiempo de retención y su espectro de masas (Anexo 2). Para cada HAP se monitoreó su ion molecular y su ion de transición (tabla 8). Entretanto, la figura 19 muestra un espectro de masas del Pireno y la figura 20 un cromatograma de una de las soluciones fortificadas a 80 ppb con 16 HAPs.

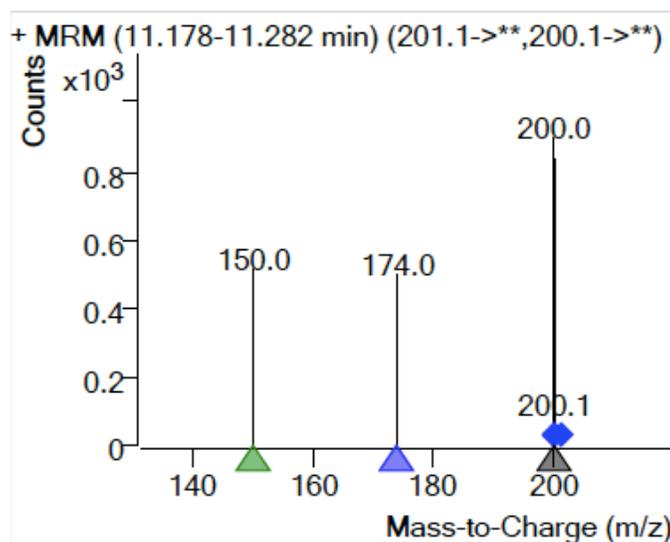


Figura 19. Espectro de masas del Pireno

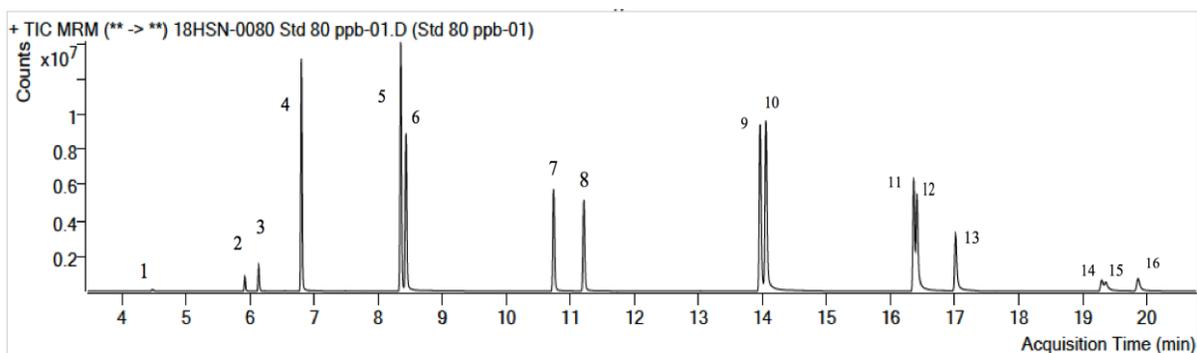


Figura 20. Cromatograma de la solución estándar a 80 ppb

1. Naftaleno (Naf), 2. Acenaftileno (Acen), 3. Acenafteno (Ace), 4. Fluoreno (Flu), 5. Fenantreno (Fen), 6. Antraceno (Ant), 7. Fluoranteno (Flt), 8. Pireno (Pir), 9. Benzo(a)antraceno (B(a)A), 10. Criseno (Cri), 11. Benzo(k)fluoranteno (B(k)F), 12. Benzo(b)fluoranteno (B(b)F), 13. Benzo(a)pireno (B(a)P), 14. Indeno(1,2,3-cd)pireno (I(123-cd)P), 15. Dibenzo(a,h)antraceno (DB(ah)A), 16. Benzo(g,h,i)perileno (B(ghi)P).

Tabla 8. Iones principales y de transición, así como el tiempo de retención de 16 HAPs

No.	Compuesto	Ion principal	Ion de Transición	Tiempo de Retención
1	Naftaleno	128.1	102.1	4.482
2	Acenaftileno	152.1	126.0	5.925
3	Acenafteno	153.1	77.0	6.146
4	Fluoreno	166.1	165.1	6.805
5	Fenantreno	178.2	152.1	8.358
6	Antraceno	178.1	152.1	8.439
7	Fluoranteno	201.1	200.1	10.742
8	Pireno	201.1	200.0	11.213
9	Benzo(a)antraceno	228.1	226.1	13.967
10	Criseno	228.1	226.1	14.058
11	Benzo(k)fluoranteno	252.1	250.1	16.365
12	Benzo(b)fluoranteno	252.1	250.1	16.409
13	Benzo(a)pireno	252.1	250.1	17.020
14	Indeno(1,2,3-cd)pireno	276.1	274.1	19.315
15	Dibenzo(a,h)antraceno	278.1	276.1	19.373
16	Benzo(g,h,i)perileno	276.1	274.1	19.878

4 CAPÍTULO 4

4.1 Resultados

4.1.1 Caracterización por espectroscopía FTIR

La espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) se utilizó para obtener información sobre la estructura química de las fibras de bagazo de caña de azúcar, maguey y trigo, tanto naturales como deslignificadas. El objetivo fue probar la similitud de las fibras naturales con las fibras deslignificadas para demostrar que no se requiere un tratamiento químico previo a los experimentos de adsorción. Al comparar los espectros de las fibras naturales con los espectros de las fibras deslignificadas, se observó que son similares. Por lo tanto, no se requiere de un proceso de deslignificación.

Las figuras 21 a 29 muestran los espectros FTIR adquiridos de las fibras de caña, maguey y trigo, con y sin tratamiento químico de deslignificación. Como se observa en las figuras, todas las fibras exhibieron bandas características de la celulosa y en algunos casos de lignina. El espectro de infrarrojo de la caña presenta bandas a 3334 cm^{-1} (O-H), 2918 cm^{-1} (C-H) y 1031 cm^{-1} (C-O-C) de la celulosa y a 1593 cm^{-1} (C=C) la vibración del anillo aromático de la lignina. Por su parte, las fibras de caña deslignificada conservan las bandas de los enlaces O-H a 3319 cm^{-1} , C-H a 2918 cm^{-1} y C-O-C a 1023 cm^{-1} y una señal a 1507 cm^{-1} que corresponde a una vibración del anillo aromático de la lignina.

Las bandas que son características de la celulosa con vibraciones de tensión simétrica son $\nu(\text{O-H})$ entre $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ y los grupos en $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 2860\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a $\nu(\text{C-H})$ y $\nu(\text{CH}_2)$. En la región $1500\text{-}500\text{ cm}^{-1}$, se puede señalar que la resolución más alta de los picos corresponde al enlace glicosídico $\nu(\text{C-O-C})$ de la celulosa (Eduardo, et al., 2018).

Los espectros FTIR de las fibras celulósicas se caracterizan por presentar bandas alrededor de $\sim 1426\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1364\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1335\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1314\text{ cm}^{-1}$ que se atribuyen a las vibraciones de flexión del CH_2 , flexión del C-H, flexión de O-H y vibración de balanceo de CH_2 , respectivamente. A su vez, las bandas de absorción en $\sim 1702\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1604\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1514\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1235\text{ cm}^{-1}$ corresponden respectivamente al grupo carbonilo C=O del ácido carboxílico en la lignina y al grupo éster en la hemicelulosa, al anillo aromático C=C de la lignina, otra vibración del anillo aromático de la lignina y a la vibración de tensión del enlace C-O de la lignina y la hemicelulosa (Natthapong & Sirinun, 2017).

El espectro de infrarrojo del maguey presenta bandas a 3334 cm^{-1} (O-H), 2909 cm^{-1} (C-H) y 1033 cm^{-1} (C-O-C) de la celulosa y 3 bandas que corresponden a la lignina, a 1733 cm^{-1} (C=O) el carbonilo del ácido carboxílico, a 1603 cm^{-1} (C=C) vibración del anillo aromático y a 1239 cm^{-1} el enlace C-O de la lignina. Por su parte, la fibra de maguey deslignificada pierde las bandas características de la lignina y conserva las de celulosa a 3333 cm^{-1} (O-H), a 2892 cm^{-1} (CH₂) y a 1031 cm^{-1} (C-O-C).

El espectro de infrarrojo del trigo presenta bandas a 3334 cm^{-1} (O-H), 2896 cm^{-1} (CH₂) y 1034 cm^{-1} (C-O-C) de la celulosa y 2 bandas de lignina a 1733 cm^{-1} (C=O) y 1239 cm^{-1} (C-O). Entretanto, el trigo deslignificado conserva las bandas de la celulosa a 3334 cm^{-1} (O-H), a 2917 cm^{-1} (C-H) y a 1031 cm^{-1} (C-O-C) y una de lignina a 1734 cm^{-1} (C=O).

Finalmente, si se traslapan los espectros de las fibras con y sin tratamiento químico (figura 23, 26 y 29). Se observa que los espectros para cada par de fibras comparadas son casi iguales; por lo cual se concluye que no se requiere una deslignificación previa de las fibras para realizar los experimentos de adsorción.

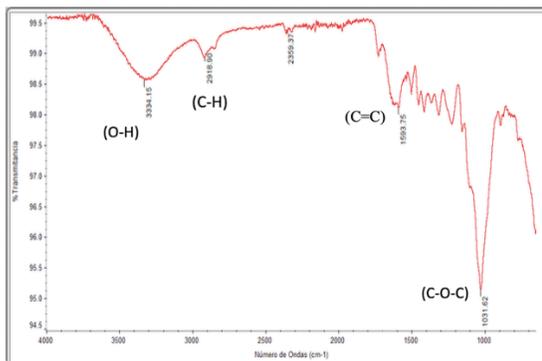


Figura 21. Fibra de caña

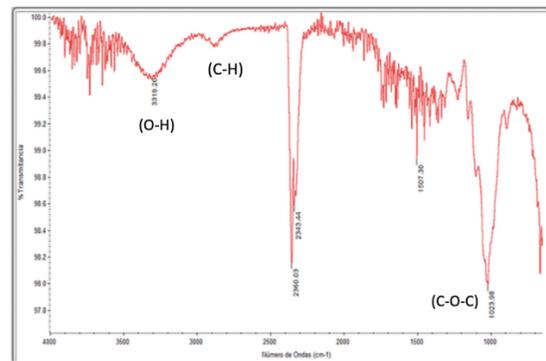


Figura 22. Fibra de caña deslignificada

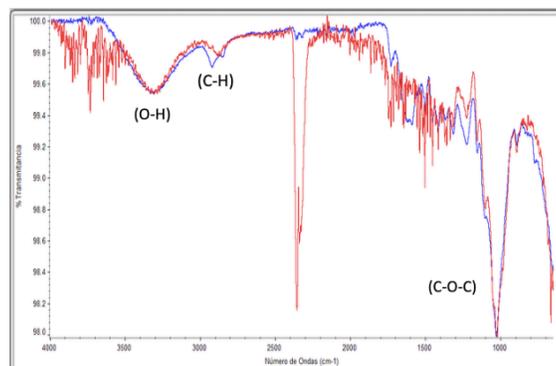


Figura 23. Comparación de fibras de caña

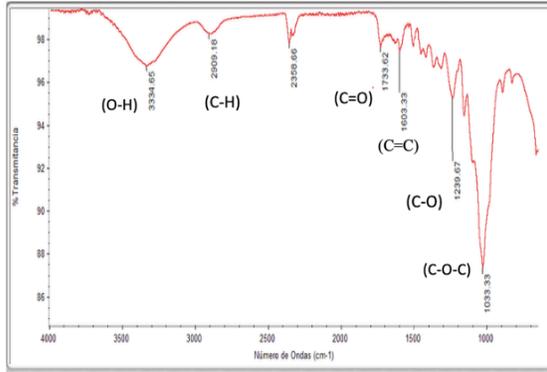


Figura 24. Fibra de maguay

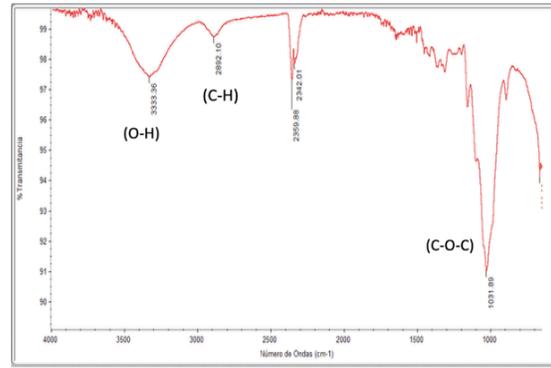


Figura 25. Fibra de maguay deslignificada

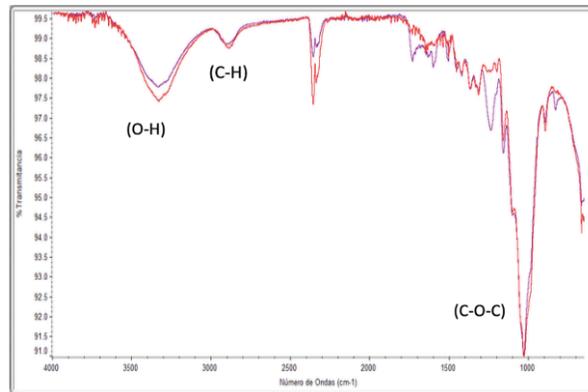


Figura 26. Comparación de fibras de maguay

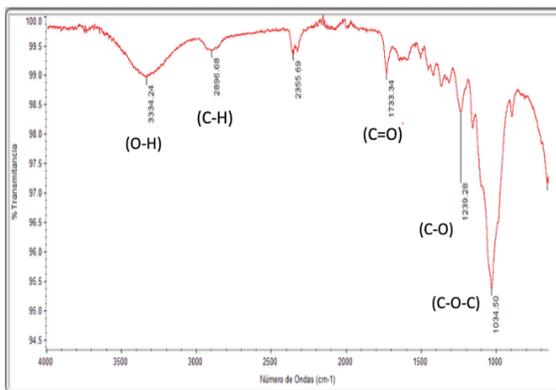


Figura 27. Trigo

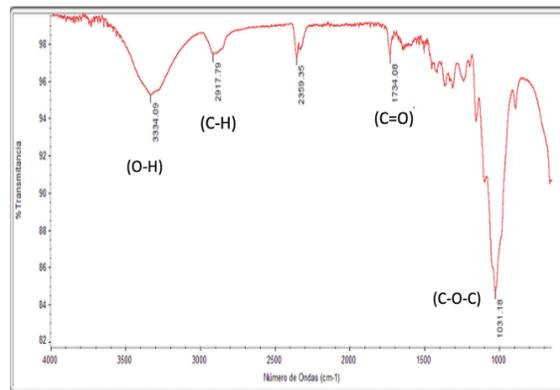


Figura 28. Trigo deslignificado

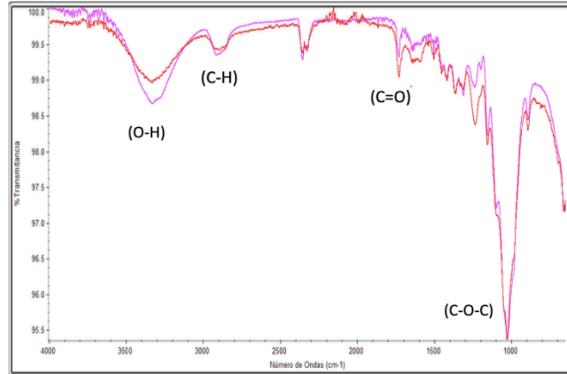


Figura 29. Trigo – Trigo deslignificado

4.1.2 Caracterización SEM

Se utilizó la técnica SEM para determinar la morfología y el contenido elemental de las fibras de celulosa. Se puede observar en las figuras 30 a 35 el barrido electrónico de las fibras de caña, maguey y trigo con y sin tratamiento químico.

Las imágenes de las fibras de caña muestran una morfología superficial rugosa en ambos casos y una superficie con cavidades para la caña sin tratamiento químico.

Por su parte, en las estructuras superficiales de las fibras de maguey se observan mayor rugosidad en la fibra sin deslignificar. Las imágenes de las fibras de trigo muestran una superficie lisa y más cristalina comparada con las anteriores, sin embargo, se puede observar rugosidad en la fibra sin tratamiento químico.

A excepción de las fibras de caña que muestran diferencia entre ellas, las de maguey y trigo son muy similares, lo cual respalda el análisis por FTIR para concluir que son prácticamente iguales entre sí, por lo tanto, se sugiere que no es necesario un proceso químico para deslignificar la fibra. En las fibras de caña se puede concluir que debido a una superficie con cavidades la caña sin tratamiento es la mejor alternativa para el proceso de adsorción.

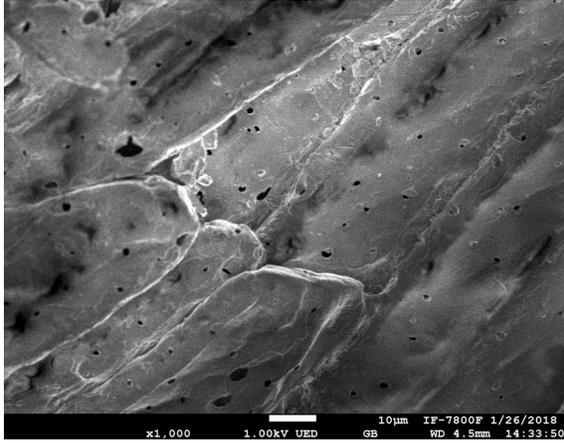


Figura 30. Caña

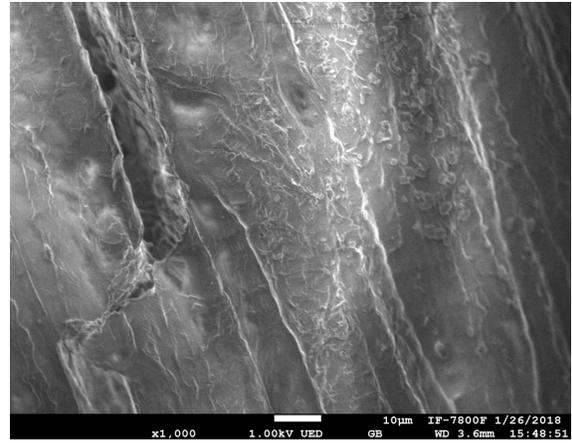


Figura 31. Caña deslignificada

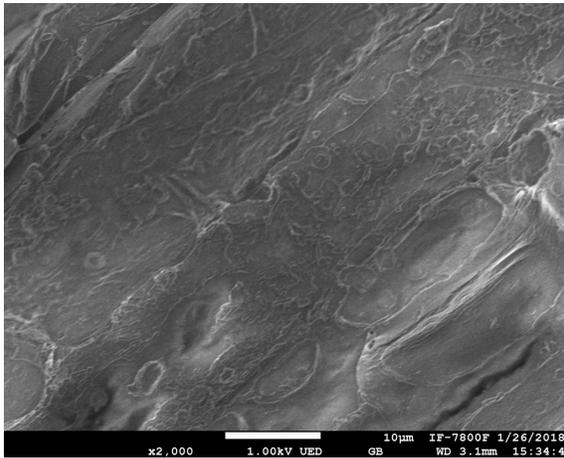


Figura 32. Magüey

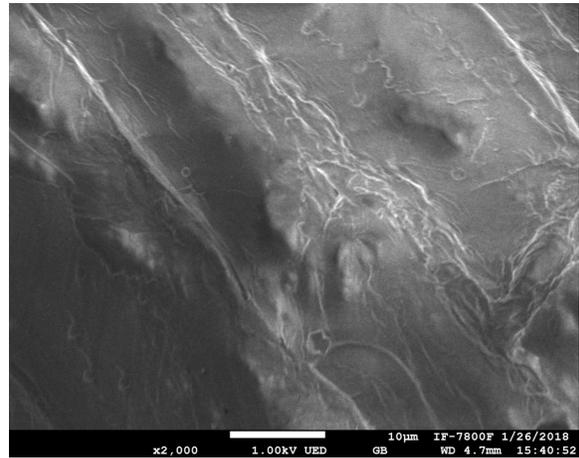


Figura 33. Magüey deslignificado

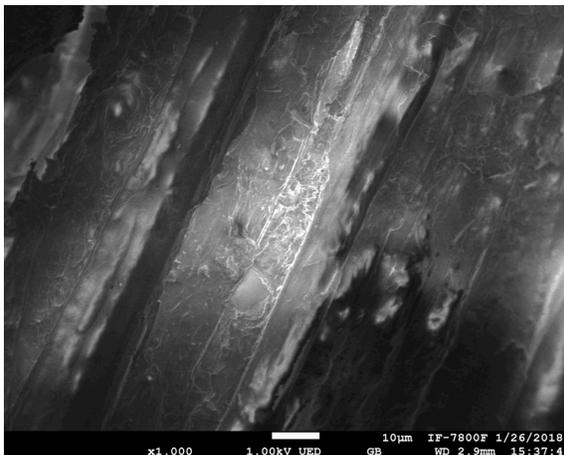


Figura 34. Trigo

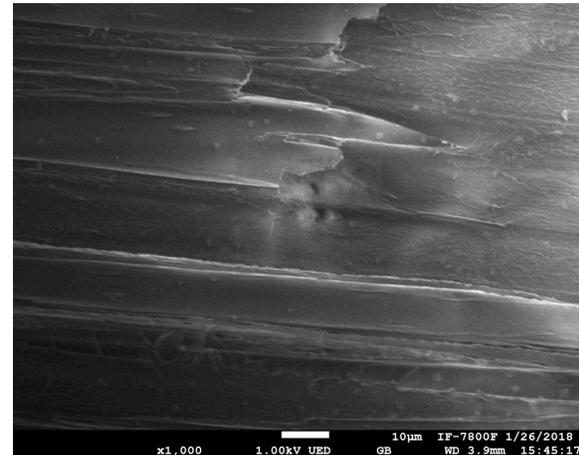


Figura 35. Trigo deslignificado

Tabla 9. Análisis elemental por SEM

Fibra	Análisis Elemental				
	Carbono	Nitrógeno	Oxígeno	Sodio	Silicio
Caña	67.01%	3.66%	29.33%	ND	ND
Caña Deslignificada	66.36%	ND	33.41%	0.23%	ND
Maguey	68.58%	1.54%	29.88%	ND	ND
Maguey Deslignificado	62.95%	ND	35.99%	0.41%	0.65%
Trigo	61.70%	1.00%	36.38%	ND	0.93%
Trigo Deslignificado	62.90%	ND	37.10%	ND	ND

ND: No Detectado

Los resultados del análisis elemental de las fibras celulósicas se resumen en el tabla 9. Para todas las fibras se observa que el elemento más abundante fue el carbono (aproximadamente 65.0 %), seguido del oxígeno (aproximadamente 30 %). En las fibras deslignificadas, se nota un ligero incremento en el contenido de oxígeno; sin embargo, no es significativo.

Por otra parte, se observa que las fibras sin deslignificar contienen pequeñas cantidades de nitrógeno. La caña y maguey tratadas químicamente presentan sodio al 0.23% y 0.41%, respectivamente. Finalmente, se observa que el maguey con tratamiento químico contiene 0.65% de silicio y el trigo 0.93%.

En las figuras 36 y 37 se observa un ejemplo del espectro de la fibra de caña natural y deslignificada que muestra la composición elemental de su superficie. En el anexo 3 se observan los espectros de todas las fibras.

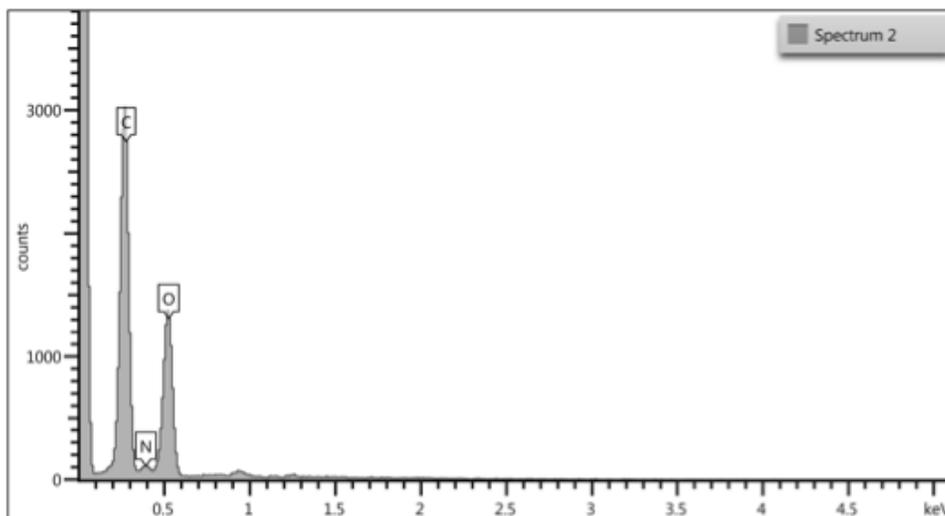


Figura 36. Composición elemental de la superficie de caña

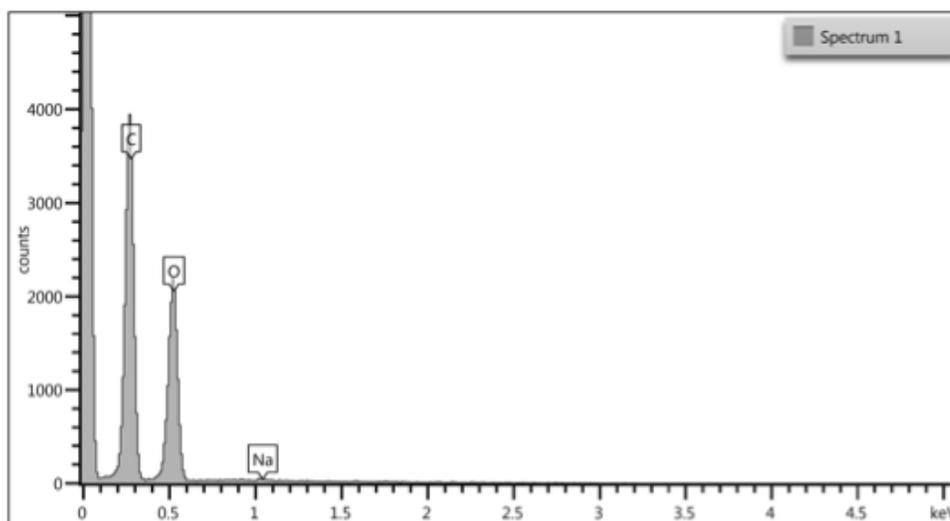


Figura 37. Composición elemental de la superficie de caña deslignificada

4.1.3 Análisis cromatográfico

Después de la caracterización de las tres fibras, se seleccionó la fibra de bagazo de caña para realizar los experimentos de adsorción. Se utilizó 1.0 gramo de fibra, 50 mL de agua de grifo y una solución con 16 HAPs. La diferencia entre experimentos fue la concentración de los 16 HAPs en el volumen de agua a tratar.

Mediante el análisis cromatográfico se obtuvieron los tiempos de retención y la respuesta para cada uno de los 16 HAPs. Cada muestra, estándar y blanco se analizó por duplicado.

Posteriormente, se ajustaron las áreas de cada uno de los analitos en las soluciones estándar y en las muestras mediante la resta de la respuesta del blanco.

Se graficaron las soluciones estándar de trabajo 20, 80 y 160 ppb (Etapa 1) y 40, 60, 80, 100 y 120 ppb (Etapa 2) de cada HAP contra su respuesta ajustada y se obtuvieron ecuaciones de calibración para cada uno de los 16 analitos de interés. Se evaluó la linealidad de cada regresión mediante el coeficiente de determinación R^2 y el análisis de varianza. En la figura 38 y 39, así como en la tabla 10 y 11 se muestra un ejemplo de regresión y ANOVA de la etapa 1 y 2, respectivamente.

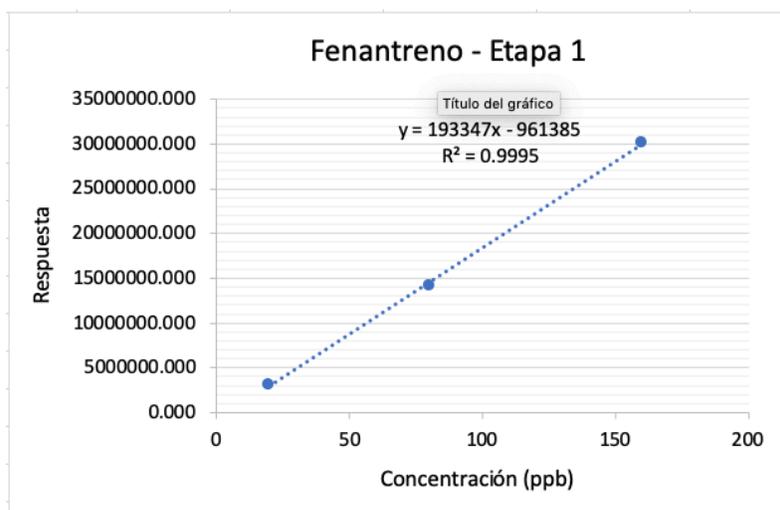


Figura 38. Ecuación de calibración para el Fenantreno

Tabla 10. Análisis de Varianza del Fenantreno – Etapa 1

	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F	F tablas	Probabilidad
Regresión	1	3.68845E+14	3.68845E+14	2221.08406	0.013506178	161.4476388	0.95
Residuos	1	1.66065E+11	1.66065E+11				
Total	2	3.69011E+14					

Hipótesis:

$$H_0: \beta_1 = 0 \quad (\text{No es lineal})$$

$$H_1: \beta_1 \neq 0 \quad (\text{Es lineal})$$

Criterio de rechazo:

$$F > F_{tablas}$$

$$2221.08 > 161.45$$

$$\therefore \text{Se rechaza } H_0$$

La regresión es lineal

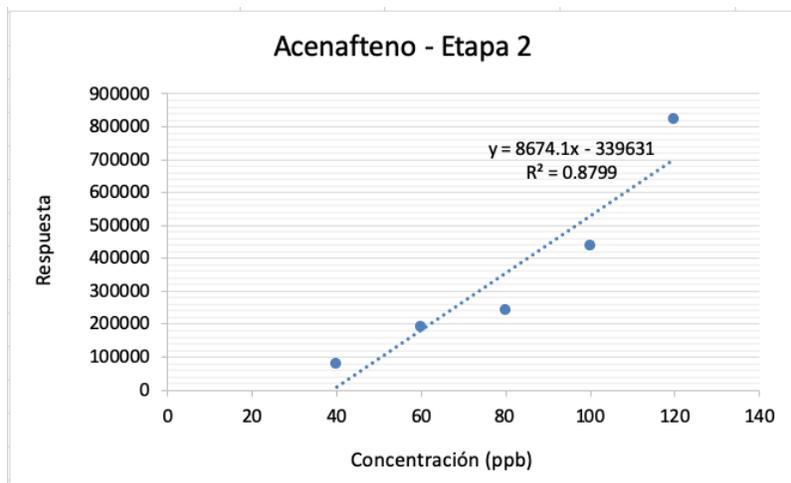


Figura 39. Ecuación de calibración para el Acenafteno

Tabla 11. Análisis de Varianza del Acenafteno – Etapa 2

	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F	F tablas	Probabilidad
Regresión	1	3.0096E+11	3.0096E+11	21.9886983	0.018334722	10.12796449	0.95
Residuos	3	41061127897	13687042632				
Total	4	3.42021E+11					

Hipótesis:

$$H_0: \beta_1 = 0 \quad (\text{No es lineal})$$

$$H_1: \beta_1 \neq 0 \quad (\text{Es lineal})$$

Criterio de rechazo:

$$F > F_{tablas}$$

$$2221.08 > 161.45$$

$$\therefore \text{Se rechaza } H_0$$

La regresión es lineal

A partir de las ecuaciones de calibración se obtienen las concentraciones para cada HAP después del tratamiento de adsorción, que corresponden a las concentraciones finales o remanentes en ppb al tiempo “t” de equilibrio. En las tablas 12 y 13 se observan las concentraciones finales de cada HAP en cada una de las muestras de la Etapa 1 y 2, respectivamente.

Tabla 12. Concentraciones finales de los HAPs después de la adsorción con bagazo de caña (Etapa 1)

Muestra		Concentración Final (ppb)															
		Naf	Acen	Ace	Flu	Fen	Ant	Flt	Pir	B(a)A	Cri	B(k)F	B(b)F	B(a)P	I(123-cd)P	DB(ah)A	B(ghi)P
Ce	Mta 20ppb(20min)	41.5	22.8	15.2	12.1	5.9	16.7	11.1	9.7	23.0	19.9	23.1	23.0	25.8	27.9	28.6	28.1
	Mta 20ppb(40min)	17.2	21.1	14.9	11.6	5.7	16.8	13.4	12.3	24.6	19.8	24.4	23.6	26.2	27.4	28.1	27.9
	Mta 20ppb(60min)	19.7	21.7	13.9	11.7	5.5	16.5	10.8	9.4	22.7	19.6	22.9	22.7	25.6	27.1	28.0	27.5
	Mta 80ppb(20min)	13.3	19.6	12.0	11.2	5.9	16.7	11.1	9.7	22.7	19.7	22.8	22.7	25.5	26.9	27.9	27.6
	Mta 80ppb(40min)	11.7	18.8	11.0	11.1	6.1	16.8	11.4	10.0	22.9	19.9	23.1	23.1	25.8	27.3	28.3	27.9
	Mta 80ppb(60min)	25.0	20.8	12.8	11.5	5.8	16.7	11.2	9.9	23.1	20.0	23.0	23.0	25.7	26.8	28.2	27.4
	Mta 160ppb(20min)	21.3	21.1	12.4	12.1	7.4	17.9	12.5	11.0	23.6	20.7	23.4	23.6	26.3	27.3	29.0	27.9
	Mta 160ppb(40min)	14.5	19.3	11.3	10.9	5.6	16.4	11.1	9.7	22.4	19.4	22.4	22.2	25.4	26.8	27.5	27.4
	Mta 160ppb(60min)	29.0	22.9	13.4	12.2	6.8	17.3	12.0	10.6	23.4	20.1	23.3	23.4	25.8	27.1	28.2	27.8
Co	Std 20 ppb	29.2	37.9	34.6	27.9	21.0	24.3	21.5	20.1	23.4	20.0	22.8	22.6	25.6	26.8	27.6	27.5
	Std 80 ppb	63.9	48.7	54.4	71.3	78.3	80.8	77.4	76.4	76.5	73.6	73.7	71.5	70.0	68.1	66.6	66.8
	Std 160 ppb	166.9	173.4	171.0	166.4	160.7	163.9	161.1	159.7	162.8	159.4	162.0	161.6	164.1	165.1	165.7	165.7

Ce: Concentración final. Co: Concentración inicial

En la primera etapa de investigación, se puede observar que los experimentos de adsorción a 20 ppb presentan resultados atípicos ya que en el caso del naftaleno y de los compuestos de mayor peso molecular la concentración final es superior a la inicial. Sin embargo, se observa que para el resto de los experimentos las concentraciones finales (Ce) son inferiores a las iniciales (Co), por lo cual, se concluye que a 80 y 160 ppb las fibras de caña de azúcar remueven eficientemente los HAPs del agua. A continuación, en la figura 40 y 41 se observa la representación gráfica de los experimentos de adsorción de la Etapa 1.

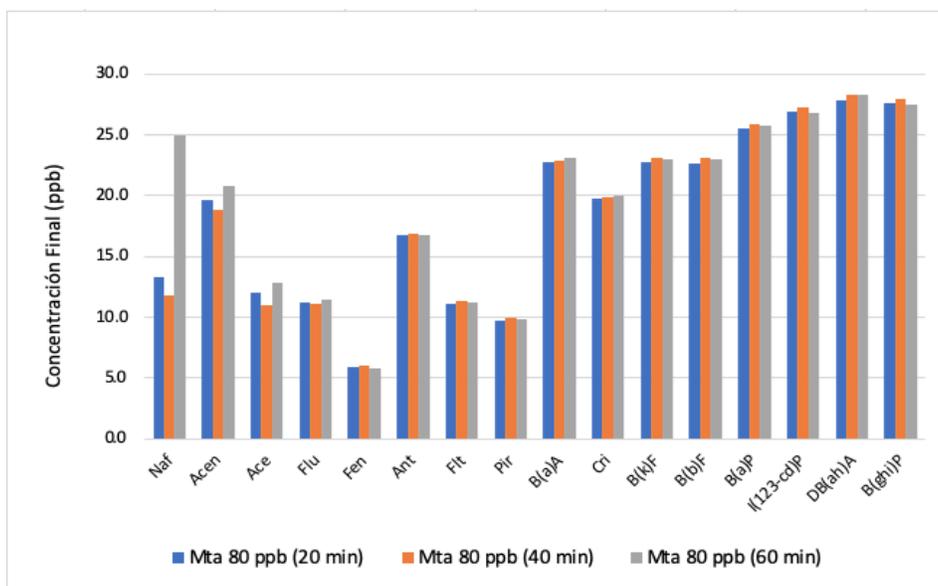


Figura 40. Adsorción a 80 ppb

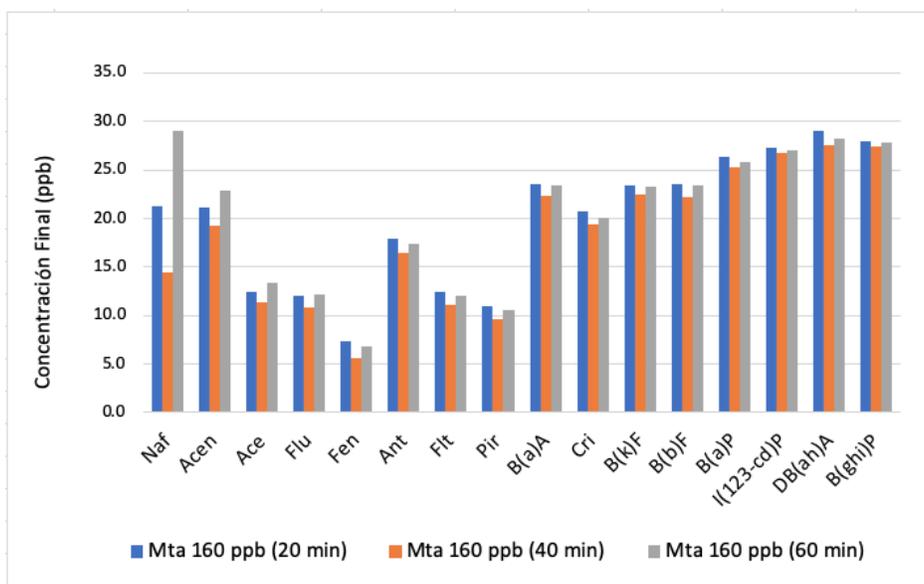


Figura 41. Adsorción a 160 ppb

Las gráficas muestran las concentraciones remanentes de los 16 HAPs para cada una de las muestras a una concentración de 80 ppb y 160 ppb, respectivamente. Se puede observar que la mayor remoción se alcanza a los 40 min de contacto, ya que a los 60 min las concentraciones de algunos compuestos ya no disminuyen, por el contrario, para algunos HAPs las concentraciones incrementan, es decir que el fenómeno de desorción comienza a presentarse pasados los 40 min de contacto.

Tabla 13. Concentraciones finales de los HAPs después de la adsorción con bagazo de caña (Etapa 2)

Muestra		Concentración Final (ppb)														
		Naf	Acen	Ace	Flu	Fen	Ant	Flt	Pir	B(a)A	Cri	B(b+k)F	B(a)P	I(123-cd)P	DB(ah)A	B(ghi)P
Ce	Mta 40ppb(20min)	46.0	43.1	39.5	43.7	39.2	32.3	42.7	36.4	48.5	43.1	42.2	45.1	49.3	46.5	42.6
	Mta 40ppb(30min)	45.0	43.1	39.4	43.6	39.2	32.3	42.7	36.4	48.5	43.0	42.3	45.1	49.2	46.5	42.6
	Mta 40ppb(40min)	43.8	43.0	39.4	43.6	39.2	32.3	42.7	36.4	48.6	43.1	42.4	45.1	48.7	46.5	42.7
	Mta 60ppb(20min)	47.1	43.6	39.8	44.1	39.4	32.6	42.8	36.5	48.5	43.1	42.5	45.2	49.0	46.7	42.8
	Mta 60ppb(30min)	45.0	43.5	39.7	43.9	39.3	32.4	42.7	36.4	48.6	43.1	42.4	45.2	48.9	46.6	42.7
	Mta 60ppb(40min)	46.3	43.8	40.0	44.3	39.6	32.7	42.9	36.6	48.6	43.1	42.9	45.6	48.8	46.7	43.2
	Mta 80ppb(20min)	53.3	45.4	41.5	45.1	39.8	32.8	43.1	36.7	48.6	43.1	42.7	45.2	48.9	46.5	43.2
	Mta 80ppb(30min)	54.5	46.5	42.4	45.6	40.0	33.0	43.2	36.8	48.7	43.2	42.7	45.4	49.1	46.6	43.7
	Mta 80ppb(40min)	47.8	44.1	40.3	44.6	39.7	32.8	43.0	36.7	49.0	43.4	42.7	45.3	48.8	46.6	43.3
	Mta 100ppb(20min)	54.9	47.2	43.1	46.1	40.1	33.0	43.1	36.9	48.6	43.1	43.5	45.7	49.2	46.7	43.4
	Mta 100ppb(30min)	57.9	46.7	42.8	46.6	40.6	33.7	43.6	37.3	48.8	43.9	45.2	46.8	49.6	48.4	45.5
	Mta 100ppb(40min)	50.7	45.2	41.3	45.4	40.1	33.0	43.2	36.9	48.6	43.1	43.5	45.7	49.1	46.9	43.6
	Mta 120ppb(20min)	72.5	47.2	42.4	46.5	40.9	34.0	44.0	37.7	49.5	44.8	44.7	47.7	50.3	49.9	46.6
	Mta 120ppb(30min)	62.5	48.3	43.7	47.0	40.7	34.0	43.8	37.4	48.7	43.9	44.9	47.5	49.9	48.9	46.7
Mta 120ppb(40min)	58.4	48.4	43.7	47.0	40.7	33.9	43.7	37.4	48.6	43.5	44.1	46.5	50.2	47.9	45.7	
Co	Std 40 ppb	44.1	48.9	48.2	51.7	45.0	37.4	45.8	39.6	48.7	43.2	44.0	46.1	48.8	46.8	42.9
	Std 60 ppb	70.9	63.4	61.3	60.6	52.6	45.3	51.8	45.6	52.7	52.2	52.6	55.3	51.7	54.5	56.8
	Std 80 ppb	43.4	60.2	66.8	94.9	104.3	93.0	99.5	93.5	88.9	90.7	90.8	94.8	98.7	96.9	96.8
	Std 100 ppb	124.2	93.5	89.7	85.9	69.0	59.5	62.3	55.6	69.3	60.1	58.8	60.0	52.2	55.6	64.2
	Std 120 ppb	117.5	133.9	134.0	139.0	136.8	130.3	140.5	134.6	140.4	139.3	140.9	143.7	148.6	146.2	139.3

Ce: Concentración final. Co: Concentración inicial

Considerando los resultados de la etapa 1, se fijaron nuevas concentraciones de trabajo; 40, 60, 80, 100 y 120 ppb para la etapa 2 de la investigación y se ajusta el tiempo de tratamiento a 20, 30 y 40 min. Los resultados obtenidos de la segunda experimentación se pueden observar en la tabla 13, el cual muestra en ppb los HAPs remanentes en cada muestra. Se concluye que a las condiciones de trabajo de la etapa 2 las fibras de caña de azúcar remueven eficientemente los HAPs del agua.

En las figuras 42 a 46, se observa la representación gráfica de los experimentos de adsorción de la Etapa 2. En el eje X se encuentran los 16 HAPs ordenados de menor a mayor en función de su peso molecular y en el eje Y la concentración final del contaminante después del tratamiento de adsorción. Se puede observar el efecto del tiempo en la concentración de los HAPs de la solución. Ésta disminuye conforme incrementa el tiempo de contacto, de 20 min a 30 min y de 30 min a 40 min.

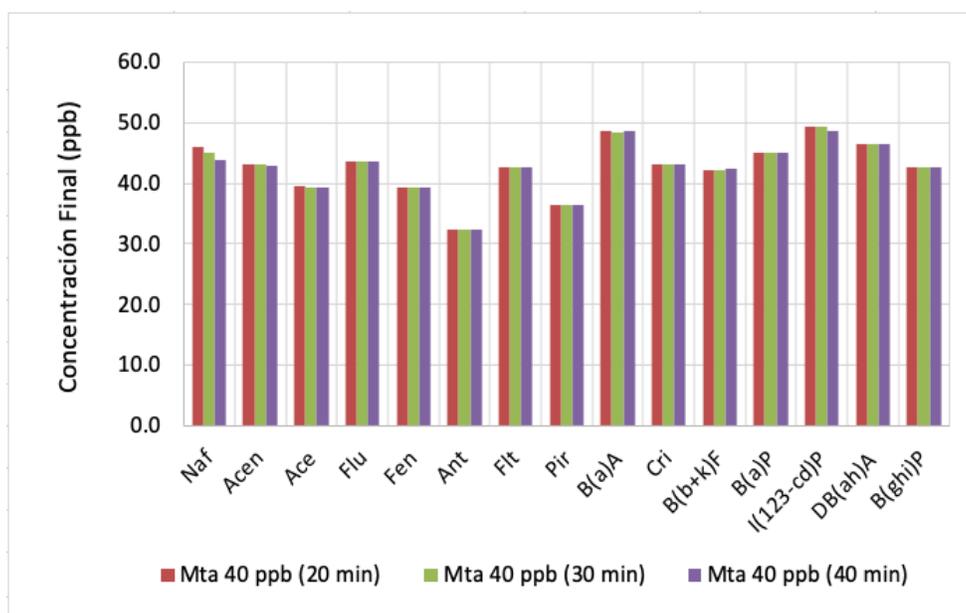


Figura 42. Adsorción a 40 ppb

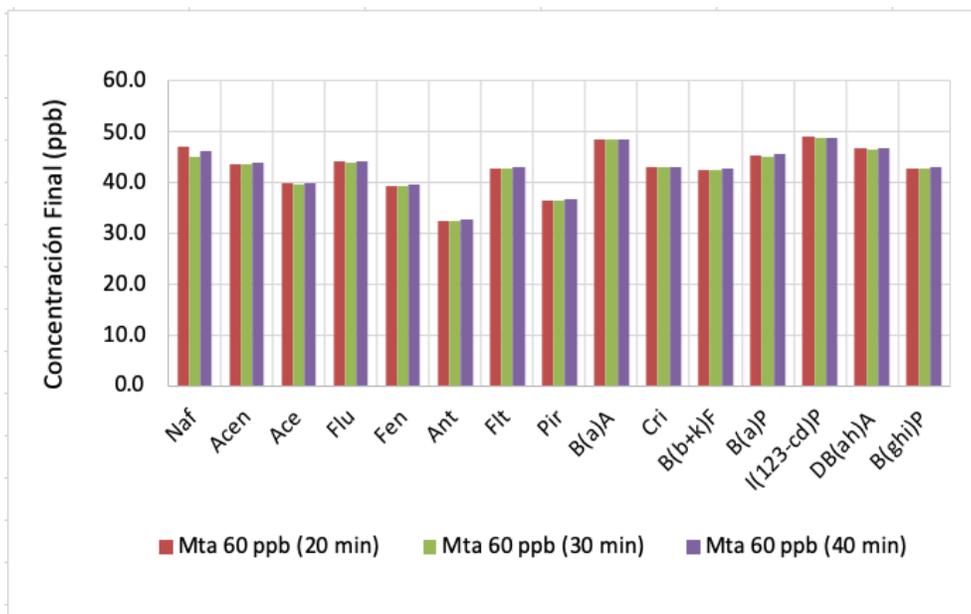


Figura 43. Adsorción a 60 ppb

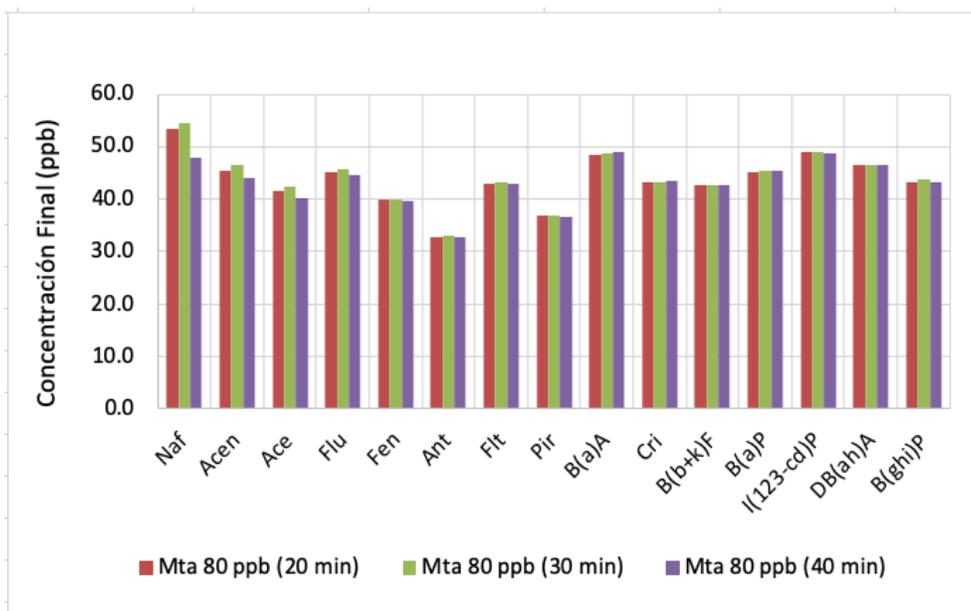


Figura 44. Adsorción a 80 ppb

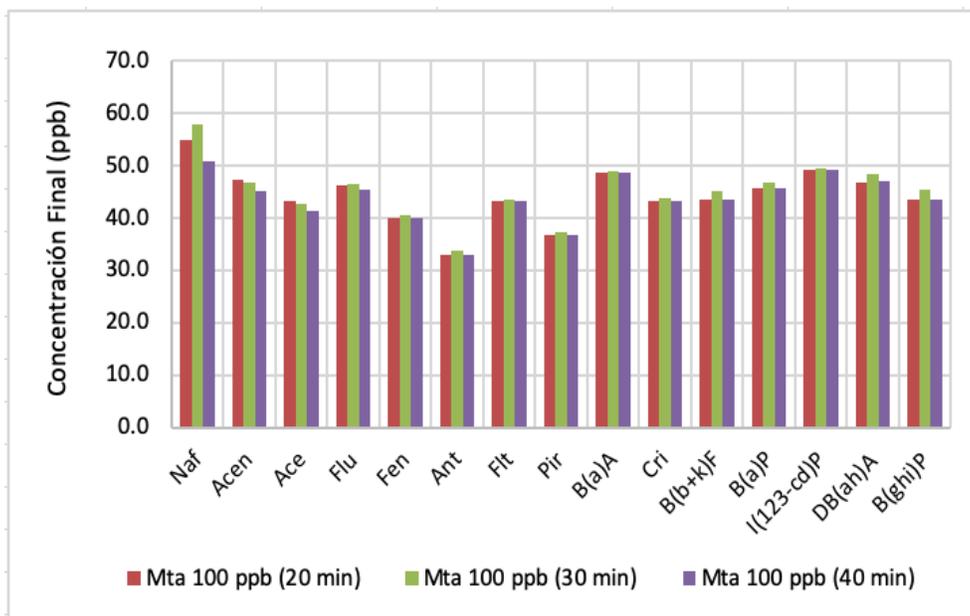


Figura 45. Adsorción a 100 ppb

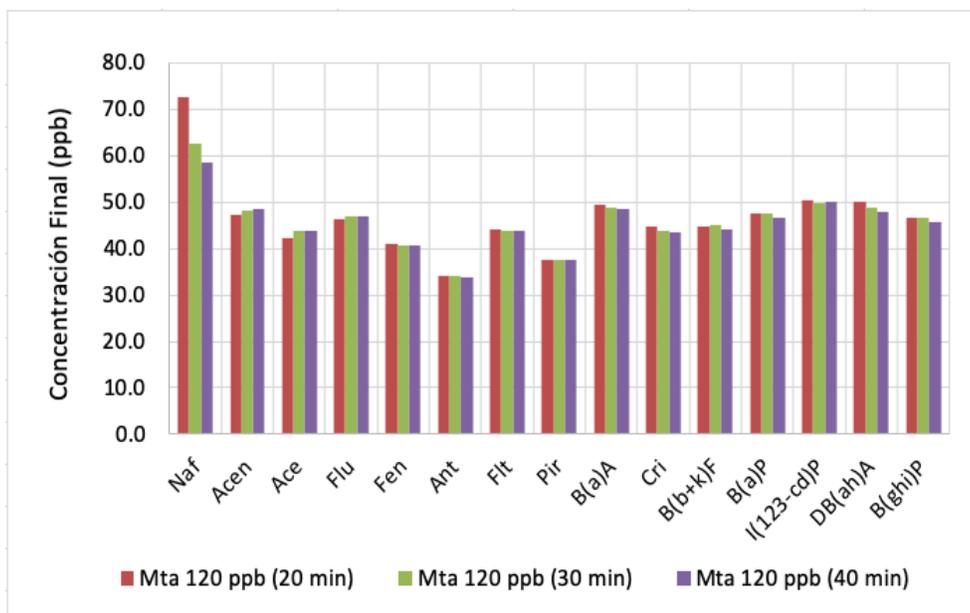


Figura 46. Adsorción a 120 ppb

4.2 Discusión

4.2.1 Capacidad de adsorción

La capacidad de adsorción (q_e) es la cantidad adsorbida del contaminante por unidad de masa de material adsorbente en un tiempo “ t ” cuando se ha alcanzado un estado de equilibrio.

El cálculo de la capacidad de adsorción para cada HAP se obtuvo mediante la siguiente ecuación (Khairia M. , 2016):

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} * V \quad (\text{Ecuación 7})$$

Donde:

q_e = capacidad de adsorción (ng/g).

C_o = concentración inicial de los HAPs antes del proceso de adsorción (ng/mL).

C_e = concentración final de los HAPs después del proceso de adsorción (ng/mL).

m = la masa del adsorbente utilizado (g).

V = volumen de agua tratada (mL).

Tabla 14. Capacidad de adsorción de la fibra de bagazo de caña (Etapa 1)

Muestra	q _e (ng/g)															
	Naf	Acen	Ace	Flu	Fen	Ant	Flt	Pir	B(a)A	Cri	B(k)F	B(b)F	B(a)P	I(123-cd)P	DB(ah)A	B(ghi)P
Mta 20ppb(20min)	-614.3	755.1	971.7	790.4	752.7	377.7	520.6	518.3	21.4	8.7	-12.9	-22.6	-14.3	-51.7	-47.1	-29.9
Mta 20ppb(40min)	599.0	840.5	986.6	812.8	762.6	371.5	405.9	387.1	-61.2	11.1	-79.7	-48.8	-34.4	-29.2	-24.1	-19.5
Mta 20ppb(60min)	476.1	807.6	1037.1	808.3	772.7	386.6	534.5	532.7	34.3	19.5	-3.5	-4.6	-3.3	-15.1	-18.4	-0.4
Mta 80ppb(20min)	2528.4	1456.8	2121.0	3009.1	3619.6	3202.0	3313.4	3332.4	2686.4	2693.1	2546.1	2439.7	2225.3	2056.0	1939.5	1961.0
Mta 80ppb(40min)	2607.9	1495.9	2170.2	3011.9	3611.7	3195.6	3302.0	3321.5	2677.2	2686.0	2530.5	2417.2	2210.3	2039.6	1919.6	1947.4
Mta 80ppb(60min)	1947.0	1394.9	2082.5	2994.2	3624.0	3201.1	3309.2	3327.0	2669.0	2682.3	2535.8	2424.7	2215.1	2065.1	1921.0	1969.2
Mta 160ppb(20min)	7280.7	7614.2	7928.8	7714.0	7667.0	7301.9	7433.3	7437.5	6959.4	6936.1	6929.9	6898.9	6891.7	6893.1	6835.3	6887.1
Mta 160ppb(40min)	7621.7	7703.2	7980.5	7774.5	7758.9	7376.0	7502.7	7503.3	7018.9	7003.6	6978.5	6966.3	6939.4	6915.5	6911.0	6910.2
Mta 160ppb(60min)	6893.0	7524.9	7876.4	7709.0	7698.1	7330.1	7456.6	7459.5	6967.7	6966.1	6934.1	6910.6	6915.6	6902.2	6876.4	6893.2

Se puede observar en la tabla 14 la capacidad de adsorción (q_e) en ng/g calculada para cada uno de los experimentos realizados. Al igual que la tabla 12, estos resultados muestran que algunos datos en el experimento a 20 ppb, son atípicos. Por lo tanto, se puede concluir que para una concentración baja de HAPs el fenómeno de adsorción no se puede describir adecuadamente.

Sin embargo, la capacidad de adsorción a las otras dos concentraciones evaluadas (80 y 160 ppb) va de 1396 a 7981 ng/g, con lo cual se puede concluir que 1.0 g de fibra de caña es eficiente para eliminar los 16 HAPs a una concentración de 80 ppb y 160 ppb en agua.

Por su parte, la etapa 2 de la experimentación dio como resultado valores de capacidad de adsorción q_e desde 4.5 hasta 4935 ng/g como se muestra en la tabla 15. En ambas etapas de experimentación, las capacidades de adsorción más altas se obtuvieron a mayores concentraciones (120 y 160 ppb). De ambos experimentos, se concluye que, a mayor concentración de los analitos en el agua, mayor es la capacidad de adsorción.

Tabla 15. Capacidad de adsorción de la fibra de bagazo de caña (Etapa 2)

Muestra	q _e (ng/g)														
	Naf	Acen	Ace	Flu	Fen	Ant	Flt	Pir	B(a)A	Cri	B(b+k)F	B(a)P	I(123-cd)P	DB(ah)A	B(ghi)P
Mta 40ppb(20min)	-94.2	288.6	436.5	400.1	286.1	255.0	158.4	160.9	8.5	8.6	87.7	51.2	-20.7	13.9	18.0
Mta 40ppb(30min)	-45.3	288.8	442.2	406.1	285.5	255.4	156.2	159.1	10.2	9.3	86.8	52.2	-20.4	13.5	17.4
Mta 40ppb(40min)	18.2	296.0	440.8	404.0	285.3	253.5	155.6	159.1	4.5	5.5	82.3	49.5	5.5	12.3	14.6
Mta 60ppb(20min)	1186.0	993.0	1074.5	824.3	658.3	633.2	447.6	456.2	211.3	454.1	508.0	503.3	136.0	391.4	699.3
Mta 60ppb(30min)	1294.3	997.2	1077.7	835.0	663.2	642.4	452.2	460.2	205.7	453.6	512.6	506.5	141.0	396.4	706.5
Mta 60ppb(40min)	1226.9	983.0	1064.6	816.0	651.0	629.7	441.7	449.4	208.8	455.8	489.1	484.5	141.1	388.3	681.4
Mta 80ppb(20min)	-497.9	740.2	1263.3	2490.3	3223.4	3006.4	2824.3	2838.0	2014.2	2378.7	2403.9	2480.2	2490.8	2521.7	2681.1
Mta 80ppb(30min)	-554.4	689.2	1219.7	2465.7	3212.8	2998.1	2819.6	2833.2	2007.9	2375.6	2405.1	2470.2	2479.3	2516.1	2657.9
Mta 80ppb(40min)	-220.3	806.9	1325.4	2517.2	3227.9	3010.0	2827.1	2840.6	1994.9	2364.7	2405.5	2477.3	2493.1	2517.1	2675.9
Mta 100ppb(20min)	3463.6	2315.4	2327.7	1989.8	1441.7	1325.0	958.7	934.8	1034.9	851.1	765.9	717.2	151.1	442.4	1038.7
Mta 100ppb(30min)	3313.4	2342.7	2346.7	1964.5	1415.2	1287.1	937.4	913.2	1022.8	810.9	678.6	661.6	131.4	358.4	935.9
Mta 100ppb(40min)	3673.1	2415.1	2421.9	2024.7	1443.5	1325.5	958.0	934.6	1032.2	849.1	765.9	714.9	154.6	431.0	1028.2
Mta 120ppb(20min)	2250.8	4333.5	4582.3	4629.9	4793.4	4814.1	4828.3	4847.6	4546.9	4723.5	4809.2	4803.7	4913.2	4816.6	4630.7
Mta 120ppb(30min)	2746.9	4279.4	4514.3	4604.0	4804.5	4811.8	4839.4	4861.6	4583.4	4767.7	4801.9	4813.1	4935.1	4868.4	4627.7
Mta 120ppb(40min)	2956.1	4274.3	4513.9	4602.0	4802.6	4818.4	4840.7	4859.2	4589.3	4787.4	4842.9	4861.7	4919.0	4916.0	4676.6

4.2.2 Porcentajes de remoción

El porcentaje de remoción es la relación de la diferencia en la concentración del contaminante antes y después del proceso de adsorción.

El porcentaje de remoción de los HAPs de cada solución fortificada con estos compuestos fue calculado empleando la siguiente ecuación (Khairia M. , 2016):

$$\% R = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} * 100 \quad (\text{Ecuación 8})$$

Donde:

% R = porcentaje de remoción.

C_o = concentración inicial de los HAPs antes del proceso de adsorción (ng/mL).

C_e = concentración final de los HAPs después del proceso de adsorción (ng/mL).

En el cuadro 16 se observan los porcentajes de remoción calculados para cada uno de los HAPs de cada muestra de la Etapa 1. Los porcentajes de remoción alcanzados con 1.0 gramo de fibra a 80 ppb van desde 58% (DB(ah)A) hasta 93% (fenantreno) y a 160 ppb desde 83% (DB(ah)A y B(ghi)P) hasta un 97% (fenantreno). Sin embargo, para la concentración de 20 ppb, los resultados no son congruentes, lo que sugiere que a esta concentración no es posible observar el fenómeno de adsorción.

Las figuras 47 y 48 muestran los porcentajes de remoción alcanzados para cada muestra a una concentración de 80 y 160 ppb, respectivamente. Se puede observar que el fenantreno, es el contaminante que alcanza la mayor remoción en todos los casos, junto con los compuestos de mediano peso molecular como el fluoreno, antraceno, fluoranteno y pireno. Se observa también que la adsorción es menor para los compuestos más pesados que para los más ligeros. El DB(ah)A y el B(ghi)P presentaron los porcentajes de remoción más bajos (60–80%), siendo los dos compuestos de mayor peso molecular, 278 y 276 g/mol, respectivamente.

Entretanto, se puede observar el efecto del tiempo sobre los porcentajes de remoción de los HAPs. Éstos incrementan de 20 a 40 min. Sin embargo, a los 60 min se presenta el fenómeno de desorción.

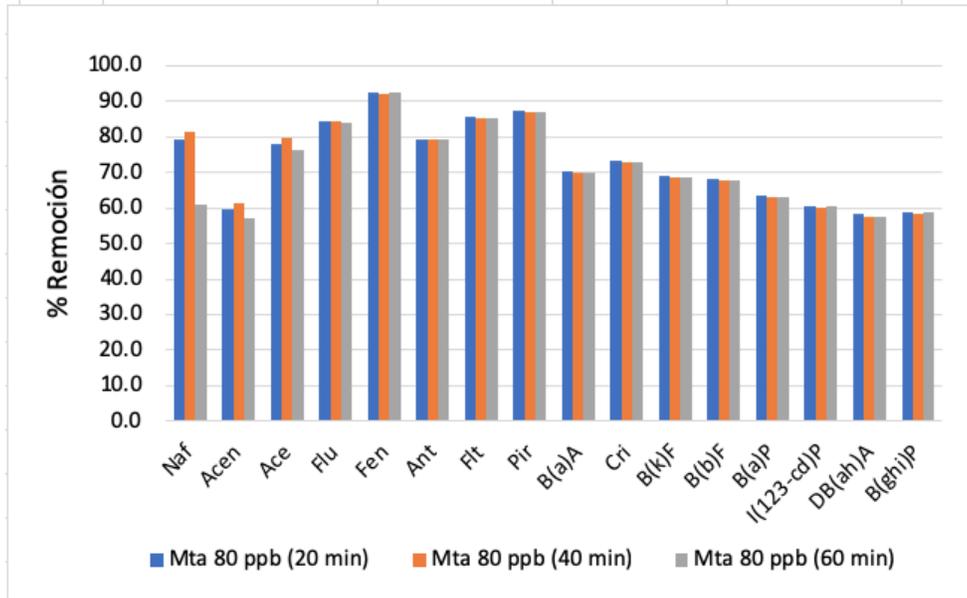


Figura 47. Porcentajes de remoción a 80 ppb

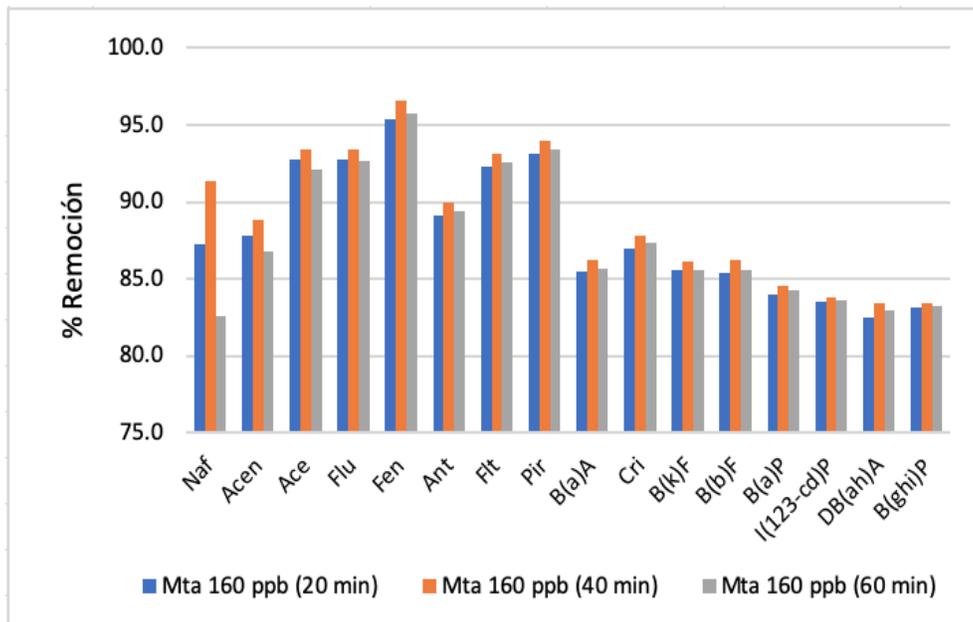


Figura 48. Porcentajes de remoción a 160 ppb

Tabla 16. Porcentajes de remoción de 16 HAPs de medio acuoso con fibra de caña de azúcar (Etapa 1)

Muestra	% Remoción															
	Naf	Acen	Ace	Flu	Fen	Ant	Flt	Pir	B(a)A	Cri	B(k)F	B(b)F	B(a)P	I(123-cd)P	DB(ah)A	B(ghi)P
Mta 20ppb(20min)	-42.1	39.9	56.1	56.7	71.8	31.1	48.5	51.6	1.8	0.9	-1.1	-2.0	-1.1	-3.9	-3.4	-2.2
Mta 20ppb(40min)	41.0	44.4	57.0	58.3	72.7	30.6	37.8	38.6	-5.2	1.1	-7.0	-4.3	-2.7	-2.2	-1.7	-1.4
Mta 20ppb(60min)	32.6	42.7	59.9	58.0	73.7	31.9	49.8	53.1	2.9	1.9	-0.3	-0.4	-0.3	-1.1	-1.3	0.0
Mta 80ppb(20min)	79.1	59.8	77.9	84.4	92.5	79.3	85.6	87.2	70.3	73.2	69.1	68.3	63.6	60.4	58.2	58.7
Mta 80ppb(40min)	81.6	61.4	79.7	84.4	92.3	79.1	85.3	87.0	70.0	73.0	68.7	67.7	63.1	59.9	57.6	58.3
Mta 80ppb(60min)	60.9	57.2	76.5	83.9	92.6	79.3	85.5	87.1	69.8	72.9	68.8	67.9	63.3	60.7	57.6	58.9
Mta 160ppb(20min)	87.2	87.8	92.8	92.7	95.4	89.1	92.3	93.1	85.5	87.0	85.6	85.4	84.0	83.5	82.5	83.2
Mta 160ppb(40min)	91.3	88.9	93.4	93.5	96.5	90.0	93.1	93.9	86.3	87.8	86.2	86.2	84.6	83.8	83.4	83.4
Mta 160ppb(60min)	82.6	86.8	92.1	92.7	95.8	89.4	92.6	93.4	85.6	87.4	85.6	85.5	84.3	83.6	83.0	83.2

Tabla 17. Porcentajes de remoción de 16 HAPs de medio acuoso con fibra de caña de azúcar (Etapa 2)

Muestra	% Remoción														
	Naf	Acen	Ace	Flu	Fen	Ant	Flt	Pir	B(a)A	Cri	B(b+k)F	B(a)P	I(123-cd)P	DB(ah)A	B(ghi)P
Mta 40ppb(20min)	-4.3	11.8	18.1	15.5	12.7	13.6	6.9	8.1	0.4	0.4	4.0	2.2	-0.8	0.6	0.8
Mta 40ppb(30min)	-2.1	11.8	18.3	15.7	12.7	13.7	6.8	8.0	0.4	0.4	3.9	2.3	-0.8	0.6	0.8
Mta 40ppb(40min)	0.8	12.1	18.3	15.6	12.7	13.6	6.8	8.0	0.2	0.3	3.7	2.1	0.2	0.5	0.7
Mta 60ppb(20min)	33.5	31.3	35.1	27.2	25.0	28.0	17.3	20.0	8.0	17.4	19.3	18.2	5.3	14.4	24.6
Mta 60ppb(30min)	36.5	31.4	35.2	27.6	25.2	28.4	17.5	20.2	7.8	17.4	19.5	18.3	5.5	14.5	24.9
Mta 60ppb(40min)	34.6	31.0	34.7	26.9	24.8	27.8	17.1	19.7	7.9	17.5	18.6	17.5	5.5	14.3	24.0
Mta 80ppb(20min)	-23.0	24.6	37.8	52.5	61.8	64.7	56.7	60.7	45.3	52.5	52.9	52.3	50.5	52.0	55.4
Mta 80ppb(30min)	-25.6	22.9	36.5	51.9	61.6	64.5	56.7	60.6	45.2	52.4	53.0	52.1	50.2	51.9	54.9
Mta 80ppb(40min)	-10.2	26.8	39.7	53.0	61.9	64.8	56.8	60.8	44.9	52.2	53.0	52.2	50.5	51.9	55.3
Mta 100ppb(20min)	55.8	49.5	51.9	46.3	41.8	44.5	30.8	33.7	29.9	28.3	26.1	23.9	5.8	15.9	32.4
Mta 100ppb(30min)	53.4	50.1	52.3	45.7	41.0	43.3	30.1	32.9	29.5	27.0	23.1	22.0	5.0	12.9	29.2
Mta 100ppb(40min)	59.2	51.6	54.0	47.1	41.9	44.6	30.7	33.6	29.8	28.2	26.1	23.8	5.9	15.5	32.0
Mta 120ppb(20min)	38.3	64.7	68.4	66.6	70.1	73.9	68.7	72.0	64.8	67.8	68.2	66.8	66.1	65.9	66.5
Mta 120ppb(30min)	46.8	63.9	67.4	66.2	70.3	73.9	68.9	72.2	65.3	68.5	68.1	67.0	66.4	66.6	66.5
Mta 120ppb(40min)	50.3	63.9	67.4	66.2	70.2	74.0	68.9	72.2	65.4	68.8	68.7	67.6	66.2	67.2	67.2

Por su parte, la tabla 17 muestra los resultados de la etapa 2 de la experimentación. Los porcentajes de remoción más bajos corresponden a la concentración más baja (40 ppb), mientras que los porcentajes de remoción más altos se alcanzan a la concentración más alta (120 ppb). Estos valores van desde 0.2 % (B(a)A) hasta 18% (acenafteno) para 40 ppb, de 5% (I(123-cd)P) hasta 37% (naftaleno) para 60 ppb, de 23% (acenaftileno) hasta 65% (antraceno) para 80 ppb, de 5 % (I(123-cd)P) hasta 59% (naftaleno) para 100 ppb y de 38% (naftaleno) hasta 74% (antraceno) para 120 ppb.

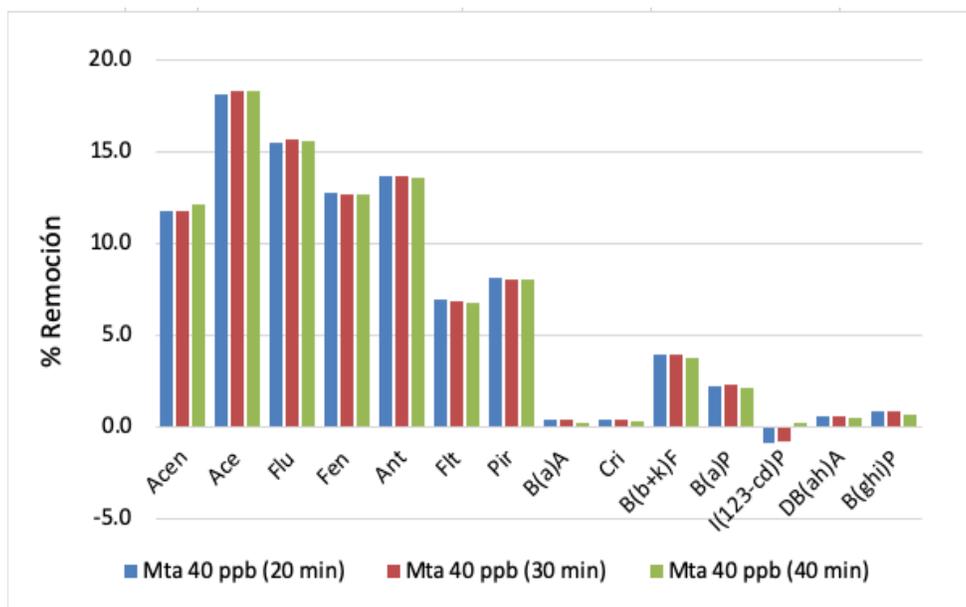


Figura 49. Porcentajes de remoción a 40 ppb

En las figuras 49 a 53 se observan los porcentajes de remoción para cada una de las muestras de la Etapa 2. Los compuestos de menor y mediano peso molecular como el acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno y antraceno presentaron las remociones más altas en la mayoría de las muestras. A su vez, a mayor concentración de HAPs, mayor es su porcentaje de remoción. Entretanto, se puede observar que la remoción de los contaminantes incrementa conforme aumenta el tiempo de contacto de la solución con el material adsorbente. Es decir, que 40 min de contacto es el tiempo óptimo de tratamiento.

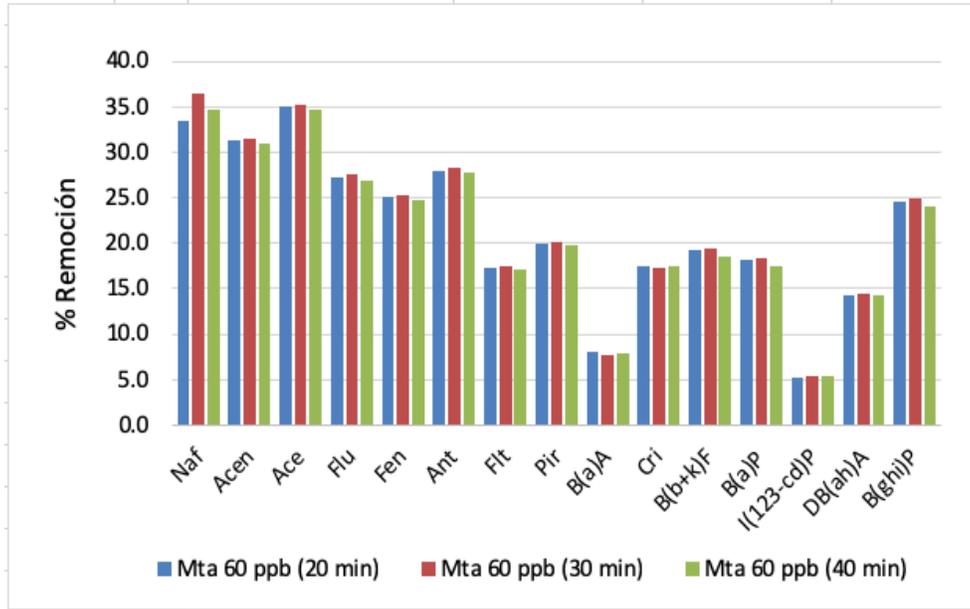


Figura 50. Porcentajes de remoción a 60 ppb

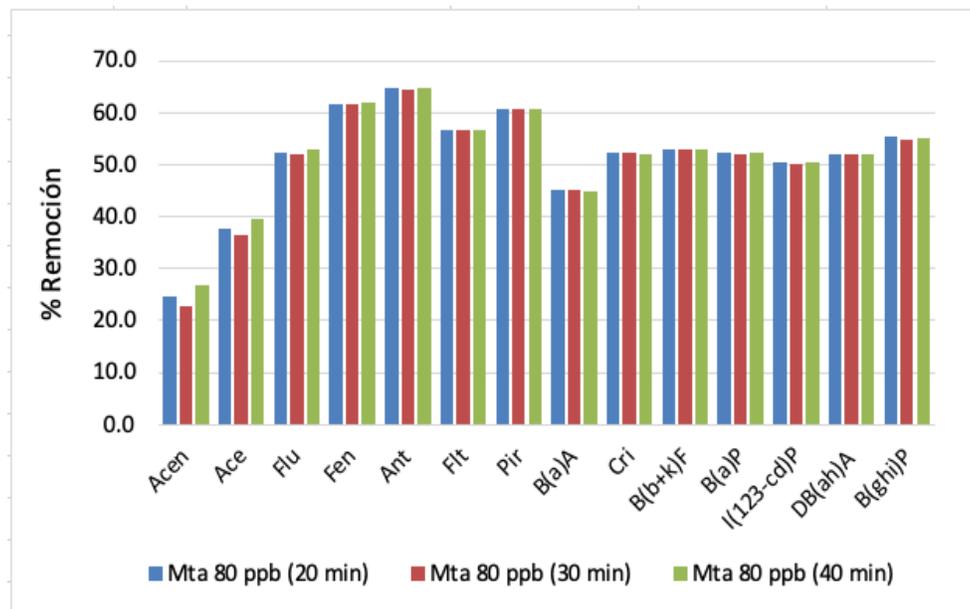


Figura 51. Porcentajes de remoción a 80 ppb

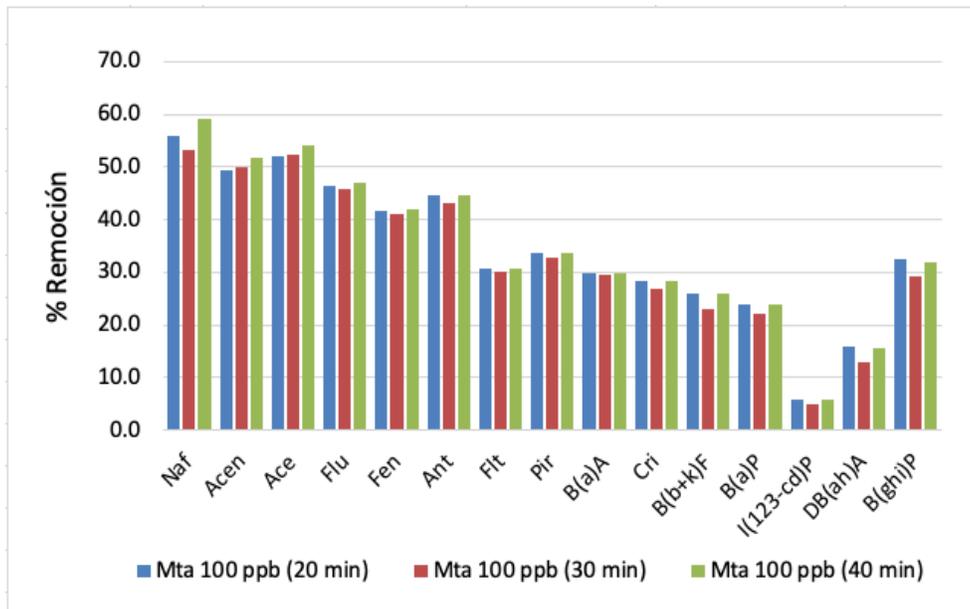


Figura 52. Porcentajes de remoción a 100 ppb

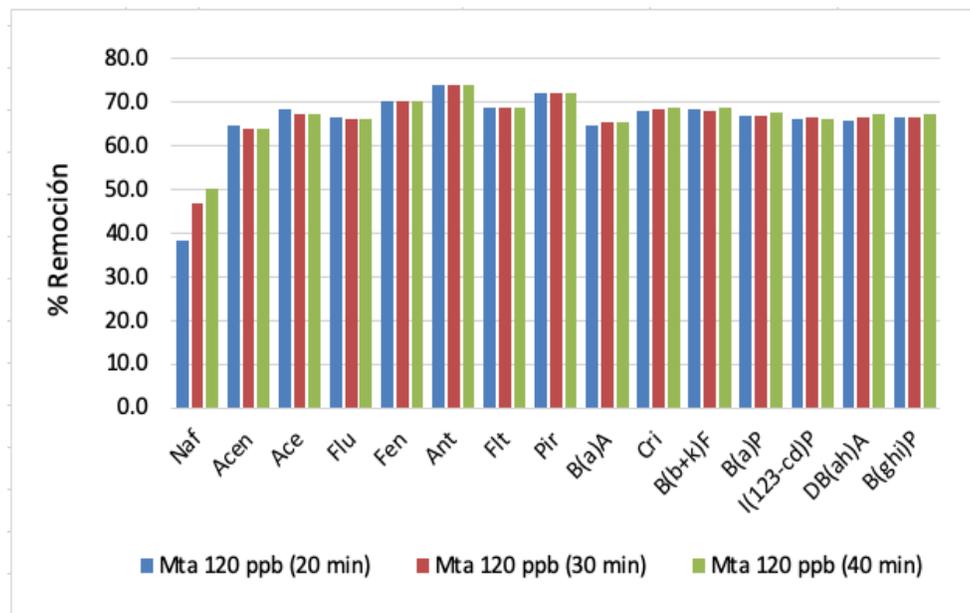


Figura 53. Porcentajes de remoción a 120 ppb

4.2.3 Isotermas de Adsorción

Dado que la concentración de 20 ppb evaluada en la etapa 1, muestra ser una concentración baja con la cual no es posible estudiar el fenómeno de adsorción de los HAPs con el bagazo de caña de azúcar. Se concluye que las dos concentraciones restantes (80 y 160 ppb) no son suficientes para establecer isotermas de adsorción para la etapa 1.

Por lo tanto, se establecen isotermas de adsorción para la etapa 2, en donde cada isoterma cuenta con 5 puntos (40, 60, 80, 100 y 120 ppb). Se realizaron gráficas de concentración final (C_e) contra capacidad de adsorción (q_e), para observar si el tratamiento con fibra de caña de azúcar es descrito por isotermas de Langmuir o de Freundlich.

Al graficar ambas isotermas, se encontró que el modelo matemático de Freundlich es el que mejor describe la adsorción de la fibra de caña de azúcar, siendo los analitos de menor y mediano peso molecular, los compuestos que mejor se ajustan, ya que sus valores R^2 son superiores a 0.5. En la tabla 18, se muestra un resumen de los valores de coeficiente de determinación (R^2) para cada HAP a los 3 tiempos de contacto evaluados. En las figuras 54 y 55 se observan ejemplos de estas isotermas.

Tabla 18. Coeficientes de determinación para la Isoterma de Freundlich

HAP	Freundlich		
	20 min	30 min	40 min
	R^2	R^2	R^2
Naf	N/A	N/A	N/A
Acen	0.7539	0.6520	0.8260
Ace	0.7076	0.7975	0.8671
Flu	0.8516	0.8628	0.7797
Fen	0.7358	0.6625	0.6918
Ant	0.7319	0.6431	0.6814
Flt	0.7175	0.6302	0.6776
Pir	0.7023	0.5877	0.6677
B(a)A	0.3233	0.7224	0.1599
Cri	0.2716	0.3271	0.4513
B(b+k)F	0.5742	0.2723	0.5382
B(a)P	0.4296	0.4041	0.4788
I(123-cd)P	0.3400	0.1766	0.4171
DB(ah)A	0.3306	0.2462	0.3881
B(ghi)P	0.3816	0.4292	0.4737

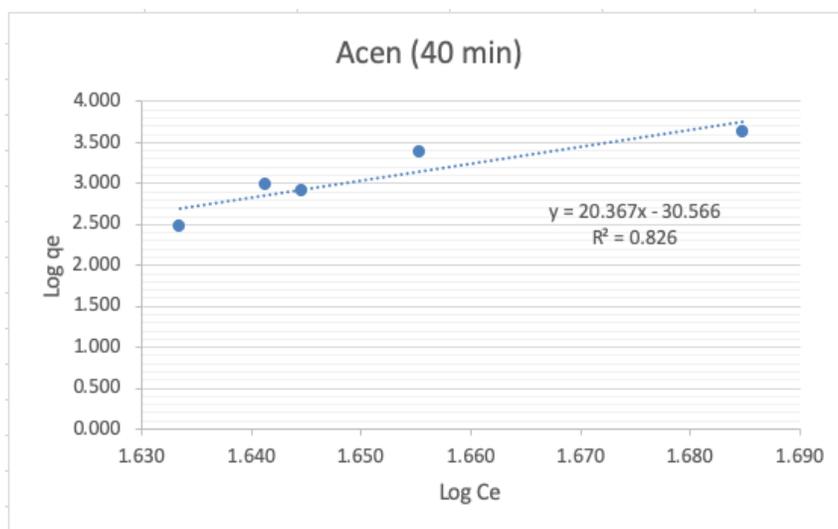


Figura 54. Acenafileno (40 min)

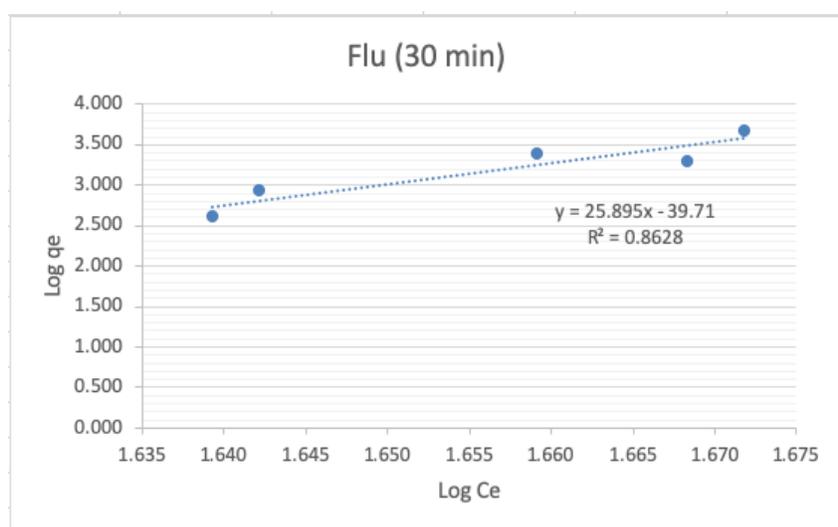


Figura 55. Fluoreno (30 min)

4.2.4 Cinéticas de Adsorción

Las figuras 56 y 57 muestran el efecto del tiempo de contacto sobre la capacidad de adsorción. Como se observa, la cinética del proceso de adsorción indica que la adsorción de HAPs en la fibra de caña de azúcar puede ser considerado un proceso de adsorción rápido, porque más del 80% de HAPs es adsorbido en los primeros 20 min de contacto, específicamente a una concentración alta de HAPs. De 20 a 30 min la capacidad de adsorción permanece constante y después de 40 min, disminuye.

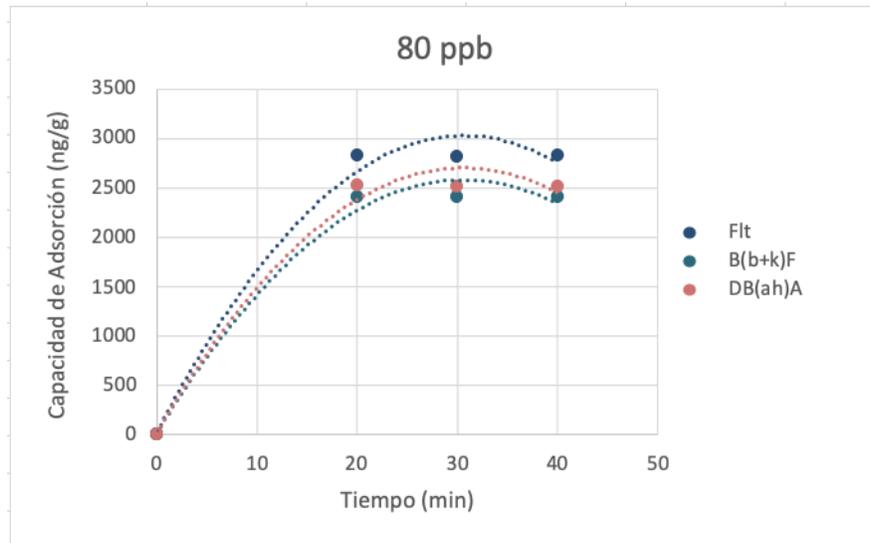


Figura 56. Efecto del tiempo a 80 ppb

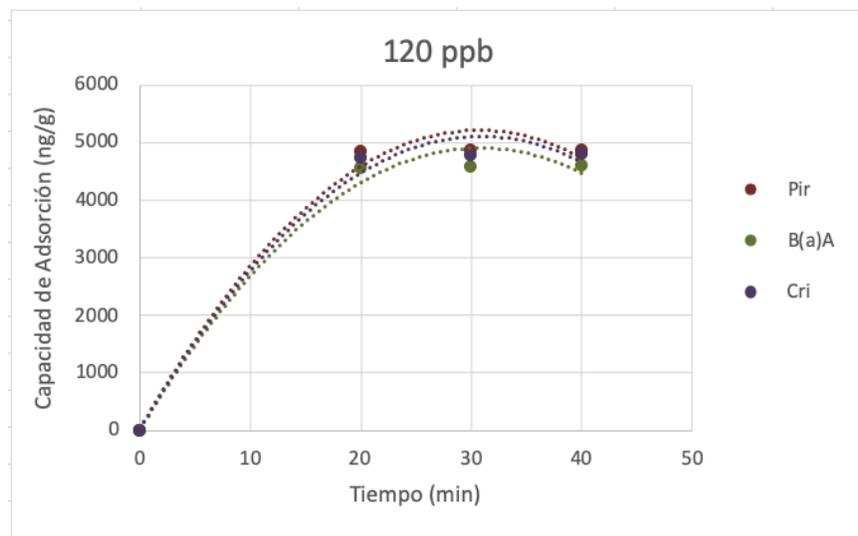


Figura 57. Efecto del tiempo a 120 ppb

Para evaluar el mecanismo cinético que caracteriza el proceso de remoción, se probaron los resultados experimentales con los modelos de primer orden, pseudo-primer-orden y pseudo-segundo-orden. De acuerdo con los resultados obtenidos de coeficiente de correlación, los datos experimentales se ajustan mejor al modelo de pseudo-segundo-orden con valores de R^2 mayores a 0.9. Los parámetros cinéticos de pseudo-segundo-orden se resumen en el cuadro 19, los valores de K_2 y q_{e2} se obtienen al graficar el tiempo t contra t/q_t . Se puede observar algunos ejemplos de estas cinéticas en las figuras 58 a 59.

Tabla 19. Parámetros cinéticos de pseudo-segundo-orden

HAP	40 ppb			60 ppb			80 ppb			100 ppb			120 ppb		
	K ₂	q _{e2}	R ²	K ₂	q _{e2}	R ²	K ₂	q _{e2}	R ²	K ₂	q _{e2}	R ²	K ₂	q _{e2}	R ²
Naf	N/A	N/A	N/A	0.0008	0.0006	0.9872	N/A	N/A	N/A	0.0003	0.0009	0.9741	0.0002	0.0041	0.9949
Acen	0.0033	0.0040	0.9991	0.0010	-0.0005	0.9997	0.0011	0.0062	0.9329	0.0004	0.0008	0.9991	0.0002	-0.0001	1
Ace	0.0022	0.0007	0.9999	0.0009	-0.0004	0.9998	0.0007	0.0020	0.9839	0.0004	0.0007	0.9989	0.0002	-0.0001	0.9999
Flu	0.0025	0.0008	0.9998	0.0012	-0.0007	0.9989	0.0004	0.0002	0.9991	0.0005	0.0005	0.9981	0.0002	-0.00005	1
Fen	0.0035	-0.0004	1	0.0016	-0.0009	0.9994	0.0003	0.00003	0.9999	0.0007	0.0002	0.9988	0.0002	0.00001	1
Ant	0.0040	-0.0011	0.9999	0.0016	-0.0006	0.9990	0.0003	0.00003	1	0.0008	0.0002	0.9974	0.0002	0.00001	1
Flt	0.0065	-0.0045	1	0.0023	-0.0016	0.9990	0.0004	0.00002	1	0.0010	0.0002	0.9985	0.0002	0.00002	1
Pir	0.0064	-0.0026	1	0.0023	-0.0017	0.9990	0.0004	0.00002	1	0.0011	0.0002	0.9983	0.0002	0.00002	1
B(a)A	0.3313	-5.1864	0.8167	0.0048	-0.0013	0.9989	0.0005	-0.0002	1	0.0010	-0.000005	0.9997	0.0002	0.00008	1
Cri	0.2467	-3.1202	0.8816	0.0022	0.0004	1	0.0004	-0.0001	1	0.0012	0.0005	0.9932	0.0002	0.0001	1
B(b+k)F	0.0129	-0.0339	0.9973	0.0021	-0.0037	0.9969	0.0004	0.00001	1	0.0013	0.0017	0.9526	0.0002	0.00007	0.9999
B(a)P	0.0209	-0.0346	0.9954	0.0021	-0.0037	0.9973	0.0004	-0.000006	1	0.0014	0.0010	0.9805	0.0002	0.0001	0.9999
I(123-cd)P	N/A	N/A	N/A	0.0068	0.0098	0.9995	0.0004	0.00004	0.9999	0.0063	0.0169	0.9178	0.0002	0.000002	1
DB(ah)A	0.0914	-0.4342	0.9930	0.0026	-0.0013	0.9991	0.0004	-0.00003	1	0.0024	0.0025	0.8872	0.0002	0.0002	1
B(ghi)P	0.0818	-0.5918	0.9795	0.0015	-0.0019	0.9979	0.0004	-0.000001	0.9998	0.0010	0.0006	0.9703	0.0002	0.0001	0.9998

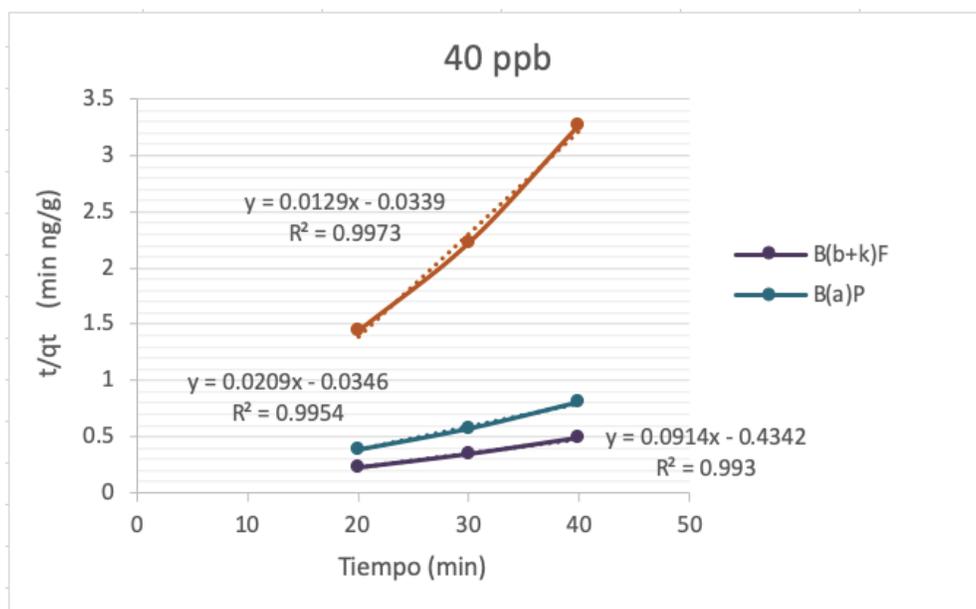


Figura 58. Cinética a 40 ppb

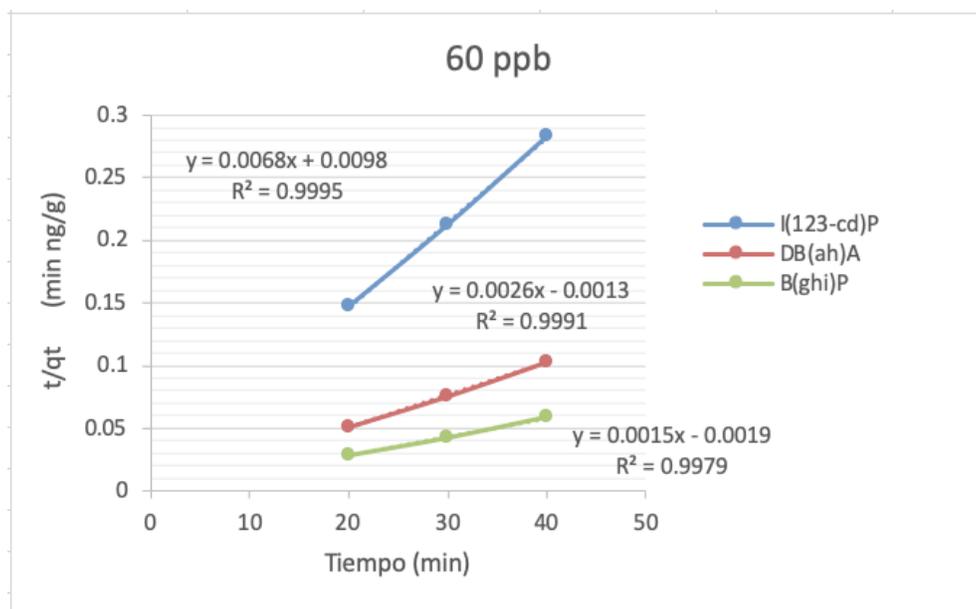


Figura 59. Cinética a 60 ppb

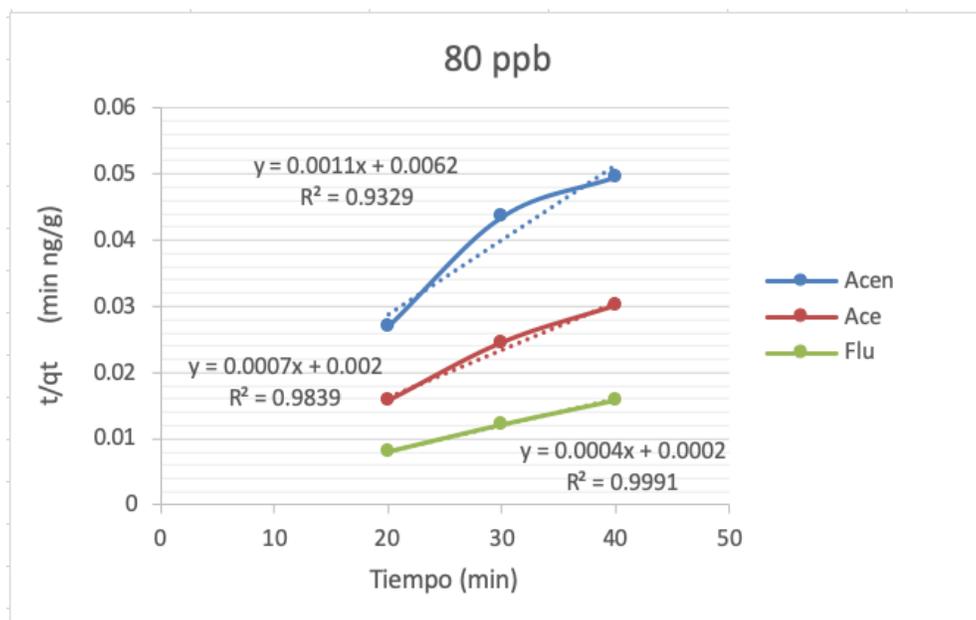


Figura 60. Cinética a 80 ppb

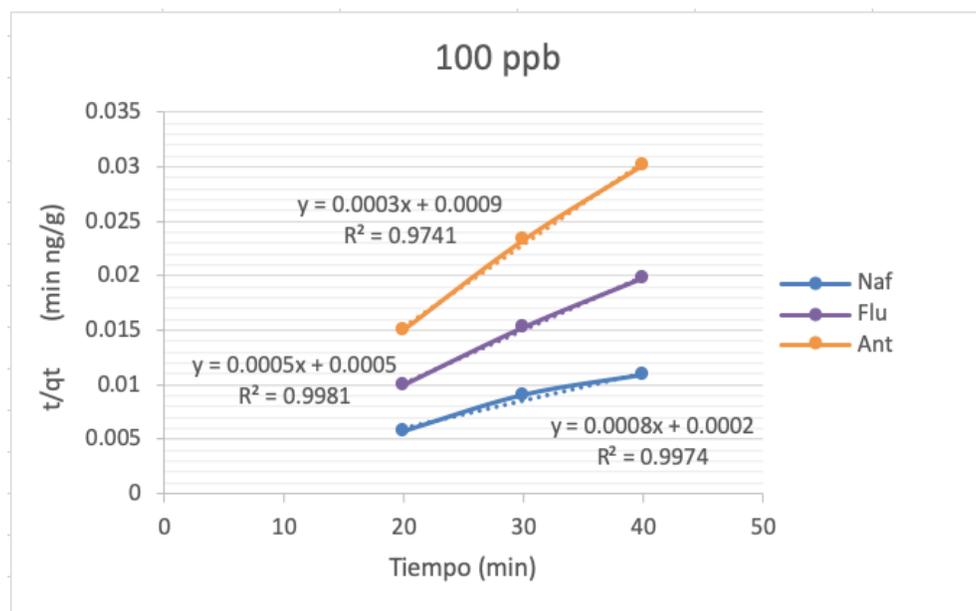


Figura 61. Cinética a 100 ppb

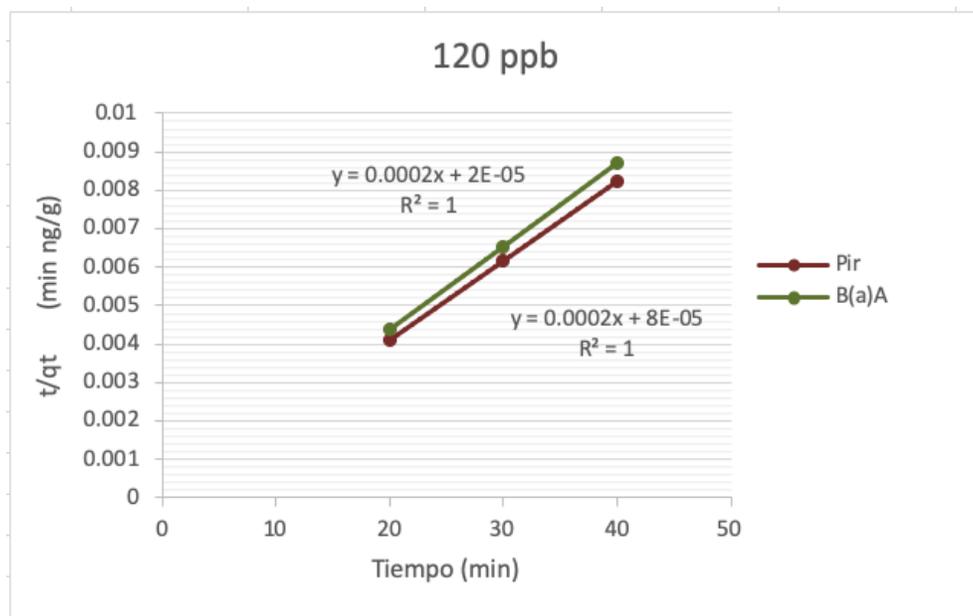


Figura 62. Cinética a 120 ppb

4.2.5 Aplicación

A partir de los resultados obtenidos de esta investigación, se propone emplear el bagazo de caña de azúcar natural en un tren de tratamiento de agua compuesto por 3 materiales diferentes como se observa en la figura 63.

En primer lugar, tezontle como capa superficial, con la función de proporcionar firmeza al sistema y de eliminar compuestos inorgánicos presentes en el agua. El tezontle es una roca de origen volcánico considerado un material inerte nativo del Estado de Morelos. Es altamente poroso, por lo que provee una gran superficie de contacto para la adsorción.

En segundo lugar, bagazo de caña de azúcar natural, es decir, tal cual se obtiene del proceso agrícola sin ningún tratamiento químico previo. El bagazo de caña tendrá la función de remover los hidrocarburos aromáticos presentes en el agua. Finalmente, bagazo de caña tratado térmicamente a 200 °C con la función de remover hidrocarburos alifáticos.



Figura 63. Tren de tratamiento

5 CAPÍTULO 5

5.1 Conclusiones

5.1.1 Caracterización

- En todos los espectros de FTIR de las fibras aparecen bandas características de la celulosa, especialmente en el caso de la banda $\nu(\text{OH})$ entre $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ y el enlace glicosídico $\nu(\text{C-O-C})$ entre $1500\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ son las más fuertes y están presentes en todos los espectros. Sin embargo, aquellas características de la lignina y hemicelulosa se observan principalmente en las fibras sin tratamiento químico, aunque después del tratamiento de deslignificación permanece al menos una banda de lignina.
- Si bien las 3 fibras analizadas presentan lignina de acuerdo con su espectro FTIR, también sus bandas características no presentan la misma intensidad que las de la celulosa. Esto podría deberse a que el proceso agroindustrial de la caña, maguey y trigo elimina por sí solo la mayor parte de lignina dejando al descubierto sus fibras de celulosa.
- Mediante el análisis SEM se puede observar que de las 3 fibras de estudio aquella que presenta una estructura superficial con poros o cavidades es la fibra de caña de azúcar, lo cual la convierte en la fibra susceptible a los experimentos de adsorción.
- Se concluye que la caracterización de la caña de azúcar natural y deslignificada muestra que ambas fibras no presentan diferencias significativas, por lo cual es viable emplear el bagazo de caña como adsorbente sin un tratamiento químico previo.

5.1.2 Experimentos de adsorción

- Los mayores porcentajes de remoción se obtuvieron a las concentraciones de 120 ppb (60-70%) y 160 ppb (83-97%).
- Los porcentajes de remoción a 80 y 100 ppb fueron superiores al 50% en la mayoría de las muestras, alcanzando remociones de 90% en algunos casos (fenantreno).
- La capacidad de adsorción para 1.0 gramo de fibra a 80 y 100 ppb se encuentra en el rango de los 2000 ng/g, a 120 ppb en 4000 ng/g y a 160 ppb en 7000 ng/g.
- La mayor remoción se lleva a cabo durante los primeros 20 min de contacto, posteriormente incrementa hasta 40 min. A los 60 min se presenta el fenómeno de desorción en donde los analitos ya removidos regresan a la solución.
- Se concluye que 40 min es el tiempo óptimo de tratamiento.
- El modelo que mejor describe el fenómeno de adsorción en la superficie de la fibra de caña de azúcar es la isoterma de Freundlich, lo cual explica que la adsorción es de tipo multicapa.
- La velocidad de adsorción de los HAPs en la fibra de caña de azúcar responde a una cinética de pseudo-segundo-orden, la cual se atribuye a procesos de quimisorción; sin embargo, el proceso de adsorción no se puede atribuir a un solo proceso, es una mezcla de ambos fenómenos; es decir físico y químico.
- Este estudio mostró que los hidrocarburos aromáticos policíclicos pueden ser removidos eficientemente empleando residuos agrícolas de origen natural y de bajo costo como el bagazo de caña de azúcar, el cual en estado natural es efectivo como material adsorbente para la remoción de 16 HAPs de agua.

5.2 Perspectivas

- La bioadsorción se enfrenta a varios retos, como a la evaluación de la eficiencia de los materiales adsorbentes con los distintos contaminantes y su recuperación, por lo que se recomienda seguir trabajando sobre algunos aspectos que fortalezcan el uso de bioadsorbentes como alternativas sustentables para el tratamiento de agua.

- En primer lugar, se requiere continuar con estudios de reutilización del bagazo de caña de azúcar después de ser usado como material adsorbente, por lo que se requieren estudios de desorción de los contaminantes removidos.
- Posteriormente, se deben tomar en cuenta experimentos tipo Batch en conjunto con experimentos de flujo continuo, e incluir pruebas con agua salada.
- Finalmente, considerar las posibles aplicaciones para un futuro escalamiento e implementación, tal como un ambiente rural.

5.3 Referencias

A. A. M., B. D. M. & A. S. A., 2014. Efficient Removal of Phenol from Water Samples Using Sugarcane Bagasse Based Activated Carbon. *Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques*, 5(2).

A. C., S. D. & T. U., 2014. Cyclodextrin-grafted electrospun cellulose acetate nanofibers via “Click” reaction for removal of phenanthrene. *Applied Surface Science*, Issue 305, pp. 581-588.

A. R. y otros, 2015. Analysis of sorption efficiency of activated carbon for removal of anthracene and pyrene for wastewater treatment. *Desalination and Water Treatment*, pp. 1-6.

AA Akl, M., B Dawy, M. & A Serage, A., 2014. Efficient Removal of Phenol from Water Samples Using Sugarcane Bagasse Based Activated Carbon. *Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques*, 5(2), pp. 1-12.

Agah, H., Mehdinia, A., Bastami, K. D. & Rahmanpour, S., 2016. Polycyclic aromatic hydrocarbon pollution in the surface water and sediments of Chabahar Bay, Oman Sea. *Marine Pollution Bulletin*, December.

Amany, M. E. y otros, 2017. Conducting cellulose/TiO₂ composites by in situ polymerization of pyrrole. *Carbohydrate Polymers*, Volumen 168, pp. 182 - 190.

Araújo, R., Meira, A. C. & Fiúza, A., 2015. The use of nanoparticles in soil and water remediation processes. *Materials Today: Proceedings*, Volumen 2, p. 315–320.

Azis, M. A. P. P. & S. L. L., 1981. Prospects of natural fiber reinforced concretes in construction. *Int. J. Cement Comp. Lightweight Concrete*, 3(2), pp. 123-132.

Carpenter, A. W., de Lannoy, C.-F. & Wiesner, M. R., 2015. Cellulose Nanomaterials in Water Treatment Technologies. *Environmental Science Technology*, April, Volumen 49, p. 5277–5287.

Cominellis, C., Kapalka, A. & Mal, S., 2008. Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *Chemical Technology and Biotechnology*, February, 83(6), p. 769–776.

- Cuihua, D., Fulong, Z., Zhiqiang, P. & Guihua, Y., 2016. Efficient and selective adsorption of multi-metal ions using sulfonated cellulose as adsorbent. *Carbohydrate Polymers*, May, Volumen 151, pp. 230 - 236.
- Dexu, K. & Lee, D. W., 2017. Synthesis and characterization of cellulose-goethite composites and their adsorption properties with roxarsone. *Carbohydrate Polymers*, Volumen 169, p. 282–294.
- E. R. y otros, 2018. Production of cellulose nanoparticles from blue agave waste treated with environmentally friendly processes. *Carbohydrate Polymers*, Marzo, Volumen 183, pp. 294-302 .
- E. W., 2012. *Adsorption Technology in Water Treatment. Fundamentals, Processes, and Modeling*. Berlin/Boston: Walter de Gruyter GmbH & Co. KG.
- Futao, W. y otros, 2017. Single and binary adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions using sugarcane cellulose-based adsorbent. *Bioresource Technology*, May, Volumen 241, pp. 482-490.
- H. H., A. M., Y. A. & H. A.-A., 2015. A review on the equations of state for the working pairs used in adsorption cooling systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volumen 45, p. 600–609.
- H. T. y otros, 2016. Application of natural and modified sugar cane bagasse for the removal of dye from aqueous solution. *Journal of Saudi Chemical Society*, Septiembre, 20(1), pp. S115-S121.
- Hepworth, D. & Bruce, D., 2000. The mechanical properties of a composite manufactured from non-fibrous vegetable tissue and PVA. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, March, 31(3), pp. 283-285.
- Ho, Y. & McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, Volumen 34, p. 451–465.
- Hoffmann, W. & Jackson, G., 2015. Forensic Mass Spectrometry.. *Annual Review of Analytical Chemistry*, Volumen 8, p. 21.1–21.22.
- Hu, Y., He, Y., Wang, X. & Wei, C., 2014. Efficient adsorption of phenanthrene by simply synthesized hydrophobic MCM-41 molecular sieves. *Applied Surface Science*, August, Volumen 311, pp. 825-830.
- Huang, Z. W. N. Z. H. H. L. Y., 2012. Effect of mechanical activation pretreatment on the properties of sugarcane bagasse/poly(vinyl chloride) composites. *Composites Part A*, Volumen 43, pp. 114-120.
- I. A. y otros, 2017. A review on waste-derived adsorbents from sugar industry for pollutant removal in water and wastewater. *Journal of Molecular Liquids*, Agosto, Volumen 240, pp. 179-188 .

Intertek, 2017. Available at: <http://www.intertek.es/medioambiente/analisis-agua-contaminada-con-hidrocarburos> [Último acceso: 02 junio 2017].

Isogai, A., Saito, T. & Fukuzumi, H., 2011. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale*, Volumen 3, p. 71–85.

J. S. & X. L., 2018. The influential factors towards graphene oxides removal by activated carbons: Activated functional groups vs BET surface area. *Journal of Molecular Liquids*, Volumen 271, pp. 142-150 .

Jonker, M. T., 2008. Absorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to cellulose. *Chemosphere*, January, Volumen 70, pp. 778-782.

K. M. A.-Q., 2016. Water purification using different waste fruit cortexes for the removal of heavy metals. *Journal of Taibah University for Science*, Septiembre, 10(5), pp. 700-708.

Klein, E., 2000. Affinity membranes: A 10-year review.. *J. Membr Sci.*, Volumen 179, p. 1–27.

Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.-P. & Bohn, A., 2005. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Polymer Science*, Volumen 44, pp. 3358-3393.

Kurita, K., 2001. Controlled functionalization of the polysaccharide chitin. *Progress in Polymer Science*, 26(9), p. 1921–1971.

Lagergren, S., 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. *Handlingar*, Volumen 24, pp. 1-39.

Lerda, D., 2011. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Pahs) Factsheet*, Belgium: European Union.

Liu, J., Chen, J., Jiang, L. & Yin, X., 2014. Adsorption of mixed polycyclic aromatic hydrocarbons in surfactant solutions by activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Volumen 20, p. 616–623 .

Ma, H., Burger, C., Hsiao, B. S. & Chu, B., 2012. Nanofibrous microfiltration membrane based on cellulose nanowhiskers. *Biomacromolecule*, Volumen 13, p. 180–186.

Manoli, E. & Samara, C., 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: sources, occurrence and analysis. *Trends in Analytical Chemistry*, 18(6), pp. 417 - 428.

Maya, J. J. & Sabu, T., 2008. Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, February, 71(3), pp. 343-364.

Mitra, S., 2003. *Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry*. Volumen 162 ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc..

Monier, M., Akl, M. & Ali, W. M., 2014. Modification and characterization of cellulose cotton fibers for fast extraction of some precious metal ions. *International Journal of Biological Macromolecules*, Volumen 66, pp. 125 - 134.

Mutalib, M. A. y otros, 2017. *Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy*. Malaysia: Elsevier.

N. P. & S. K., 2017. Regenerated cellulose from high alpha cellulose pulp of steam-exploded sugarcane bagasse. *Journal of Materials Research and Technology*, Volumen 249.

Nabil, A. F. & Bnar, M. I., 2017. The use of new chemically modified cellulose for heavy metal ion adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, September, Volumen 343, pp. 324-331.

Oller, I., Malato, S. & Sánchez-Pérez, J., 2011. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. *Science of The Total Environment*, September, 409(20), pp. 4141-4166.

P. C. B. y otros, 2010. Removal of petroleum hydrocarbons from aqueous solution using sugarcane bagasse as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, Volumen 174, p. 1106–1112.

Peng, R.-H. y otros, 2014. Phytoremediation of Phenanthrene by Transgenic Plants Transformed with a Naphthalene Dioxygenase System from *Pseudomonas*. *Environmental Science Technology*, October, 48(21), p. 12824–12832.

R. C. y otros, 2007. Removal of some polycyclic aromatic hydrocarbons from petrochemical wastewater using low-cost adsorbents of natural origin. *Bioresource Technology*, Volumen 99, p. 4515–4519.

Ramesh, M., Palanikumar, K. & Hemachandra Reddy, K., 2017. Plant fibre based bio-composites: Sustainable and renewable green materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volumen 79, pp. 558-584.

Rotar, O. y otros, 2015. Adsorption of Hydrocarbons Using Natural Adsorbents of Plant Origin. *Procedia Chemistry*, Volumen 15, pp. 231-236.

S. H., A. B. & M. S., 2016. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. *Water Research*, Marzo, Volumen 91, pp. 156-173.

S. L., K. B. K. & R. S., 2016. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) removal by sorption: A review. *Chemosphere*, Abril, Volumen 148, pp. 336-353.

S. y otros, 2016. Cellulose: A review as natural, modified and activated carbon adsorbent. *Bioresource Technology*, Septiembre, Volumen 216, pp. 1066-1076 .

SAGARPA, 2015. *Ficha técnica del cultivo de la caña de azúcar*, s.l.: s.n.

Salama, A., Shukry, N. & El-Sakhawy, M., 2015. Carboxymethyl cellulose-G-poly(2-(dimethylamino) ethylmethacrylate) hydrogel as adsorbent for dye removal. *Int. J. Biol. Macromol*, Volumen 73, pp. 72-75.

Saldarriaga-Noreña, H. y otros, 2018. Recent Advances for Polycyclic Aromatic Analysis in Airborne Particulate Matter. En: *Hydrocarbon Pollution and Its Effect on the Environment*. s.l.:Intechopen.

Salloum, M. J., Chefetz, B. & Hatcher, P. G., 2002. Phenanthrene sorption by aliphatic-rich natural organic matter. *Environmental Science and Technology*, 36(9), p. 1953–1958.

Saval, S., 2012. Aprovechamiento de Residuos Agroindustriales: Pasado, Presente y Futuro.. *Biotecnología* , 16(2), p. 33.

Schweitzer, L. & Noblet, J., 2018. Chapter 3.6 – Water Contamination and Pollution. *Green Chemistry*, November.p. 261–290.

Silverstein, R. M., Webster, F. X. & Kiemle, D. J., 2005. *Spectrometric Identification of Organic compounds*. 7a edición ed. Massachusetts: John Wiley & Sons, INC..

Siró, I. & Plackett, D., 2010. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review Cellulose. *Cellulose*, June, 17(3), p. 459–494.

Skoog, D. A., Holler, F. J. & Nieman, T. A., 1992. *Principios de análisis instrumental*. 5a edición ed. Madrid: McGraw-Hill.

Sun, Y., Yang, S., Zhao, G. & Wang, Q., 2013. Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Graphene Oxides and Reduced Graphene Oxides. *Chemistry*, August, 8(11), p. 2755–2761.

T. B. B. & W. Z., 2003. Removal of aqueous-phase polynuclear aromatic hydrocarbons using aspen wood fibers. *Chemosphere*, Volumen 54, p. 831–839.

Tao, Y., Zhang, S., Wang, Z. & Christie, P., 2009. Predicting bioavailability of PAHs in field-contaminated soils by passive sampling with triolein embedded cellulose acetate membranes. *Environmental Pollution*, Volumen 157, p. 545–551.

Tekel, J. & Hatrck, S., 1999. Pesticide residue analyses in plant material by chromatographic methods: clean-up procedures and selective detectors.. *Journal of Chromatography A*, Volumen 754, pp. 397-410.

Thakur, V. K. & Voicu, S. I., 2016. Recent advances in cellulose and chitosan based membranes for water purification: A concise review.. *Carbohydr. Polym.*, Volumen 146, pp. 148-165.

Thambiraj, S. & Ravi Shankaran, D., 2017. Preparation and physicochemical characterization of cellulose nanocrystals from industrial waste cotton. *Applied Surface Science*, Volumen 412, pp. 405-416.

USEPA, 2013. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Factsheet*, s.l.: s.n.

Voisin, H., Bergström, L., Liu, P. & Mathew, A., 2017. Nanocellulose-Based Materials for Water Purification Nanomaterials.

Wang, J. & Chen, C., 2009. Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances*, Volumen 27, pp. 195 - 226.

Wang, J., Chen, Z. & Chen, B., 2014. Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Graphene and Graphene Oxide Nanosheets. *Environmental Science Technology*, March, 48(9), p. 4817–4825.

Wang, X., Yang, K., Tao, S. & Xing, B., 2007. Sorption of aromatic organic contaminants by biopolymers: effects of pH, copper (II) complexation, and cellulose coating. *Environmental Science and Technology*, Volumen 41, p. 185–191.

Wells, A., Lannoy, C. & Wiesner, M., 2015. Cellulose Nanomaterials in Water Treatment Technologies. *Environmental Science Technology*, 49(9), p. 5277–5287.

Wenjun, Z., Xuehao, W., Cuiping, C. & Lizhong, Z., 2013. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from surfactant solutions by selective sorption with organo-bentonite. *Chemical Engineering Journal*, November, Volumen 233, pp. 251-257.

X. X., B. C., L. Z. & J. L. S., 2017. Sugar Cane-Converted Graphene-like Material for the Superhigh Adsorption of Organic Pollutants from Water via Coassembly Mechanisms. *Environmental Science Technology*, Issue 51, pp. 12644-12652.

Y. E. & T. U., 2017. Fabrication of cellulose acetate/polybenzoxazine cross-linked electrospun nanofibrous membrane for water treatment. *Carbohydrate Polymers*, Issue 177, pp. 378-387.

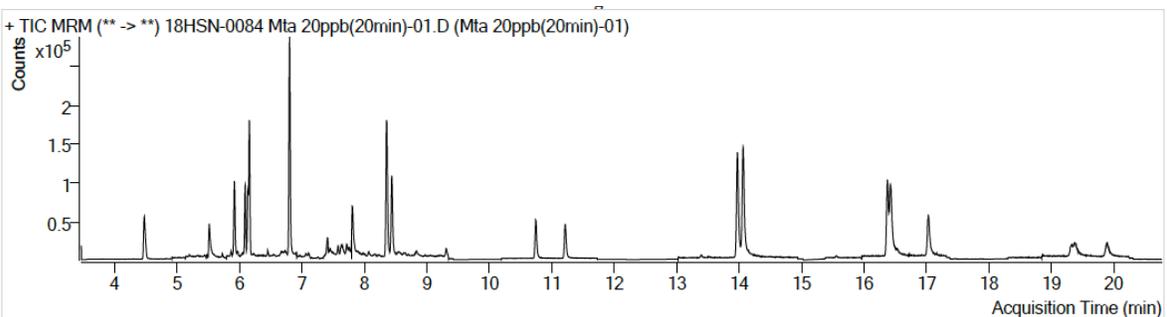
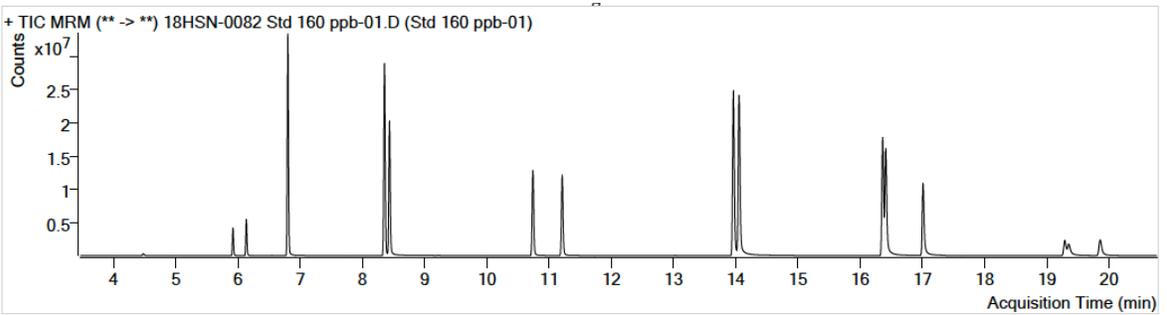
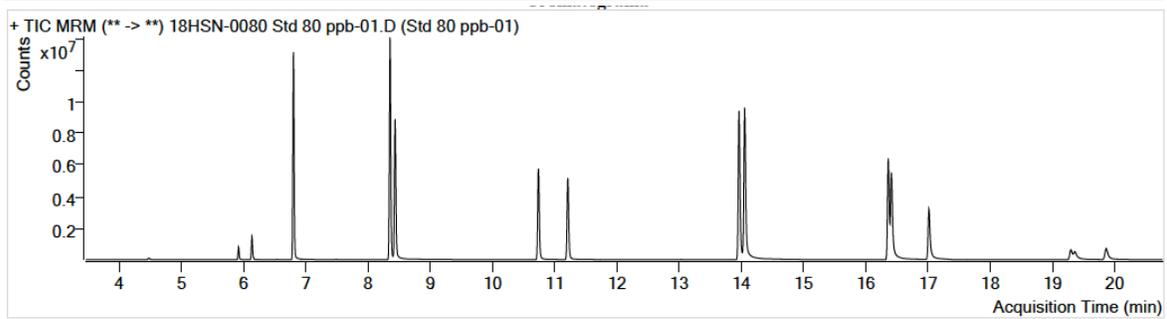
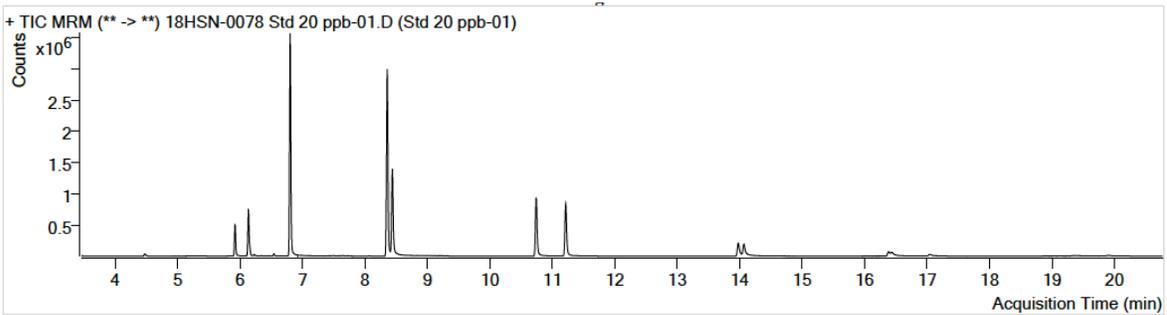
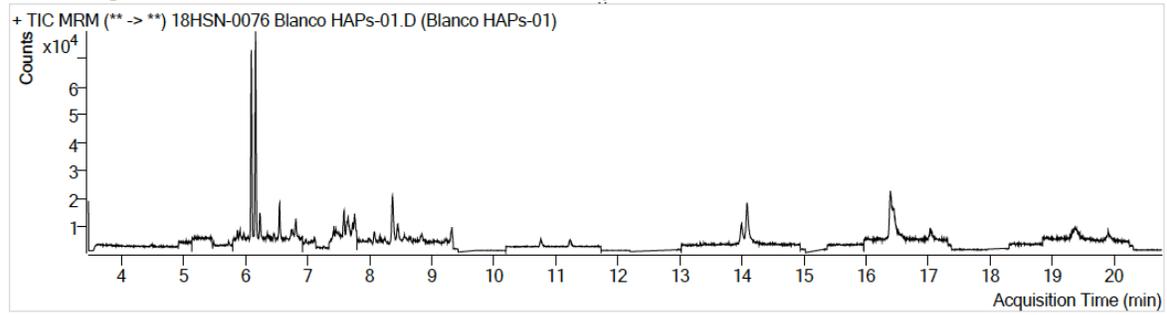
Y. Z. y otros, 2018. Utilization of wheat bran for producing activated carbon with high specific surface area via NaOH activation using industrial furnace. *Journal of Cleaner Production*, Volumen 210, pp. 366-375 .

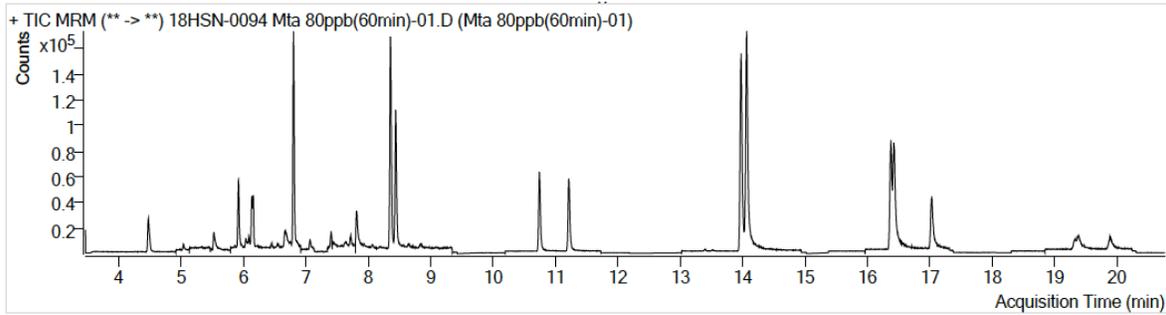
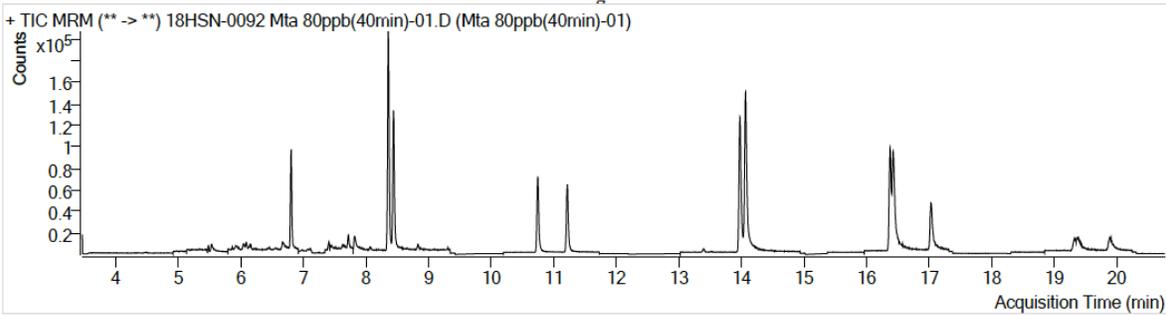
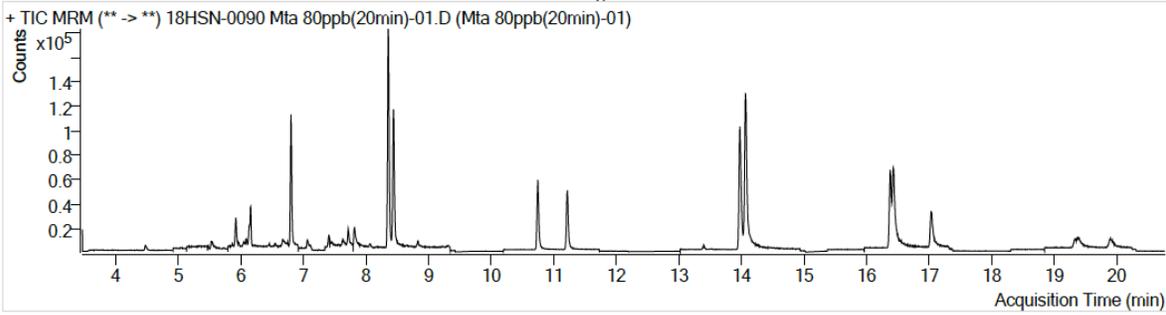
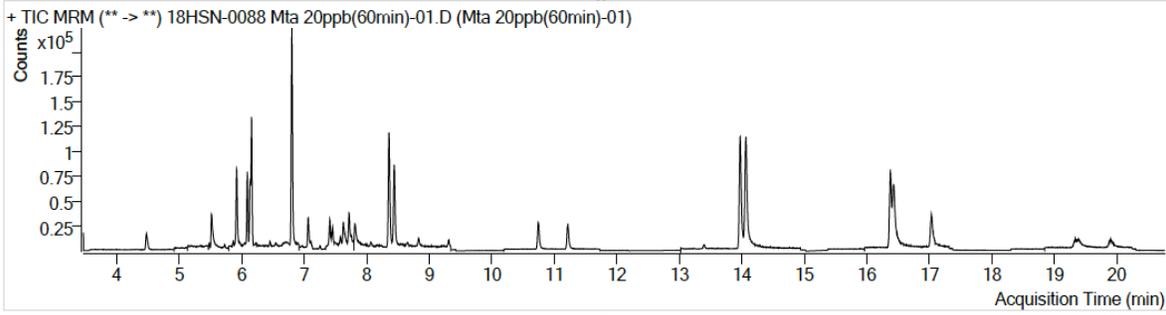
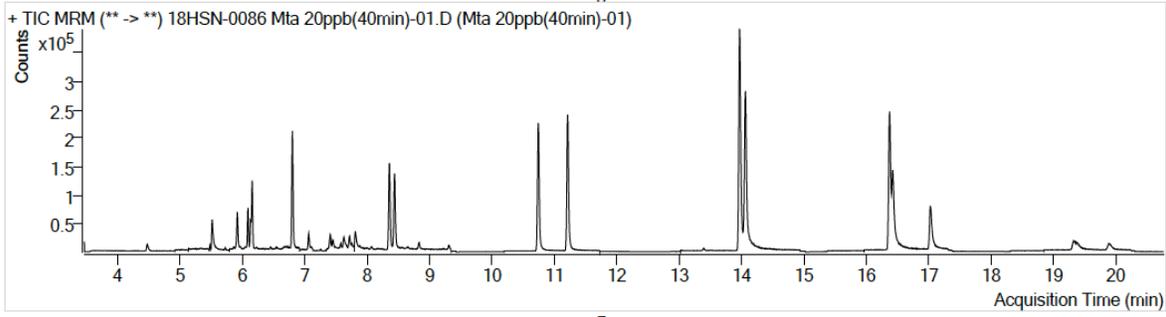
Yelda, E. & Tamer, U., 2017. Fabrication of cellulose acetate/polybenzoxazine cross-linked electrospun nanofibrous membrane for water treatment. *Carbohydrate Polymers*, September, Volumen 177, pp. 378-387.

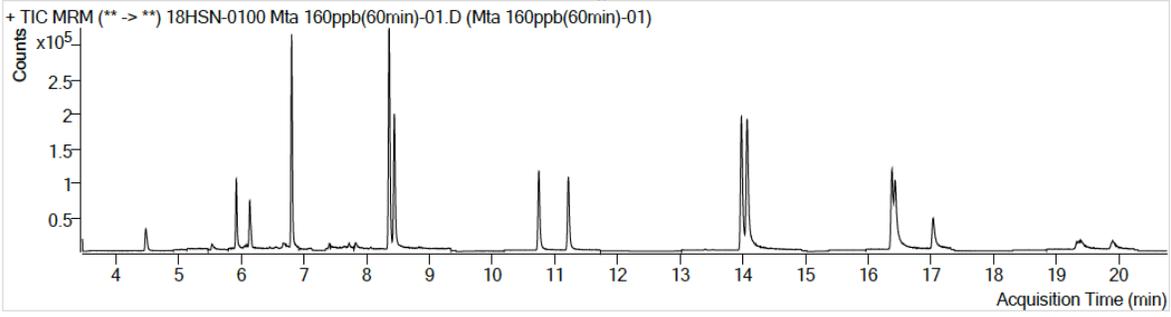
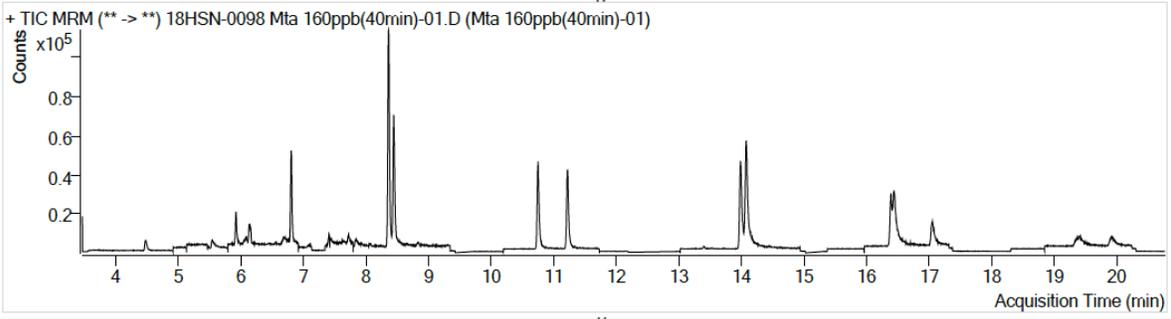
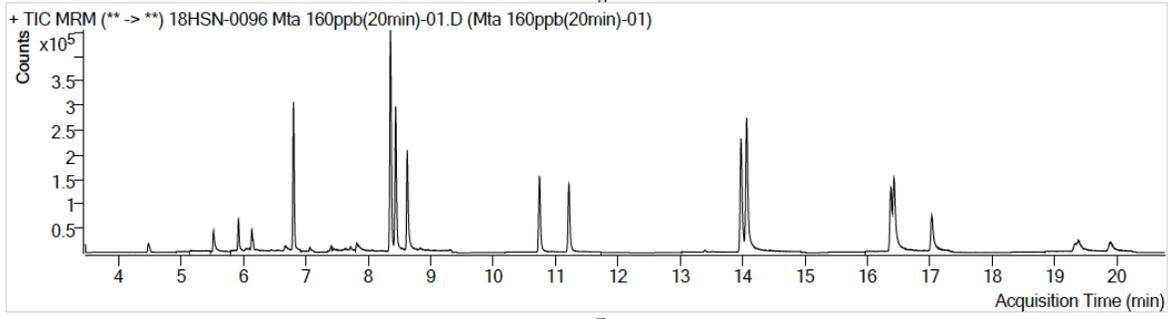
Zhang, Z. y otros, 2014. Ultralightweight and flexible silylated nanocellulose sponges for the selective removal of oil from water. *Chem. Mater*, Volumen 26, p. 2659–2668.

5.4 Anexo 1

Cromatogramas de blanco, soluciones estándar y muestras.



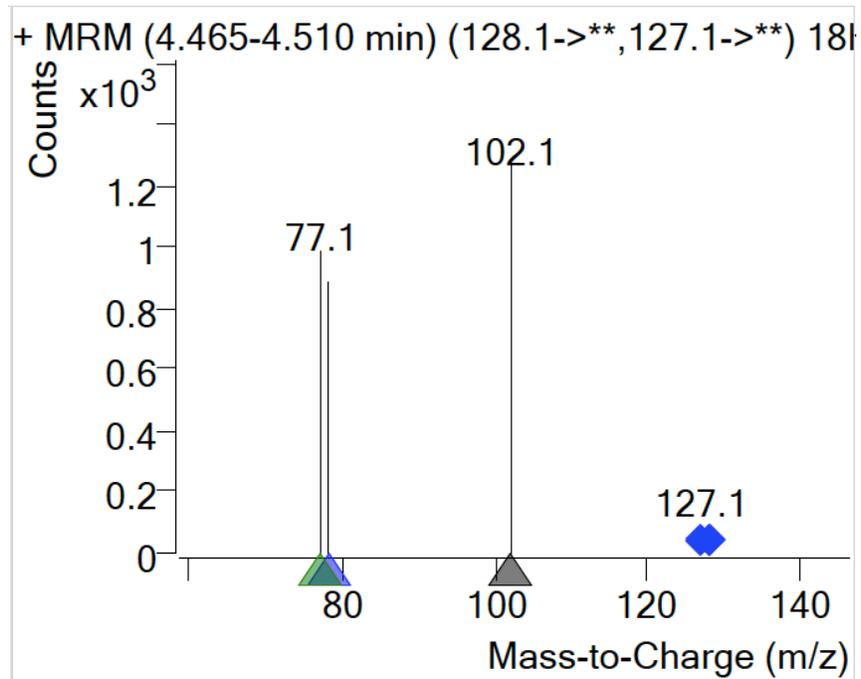




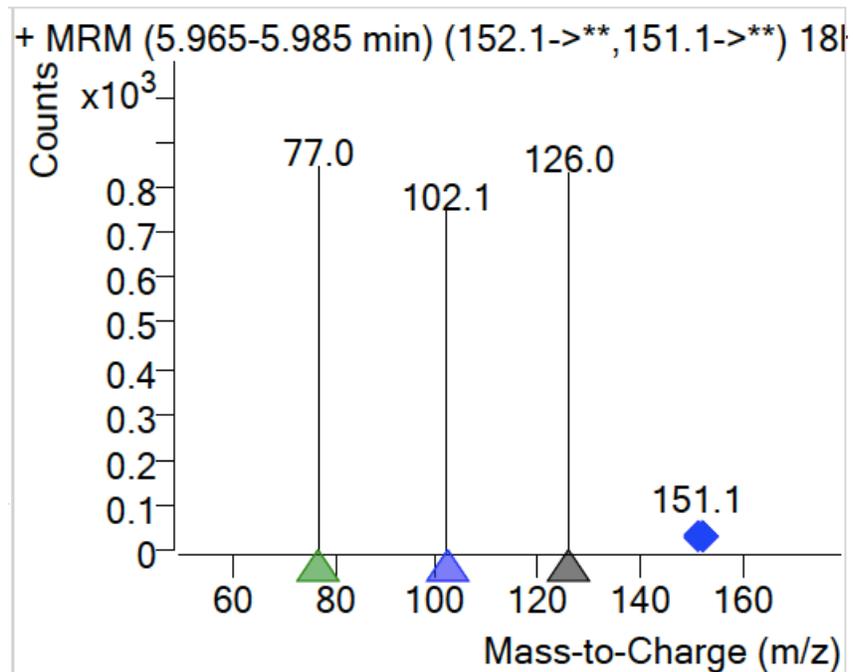
5.5 Anexo 2

Espectros de masas de los 16 HAPs

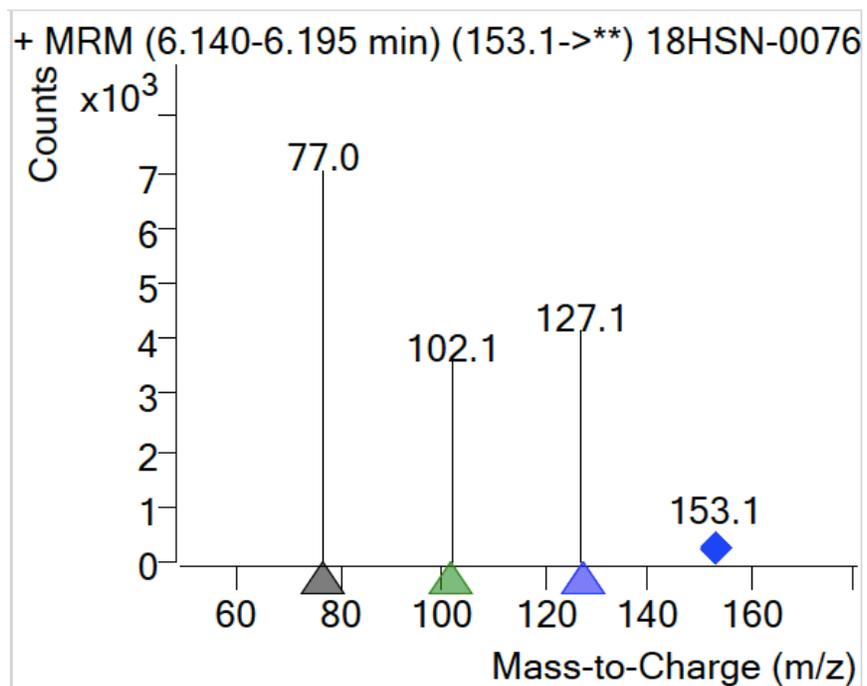
1. Naftaleno (Naf)



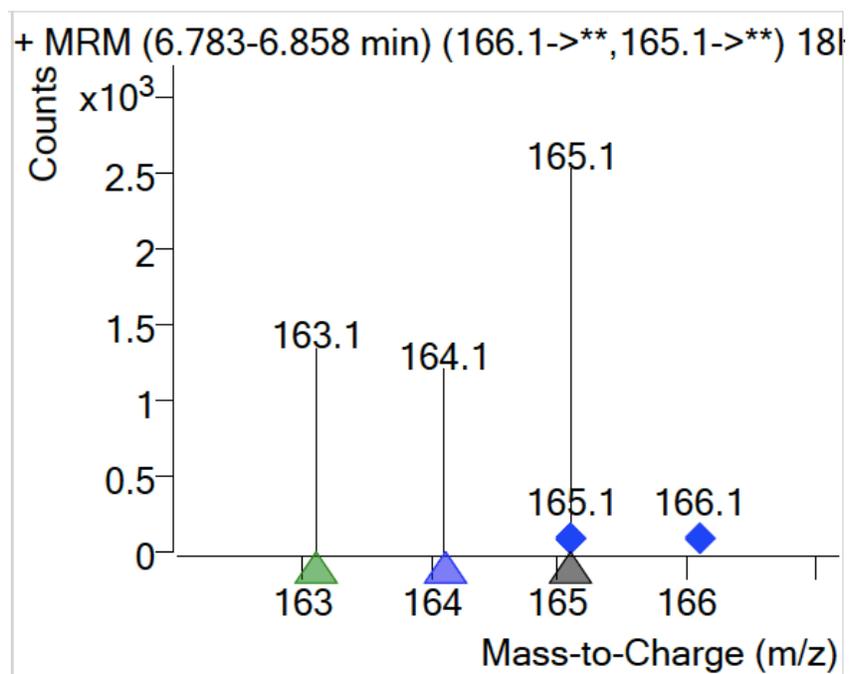
2. Acenaftileno (Acen)



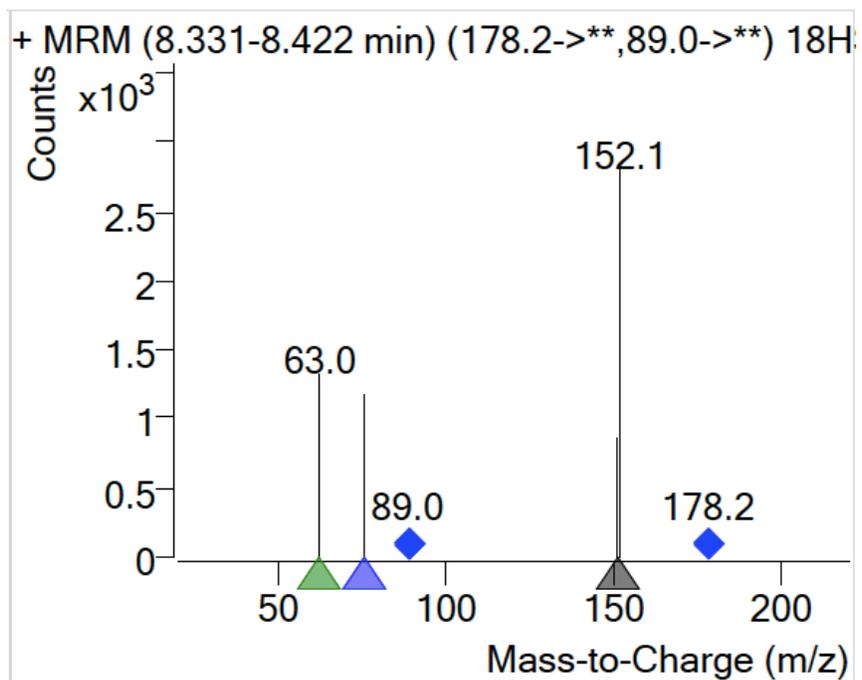
3. Acenafteno (Ace)



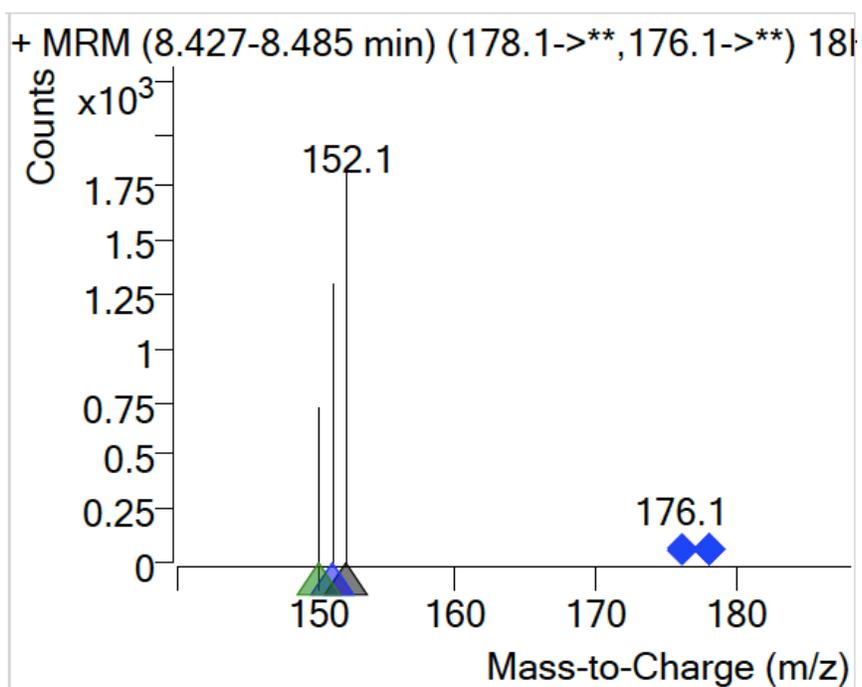
4. Fluoreno (Flu)



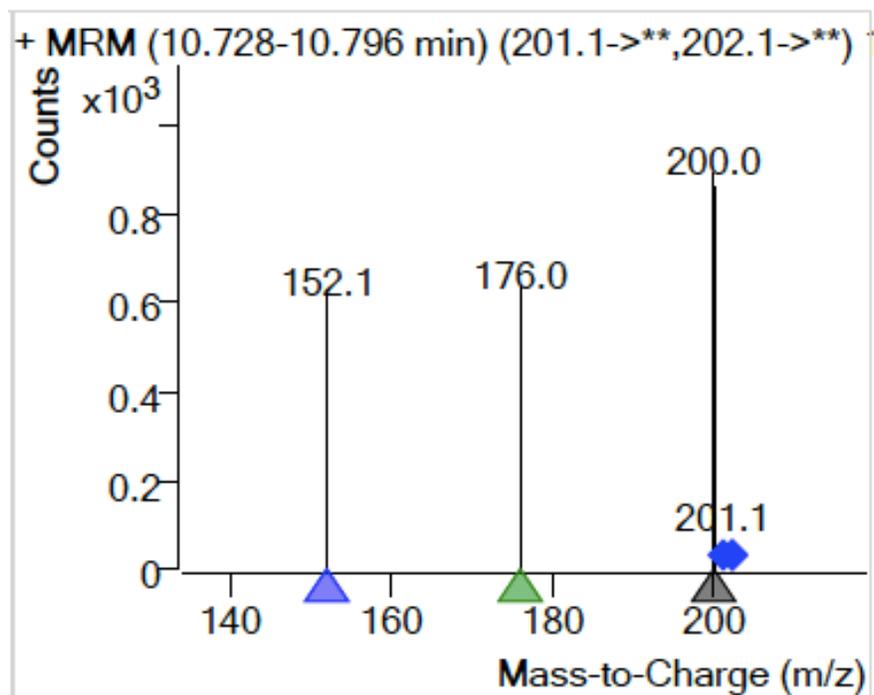
5. Fenantreno (Fen)



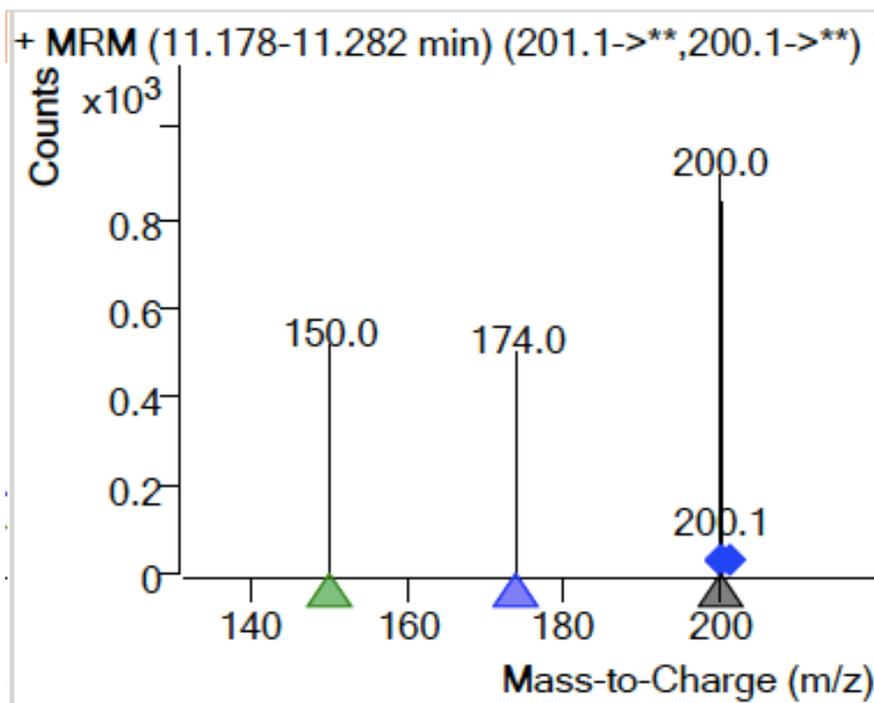
6. Antraceno (Ant)



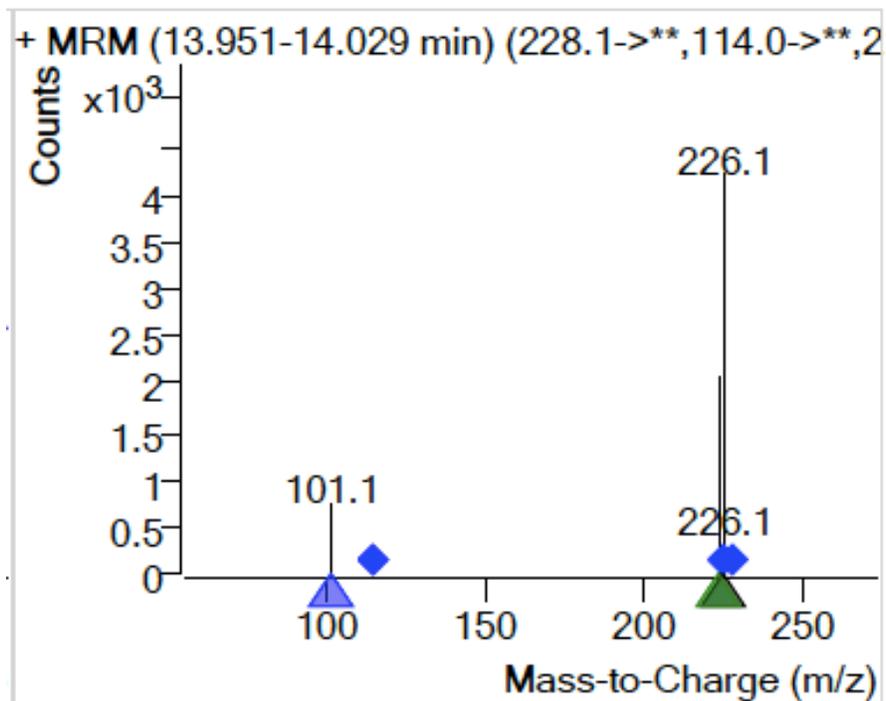
7. Fluoranteno (Flt)



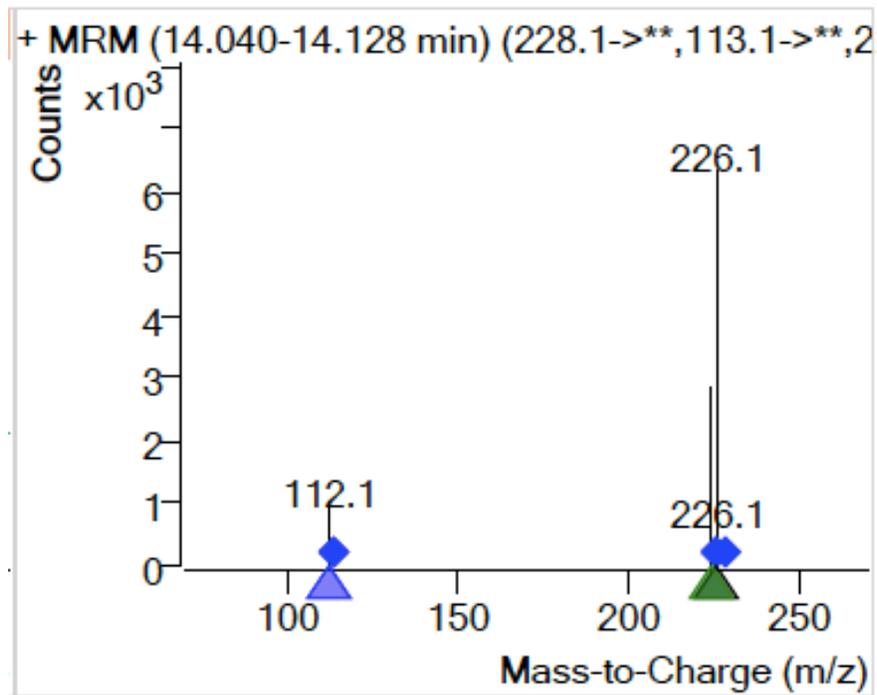
8. Pireno (Pir)



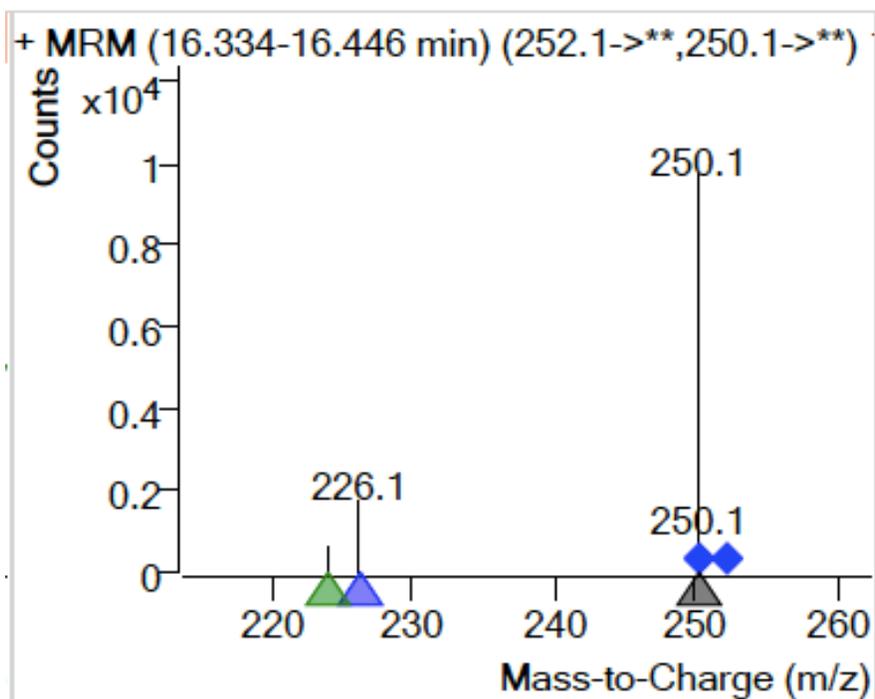
9. Benzo(a)antraceno (B(a)A)



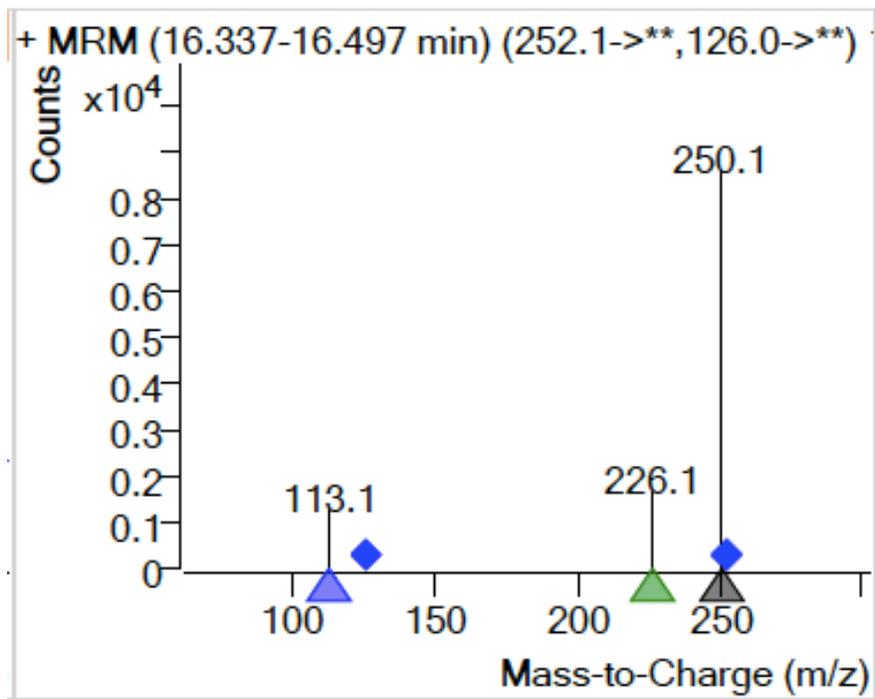
10. Criseno (Cri)



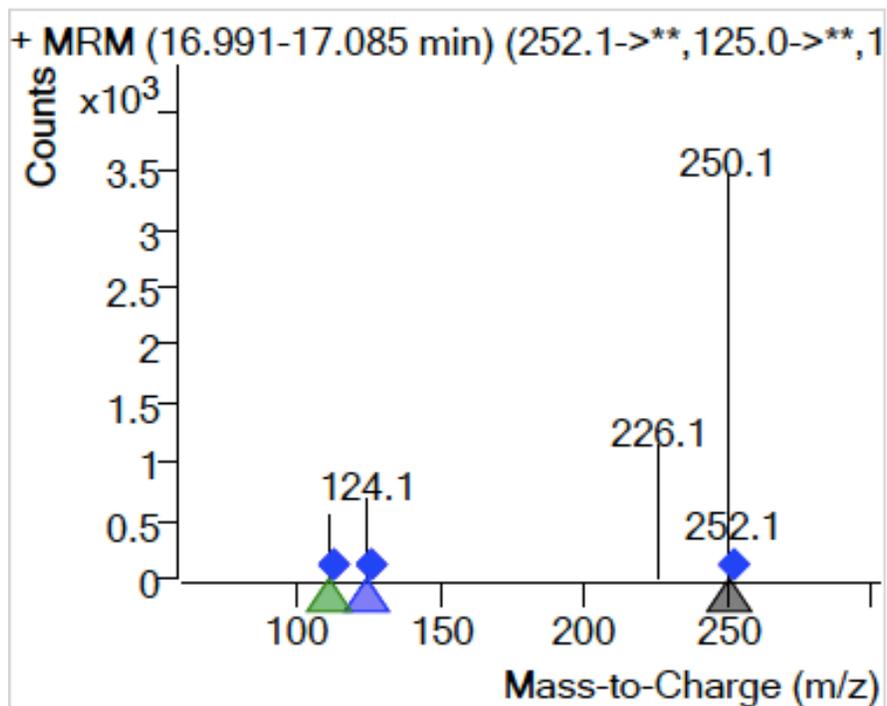
11. Benzo(k)fluoranteno (B(k)F)



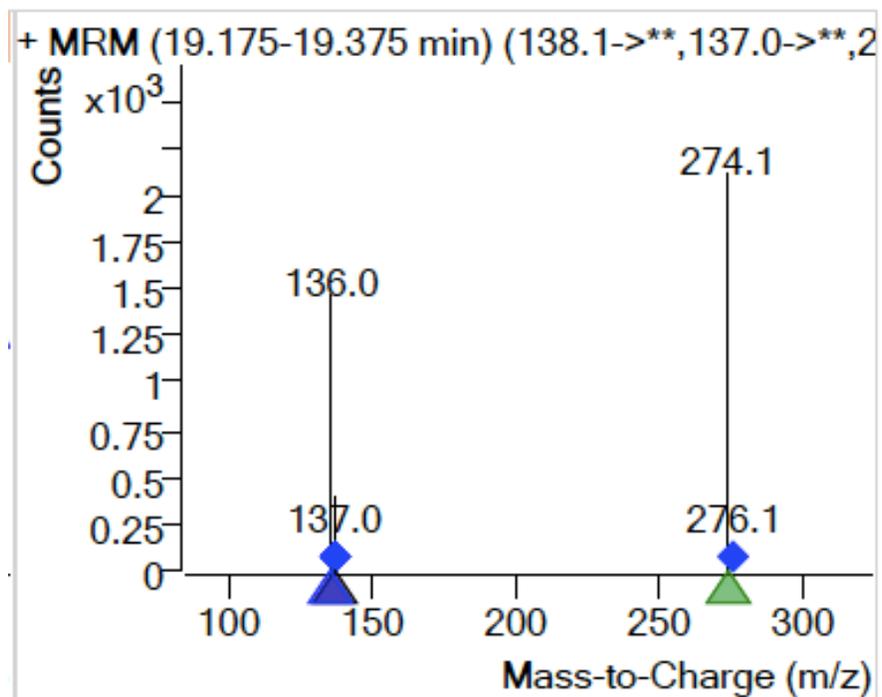
12. Benzo(b)fluoranteno (B(b)F)



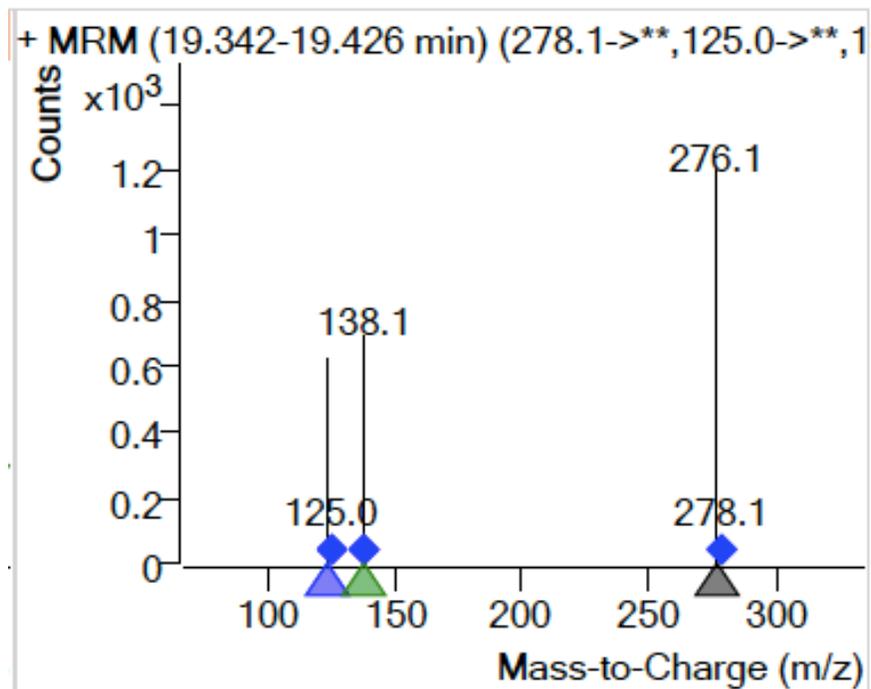
13. Benzo(a)pireno (B(a)P)



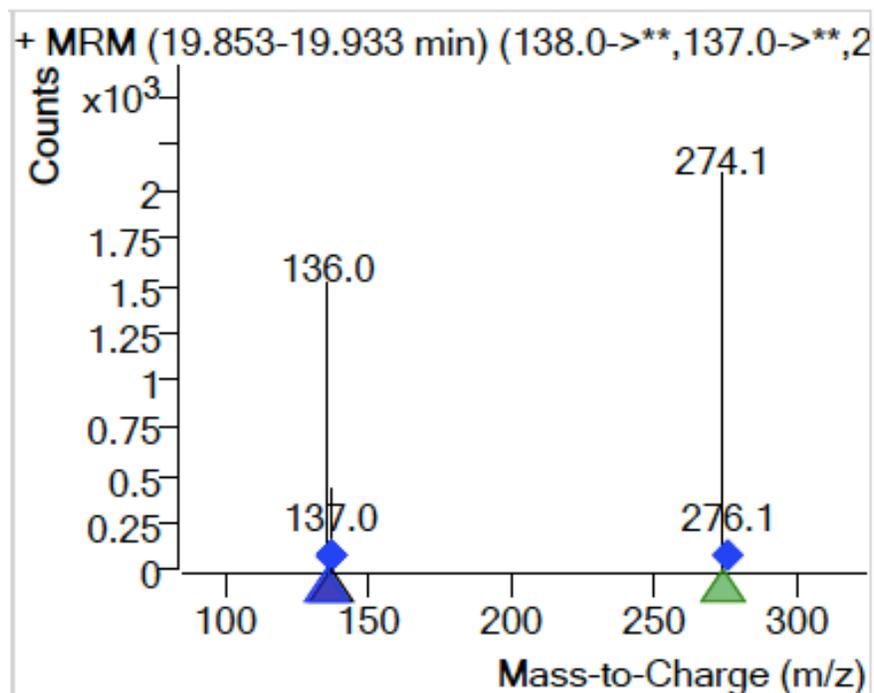
14. Indeno(1,2,3-cd)pireno (I(123-cd)P)



15. Dibenzo(a,h)antraceno (DB(ah)A)



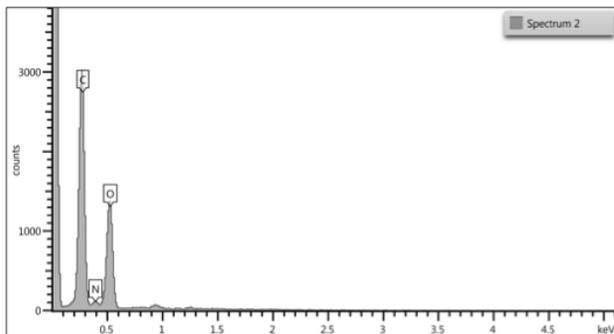
16. Benzo(g,h,i)perileno (B(ghi)P)



5.6 Anexo 3

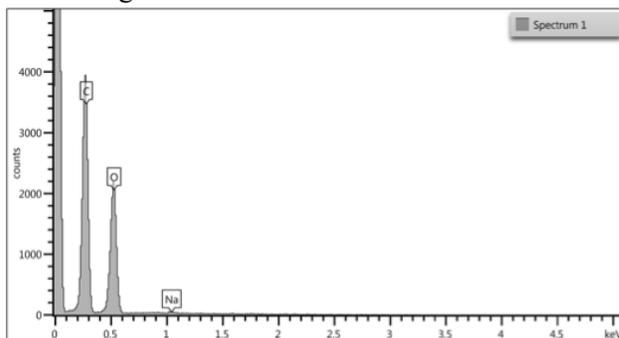
Resultados del Análisis Elemental para cada una de las fibras

Caña



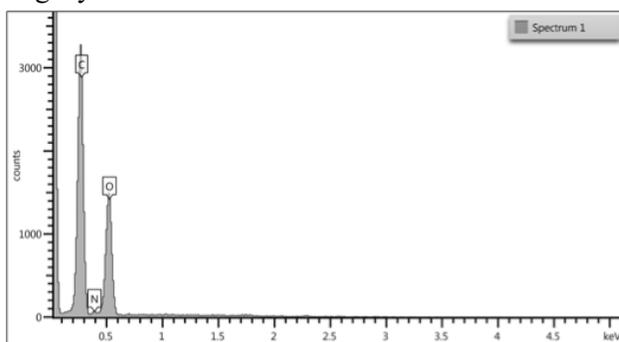
Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %	Standard Label	Factory Standard
C	K series	15.92	0.15925	60.72	0.71	67.01	C Vit	Yes
N	K series	2.80	0.00498	3.87	0.74	3.66	BN	Yes
O	K series	18.60	0.06260	35.41	0.60	29.33	SiO2	Yes
Total:				100.00		100.00		

Caña deslignificada



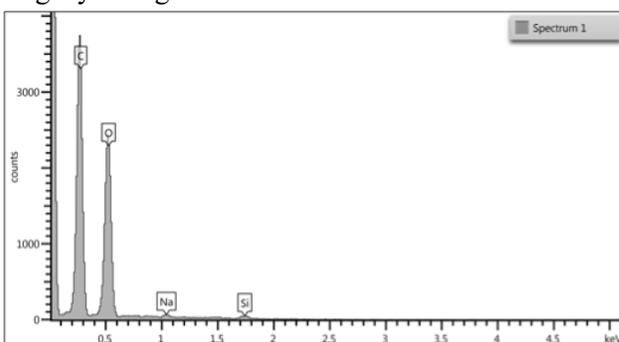
Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %	Standard Label	Factory Standard
C	K series	20.44	0.20438	59.62	0.47	66.36	C Vit	Yes
O	K series	28.89	0.09722	39.99	0.46	33.41	SiO2	Yes
Na	K series	0.26	0.00109	0.39	0.13	0.23	Albite	Yes
Total:				100.00		100.00		

Maguey



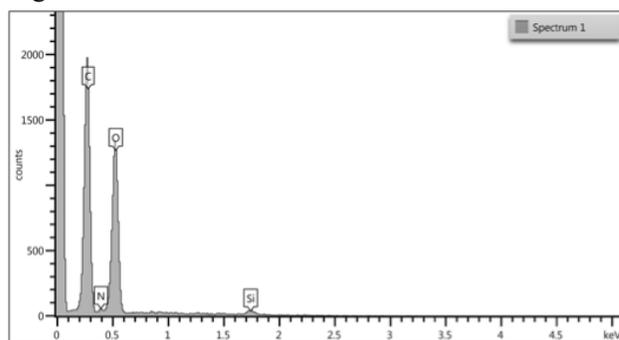
Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %	Standard Label	Factory Standard
C	K series	17.01	0.17015	62.24	0.64	68.58	C Vit	Yes
N	K series	1.21	0.00215	1.63	0.61	1.54	BN	Yes
O	K series	19.99	0.06727	36.13	0.56	29.88	SiO2	Yes
Total:				100.00		100.00		

Maguey deslignificado



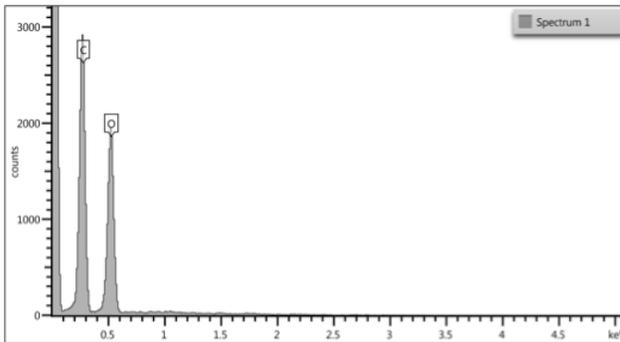
Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %	Standard Label	Factory Standard
C	K series	19.38	0.19378	55.62	0.47	62.95	C Vit	Yes
O	K series	32.84	0.11052	42.35	0.47	35.99	SiO2	Yes
Na	K series	0.47	0.00200	0.69	0.13	0.41	Albite	Yes
Si	K series	0.55	0.00435	1.35	0.19	0.65	SiO2	Yes
Total:				100.00		100.00		

Trigo



Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %	Standard Label	Factory Standard
C	K series	10.28	0.10279	54.37	0.75	61.70	C Vit	Yes
N	K series	0.59	0.00106	1.03	0.71	1.00	BN	Yes
O	K series	18.05	0.06074	42.70	0.70	36.38	SiO2	Yes
Si	K series	0.43	0.00337	1.91	0.31	0.93	SiO2	Yes
Total:				100.00		100.00		

Trigo deslignificado



Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %	Standard Label	Factory Standard
C	K series	15.12	0.15124	56.00	0.53	62.90	C Vit	Yes
O	K series	25.76	0.08669	44.00	0.53	37.10	SiO2	Yes
Total:				100.00		100.00		