



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN CIENCIAS AMBIENTALES

**Biosorción de hidrocarburos solubles en agua
mediante fracciones de la cáscara de coco**

Tesis que presenta

Víctor Hugo Luis Zárate

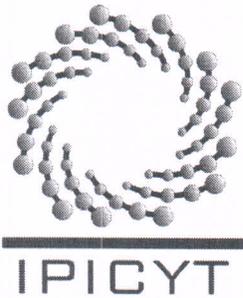
Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias Ambientales

Director de la Tesis:

Dr. José René Rangel Méndez

San Luis Potosí, S.L.P., Octubre de 2015



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis "***Biosorción de hidrocarburos solubles en agua mediante fracciones de la cáscara de coco***" presentada para obtener el Grado de Maestro en Ciencias Ambientales fue elaborada por **Victor Hugo Luis Zárate** y aprobada **el nueve de octubre de dos mil quince** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. José René Rangel Méndez
Director de la tesis

Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz
Miembro del Comité Tutorial

Dr. Felipe Alatraste Mondragón
Miembro del Comité Tutorial



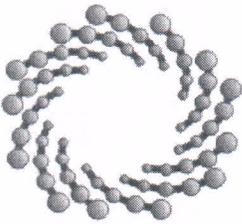
Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en los Laboratorios de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. José René Rangel Méndez

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (No. de registro 297976) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.

El desarrollo del trabajo fue financiado por el Proyecto de Desarrollo Científico para Atender Problemas Nacionales (247032). Además, el autor de esta tesis recibió recursos financieros por parte de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., para la divulgación de los resultados parciales de esta investigación en un congreso nacional.

Parte de esta investigación recibió el apoyo técnico del Laboratorio Nacional de Biotecnología Agrícola, Médica y Ambiental (LANBAMA), así como del Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN).



IPICYT

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 024 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Ciencias Ambientales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 9 días del mes de octubre del año 2015, se reunió a las 10:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

| | | |
|---------------------------------------|-------------------|---------------|
| Dr. Felipe Alatraste Mondragón | Presidente | IPICYT |
| Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz | Secretario | IPICYT |
| Dr. José René Rangel Méndez | Sinodal | IPICYT |

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS AMBIENTALES

sustentó el C.

Víctor Hugo Luis Zárate

sobre la Tesis intitulada:

Biosorción de hidrocarburos solubles en agua mediante fracciones de la cáscara de coco

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. José René Rangel Méndez

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 12:30 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 9 días del mes de octubre de 2015.

Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado

Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico



Dedicatorias

A mi padre Gonzalo (Q.E.P.D) porque vio el comienzo, pero ya no pudo ver terminado este proyecto en mi vida. Sus enseñanzas, su manera de ser, los buenos momentos y todo su recuerdo vivirán por siempre en mi ser y en mi mente.

Le dedico especialmente este trabajo a un hombre que siempre creyó que la educación era la mejor forma de superarse y que dedicó su vida a servir a los que más lo necesitaban.

A mí querida madre Heriberta, por toda la fortaleza que ha mostrado en cada momento de su vida, principalmente ante la desgracia. Por toda la entrega y lucha mostrada en estos años. Por ser forjadora de un gran carácter y porque siempre ha dado lo máximo de sí para buscar que toda su familia tenga lo mejor.

A mis hermanos Aarón y Horacio, ya que ellos con su ejemplo son el motor que guía cada acción que realizó. Ellos me han enseñado que la responsabilidad y compromiso en el trabajo son hábitos que se adquieren cuando se desea hacer un trabajo en excelencia; y que todo trabajo bien hecho lleva consigo un fruto.

Agradecimientos

A mi familia por apoyarme en todo momento. Los amo.

Al Dr. René por la oportunidad de integrarme a su grupo de trabajo y por todo el apoyo brindado para lograr el término de esta tesis.

A los miembros de mi comité tutorial, Dr. Luis Felipe Cházaro y Dr. Felipe Alatraste, por los comentarios hechos para la mejora y término de este trabajo.

A los técnicos académicos: Dulce Partida, Carmen Rocha, Ana Iris Peña, Angélica Aguilar, Elizabeth Cortés, Juan Pablo Rodas y Guillermo Vidriales, por el apoyo recibido en el laboratorio.

A cada uno de los catedráticos que tuve durante toda mi estancia en la maestría, ya que de todos y cada uno de ellos me llevo una enseñanza no solo académica, si no también humana.

A mis compañeros y amigos de toda la maestría, por los buenos momentos vividos, que sirvieron para relajar mente y cuerpo, vitales para lograr el buen funcionamiento académico. De todos me llevo un recuerdo.

A la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., por la infraestructura facilitada para realizar toda la investigación reportada en esta tesis.

Contenido

| | |
|--------------------------------------|-----|
| CONSTANCIA DE APROBACIÓN DE LA TESIS | ii |
| CRÉDITOS INSTITUCIONALES | iii |
| ACTA DE EXAMEN | iv |
| DEDICATORIAS | v |
| AGRADECIMIENTOS | vi |
| LISTA DE TABLAS | x |
| LISTA DE FIGURAS | xi |
| ANEXOS | xiv |
| RESUMEN | xv |
| ABSTRACT | xvi |

Capítulo 1

| | |
|--|----|
| 1.1 Introducción | 1 |
| 1.2 Antecedentes | 1 |
| 1.2.1 Contaminación del agua por hidrocarburos | 1 |
| 1.2.2 Problemática de los hidrocarburos solubles | 2 |
| 1.2.3 Características químicas de los hidrocarburos en estudio | 4 |
| 1.2.4 Técnicas de remoción de hidrocarburos | 6 |
| 1.2.5 Barreras Permeables Reactivas | 7 |
| 1.2.6 Procesos de adsorción | 9 |
| 1.2.7 Biosorción | 12 |
| 1.2.7.1 Biosorbentes | 13 |
| 1.2.7.1.1 Quitina y quitosano | 13 |
| 1.2.7.1.2 Materiales lignocelulósicos | 14 |
| 1.2.8 Principales componentes de los materiales lignocelulósicos | 15 |
| 1.2.8.1 Celulosa | 16 |
| 1.2.8.2 Hemicelulosa | 17 |
| 1.2.8.3 Lignina | 18 |
| 1.2.9 Materiales de Coco | 19 |

Capítulo 2

| | |
|---|----|
| 2.1 Estado del Arte | 21 |
| 2.1.1 Biosorción de hidrocarburos solubles en materiales lignocelulósicos | 21 |
| 2.2 Motivación de esta investigación | 24 |

Capítulo 3

| | |
|---------------------------|----|
| 3.1 Justificación | 25 |
| 3.2 Hipótesis | 25 |
| 3.3 Objetivo General | 25 |
| 3.4 Objetivos Específicos | 25 |

Capítulo 4

| | |
|---|----|
| 4 Materiales y métodos | 27 |
| 4.1 Biosorbentes | 27 |
| 4.2 Compuestos químicos | 27 |
| 4.3 Caracterización física | 27 |
| 4.4 Titulaciones potenciométricas | 28 |
| 4.5 Análisis elemental | 28 |
| 4.6 Identificación de grupos funcionales | 28 |
| 4.7 Análisis de fibras | 29 |
| 4.8 Experimentos de adsorción | 29 |
| 4.8.1 Evaluación del efecto del pH y la materia orgánica disuelta | 29 |
| 4.9 Cinéticas de adsorción | 30 |
| 4.9.1 Cinéticas equimolares de benceno, tolueno y naftaleno, y efecto de la materia orgánica disuelta | 30 |

Capítulo 5

| | |
|--|----|
| 5 Resultados y discusión | 32 |
| 5.1 Área específica y distribución de tamaño de poro | 32 |
| 5.2 Análisis de fibras | 35 |
| 5.3 Análisis elemental | 36 |
| 5.4 Grupos funcionales de los biosorbentes y distribución de cargas | 39 |
| 5.5 Isotermas de adsorción | 43 |
| 5.5.1 Efecto del pH y la materia orgánica disuelta | 52 |
| 5.6 Cinéticas de adsorción | 55 |
| 5.6.1 Cinéticas equimolares y efecto de la materia orgánica disuelta | 57 |

Capítulo 6

| | |
|------------------|----|
| 6.1 Conclusiones | 61 |
| 6.2 Perspectivas | 63 |

| | |
|------------------------------|----|
| 6.3 Referencias | 64 |
| 6.4 Anexos | 72 |
| 6.5 Presentación de trabajos | 73 |

Lista de tablas

| | |
|--|----|
| Tabla 1.1 Límites máximos permisibles (mg/L) de benceno, tolueno y naftaleno en agua para consumo humano. | 4 |
| Tabla 1.2 Diferencias entre adsorción física y química. | 10 |
| Tabla 5.1 Caracterización física de las fracciones de cáscara de coco. | 32 |
| Tabla 5.2 Grupos funcionales identificados en los biosorbentes. | 40 |
| Tabla 5.3 Concentración de grupos funcionales en los biosorbentes. | 42 |
| Tabla 5.4 Parámetros de la isoterma de Langmuir de la primera capa adsorbida. | 47 |
| Tabla 5.5 Parámetros de la isoterma de Langmuir de la segunda capa adsorbida. | 47 |
| Tabla 5.6 Máximas capacidades de adsorción de hidrocarburos aromáticos, de diferentes adsorbentes. | 51 |

Lista de figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1.1 Deslocalización de electrones π en el benceno. | 5 |
| Figura 1.2 Deslocalización de electrones π en el naftaleno. | 5 |
| Figura 1.3 Esquema de una barrera permeable reactiva. | 8 |
| Figura 1.4 Estructuras básicas de la quitina y quitosano. | 14 |
| Figura 1.5 Representación de la estructura general de la pared celular vegetal. | 16 |
| Figura 1.6 Esquema del arreglo de los compuestos lignocelulósicos en la pared celular vegetal | 16 |
| Figura 1.7 Estructura química de la celulosa. | 17 |
| Figura 1.8 Estructura de la hemicelulosa. | 17 |
| Figura 1.9 Unidades básicas de la lignina. | 18 |
| Figura 1.10 Partes del coco. | 19 |
| Figura 5.1 Esquema de la relación entre tamaño de poros y tamaño del adsorbato. | 33 |
| Figura 5.2 Micrografías de la cáscara de coco. | 34 |
| Figura 5.3 Micrografías de la fibra de coco. | 35 |
| Figura 5.4 Principales componentes de las fracciones de cáscara de coco. | 36 |
| Figura 5.5 Contenido elemental de los biosorbentes. | 37 |
| Figura 5.6 Micrografías de cáscara de coco y fibra de coco. | 38 |
| Figura 5.7 Espectros de ATR-FTIR de los materiales de coco. | 40 |

| | |
|--|----|
| Figura 5.8 Distribución de pKa de los materiales de coco. | 41 |
| Figura 5.9 Distribución de cargas de los materiales de coco a una fuerza iónica de 0.1 N de NaOH. | 42 |
| Figura 5.10 Isotermas de adsorción de benceno en los tres biosorbentes a 25°C y pH inicial de 6. | 44 |
| Figura 5.11 Isotermas de adsorción de tolueno en los tres biosorbentes a 25°C y pH inicial de 6. | 45 |
| Figura 5.12 Isotermas de adsorción de naftaleno en los tres biosorbentes a 25°C y pH inicial de 6. | 46 |
| Figura 5.13 Geometría de las interacciones aromáticas. | 48 |
| Figura 5.14 Visualización de la contribución electrostática a la geometría de las interacciones aromáticas. | 49 |
| Figura 5.15 Efecto del pH y la materia orgánica disuelta en la adsorción de benceno sobre CcF a 25°C. | 53 |
| Figura 5.16 Efecto del pH y la materia orgánica disuelta en la adsorción de tolueno sobre CcF a 25°C. | 53 |
| Figura 5.17 Efecto del pH y la materia orgánica disuelta en la adsorción de naftaleno sobre CcF a 25°C. | 54 |
| Figura 5.18 Distribución de cargas de CcF a una fuerza iónica de 0.1 N de NaOH. | 54 |
| Figura 5.19 Cinéticas de adsorción de los tres compuestos en estudio sobre CcF a 25°C, 110-120 rpm y pH inicial de 6. | 56 |
| Figura 5.20 Cinéticas de adsorción equimolares empleando agua desionizada, a 25°C, 110-120 rpm y pH inicial de 6. | 57 |
| Figura 5.21 Capacidades de adsorción equimolares empleando agua desionizada, a 25°C, 110-120 rpm y pH inicial de 6. | 58 |

Figura 5.22 Cinéticas de adsorción equimolares empleando agua con materia orgánica disuelta, a 25°C, 110-120 rpm y pH inicial de 7.7. 59

Figura 5.23 Cinéticas de adsorción equimolares empleando agua con materia orgánica disuelta a 25°C, 110-120 rpm y pH inicial de 7.7. 60

Anexos

| | |
|--|----|
| 6.4.1 Parámetros fisicoquímicos del agua de la presa San José, San Luis Potosí, S.L.P., utilizada en los procesos de adsorción. | 72 |
|--|----|

Resumen

Biosorción de hidrocarburos solubles en agua mediante fracciones de la cáscara de coco

El petróleo es el recurso natural más importante en nuestro país porque satisface la demanda de energéticos y petroquímicos básicos. La extracción, exploración, transporte y almacenamiento de hidrocarburos, en muchos casos, resulta en derrames provocando problemas ambientales de contaminación. Los compuestos aromáticos del petróleo son los más tóxicos y los más solubles. Las tecnologías de adsorción ofrecen una potencial estrategia para la remoción de compuestos mono y poliaromáticos en solución. Al proceso de adsorción empleando materiales orgánicos naturales, se le ha denominado biosorción. Los materiales usados como adsorbentes (biosorbentes) deben existir en abundancia en la naturaleza o deben ser desechos de otras actividades. En México se tiene una gran generación de desechos provenientes de la industria cocotera, como es el caso de la cáscara de coco, la cual es un residuo lignocelulósico de alta dureza. El objetivo del trabajo fue evaluar la eficiencia de remoción de benceno, tolueno y naftaleno en soluciones acuosas empleando las fracciones de cáscara de coco (CsF), cáscara de coco con fibra (CcF) y fibra de coco (F) como concentradores de hidrocarburos, en un proceso en lote. Previo a los experimentos de adsorción, se realizó la caracterización fisicoquímica de los biosorbentes empleados. Los resultados mostraron que los principales constituyentes de los tres materiales fueron: celulosa, hemicelulosa y lignina. Algunos de los grupos funcionales identificados mediante espectrofotometría de infrarrojo fueron: carboxílicos, carbonilo, metilo, y fenólicos, siendo estos últimos los que se encontraban en mayor concentración en todos los materiales. La fibra de coco fue la que tuvo la capacidad de adsorción más elevada: 225, 96 y 5.85 mg/g de benceno, tolueno y naftaleno, respectivamente. En general las capacidades de adsorción tuvieron el siguiente orden: $F > CcF > CsF$. Las isothermas de adsorción obtenidas indican la formación de dos capas, es decir, los contaminantes en el seno de la solución tuvieron una afinidad fuerte por las moléculas similares que ya se encontraban adsorbidas en los materiales adsorbentes. Las cinéticas de adsorción mostraron que se requiere un tiempo corto, de aproximadamente 5 horas, para llegar al equilibrio. Finalmente, el mecanismo de adsorción se atribuyó a las interacciones aromáticas entre la lignina de los biosorbentes y los compuestos aromáticos empleados.

PALABRAS CLAVE: biosorción, residuos lignocelulósicos, interacciones aromáticas, hidrocarburos aromáticos.

Abstract

Biosorption of water-soluble hydrocarbons by using coconut shell fractions

Oil is the most important natural resource in our country because it satisfies the demand for energy and basic petrochemicals. The extraction, exploration, transport and storage of hydrocarbons often result in spillages causing environmental pollution problems. Aromatic hydrocarbons are the most toxic and soluble. Adsorption technologies offer a potential strategy for removal of monoaromatic and polyaromatic compounds in liquid effluents. The adsorption process that uses natural organic materials has been called biosorption. The materials used as adsorbents (biosorbents) should exist in abundance in nature or should be wastes from other activities. Mexico generates a great amount of waste from the coconut industry, such as coconut shell, which is a lignocellulosic residue of high hardness. The objective of this research was to evaluate the removal efficiency for benzene, toluene and naphthalene in aqueous solutions by using fractions of coconut shell (CsF), coconut shell with fiber (CcF) and fiber (F) as biosorbents in a batch process. Before adsorption experiments, the biosorbents were physically and chemically characterized. The results showed that the main constituents of the three biosorbents were: cellulose, hemicellulose and lignin. Some of the functional groups identified by infrared spectrophotometry were: carboxyl, carbonyl, methyl, and phenolic, the latter was the most abundant in all the materials. Coconut fiber had the highest adsorption capacity: 225, 96 and 5.85 mg/g for benzene, toluene and naphthalene, respectively. In general, the adsorption capacities had the following order: F > CcF > CsF. The adsorption isotherms indicated the formation of two layers, that is, the contaminants within the solution had a strong affinity by similar molecules that were adsorbed on the adsorbent materials. Moreover, the adsorption kinetics showed that a short time of approximately 5 hours is required to reach the equilibrium. Finally, it was proposed that the adsorption mechanism is conducted by aromatic interactions between the lignin of the biosorbents and the aromatic compounds of the adsorbates under study.

KEY WORDS: biosorption, lignocellulosic waste, aromatic interactions, aromatic hydrocarbons

Capítulo 1

1.1 Introducción

El petróleo es el recurso natural más importante en nuestro país porque satisface la demanda de energéticos y de petroquímicos básicos; así como contribuye a su desarrollo industrial. La historia petrolera en México es larga, comenzó cuando se tuvo el primer pozo comercial en el año de 1904 en la ciudad de Ébano, en el estado de San Luis Potosí; en el año de 1908 comenzó a operar la primera refinería en Minatitlán, Veracruz y en 1971 se descubrió un yacimiento en la Sonda de Campeche (Cantarell); y recientemente en 2014 se estimó que las reservas petroleras probadas de crudo son de 9,812 MMb [1-3].

Por otra parte, el amplio uso de los hidrocarburos en la sociedad está asociado a las actividades de exploración, explotación, refinación, distribución y comercialización. Estas actividades implican un intenso manejo de hidrocarburos con el inminente riesgo de que puedan ocurrir descargas en el ambiente, con implicaciones de contaminación cuya magnitud y consecuencias están en función de las características del sitio afectado. La contaminación por hidrocarburos se puede dar tanto en ecosistemas acuáticos (en agua dulce y salada), como terrestres. De ahí la importancia de desarrollar estrategias para el control de la contaminación, que sean efectivos y económicamente viables.

1.2 Antecedentes

1.2.1 Contaminación del agua por hidrocarburos

El petróleo está constituido por una mezcla de hidrocarburos de diferente peso molecular, principalmente por alcanos, ciclo-alcanos y compuestos aromáticos; con pequeñas cantidades de otros compuestos orgánicos que contienen además nitrógeno, oxígeno y azufre. El petróleo crudo se somete a altas temperaturas mediante el proceso de cracking, seguido de la refinación, en la cual, a diferentes intervalos de temperatura, se obtienen diversos productos como las gasolinas, diésel, combustóleo, turbosina, parafinas, etc. [4-6]. Los derrames de petróleo representan un grave problema de contaminación en diversas partes del mundo. Los hidrocarburos en el agua se pueden encontrar como productos libres flotando, emulsionados, disueltos o adsorbidos a los sólidos en suspensión [7].

Los derrames tierra adentro son más frecuentes que los derrames en el mar, y casi siempre involucran menores volúmenes de petróleo. A su vez los productos refinados, del petróleo, son más comunes en aguas “no salinas”, mientras que en el mar el petróleo crudo comprende la mayoría de los derrames [8]. Además, los derrames tierra adentro tienen un mayor potencial de contaminar reservorios de agua (superficiales y subterráneos), afectar poblaciones y las actividades humanas.

Cuando se tiene la presencia de hidrocarburos en suelo y cuerpos de agua superficiales, las especies de flora y fauna terrestres y acuáticas ven afectada su integridad. En general los hidrocarburos pesados, presentes principalmente en el crudo y el combustóleo, se quedan preferentemente sobre la superficie. En cambio, cuando los combustibles son más fluidos como la gasolina, turbosina y diésel; una parte se queda retenida en el suelo, mientras que otra se tiende a infiltrar hasta encontrar el nivel del agua subterránea [4].

Algunas de las causas que pueden provocar la contaminación de acuíferos con hidrocarburos son [4]:

- i. Prácticas inadecuadas de manejo de crudo y sus productos.
- ii. Tomas clandestinas en zonas de ductos.
- iii. Derrames provocados por accidentes carreteros.
- iv. Corrosión de tanques de almacenamiento de combustibles.
- v. Ruptura de ductos superficiales y subterráneos.
- vi. Fallas por falta de mantenimiento de instalaciones.
- vii. Descargas accidentales o deliberadas de aguas residuales en canales y ríos.
- viii. Deficiencias en las actividades de perforación de pozos.

Por lo tanto, la importancia del agua subterránea como fuente de abastecimiento para consumo humano, requiere de una protección y saneamiento para contrarrestar los efectos negativos originados por la contaminación de tipo antropogénico. La contribución del agua subterránea es vital, debido a que más de dos billones de personas dependen directamente de los acuíferos para obtener agua; y 40% de los alimentos del mundo son producidos por medio de cultivos agrícolas irrigados en gran medida con esta fuente de agua [9].

1.2.2 Problemática de los hidrocarburos solubles

Los hidrocarburos aromáticos entran al medio ambiente a través de actividades humanas como derrames de petróleo crudo, combustión de combustibles fósiles y

fuga de gasolina, además, el humo de los incendios forestales también contribuye a este serio problema. Estos hidrocarburos comprenden compuestos aromáticos simples (monocíclicos) como benceno y tolueno, así como hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), desde naftaleno hasta pireno, e isómeros con sustituyentes alquilo innumerables [10,11]. Anualmente, los compuestos aromáticos impactan entornos tales como acuíferos, cuerpos superficiales de agua dulce, suelos y sedimentos terrestres y marinos [10].

Gasolina, turbosina y diésel son los principales combustibles contaminantes de aguas subterráneas. Sus constituyentes más solubles en agua son: benceno, tolueno, xileno, etilbenceno y naftaleno (todos ellos compuestos aromáticos). Estos avanzan con mayor facilidad y describen manchas de contaminación de gran extensión [4]. Por otra parte, investigaciones han mostrado que cuando se trata de un derrame de petróleo crudo, usualmente la cantidad de hidrocarburos disueltos en agua es aproximadamente el 1% de la masa del derrame original [12]. Sin embargo, las concentraciones de hidrocarburos disueltos en agua están relacionadas directamente con un factor toxicológico, ya que los compuestos aromáticos son los más tóxicos y los más solubles. Compuestos aromáticos como benceno, tolueno y naftaleno son contaminantes prioritarios en agua y presentan solubilidades elevadas: 1780, 500 y 30 mg/L, respectivamente [13]. El benceno y el tolueno son representativos del grupo de contaminantes denominados conjuntamente como BTEX (Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Xileno) y el naftaleno representa el peor caso de un hidrocarburo poliaromático disuelto en agua. Debido a lo anterior, se seleccionaron estos compuestos como contaminantes modelos de este estudio.

El benceno es un químico orgánico volátil, aromático, transparente e incoloro, y altamente inflamable. Se forma a través de procesos naturales, como erupciones volcánicas e incendios forestales. También se forma a partir de procesos industriales. Es parte natural del petróleo crudo, gasolina y humo de cigarrillo. Su mayor uso es como materia prima en la fabricación de plásticos, caucho, resinas y telas sintéticas como nylon y poliéster. Es introducido en agua por procesos industriales [15]. El consumo de agua que contiene benceno podría provocar en la población anemia o una disminución de las plaquetas sanguíneas, así como un mayor riesgo de contraer cáncer [14, 15].

El tolueno es un líquido incoloro, utilizado en combustibles para automóviles y aviones, además, se usa como disolvente de pinturas, barnices, hules, gomas, poliestireno, etc. También se utiliza como materia prima en la elaboración de una gran variedad de productos, como benceno, ácido benzoico, fenol, benzaldehído, colorantes, adhesivos, detergentes, uretano, etc. [16, 17]. La principal fuente de

tolueno en agua potable es la descarga de las industrias del petróleo. El consumo de agua que contiene tolueno puede causar problemas en el sistema nervioso, riñones o hígado. El tolueno es absorbido completamente en el tracto gastrointestinal y rápidamente distribuido en el cuerpo, con preferencia por los tejidos adiposos [15, 16].

El naftaleno es un sólido blanco y es constituyente natural del alquitrán de hulla y el petróleo crudo, además, es componente de combustibles como el diésel. Se obtiene en forma purificada a partir del alquitrán y el petróleo por destilación fraccionada. Se utiliza comercialmente en la fabricación de plastificantes, resinas, tintes, productos farmacéuticos, repelentes de insectos, cloruro de polivinilo, etc. [18]. Entra al ambiente a través de fuentes industriales (refinerías) y por derrames de petróleo. Puede estar presente en el agua potable que proviene de pozos cercanos a sitios que contienen desechos peligrosos y a vertederos. Se adhiere débilmente al suelo y puede pasar a través de este hacia el agua subterránea. Puede dañar o destruir los glóbulos rojos, causando anemia hemolítica. También puede causar náuseas, vómitos, diarrea, sangre en la orina, y un color amarillo en la piel [18, 19].

Por lo anterior, organizaciones como la World Health Organization (WHO) y la U.S. Environmental Protection Agency (EPA) han establecido concentraciones máximas permitidas de estos compuestos en el agua potable. En el caso particular de México, la Secretaria de Salud (SSA) es quien emite tal normatividad. Estos límites máximos permisibles se reportan en la Tabla 1.1 [14-16, 18, 20].

Tabla 1.1 Límites máximos permisibles (mg/L) de benceno, tolueno y naftaleno en agua para consumo humano.

| | NOM-127-SSA1-1994 | EPA | WHO |
|------------------|--------------------------|------------|------------|
| Benceno | 0.01 | 0.005 | 0.01 |
| Tolueno | 0.7 | 1 | 0.7 |
| Naftaleno | - | 0.1 | - |

1.2.3 Características químicas de los hidrocarburos en estudio

El benceno (C₆H₆) es una molécula plana con la forma de una hexágono regular. Todos los átomos de carbono tienen hibridación sp² (Figura 1.1) y cada carbono tiene un orbital “p” perpendicular al plano del anillo con seis miembros. Debido a que en el benceno los seis átomos de carbono son equivalentes y también lo son los seis orbitales “p”, es imposible definir tres enlaces π localizados en los que un orbital “p” se traslape sólo con un orbital “p” vecino. En lugar de eso, cada orbital “p” se traslapa igualmente con ambos orbitales “p” vecinos, llevando a una imagen

del benceno en la que los seis electrones π son libres de moverse alrededor del anillo [21].

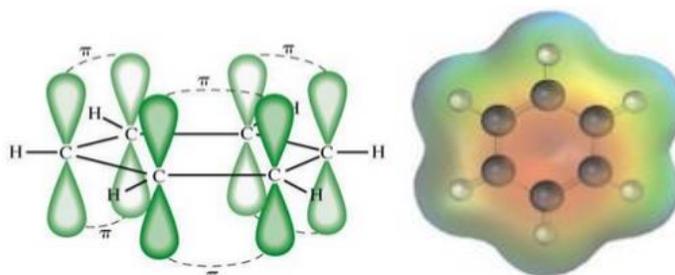


Figura 1.1 Deslocalización de electrones π en el benceno.

En términos de resonancia, el benceno es un híbrido de dos formas equivalentes. Debido a esto es que el benceno es más estable y menos reactivo que un alqueno típico. Los electrones del anillo bencénico se concentran en el centro, por tanto, se tendrá una concentración de cargas negativas en esta región [11]. En cuanto al tolueno su estructura difiere a la del benceno en la sustitución de un átomo de hidrógeno por un grupo CH_3 .

El naftaleno es el hidrocarburo aromático polinuclear más sencillo (Figura 1.2). Tiene un sistema electrónico π conjugado y cíclico, con un traslape de los orbitales "p" de los 10 carbonos de la molécula alrededor de la periferia y a través del enlace central [21].

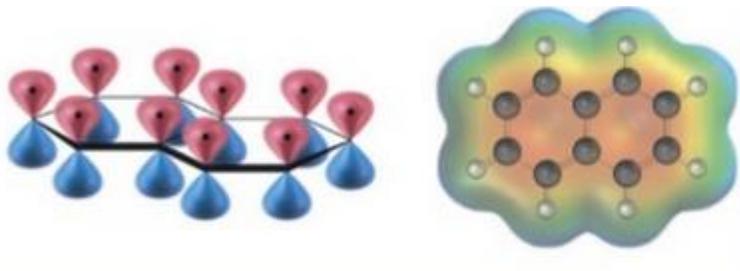


Figura 1.2 Deslocalización de electrones π en el naftaleno.

Los compuestos aromáticos son cíclicos, planos y conjugados, es decir, los electrones no pertenecen a un solo enlace o átomo, sino a un grupo. Un sistema conjugado resulta en una deslocalización general de los electrones de valencia a través de los orbitales p alineados paralelamente, lo que incrementa la estabilidad y disminuye la energía global de la molécula [21].

1.2.4 Técnicas de remoción de hidrocarburos

En cuanto a las técnicas para la minimización de los impactos ambientales en los derrames en aguas dulces, se tienen diversas opciones las cuales pueden clasificarse en físicas, químicas y biológicas [8]. Cualquiera de las técnicas empleadas tiene como objetivo remover una cantidad significativa de hidrocarburos del medio ambiente, así como reducir su impacto ambiental. Algunos de los factores que influyen en la elección de una u otra metodología son: el tiempo desde que inició el incidente, tipo de ambiente acuático impactado, así como cercanía de centros poblacionales que podrían ser directamente afectados.

Algunos de los métodos más empleados son la quema en el sitio, remoción mecánica (empleando desnatadoras, bombas y aspiradoras), uso de materiales sorbentes y el uso de dispersantes químicos [22]. La quema en el sitio se refiere a la incineración de la gruesa capa de petróleo flotando sobre la superficie del agua. Esta técnica depende en gran medida de la presencia de las fracciones ligeras del petróleo, las cuales pueden evaporarse o disolverse en el agua. Además, la quema del petróleo genera una gran cantidad de humo. Los dispersantes se utilizan para tratar con largas manchas de hidrocarburos. Los dispersantes químicos contienen surfactantes que reducen la tensión interfacial entre el petróleo y el agua. Esto mejora la dispersión e incrementa la dilución natural y se fomenta el proceso de biodegradación de los hidrocarburos en el agua. Aun así los dispersantes tienen costos elevados y contienen compuestos tóxicos, dañinos para la flora, fauna y el ser humano. Además son inefectivos en aguas tranquilas, donde no hay suficiente energía para mezclar los dispersantes con el petróleo [22]. La mayoría de las técnicas están enfocadas en la remoción de las fracciones de peso elevado y medio del petróleo, dejando de lado la fracción ligera de hidrocarburos, la cual es la más tóxica. Si bien la fracción ligera es susceptible de evaporación, usualmente la cantidad de hidrocarburos disueltos en agua es aproximadamente el 1% de la masa del derrame original [12].

La biorremediación es un proceso que puede ser útil para la remoción de hidrocarburos solubles en agua [10, 23]. Esta puede incluir la introducción artificial de agentes biológicos tales como nutrientes, para que los microorganismos nativos puedan crecer (bioestimulación) o la introducción de organismos no nativos (bioaumentación) para acelerar el proceso natural de biodegradación. La biorremediación no es efectiva en remover derrames petroleros que comprenden una gran masa de hidrocarburos. También está limitada por factores como un bajo nivel de nutrientes, bajas temperaturas e insuficiente oxígeno [22]; condiciones que pueden estar presentes en un acuífero contaminado, aunado a todo esto está

el tiempo que requieren los microorganismos para llevar a cabo el proceso completo de remediación de contaminantes.

La técnica de “pump & treat” (P&T) también se enfoca en remover hidrocarburos de la fracción ligera: estos sistemas se usan convencionalmente para remediar acuíferos contaminados [24]. Este método consiste en bombear el agua contaminada del acuífero hacia la superficie, usando una serie de pozos de extracción, removiendo los contaminantes del agua en instalaciones de tratamiento en la superficie y reinyectándola al acuífero o disponiéndola en otro sitio [25]. El emplear esta técnica puede ser muy costoso, a su vez los objetivos de remediación con esta tecnología son difícilmente alcanzados, ya que esto dependerá de las características de los contaminantes y de la geología del acuífero [24]. De ahí la importancia de buscar alternativas de remediación novedosas y sustentables para el saneamiento de cuerpos de agua subterráneos.

1.2.5 Barreras permeables reactivas

Las barreras permeables reactivas (PRBs por sus siglas en inglés) son una de las tecnologías más innovadoras ampliamente aceptadas como una alternativa al “pump and treat” (P&T), para la remediación de aguas subterráneas contaminadas [24]. El concepto de la tecnología se refiere al emplazamiento de una barrera permeable (Figura 1.3), la cual contiene materiales de empaque, colocada perpendicularmente al flujo del agua subterránea contaminada, para interceptar y tratar las plumas de contaminantes que pasan a través de ella, bajo la influencia del gradiente hidráulico natural [24, 26]. Los contaminantes de las plumas que entran en contacto con los materiales de la barrera pueden transformarse en compuestos menos dañinos o quedar inmovilizados en la barrera.

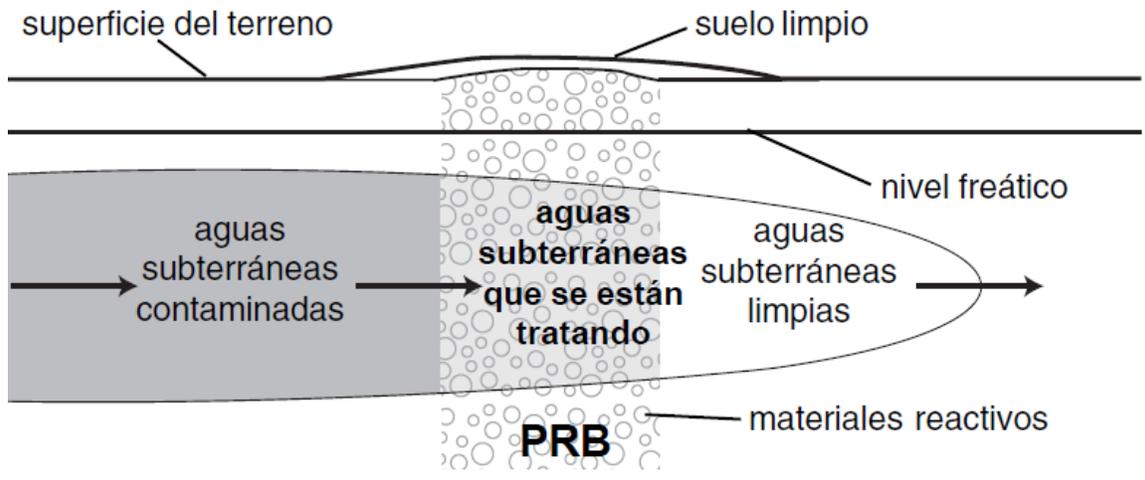


Figura 1.3 Esquema de una barrera permeable reactiva.

Entender los procesos por los cuales los materiales de las barreras interactúan con los contaminantes y los mecanismos de remoción es importante. En general los mecanismos de remoción de contaminantes pueden ser clasificados dentro de dos grandes categorías [24, 26]:

- i. Procesos destructivos o de degradación. Reacciones químicas o biológicas que permiten la descomposición o degradación de los contaminantes en compuestos menos nocivos.
- ii. Procesos no destructivos. Ejemplo de estos son la adsorción, el intercambio iónico, la complejación en la superficie y la precipitación que inmovilizará contaminantes y por tanto reducirá su concentración.

Debido a lo anterior, algunos de los tipos de materiales que se han empleado son: aquellos con un elevado potencial de oxidación-reducción, agentes que puedan causar precipitación de otros compuestos, materiales con capacidad de sorción, así como aquellos que puedan liberar nutrientes para mejorar la degradación biológica (en el caso de las biobarreras) [26]. Hay una amplia variedad de materiales disponibles, el más utilizado ha sido el hierro con valencia 0 (ZVI), el cual ha sido empleado para remover metales pesados, metaloides, radionucleidos, nitratos, pesticidas, etc. [24]. Otros materiales incluyen carbón activado, zeolitas, turba, aserrín, quitosano, microorganismos, silicatos, surfactantes modificados etc. [24,27].

Las limitaciones de la mayoría de los materiales que se han empleado son el costo, la dificultad para tener acceso a ellos o su efectividad para solo cierto tipo

de contaminantes. La elección de un material está generalmente influenciada por [24]:

- i. El tipo de contaminante a ser tratado, sus concentraciones y el mecanismo necesitado para la remoción.
- ii. Los impactos ambientales y a la salud que podría causar el emplear un determinado material.
- iii. La estabilidad mecánica.
- iv. La disponibilidad y costo del material.

En general se ha visto que la adsorción es un mecanismo factible para la remoción de contaminantes en las PRBs [27]. Habitualmente los materiales que se utilizan en los procesos de adsorción, para descontaminar acuíferos, deben demostrar alta hidrofobicidad e insolubilidad [24]. La importancia de conocer todos los procesos que se dan en los materiales, dada la interacción con ciertos contaminantes, permite mejorar las eficiencias de remoción de estos. Las propiedades de los materiales y mecanismos que suceden en una PRB, son normalmente determinados en laboratorio por estudios en batch y en columnas [24]. El uso de columnas de adsorción se da cuando se conoce la capacidad máxima de adsorción, así como el tiempo de remoción del contaminante (isoterma y cinética de adsorción).

1.2.6 Proceso de adsorción

La adsorción es un proceso de transferencia de masa, en el cual las sustancias presentes en un fluido son acumuladas sobre una fase sólida y por tanto removidas de este [11]. El constituyente removido se conoce como adsorbato y el sólido donde se retiene se denomina adsorbente. En este proceso la fuerza impulsora es el gradiente de concentración y los adsorbatos son transportados al adsorbente mediante difusión hasta que el equilibrio es alcanzado, es decir, cuando se han igualado las velocidades de adsorción y desorción [29]. Algunos de los factores que influyen en el proceso son [28]:

- i. Carga eléctrica.
- ii. Tamaño de poros.
- iii. Área específica.
- iv. pH.
- v. Temperatura.
- vi. Concentración del adsorbente.
- vii. Concentración del adsorbato.

Dependiendo de la naturaleza de las fuerzas entre adsorbato-adsorbente, el proceso de adsorción puede ser de naturaleza física o química (Tabla 1.2), dentro de estas dos la adsorción física es la más común.

Tabla 1.2 Diferencias entre adsorción física y química [29].

| Adsorción Física | Adsorción Química |
|---|--|
| Fuerzas de Van der Waals | Enlaces químicos (covalentes) |
| Rápida | Lenta |
| Reversible (es posible la desorción) | Irreversible |
| Formación de multicapas | Solo monocapa adsorbida |
| Ocurre en todos los sólidos y en toda su superficie | Ocurre en ciertos sólidos y en determinados puntos |
| Poca selectividad | Selectiva |
| Energía de adsorción menor a 10 kcal/mol | Energía de adsorción entre 20-100 kcal/mol |

Para conocer la capacidad de adsorción de cualquier material se requiere llevar a cabo experimentos para determinar la afinidad del adsorbato por el adsorbente, esto se logra a partir de las isotermas de adsorción. Existen dos formas de llevar a cabo el proceso en lote. La primera es fijar una masa de material adsorbente y variar las concentraciones del adsorbato en cada experimento. La segunda consiste en fijar la concentración inicial del adsorbato y la cantidad de adsorbente agregada en cada experimento es variada [29].

Independientemente de la forma que se elija, una vez que se ha alcanzado el equilibrio en las isotermas de adsorción se requiere calcular la cantidad de contaminante adsorbido por unidad de masa de adsorbente utilizado; para ello se utiliza el siguiente balance de masa:

$$q_e = \frac{V (C_o - C_e)}{W}$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción del contaminante (mg de adsorbato/g de adsorbente), V es el volumen utilizado en cada experimento (L), W es la masa de adsorbente utilizada (g), C_o es la concentración inicial (mg/L) y C_e es la concentración en el equilibrio (mg/L).

Una vez que se tiene la capacidad de adsorción, se ajustan los datos a diferentes modelos de isotermas. Hasta la fecha los más empleados son el modelo de Langmuir y el modelo de Freundlich [28, 30]. El modelo de Langmuir describe un

proceso de adsorción con la formación de una monocapa; este modelo establece que [28, 30]:

- i. La adsorción ocurre en sitios definidos sobre la superficie del adsorbente.
- ii. Cada sitio puede unir solo una molécula de la especie que se está adsorbiendo.
- iii. La energía de adsorción es la misma para todos los sitios.
- iv. No hay fuerzas de interacción entre moléculas adsorbidas adyacentemente.

La isoterma de Langmuir puede ser representada con la siguiente expresión:

$$q_e = \frac{bq_{max}C_e}{1 + bC_e}$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción del adsorbato en el adsorbente (mg/g), b es una constante asociada a la isoterma de Langmuir (L/mg), q_{max} representa la concentración de la especie adsorbida sobre la superficie del adsorbente, cuando una monocapa completa se ha formado (mg/g), y C_e es la concentración en el equilibrio del adsorbato en la solución (mg/L) [28,30].

La isoterma de adsorción de Freundlich se encarga de describir el equilibrio sobre superficies heterogéneas donde se lleva a cabo la formación de multicapas, donde además la energía de los sitios de adsorción es de tipo exponencial [11, 28]. Este modelo se representa con la siguiente ecuación:

$$q_e = kC_e^{1/n}$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción del soluto (mg/g), C_e es la concentración en el equilibrio del adsorbato (mg/L), y “ k ” y “ n ” son las constantes de Freundlich asociadas a la capacidad e intensidad de adsorción, respectivamente [11,29]. La intensidad de adsorción es un parámetro que define el tipo de isoterma en función del valor de “ n ”.

Existen una gran diversidad de materiales adsorbentes que se han utilizado para la remoción de contaminantes orgánicos del agua, dentro de estos materiales se incluyen el carbón activado, las zeolitas, alúmina activada y las resinas poliméricas [11]. El carbón activado es el adsorbente más utilizado. Su fabricación y uso datan desde el siglo 19. Su utilidad se deriva principalmente por la presencia de elevados volúmenes de micro y mesoporos, así como de su elevada área específica [31].

Los procesos modernos de fabricación implican básicamente los siguientes pasos: preparación de la materia prima, la carbonización a baja temperatura, y la activación. Las condiciones son controladas cuidadosamente para lograr la estructura de poros deseada y resistencia mecánica. Las materias primas para el carbón activado son materiales carbonosos tales como madera, turba, carbón mineral, coque de petróleo, huesos, cáscara de coco, etc. Antracita y carbones bituminosos han sido las principales fuentes. Poros con distribuciones de diferentes tamaños, se crean por el llamado proceso de activación. Dos métodos de activación estándar que se utilizan son: activación física y química [31].

El carbón activado ha demostrado diversas capacidades de remoción de compuestos orgánicos disueltos en agua, en función del área específica, estructura de los poros y grupos funcionales superficiales [11]. Los carbones activados son, en general, de carácter hidrofóbico, pero la presencia de grupos carbono-oxígeno incrementa la hidrofiliidad, dado que las moléculas de agua pueden interactuar con los átomos más electronegativos de la superficie del carbono a través de puentes de hidrógeno [32]. Los grupos oxigenados ácidos le brindan a la superficie del carbón activado un carácter polar que la hace más hidrófila, dentro de estos grupos se encuentran los carboxílicos, lactónicos y fenólicos. Por otra parte, los grupos oxigenados básicos (cromenos, pironas, éteres y carbonilos) dan un carácter hidrofóbico al carbón, lo cual favorece la adsorción de moléculas orgánicas de baja polaridad [11, 29, 32]. En años recientes el uso de adsorbentes de bajo costo es considerado como una promisoría alternativa para sustituir los adsorbentes convencionales, para remover compuestos orgánicos e inorgánicos del agua.

1.2.7 Biosorción

La biosorción es una técnica alternativa con potencial de remoción de diversos contaminantes. Está definida como la propiedad de ciertos tipos de biomasa de unir y concentrar sobre su superficie determinados iones o ciertas moléculas de soluciones acuosas. Es un proceso pasivo donde no existe metabolismo activo y por tanto diferente de la “bioacumulación” donde si hay un metabolismo activo [33, 34]. Al utilizarse biomasa sin crecimiento o sin vida durante la biosorción, se pueden englobar varios procesos independientes del metabolismo que suceden durante este proceso, tales como: adsorción física y química, intercambio iónico, complejación, quelación y microprecipitación [39].

Los materiales que se han empleado para realizar el proceso de biosorción se conocen como “biosorbentes”. Cualquier material biológico tiene una afinidad por los contaminantes inorgánicos y orgánicos. Los tipos de sustratos que han sido

investigados son biomasa bacteriana (bacterias, hongos, levaduras y microalgas), algas marinas (macroalgas), desechos industriales (desechos de alimentos y de la fermentación lodos activados y anaerobios), desechos agrícolas, biopolímeros (quitina, quitosano, celulosa) etc. [34].

Básicamente un biosorbente de bajo costo requiere poco procesamiento, es abundante en la naturaleza o es un subproducto o desecho de alguna industria o proceso determinado [34]. El uso de residuos en el proceso de biosorción es importante y factible dado que [37]:

- i. Los materiales son usualmente económicos.
- ii. Se eliminan los costos de crecimiento de la biomasa.
- iii. El proceso es independiente de las restricciones fisiológicas de células vivas.

Aunque las aplicaciones de biosorbentes sobre el tratamiento de metales pesados ha sido largamente examinada, algunos estudios para remover compuestos orgánicos han sido publicados en años recientes. En general se han reportado estudios para la remoción de metales (plomo, cadmio, zinc, cobre, etc.), colorantes, fenoles, radioisótopos, compuestos farmacéuticos, pesticidas, herbicidas y más recientemente hidrocarburos poliaromáticos [34, 36 ,39-40]. La estructura química de los contaminantes orgánicos es diversa, lo cual significa que la biosorción podría ser afectada por el tamaño de la molécula, carga, solubilidad, hidrofobicidad y reactividad [34]. Se ha reportado que la capacidad de adsorción y estabilidad de los materiales puede ser mejorada mediante modificaciones físicas y químicas [36]. Una de las razones por las que se ha obstaculizado la aplicación de este proceso a escala industrial es la baja estabilidad y resistencia mecánica de la biomasa empleada [40].

1.2.7.1 Biosorbentes

Existe una gran cantidad de biosorbentes económicos que están representados por materiales lignocelulósicos, algas, quitina/quitosano, lodos activados, biomasa bacteriana, biomasa fúngica, etc. De entre estos, los residuos lignocelulósicos y la quitina/quitosano se pueden aplicar a gran escala porque poseen una gran disponibilidad [35]. Las fuentes de biomasa provenientes de subproductos agrícolas incluyen: madera, cultivos leñosos de corta duración, desechos agrícolas, especies herbáceas de corta duración, bagazo, aserrín, pastos, etc. [37].

1.2.7.1.1 Quitina y quitosano

La quitina es un polisacárido natural, creado por un vasto número de organismos vivos tales como exoesqueletos de cangrejos, artrópodos y paredes celulares de algunos hongos. Es el segundo polímero más abundante después de la celulosa. La desacetilación de la quitina produce quitosano (Figura 1.4). La quitina se compone de 2-acetamido-2-desoxi- β -D-glucosa a través de un enlace β (1-4). El quitosano está hecho de unidades de D-glucosamina y N-acetil-D-glucosamina, y la protonación de grupos amino proporciona su afinidad por los contaminantes aniónicos tales como metales y compuestos orgánicos como colorantes. Los grupos funcionales juegan otro papel importante en las capacidades de adsorción de la quitina y quitosano. Análisis de los grupos funcionales del quitosano han mostrado que tiene grupos como hidroxilo (-OH), amino (NH_3^+), metil carboxilo ($-\text{CH}_2\text{COOH}$), etc. Los altos contenidos de grupos funcionales amino e hidroxilo en quitosano, hacen que sea un material de alto potencial para la eliminación de diversos tipos de contaminantes acuáticos [35,38].

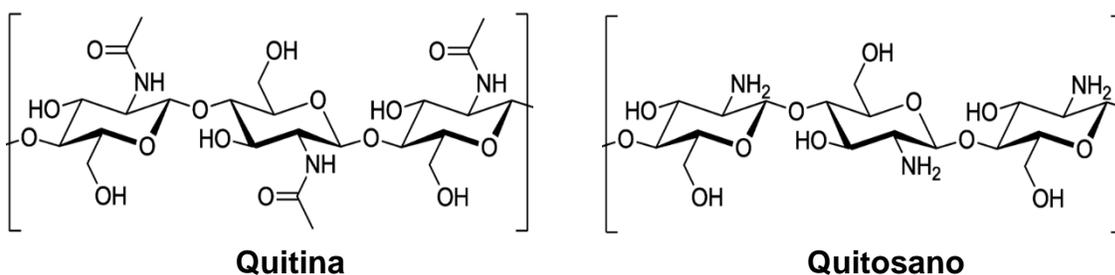


Figura 1.4 Estructuras básicas de la quitina y quitosano.

1.2.7.1.2 Residuos lignocelulósicos

Los materiales lignocelulósicos han sido llamados fotomasa porque son el resultado de la fotosíntesis. Los tipos de grupos funcionales y componentes químicos en los residuos lignocelulósicos y subproductos son similares, pero se encuentran presentes en diferentes cantidades. Los materiales lignocelulósicos (bagazo de agave, cáscara de coco, paja de arroz, mazorca de maíz, cáscara de arroz, cáscara de naranja, paja de cebada, etc.) han sido empleados principalmente para la remoción de metales y compuestos orgánicos como colorantes. Los residuos lignocelulósicos y subproductos tienen una razonable capacidad de adsorción, además la selección de un adsorbente adecuado, y en ocasiones una correcta modificación química, pueden mejorar considerablemente las propiedades de adsorción del material [36]. Algunos de los grupos funcionales que se encuentran en los residuos lignocelulósicos son: carbonilo, fenólico, amida, amina, sulfato, carboxilo, entre otros [29]. El uso de largas cantidades de

desechos generados por el procesamiento de productos agrícolas, alimentarios o maderables, puede constituir una atractiva opción para el tratamiento de agua [32]. En la siguiente sección se hace una revisión de las principales fracciones que constituyen a los materiales lignocelulósicos.

1.2.8 Principales componentes de los materiales lignocelulósicos.

Los materiales lignocelulósicos son conocidos así porque sus principales componentes son celulosa, hemicelulosa y lignina. Otros componentes presentes en su estructura son lípidos, proteínas, agua, carbohidratos, enzimas, entre otros. El hecho de que estos materiales posean una diversidad de componentes, hace que también estén presentes diversos grupos funcionales, como amino, carbonilo, fenólico, amida, carboxílico, éster, etc. [32]. La pared celular de las plantas es una compleja y dinámica estructura de polisacáridos, altamente organizada, la cual cambia a través del tiempo y que provee del soporte y fuerza esenciales para la sobrevivencia de la célula vegetal [41, 42]. Esta presenta tres principales secciones: la lámina media, la pared primaria y la pared secundaria [29,41].

La lámina media forma la interfaz entre las paredes primarias de las células vecinas (Figura 1.5), es decir, mantiene las células unidas entre sí; es una matriz rica en polisacáridos, que en células adultas pueden ser degradadas formando un espacio vacío en esa zona [29, 42]. La pared celular primaria nace en la célula durante la división celular y rápidamente aumenta su superficie durante la expansión celular, por ende se relaciona a la etapa del crecimiento y división celular. Además, está compuesta principalmente de microfibrillas de celulosa y de una matriz compleja de hemicelulosa, pectinas y proteínas. Por último, muchas células elaboran dentro de la pared primaria una pared celular secundaria, la cual está compuesta principalmente de celulosa, hemicelulosa y lignina (Figura 1.6). Esta pared se forma cuando se ha detenido el crecimiento y división celular y en ocasiones está formada por multicapas denominadas S1, S2 y S3, siendo S1 la más externa y S3 la más interna (Figura 1.5). Las fibrillas de celulosa están embebidas en una red de hemicelulosa y lignina [41, 42].

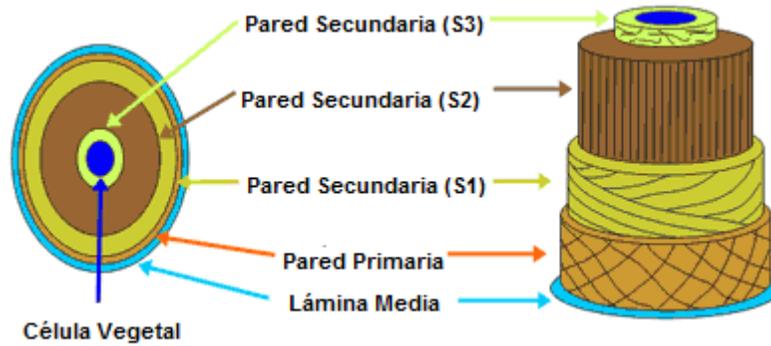


Figura 1.5 Representación de la estructura general de la pared celular vegetal [29].

Si bien la estructura de la pared celular vegetal es compleja y aún existen discrepancias en cuanto al arreglo exacto de todos sus componentes, la importancia de conocer la composición química y los principales componentes presentes en los materiales lignocelulósicos es un factor clave para entender el mecanismo de adsorción que se da entre un contaminante y un biosorbente.

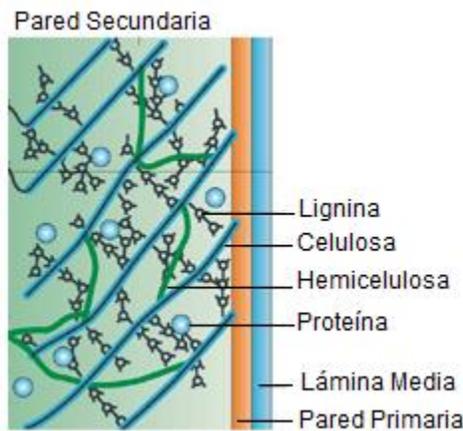


Figura 1.6 Esquema del arreglo de los compuestos lignocelulósicos en la pared celular vegetal [41,42].

1.2.8.1 Celulosa

La celulosa es el principal polímero de la pared celular vegetal que da soporte a la planta. La celulosa es un polímero no ramificado, insoluble y lineal de unidades de β -D-glucopiranosas, las cuales se unen entre sí a partir de enlaces β -1,4-glucosídico (Figura 1.7). Cadenas de celulosa se agregan entre sí para formar microfibrillas, que son estructuras altamente cristalinas e insolubles, cada una de ellas de aproximadamente 3 nm de diámetro, químicamente estable y resistente al ataque enzimático. La agregación se lleva a cabo por el establecimiento de

múltiples puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de distintas cadenas yuxtapuestas de glucosa [32,42].

La cadena promedio tiene un grado de polimerización de entre 9000-10000 unidades. Aproximadamente el 65% de la celulosa está altamente orientada y cristalina, evitando la accesibilidad del agua y otros solventes, mientras que el resto está compuesto de cadenas menos orientadas las cuales se asocian con hemicelulosa y lignina.

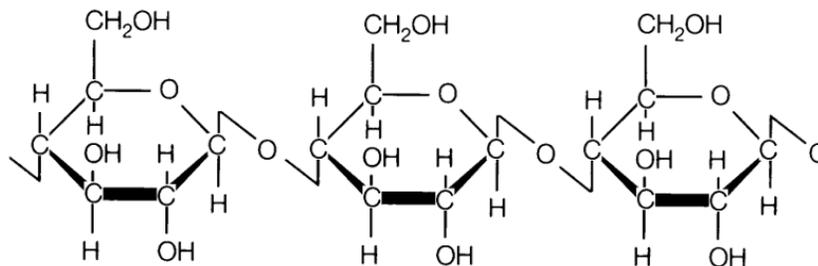


Figura 1.7 Estructura química de la celulosa.

1.2.8.2 Hemicelulosa

La hemicelulosa es un polisacárido de bajo peso molecular que se encuentra asociado con celulosa y lignina en las paredes celulares vegetales; dando una red más rígida formada de celulosa-hemicelulosa-lignina [32]. Este heterogéneo grupo de monosacáridos están unidos a partir de enlaces β -1,4-glucosídico (Figura 1.8). Los diferentes monosacáridos presentes son xilosa, arabinosa, manosa, glucosa, galactosa y ácido glucurónico. La unión de las diferentes unidades forma cadenas de polímeros que tienen ramificaciones cortas y amorfas, lo cual la hace fácilmente hidrolizable [42]. Se encuentra en moléculas mucho más cortas en comparación con la celulosa. Xilosa es, en general, el azúcar más importante que forma la hemicelulosa [29].

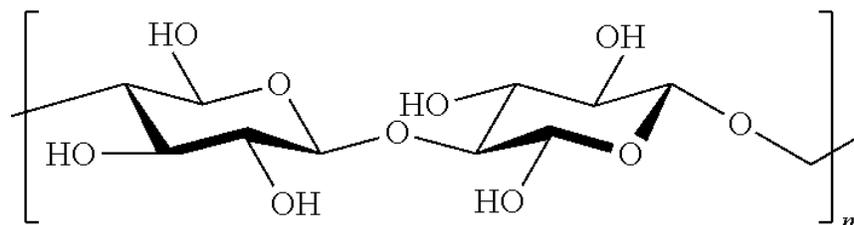


Figura 1.8 Estructura de la hemicelulosa.

1.2.8.3 Lignina

La lignina es la segunda materia prima natural más abundante y el polímero aromático más abundante en la naturaleza. Esta macromolécula provee soporte mecánico para mantener las fibras vegetales unidas. También reduce la penetración del agua a través de las paredes celulares del xilema, por tanto tiene un papel importante en el transporte de agua y nutrientes. Protege a las plantas contra la degradación, impidiendo el paso de enzimas destructivas a través de la pared celular vegetal. La lignina está covalentemente unida a la hemicelulosa, la cual a su vez está unida a la celulosa a través de una extensa red de enlaces de hidrógeno [43].

Los elementos básicos de la lignina son tres diferentes unidades de fenilpropano: alcohol sinapílico, coniferílico y cumarílico (Figura 1.9). La estructura compleja y tridimensional se forma a partir de la polimerización oxidativa de los alcoholes aromáticos [41]. Es el polímero natural más complejo en relación a su estructura y heterogeneidad, y por ello no es posible detallar una estructura completamente definida. Es una parte integral de los materiales lignocelulósicos, con cantidades que varían entre aproximadamente 10-30%, aunque algunos materiales poseen un mayor contenido de lignina [43].

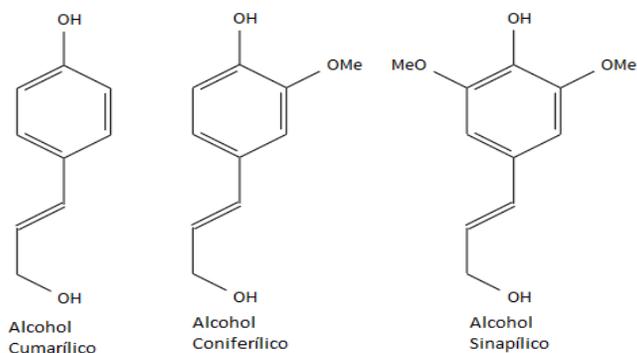


Figura 1.9 Unidades básicas de la lignina.

Dentro de la compleja matriz de la lignina se encuentran diversos grupos funcionales como fenólicos, metoxílicos y carbonilos, que imparten una elevada polaridad y reactividad a la macromolécula de la lignina, lo cual podría favorecer la adsorción de compuestos orgánicos, donde se pueden incluir los hidrocarburos aromáticos [37]. Los compuestos aislados de lignina han sido usados para remover colorantes, pesticidas, fenoles, etc., los cuales tienen en común la presencia de anillos aromáticos en su estructura [43].

1.2.9 Materiales de Coco

La palma de coco (*Cocos nucifera L.*), es un cultivo tropical por excelencia. Es llamada el “árbol de los mil usos” porque cada parte de ella es útil al ser humano, ya que se derivan una infinidad de productos y subproductos en beneficio de varios sectores (comercialización, industrial, alimentación humana y animal, medicina, ambiental, ornamental, artesanal, etc.). Su fruto (Figura 1.10) es una drupa, de 20 a 30 cm de diámetro, que pesa alrededor de 1.5 kg, con epicarpio brillante, mesocarpio fibroso de color castaño a rojizo y endocarpio lignificado que encierra una sola semilla. El endospermo o reserva alimenticia de la semilla está formado por una porción carnosa o albuminosa y un jugo lechoso dulce, denominados respectivamente como carne y agua de coco. El endospermo carnoso seco se utiliza para producir la copra. Los frutos requieren de 9 a 10 meses para madurar. Son muy numerosas las actividades que se desarrollan en torno al cultivo, entre las que destacan, la cosecha la producción y transporte de la copra, elaboración de coco rallado, artesanías, carbón, dulces, el comercio de fruta fresca y agua, etc. [44].

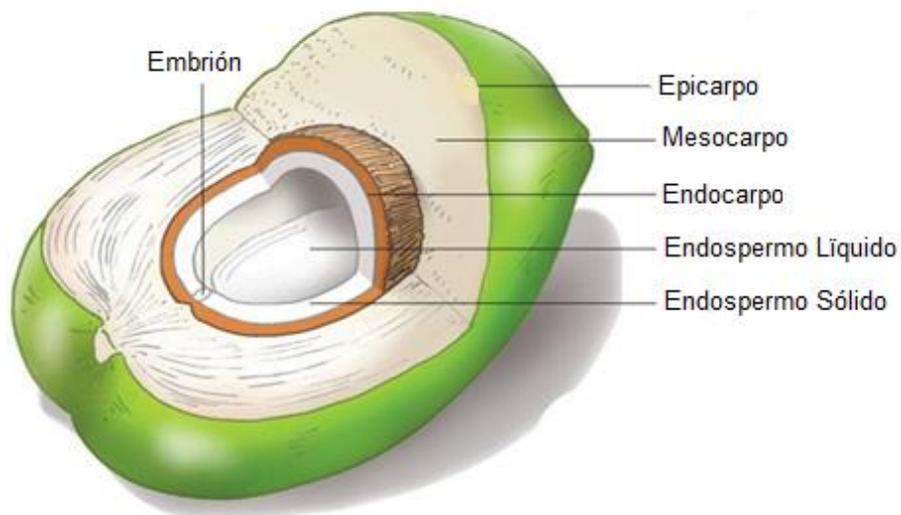


Figura 1.10 Partes del coco [81].

Existen, aproximadamente, 92 países productores de coco en el mundo. México se ubica dentro de los 10 principales productores a nivel mundial, donde los países más destacados son Filipinas, Indonesia e India. La producción mundial que se reportó en 2012 fue de 3,485,964 toneladas donde Filipinas fue el líder mundial con el 41.12% de la producción, seguido de Indonesia con el 24.58%, y en tercer lugar aparece India con 11.84%. México ocupó el quinto lugar de la

producción con un 3.78%, lo cual equivale a 131,700 toneladas [44]. La producción de cocotero en México se ha desarrollado en las zonas tropicales y subtropicales de la costa localizándose principalmente en 13 estados, los cuales pueden dividirse en dos zonas:

- I. Golfo-Mar Caribe
 - a. Veracruz
 - b. Tabasco
 - c. Campeche
 - d. Yucatán
 - e. Quintana Roo
- II. Pacífico
 - a. Sinaloa
 - b. Nayarit
 - c. Jalisco
 - d. Colima
 - e. Michoacán
 - f. Guerrero
 - g. Oaxaca
 - h. Chiapas

Es importante mencionar que la producción es normalmente estimada usando reportes de la producción de copra, áreas plantadas o promedios administrativos, ya que dada la naturaleza de la producción de coco, es imposible hacer un conteo acertado del número de cocos. En cuanto a su composición, algunos de los grupos funcionales que han sido identificados en los materiales de coco son: alcanos, alquinos, fenoles, fracciones aromáticas y alifáticas, carboxílicos, aminas e hidroxilos [38, 62].

Este trabajo de tesis se enfoca en la aplicación de residuos lignocelulósicos de las fracciones de cáscara de coco, las cuales son: cáscara de coco (CsF), cáscara de coco con fibra (CcF) y fibra de coco (F). Como ya se mencionó, estos materiales están disponibles en México en gran cantidad, por ello la generación de estos residuos lignocelulósicos es amplia y hacen factible el empleo de estos materiales para su estudio como removedores de hidrocarburos solubles en agua.

Capítulo 2

2.1 Estado del Arte

El interés en la utilización de alternativas económicas de remediación se ha incrementado significativamente, como consecuencia diversos investigadores han llevado a cabo estudios para analizar la factibilidad y potencial de la biosorción empleando materiales lignocelulósicos. La gran mayoría de las investigaciones se han enfocado en la remoción de metales, donde se han variado y estudiado una gran cantidad de parámetros (pH, temperatura, dosis de adsorbente, tamaño de partícula, etc.). Se han llevado a cabo estudios de remoción de metales como: cadmio, cromo, cobre, plomo, níquel, zinc y mercurio. Para el caso de colorantes, destacan el azul de metileno, violeta de genciana, cristal violeta, rojo de metilo y rojo Congo [36].

2.1.1 Biosorción de hidrocarburos solubles en materiales lignocelulósicos

La biosorción incluye una combinación de varios mecanismos como: atracción electrostática, complejación, intercambio iónico, enlaces covalentes, fuerzas de van der Waals y precipitación. La biosorción de metales pesados ha sido examinada extensivamente, sin embargo los estudios sobre la remoción de compuestos orgánicos han emergido solo en años recientes. Las investigaciones se han limitado a contaminantes orgánicos específicos como los compuestos fenólicos, hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAPs), pesticidas y herbicidas orgánicos [35]. Por otra parte, existe la necesidad de elucidar la relación entre las propiedades fisicoquímicas de los biosorbentes y el mecanismo de adsorción de compuestos orgánicos. Los mecanismos de adsorción de compuestos orgánicos tóxicos sobre biosorbentes son todavía controversiales y una teoría no puede explicar adecuadamente el fenómeno de adsorción. Algunos de los mecanismos de adsorción propuestos para compuestos orgánicos incluyen partición, intercambio catiónico, enlaces de puente de hidrógeno e interacciones electrostáticas [35].

Algunos de los biosorbentes empleados para remover hidrocarburos aromáticos han sido cáscara de coco verde, bagazo de caña de azúcar, quitina, quitosano, madera de bambú y pino, y cáscara de arroz. Estos estudios se han centrado en la remoción de hidrocarburos poliaromáticos como: naftaleno, pireno, fenantreno y acenafteno. Por otra parte es común que a los biosorbentes se les hagan ciertas

modificaciones para mejorar determinadas propiedades que den como resultado una mayor capacidad de adsorción [35]. Agarry *et al* [45], reportaron el uso de residuos de hojas de té para remover naftaleno. Se evaluaron factores como concentración inicial, tiempo de contacto, dosis de biosorbente, pH y temperatura. Los datos de equilibrio de adsorción se ajustaron mediante los modelos de Langmuir, Freundlich, Temkim y Dubinin-Radushkevich, los autores no explican la razón de emplear tales modelos. Para los experimentos de equilibrio y cinética de adsorción se utilizó un volumen de trabajo de 100 mL, una concentración inicial de 100 mg/L, con una dosis de 2 g de biosorbente (q_e máxima de 5 mg/g). El equilibrio se consiguió después de los primeros 80 minutos. No se presentaron datos sobre la identificación y cuantificación de grupos funcionales, así como la distribución de cargas del material.

Younis *et al* [46], investigaron el uso de residuos de biomasa utilizada para la producción de bioetanol, como biosorbentes de bajo costo (paja de arroz y bagazo de caña de azúcar) para la remoción de hidrocarburos aromáticos policíclicos. El equilibrio de biosorción se logró en aproximadamente 180 minutos. Las capacidades de adsorción reportadas fueron: 3.61, 1.01 y 0.86 mg/g de naftaleno, antraceno y pireno, respectivamente, para bagazo de caña de azúcar. Para el caso de paja de arroz se obtuvieron valores de 3.35, 0.77 y 0.73 mg/g para naftaleno, antraceno y pireno (en ambos casos se usó una C_0 de 150 mg/L de naftaleno). Los autores reportan que el mecanismo de adsorción fue dominado por la combinación de adsorción física y química, más no se da un argumento sólido al respecto de este fenómeno, y tampoco se muestran datos de la caracterización del material. Por otro lado, Zhang *et al* [47], investigaron la sorción de naftaleno, acenafteno y fenantreno en lignina. La amorfa estructura de la lignina proporcionó suficiente sorción, dominada por el mecanismo de partición, y se reportó la hipótesis de que la atracción entre moléculas de HAPs y fracciones aromáticas de la lignina se debió a interacciones aromáticas. El tiempo que se requirió para llegar al equilibrio es menor a 24 horas. Todas las isothermas de adsorción fueron lineales, indicando que el proceso de partición fue el que se llevó a cabo. Para el caso de naftaleno se muestra una q_e máxima de 300 mg/kg. Se aclara, que el término “interacciones aromáticas” se emplea a lo largo de este trabajo para describir las interacciones que se dan entre compuestos con estructura aromática, debido a fuerzas que involucran moléculas ricas en electrones π , de acuerdo a lo reportado en la literatura [35, 69, 70, 72-74].

Por otra parte, es importante mencionar que se han realizado investigaciones sobre el empleo de sorbentes naturales como un método para la remoción de compuestos del petróleo (diésel, keroseno, petróleo crudo, etc.) de aguas residuales [6-9]. Estos estudios han mostrado que la adsorción de petróleo está

altamente relacionada con los grupos funcionales presentes en los sorbentes. Dentro de estos grupos se destacan aquellos con enlaces O-H, C=O y C-O. Otra importante característica es la morfología del sorbente, por ejemplo, las estructuras huecas que poseen ciertas fibras, elevan el área disponible para llevar a cabo el proceso adsorción. Algunos de los materiales que se han empleado son bagazo de caña de azúcar, cáscara de arroz, paja de cebada, lana de algodón, residuos de madera, cáscara de nuez, fibras de coco; entre otros materiales provenientes de residuos de plantas y animales [48-51]. Las propiedades que influyen en el uso de un sorbente natural para la remoción de compuestos derivados del petróleo son: hidrofobicidad, presencia de grupos funcionales (alifáticos, alcanos, alcoholes, ácidos grasos, etc.), morfología superficial (estructuras tubulares huecas), área específica, tamaño de poro y flotabilidad. Los dos principales problemas que se han observado en el uso de sorbentes naturales, para la remoción de fracciones del petróleo de elevado y mediano peso molecular, son la baja hidrofobicidad y flotabilidad [48].

En cuanto al uso de los desechos agrícolas a base de coco, estos han recibido atención como biosorbentes efectivos dado el bajo costo y potencial de adsorción para la remoción de varios contaminantes acuáticos. Este desecho agrícola está disponible abundantemente, y su elevada capacidad de adsorción y bajo costo son factores importantes que lo hacen ser una alternativa económica para el tratamiento de aguas. Los biosorbentes a base de coco se han aplicado principalmente en la remoción de metales (cromo, cadmio, cobre, zinc, níquel, plomo, mercurio, arsénico, etc.), colorantes (rodamina B, rojo Congo, azul de metileno, etc.), compuestos fenólicos, aniones inorgánicos (fosfatos, sulfatos, flúor, etc.) y radionucleidos (uranio y cesio) [52].

En cuanto a su uso para la remoción de uno de los contaminantes modelo estudiados en el presente proyecto, solo se encuentra un reporte previo. Owabor *et al* [53], investigaron el uso de cáscara de coco como un adsorbente de bajo costo no convencional para la remoción de naftaleno y pireno de agua residual sintética. Se variaron las concentraciones iniciales de naftaleno y pireno, la dosis de adsorbente, el tamaño de partícula y el tiempo de agitación. Los experimentos de adsorción se realizaron manteniendo el pH del agua en 7. La adsorción de naftaleno y pireno (a una concentración inicial de 100 mg/L) se incrementó conforme se aumentó la velocidad de agitación y la concentración inicial. El porcentaje de remoción disminuyó conforme se incrementó la concentración inicial de los adsorbatos. La capacidad máxima de adsorción (q_{max}) obtenida con el modelo de Langmuir fue de 24.3 mg/g a pH 7 con un tamaño de partícula de 0.6 mm. Cabe mencionar que no se presentan datos de la caracterización del material, ni de las posibles interacciones que existen entre adsorbatos y

adsorbente que permitan elucidar un posible mecanismo de adsorción. Para el caso de benceno y tolueno, no se encontraron estudios que reporten su remoción con biosorbentes de fracciones de coco o algún otro material lignocelulósico.

2.2 Motivación de esta investigación

Los estudios de remoción de hidrocarburos aromáticos de soluciones acuosas, empleando biosorbentes, son escasos [45-51]. En el caso del empleo de fracciones de la cáscara de coco, sólo se cuenta con un estudio, donde se usa naftaleno y pireno como adsorbatos [53], en éste reporte no se profundiza en la caracterización del biosorbente ni en el posible mecanismo de interacción de éste con los compuestos químicos empleados, además el biosorbente estudiado fue únicamente la cáscara de coco. Por otro lado, es importante estudiar las fracciones de la cáscara de coco, dado que los residuos de la industria cocotera son producidos en gran cantidad en México [44], esto hace que estén ampliamente disponibles y por tanto es significativo analizar estrategias para valorizarlos. Por ello, es importante analizar sus características fisicoquímicas, que permitan un análisis completo para relacionar sus propiedades con un posible mecanismo de interacción con los compuestos en estudio. Dado que una mayor comprensión del proceso permitirá tener la información necesaria para proponer un diseño más completo de un sistema de tratamiento continuo, que pueda simular una barrera permeable reactiva. Por otra parte, de acuerdo a la revisión bibliográfica, no existe ningún reporte en donde se emplee un residuo lignocelulósico en una barrera permeable reactiva a nivel laboratorio o en campo. Por tanto, su análisis en un proceso en lote sienta un precedente sobre su potencial para ser usando en un sistema en continuo que simule una barrera permeable reactiva.

Capítulo 3

3.1 Justificación

La industria petrolera se encuentra establecida en el país desde principios del siglo pasado y ha sido una constante fuente de contaminación de hidrocarburos, siendo los compuestos solubles los más importantes desde el punto de vista toxicológico. El impacto que tiene la contaminación afecta diversos cuerpos de agua, donde se incluyen los acuíferos. Una barrera permeable reactiva permite la remoción de hidrocarburos solubles en agua subterránea, por ello es importante estudiar los materiales con un elevado potencial para este fin. Además es fundamental elucidar los procesos que se ven involucrados durante la remoción de contaminantes. Las fracciones de cáscara de coco son residuos lignocelulósicos producidos en grandes cantidades en el país, por tanto pueden ser valorizados como materiales adsorbentes para la remoción de hidrocarburos solubles en agua.

3.2 Hipótesis

La hidrofobicidad y grupos funcionales de las fracciones de la cáscara de coco permitirán adsorber hidrocarburos solubles (benceno, tolueno y naftaleno) por medio de fuerzas de atracción de corto alcance.

3.3 Objetivo general

Evaluar la eficiencia de remoción de benceno, tolueno y naftaleno en soluciones acuosas empleando las fracciones de cáscara de coco como concentradores de hidrocarburos en un proceso en lote.

3.4 Objetivos específicos

- i. Determinar el área BET y el volumen de poro de las fracciones de cáscara de coco, determinando el área específica del material y la distribución del tamaño de poro de los materiales adsorbentes, usando la técnica de fisisorción de Nitrógeno, para relacionar las propiedades texturales de los materiales con el mecanismo de adsorción.

- ii. Determinar la densidad de cargas de los materiales mediante titulaciones potenciométricas, para identificar el punto de carga cero de los biosorbentes.
- iii. Determinar la cantidad de C, H, O y N de las fracciones de coco, mediante la técnica de análisis elemental.
- iv. Cuantificar los principales componentes de los materiales de coco: determinando los porcentajes de las fracciones de lignina, celulosa y hemicelulosa, usando un método de extracción secuencial.
- v. Determinar y cuantificar los grupos funcionales de las fracciones del coco mediante FTIR y titulaciones potenciométricas.
- vi. Determinar la capacidad de adsorción de las fracciones de la cáscara de coco, mediante isothermas de adsorción.
- vii. Determinar la cinética de adsorción de los contaminantes en el biosorbente.

Capítulo 4

4 Materiales y métodos

4.1 Biosorbentes

Cáscara de coco sin fibra (CsF), cáscara de coco con fibra (CcF) y fibra de coco (F) fueron los materiales adsorbentes evaluados para remover benceno, tolueno y naftaleno de una solución acuosa. Todos los materiales se secaron a temperatura ambiente y se expusieron directo al sol durante una semana. Después de esto la CsF y CcF se molieron y tamizaron, para obtener un tamaño de partícula entre 0.5 y 1.7 mm. La fibra se cortó a una longitud de aproximadamente un 1 cm. Después de esto los materiales se lavaron con agua desionizada para remover partículas sólidas, los lavados se hicieron hasta que se obtuviera agua de lavado sin color. Finalmente, los biosorbentes se secaron en una estufa a 50°C durante 48 horas y después fueron almacenados hasta que los experimentos se llevaron a cabo.

4.2 Compuestos químicos

Se emplearon reactivos grado analítico, adquiridos de Sigma Aldrich con un grado de pureza mayor al 99%. Soluciones patrón se prepararon cada vez que se realizó un experimento, para ello se emplearon las concentraciones máximas de solubilidad de cada uno de los tres compuestos de estudio, es decir, para naftaleno 30 mg/L, para tolueno 500 mg/L y para benceno 1780 mg/L. Agua desionizada, con una resistencia de 18 MΩ/cm, se utilizó para preparar todas las soluciones.

4.3 Caracterización física

El área específica y distribución de tamaño de poro de los tres biosorbentes (CsF, CcF y F) fueron determinadas mediante el método de fisisorción de Nitrógeno, utilizando un analizador de superficie (Micrometrics ASAP 2020). El área específica fue estimada a través del método de BET y la distribución del tamaño de poro se obtuvo a partir de la información conseguida a través de la teoría funcional de la densidad (DFT). Para comprender las características correspondientes a la morfología del material, micrografías de la cáscara y fibra de coco fueron tomadas, para ello se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido (FEI Quanta 200 Environmental SEM).

4.4 Titulaciones potenciométricas

Titulaciones potenciométricas fueron conducidas para determinar la distribución de carga de los materiales y cuantificar los grupos funcionales de los biosorbentes. Primero se pesó 0.1 g de biosorbente, finamente molido, y se colocó en un vaso de polietileno de 100 mL, ahí se agregaron 50mL de una solución 0.01 N de NaCl como electrolito de soporte. Esta mezcla se agitó durante 12 horas, para posteriormente colocarla en una tituladora automática (Mettler Toledo T70). Previo a comenzar la titulación se saturó la solución con N₂ para evitar la disolución de CO₂. La titulación se llevó a cabo a través del software LabX for Titrator, dentro un intervalo de pH de 3 a 11 y mediante adición progresiva de 0.001 mL de NaOH 0.1 N, durante este proceso se mantuvo una agitación constante bajo una atmósfera de N₂. La adición de titulante se realizó hasta que un valor estable de pH fue obtenido. Los resultados se analizaron en el software SAEIUS, el cual proporciona la variación de la carga superficial con respecto al pH y determina la concentración de los grupos funcionales con respecto a su valor de pKa.

4.5 Análisis elemental

Para conocer el contenido de C, H, O y N se llevó a cabo el análisis elemental de las muestras. Previamente se dejaron secar las muestras a 60°C durante dos horas, posteriormente se pusieron en un desecador. A continuación se pesaron 0.5 mg de cada biosorbente, los cuales se dispusieron en capsulas de aluminio que fueron selladas manualmente. Estas se oxidaron completamente dentro de un Sistema de Combustión Elemental (COSTECH Modelo 4010), para que se generaran los diferentes productos de combustión, CO₂, H₂O y N₂; estos gases se separaron y detectaron selectivamente por el equipo. Finalmente se cuantificó la cantidad de C, H y N, el O se obtuvo por diferencia de estos.

4.6 Identificación de los grupos funcionales

El análisis de Reflexión Total Atenuada acoplada a espectrometría de Infrarrojo con Transformada de Fourier (ATR-FTIR), se llevó a cabo mediante un Thermo-Nicolet, Nexus 470 FT-IR para identificar los grupos funcionales presentes en los biosorbentes. Primeramente los biosorbentes fueron molidos y después secados a 50°C durante 24 horas. Los espectros fueron obtenidos en el intervalo de 500-4000 cm⁻¹, con 4 cm⁻¹ de resolución y con un promedio de 64 escaneos. Finalmente se identificaron los grupos funcionales en base a las bandas de transmitancia obtenidos.

4.7 Análisis de fibras

Las principales fracciones presentes en los residuos lignocelulósicos de coco (celulosa, hemicelulosa y lignina) fueron cuantificados por diferencia, después de obtener la fibra por detergente neutro (NDF), la fibra por detergente ácido (ADF) y la lignina por detergente ácido (ADL). El método empleado fue la técnica de bolsa de filtro usando un analizador de fibras ANKOM 200. Las muestras molidas de los biosorbentes fueron secadas durante 24 horas a 40°C en una estufa, posteriormente fueron pesados al menos 500 mg de cada biosorbente y colocados dentro de las bolsas de filtro usadas para las pruebas, los resultados fueron obtenidos por duplicado. Aunque los procedimientos de extracción de fibras no son completamente selectivos, los residuos que permanecen después de cada extracción pueden ser relacionados a la estructura de cierto biopolímero. Los residuos que permanecen después del procedimiento de NDF son ricos en celulosa, hemicelulosa y lignina, para los residuos de ADF se tiene un remanente con celulosa y lignina. Finalmente la fracción rica en lignina es obtenida después del procedimiento ADL.

4.8 Experimentos de adsorción

Se prepararon las soluciones patrón de los tres contaminantes. Apropiadas diluciones se realizaron para conducir los experimentos de adsorción con concentraciones en los intervalos de 3.6-30 mg/L, 60-500 mg/L y 213-1780 mg/L para naftaleno, tolueno y benceno respectivamente. La masa utilizada para las pruebas fue de 0.05 g de CsF y CcF, en el caso de la fibra de coco la masa utilizada fue de 0.015 g. El volumen de trabajo fue de 0.025 L en un recipiente de vidrio ámbar con tapa de teflón, que se llenó sin espacio libre de cabeza. Para alcanzar el equilibrio de adsorción se dejaron los frascos durante dos días a 25°C con una agitación de 110-120 rev/min. Posteriormente, se determinó la concentración final de los compuestos mediante el espectro UV-VIS (Thermo Aquamate) a las longitudes de onda de 284, 261 y 254 nm para naftaleno, tolueno y benceno, respectivamente.

4.8.1 Evaluación del efecto del pH y la materia orgánica disuelta

Para cada compuesto químico se prepararon soluciones ajustadas a pH 6, 7, 8 y 9. Se evaluó la capacidad de adsorción para cada compuesto, empleado una concentración inicial de 30, 500 y 1500 mg/L de naftaleno, tolueno y benceno, respectivamente, todos diluidos en agua desionizada. La masa utilizada de CcF fue de 0.05 g, en un volumen de trabajo de 0.025 L en un recipiente de vidrio ámbar con tapa de teflón, que se llenó sin espacio libre de cabeza. Para alcanzar

el equilibrio de adsorción los experimentos se dejaron durante dos días a una agitación de 110-120 rev/min, a una temperatura de 25°C. Finalmente, se determinó la concentración final de los compuestos mediante el espectro UV-VIS (Thermo Aquamate) a las longitudes de onda de 284, 261 y 254 nm para naftaleno, tolueno y benceno, respectivamente.

Para el efecto de la materia orgánica disuelta se empleó agua proveniente de la Presa San José, ubicada en la ciudad de San Luis Potosí. Se recolectaron 10 L de agua en un recipiente plástico y se mantuvo a una temperatura de 4°C. Previo a los experimentos, el agua fue filtrada, usando filtros de microfibra de vidrio (934-AH), con un diámetro de poro de 1.5 μm . Se caracterizó el agua, determinando sus concentraciones de metales mediante ICP-OES (Varian 730-ES), las concentraciones de nitratos, sulfatos, fosfatos, cloruros y carbonatos fueron determinadas mediante electroforesis capilar (Agilent 1600). El contenido de carbono orgánico total se midió usando el equipo Total Organic Carbon Analyzer (TOC-VCSN SHIMADZU). Los experimentos se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones descritas en el párrafo anterior.

4.9 Cinéticas de adsorción

Las concentraciones empleadas de benceno, tolueno y naftaleno fueron de 1500, 500 y 26 mg/L respectivamente. Las cinéticas de adsorción se hicieron colocando 0.05 g de CcF en un volumen de 0.0135 L de solución, en un recipiente de vidrio ámbar con tapa de teflón, que se llenó sin espacio libre de cabeza. Los frascos se mantuvieron a 25°C y a 110-120 rev/min. Para cada cinética se usaron 15 muestras, cada frasco se muestreo en un intervalo de tiempo de 5, 10, 15, 30, 45, 60 y 90 minutos, 2, 3, 5, 7, 10, 15, 20 y 30 horas. Finalmente, se determinó la concentración final de los compuestos mediante el espectro UV-VIS (Thermo Aquamate) a las longitudes de onda de 284, 261 y 254 nm para naftaleno, tolueno y benceno, respectivamente.

4.9.1 Cinéticas equimolares de benceno, tolueno y naftaleno, y efecto de la materia orgánica disuelta

Se preparó una solución stock conteniendo los tres compuesto de estudio, las concentraciones de benceno, tolueno y naftaleno fueron de 15.2, 18 y 25 mg/L respectivamente; esto para tener una solución con la misma concentración de moles, 195 μM . Las cinéticas de adsorción equimolares se hicieron colocando 0.13 g de CcF en un volumen de 0.035 L de solución, en un recipiente de vidrio ámbar con tapa de teflón, que se llenó sin espacio libre de cabeza. Los frascos se mantuvieron a 25°C y a 110-120 rev/min. Se usaron 15 muestras, cada frasco se

muestreo en un intervalo de tiempo de 5, 10, 15, 30, 45, 60 y 90 minutos, 2, 3, 5, 7, 10, 15, 20 y 30 horas. Finalmente se determinó la concentración final de los compuestos mediante un cromatógrafo de líquidos de alta resolución (HPLC Agilent 1260), equipado con un detector de arreglo de fotodiodos y columna en fase reversa C-18 (Gemini phenomenex): se usó una mezcla de acetonitrilo-agua (80:20/V:V) como fase móvil a un flujo de 0.5 mL/min, un volumen de inyección de 15 μ L y la detección se realizó a la longitud de onda de 200 nm. Para evaluar el efecto de la materia orgánica se desarrolló todo el experimento de la misma manera que se describe anteriormente, usando agua de la presa en vez de agua desionizada. El agua proveniente de la presa se caracterizó de la misma manera que se describe en la sección 4.8.1.

Capítulo 5

5 Resultados y discusión

5.1 Área específica y distribución del tamaño de poro

El área específica y la distribución de tamaño de poro de los tres biosorbentes (CsF, CcF y F) fueron determinadas mediante isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K. Los resultados más relevantes se muestran en la Tabla 5.1. La DFT provee un método para determinar microporos, mesoporos y macroporos en una distribución continua de volumen de poros [32]. El área específica de un material es generalmente determinada mediante el uso de la ecuación de BET (Brunauer, Emmett y Teller). Esta ecuación describe la formación de multicapas de gas condensado, la cual ocurre cuando el gas (nitrógeno) está en contacto con el sólido [28].

Tabla 5.1 Caracterización física de las fracciones de cáscara de coco.

| Biosorbentes | Volumen de Poro (cm ³ /g) | | | Área BET (m ² /g) |
|--------------|--------------------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------------|
| | Microporos | Mesoporos | Macroporos | |
| CsF | 1.86 x 10 ⁻⁵ | 7.3 x 10 ⁻⁴ | 7.14 x 10 ⁻⁴ | 0.4052 |
| CcF | 1.55 x 10 ⁻⁵ | 7.2 x 10 ⁻⁴ | 8.71 x 10 ⁻⁴ | 0.4091 |
| F | 1.61 x 10 ⁻⁴ | 9.1 x 10 ⁻⁴ | 1.05 x 10 ⁻³ | 0.751 |

Primeramente puede observarse que el volumen de poros que poseen las fracciones de coco es escaso, con respecto a un material poroso, como el carbón activado. Se sabe que el desarrollo de la estructura porosa se lleva a cabo durante el proceso de activación de un material. Este proceso mejora el volumen e incrementa el diámetro de los poros. Uno de los factores que determina la estructura de los poros y la distribución de su tamaño, es la naturaleza del material que se emplea como materia prima. Por tanto, el bajo volumen de poros que se observa en las muestras es muy común para los biosorbentes, ya que son materiales sin un tratamiento previo que aumente su porosidad. Los poros son clasificados de acuerdo a la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC por sus siglas en inglés) dentro de tres grupos [32, 54]: microporos (diámetro menor a 2 nm), mesoporos (diámetro de poro de 2-50 nm) y macroporos (diámetro mayor a 50 nm). El siguiente parámetro es el área específica o el área BET, la cual también es escasa. Los valores para CsF y CcF son similares,

mientras que este valor es casi el doble para la F. Estos valores tan bajos de las áreas son normales y están asociados con muestras sin ningún tratamiento previo.

El hecho de que un material posea una elevada área específica y volúmenes de poros no necesariamente significa una elevada capacidad de adsorción. Una de las razones es que en algunas ocasiones los contaminantes son demasiado grandes para entrar en los poros e incluso obstruyen la entrada a estos, como se puede apreciar en la Figura 5.1. Además, el transporte de masa por difusión se puede dificultar y por consiguiente limitar el proceso de adsorción en los microporos (dado su pequeño tamaño). En el caso de las fracciones de la cáscara de coco, este problema podrá considerarse mínimo o nulo, dada la escasa estructura microporosa del material. Por otra parte, para que se lleve a cabo el proceso de adsorción también deben tomarse en cuenta factores como la morfología del material, los grupos funcionales de su superficie, así como la distribución de cargas de este; estos dos últimos factores se mencionaran en la sección 5.4.

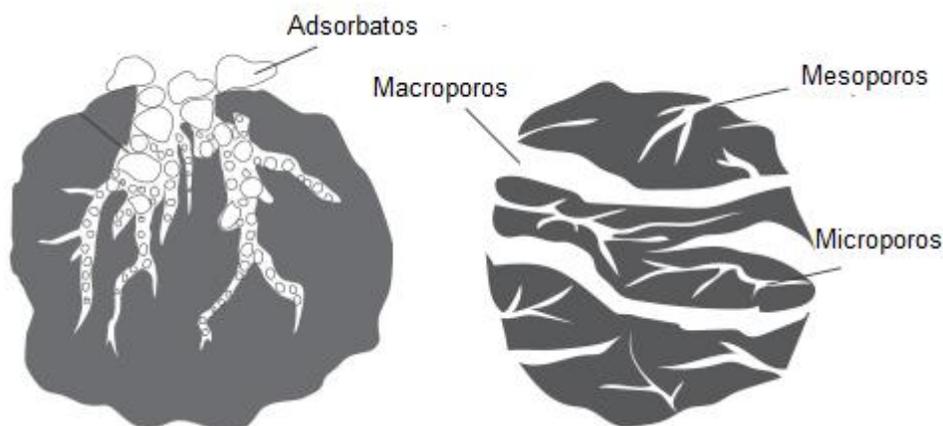


Figura 5.1 Esquema de la relación entre tamaño de poros y tamaño del adsorbato [82].

Se sabe que la escasa estructura porosa, de los biosorbentes, propicia que el proceso de adsorción se pueda llevar a cabo en la superficie, donde la fibra de coco posee una mayor área disponible para adsorber moléculas de hidrocarburos solubles. El hecho de que la fibra de coco posea las mejores características en cuanto a área específica, puede explicarse dada su estructura fibrosa que le permite poseer un arreglo tubular y hueco, lo cual se ha reportado mejora el proceso de adsorción de hidrocarburos [48]. Información sobre la morfología de los materiales se presenta a continuación.

Micrografías de la cáscara y fibra de coco fueron tomadas para poder comprender mejor las características correspondientes a la morfología del material, para ello se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido.

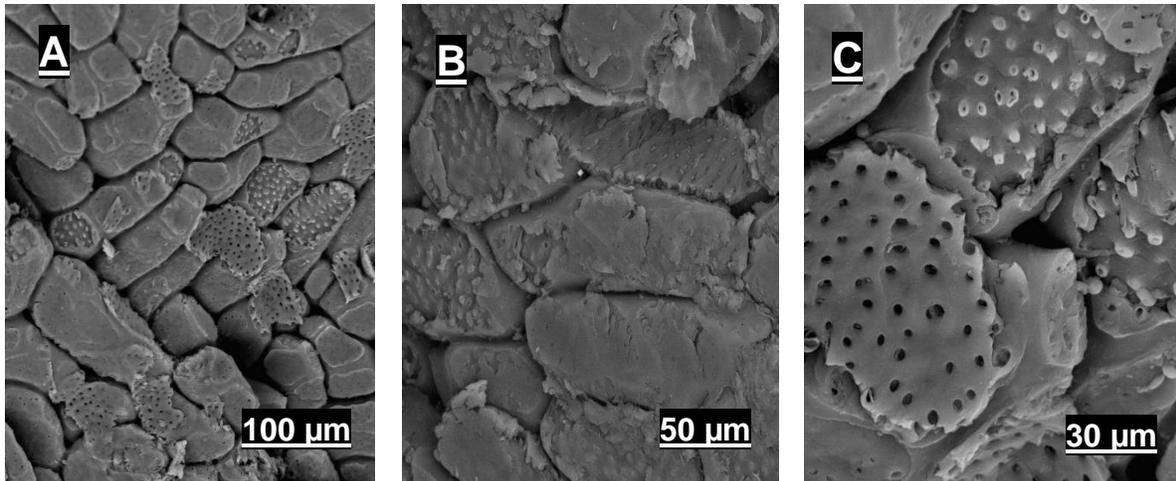


Figura 5.2 Micrografías de la cáscara de coco.

En las imágenes de la cáscara de coco (Figura 5.2), se observa que posee una superficie plana (A, B), conformada por bloques entre los cuales se pueden notar pequeños espacios, a su vez su superficie puede mostrar partes lisas y partes con estructuras expuestas donde también se aprecian ciertos poros en el material (C). Esto coincide con los resultados arrojados por las pruebas de fisisorción, ya que tal y como se muestra en las micrografías, CsF es un material con una escasa estructura porosa. La fibra de coco (Figura 5.3) presenta una serie de rugosidades y estructuras porosas (B, C) sobre su superficie, y a su vez se observa que presenta un arreglo interno del tipo tubular y hueco (A), lo cual coincide con lo descrito anteriormente y brinda soporte a la información de la caracterización física, con lo cual se explica la razón de que este biosorbente sea el que tenga la mayor área superficial. Más información acerca del análisis de los materiales de coco a través del uso de SEM se brinda en la sección 5.3.

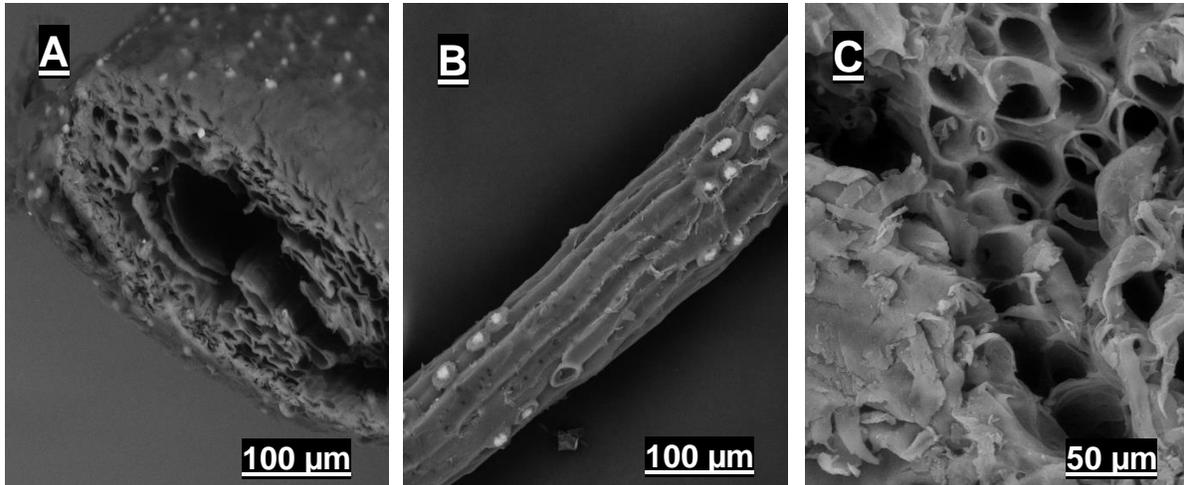


Figura 5.3 Micrografías de la fibra de coco.

5.2 Análisis de fibras

Las fracciones de cáscara de coco son residuos lignocelulósicos cuyos principales componentes son celulosa, hemicelulosa y lignina; estos son los bloques primarios de la pared celular. Además, también poseen pequeñas cantidades de pectina, proteínas, vitaminas, carbohidratos, enzimas, agua, lípidos y una pequeña porción de cenizas [32, 35]. El hecho de poseer esta diversidad de componentes, hace que también estén presentes diversos grupos funcionales, como amino, carbonilo, fenólico, amida, carboxílico, éster, etc.

La Figura 5.4 muestra los porcentajes asociados a cada una de las fracciones de los componentes del coco. Se puede ver que no hay diferencias significativas entre las cantidades de cada componente para cada muestra analizada. Reportes indican que los porcentajes asociados a los principales componentes varían acorde a la edad de la planta y de una especie a otra [29]. También se ha encontrado que materiales como la cáscara de coco tienen los contenidos más elevados tanto de celulosa, como de lignina [35]. Los compuestos solubles (10-11%) están formados principalmente por proteínas y azúcares. La celulosa es el principal compuesto en los tres biosorbentes (40-42%), esto es normal ya que es el principal constituyente de las paredes celulares de las plantas [55]. El contenido de hemicelulosa (23-25%) es bastante similar al de lignina (22%).

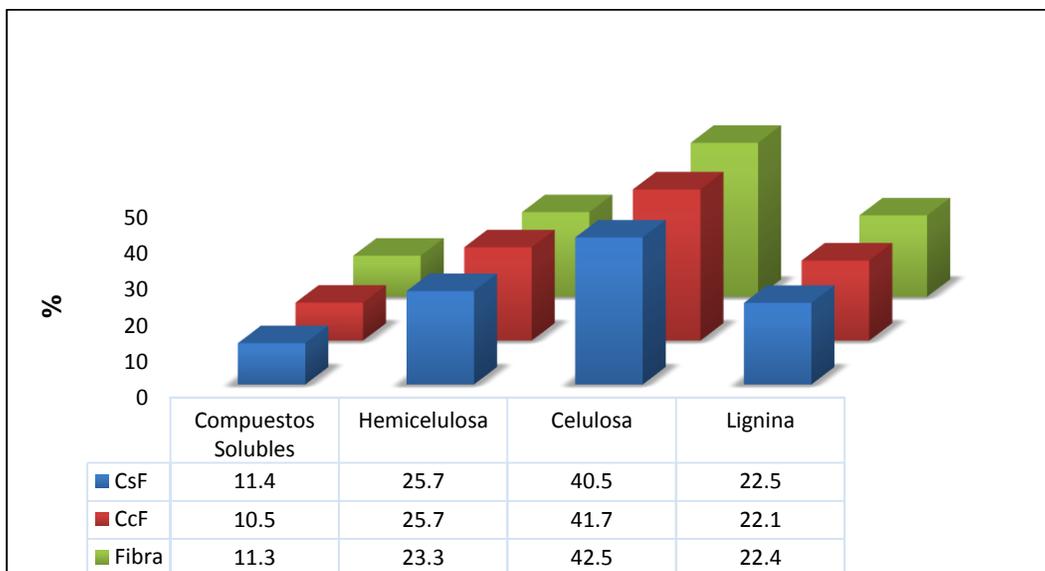


Figura 5.4 Principales componentes de las fracciones de cáscara de coco.

La importancia de conocer las principales fracciones asociadas a los biosorbentes, es determinar su importancia en el proceso de adsorción. Como se comentó en secciones anteriores, diversas investigaciones han hecho la hipótesis de que la lignina puede ser el principal medio de almacenamiento de contaminantes orgánicos, y que elevados contenidos de lignina resultan en una mayor afinidad con este tipo de compuestos [35, 47-49, 50, 56, 57]. La razón por la que la lignina puede presentar esta afinidad por compuestos orgánicos es su alta hidrofobicidad, la cual está determinada por la presencia de anillos aromáticos en su estructura [35, 47; 58]. Finalmente, algunos autores han sugerido que el potencial de la lignina puede ser restringido por los componentes polares y que bajos contenidos de azúcar (componente polar) en los biosorbentes podría mejorar las habilidades de adsorción de contaminantes orgánicos [35, 48, 56]. Sin embargo, es importante evaluar el aporte de cada fracción individual al proceso de adsorción, dado que cada una de ellas se encuentra dentro de la compleja matriz lignocelulósica que componen los biosorbentes empleados.

5.3 Análisis elemental

La Figura 5.5 muestra los resultados obtenidos empleando un Sistema de Combustión Elemental (COSTECH Modelo 4010), este permite conocer directamente el contenido de carbono, nitrógeno e hidrógeno, y por diferencia el contenido de oxígeno. Como se observa, el principal elemento presente en los compuestos de coco es el carbono. CcF posee un porcentaje ligeramente mayor (73.75%) que el de CsF (67.23%) y F (66.87%). En cuanto al hidrógeno (6.91-7.63%) y el nitrógeno (9.53-10.92%) no se observaron diferencias significativas

entre los tres materiales. En lo que se refiere al oxígeno, este tuvo una mayor presencia en CsF y Fibra (15.26% y 14.41%, respectivamente), comparado con el de CcF (6.13%), estos resultados toman en consideración un porcentaje de cenizas de 0.92, 1.4 y 2% para CsF, CcF y F, respectivamente. Tal y como se dijo anteriormente, el valor del oxígeno se obtiene por la diferencia respecto al contenido de los demás elementos, por ello fue importante considerar el porcentaje de cenizas de los materiales, ya que este tipo de análisis elemental no aporta información acerca del contenido de elementos inorgánicos presentes en la estructura de los biosorbentes.

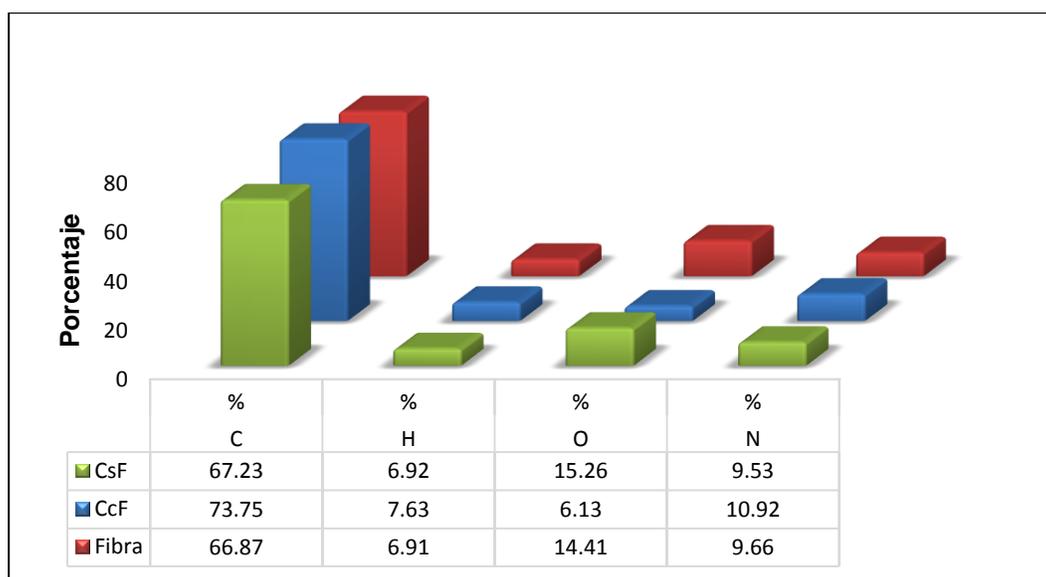


Figura 5.5 Contenido elemental de los biosorbentes.

Como se comentó en la sección anterior, se utilizó un microscopio electrónico de barrido para obtener información acerca de la morfología de las muestras, aunado a eso, éste análisis también permite identificar los elementos presentes en la superficie de los biosorbentes, todo esto mediante un detector de energía dispersiva (EDS por sus siglas en inglés). Como se muestra en la Figura 5.6, la morfología de la fibra de coco (B y D) presenta estructuras que no se observan en la cáscara de coco (A y C), estos arreglos se observaron en todas las fibras analizadas, así como en toda su superficie. Mediante el análisis elemental se determinó que, además de carbono y oxígeno, se encontraba presente silicio en las fibras. Por otra parte, al realizar un análisis completo de las secciones A y B se obtuvo que en la cáscara de coco no se encontraba presente silicio. Una razón por la que no se pudo detectar el silicio en la cáscara de coco mediante el EDS, es que éste sólo puede mostrar los elementos que se encuentran en la superficie de las muestras. Para cuantificar el contenido de silicio en las muestras de la cáscara y fibra de coco, se realizó un análisis mediante Espectroscopía de Emisión Óptica

de Plasma Acoplada Inductivamente (ICP-OES), esta técnica es capaz de detectar los elementos de una muestra que ha sido sometida a una digestión ácida, con lo cual se puede determinar el contenido de los elementos inorgánicos presentes. Mediante esta prueba se determinó que la cáscara de coco posee un porcentaje de 0.28% de silicio, mientras que la fibra posee 0.43%.

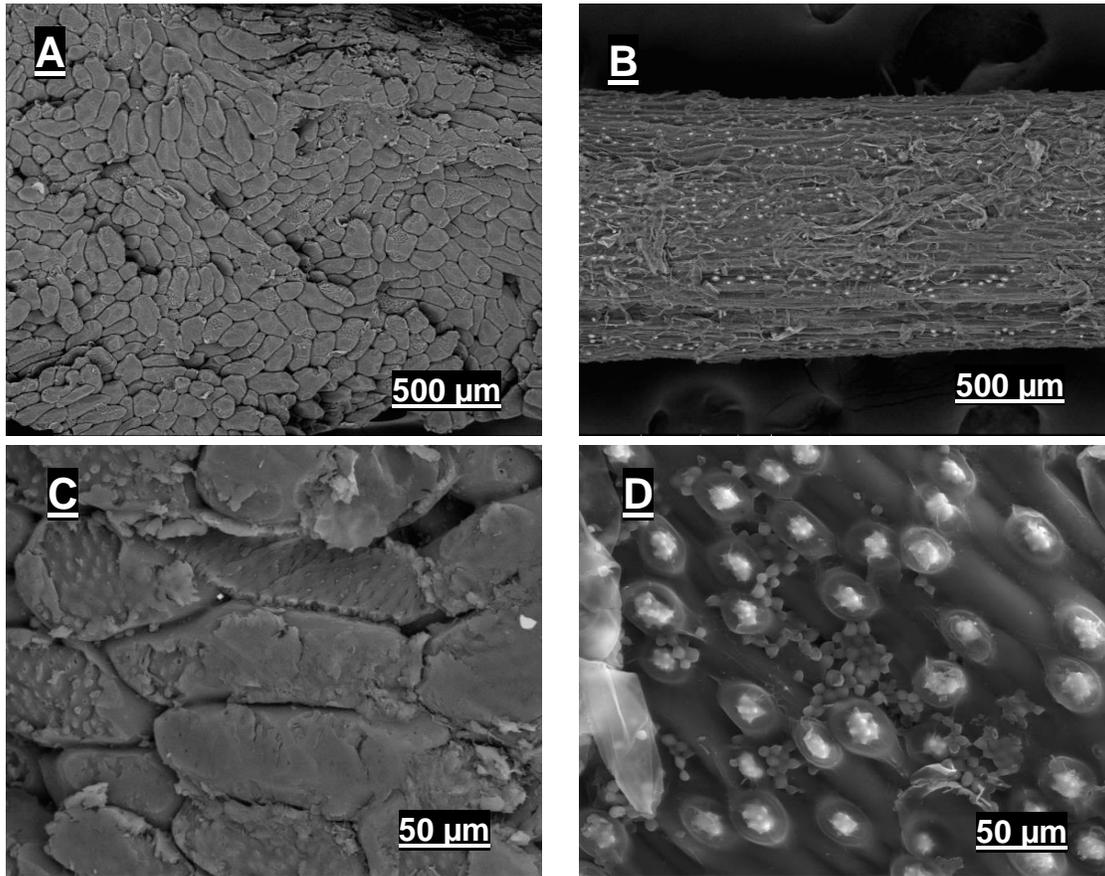


Figura 5.6 Micrografías de cáscara de coco (A y C) y fibra de coco (B y D).

El silicio es un elemento que está presente en las plantas, en cantidades equivalentes a macronutrientes como calcio, magnesio y fósforo, además es el segundo constituyente más abundante del suelo, solo después del oxígeno [59]. Los porcentajes encontrados en plantas van de 0.1-10% (valores que están dentro del porcentaje encontrado en CsF y F) [59-61]. El silicio es tomado por las raíces en forma de ácido silícico $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ y se transporta a otros tejidos (tallos, hojas, brotes) a partir del xilema [60, 61]. Cuando el ácido silícico excede una concentración de 2mM o se encuentra en las partes aéreas de las plantas, es polimerizado a gel de sílice ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) [60]. Investigaciones reportan que el silicio en los tejidos de las plantas se asocia a beneficios tales como: disminución de la toxicidad de metales (Al, Mn, Fe, etc.) y sales, mejora el balance de nutrientes, incrementa la resistencia a altas y bajas temperatura, entre otras [59,

60]. Un reporte reciente [61] muestra la factibilidad de obtener nanopartículas de silicio (SiO_2) a partir de residuos de cáscara y fibra de coco, dado que se ha determinado que las fracciones de coco son subproductos agrícolas que poseen un reservorio importante de silicio.

La importancia de esta sección radica en que conociendo los elementos presentes en los biosorbentes, se pueden relacionar con determinados grupos funcionales presentes en la estructura de las fracciones de cáscara de coco, los cuales podrían participar en el proceso de adsorción de acuerdo a sus características particulares. En la siguiente sección se presentan los grupos funcionales identificados en los biosorbentes, así como la concentración en que se encuentran algunos de ellos.

5.4 Grupos funcionales de los biosorbentes y distribución de cargas

Los espectros obtenidos del análisis de ATR-FTIR se muestran en la Figura 5.7. Como puede observarse, las bandas obtenidas para los tres biosorbentes son similares entre sí. La transmitancia de las bandas alrededor de 1750 y 1660 cm^{-1} se atribuyen a grupos carboxílicos asociados a compuestos alifáticos y aromáticos [29]. Los análisis también sugieren que los residuos lignocelulósicos también tienen grupos amina relacionados a las bandas de transmitancia en 1590 cm^{-1} , además bandas débiles alrededor de 894 y 1460 cm^{-1} son atribuidas a enlace C-N-O y N-H, respectivamente [29, 32]. Tal como se explicó anteriormente los principales componentes de los biosorbentes son celulosa, hemicelulosa y lignina, estos poseen grupos hidroxilo, los cuales son confirmados por las bandas alrededor de los 3350 cm^{-1} [29]. Por otra parte la transmitancia alrededor de 1030 cm^{-1} confirma la presencia de enlaces C-O y O-H que se encuentra asociada a vibraciones de tensión de estructuras fenólicas [32, 38], lo cual está relacionado con la estructura de la lignina. Es importante mencionar la presencia de sobretonos o combinación de bandas en el intervalo de 1800 - 2500 cm^{-1} , atribuido a las estructuras aromáticas relacionadas a la lignina [32, 38, 62]. Finalmente, grupos CH_3 y CH_2 regularmente presentan bandas características entre 2962 y 2872 cm^{-1} , estos grupos se asocian con estructuras de anillos aromáticos. Vibraciones de tensión de carbonilo ($-\text{C}=\text{O}$) y enlace sencillo carbono-oxígeno ($-\text{C}-\text{O}$) fueron localizadas cerca de 1750 y 1250 cm^{-1} . Todo lo anterior sugiere que las fracciones de la cáscara de coco están principalmente constituidas por grupos $-\text{OH}$, lo cual está relacionado con su estructura lignocelulósica y coincide con lo reportado en otros trabajos [38, 62]. El resumen de los principales grupos funcionales identificados en los materiales de coco se muestra en la Tabla 5.2.

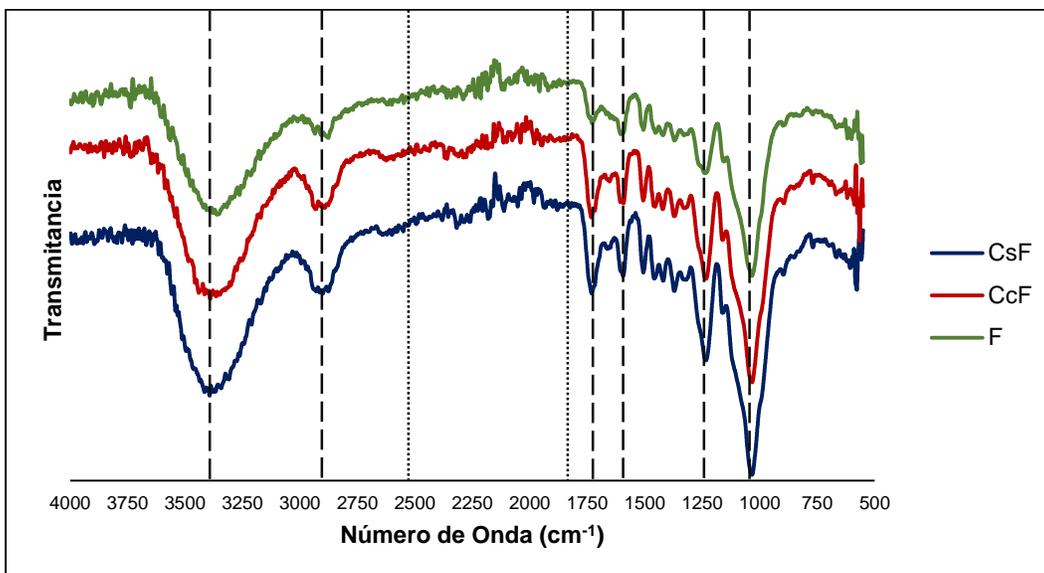


Figura 5.7 Espectros de ATR-FTIR de los materiales de coco.

Tabla 5.2 Grupos funcionales identificados en los biosorbentes.

| Banda (cm ⁻¹) | Enlace | Grupo Funcional |
|---------------------------|-----------------|-----------------|
| 1650, 1750 | C-O | Carboxilo |
| 1590 | N-H | Amina |
| 1250, 1750 | C=O | Carbonilo |
| 2900 | CH ₃ | Metil |
| 1030, 3350, | O-H | Fenólico |

Por otra parte se sabe que los grupos funcionales en los materiales adsorbentes están disociados o protonados en función del pH de la solución. Titulaciones potenciométricas han sido usadas para determinar la concentración y las constantes de equilibrio (pKa) de los grupos funcionales [29]. A razón de la diversidad de grupos funcionales presentes en la estructura de las fracciones de coco, es importante identificar y cuantificar los grupos funcionales que pueden participar en el proceso de remoción de contaminantes. Aunque los biosorbentes empleados poseen una superficie heterogénea, la diversidad de grupos funcionales y su naturaleza orgánica los hacen adecuados para una titulación ácido-base. La Figura 5.8 muestra la distribución de especies en función de su correspondiente valor de pKa.

El grupo funcional con un pKa en el intervalo de 3 a 5.5 puede ser asociado a grupos carboxílicos, esto es confirmado a partir de la presencia de celulosa y hemicelulosa que en su estructura contiene estos grupos funcionales, además fue confirmado mediante los espectros de infrarrojo. El intervalo de pKa de 5.2-7.2, puede ser asociado a varios grupos funcionales, tales como amina, fosforil,

alcaloides, bicarbonatos, lactonas, tiol, amida e imidiazol. En los análisis de ATR-FTIR se pudo observar la presencia de grupos nitrogenados asociados con grupos amina, lo cual sugiere que son estos grupos los que están presentes en las fracciones de cáscara de coco, los cuales pueden estar relacionados con la estructura proteica de los biosorbentes.

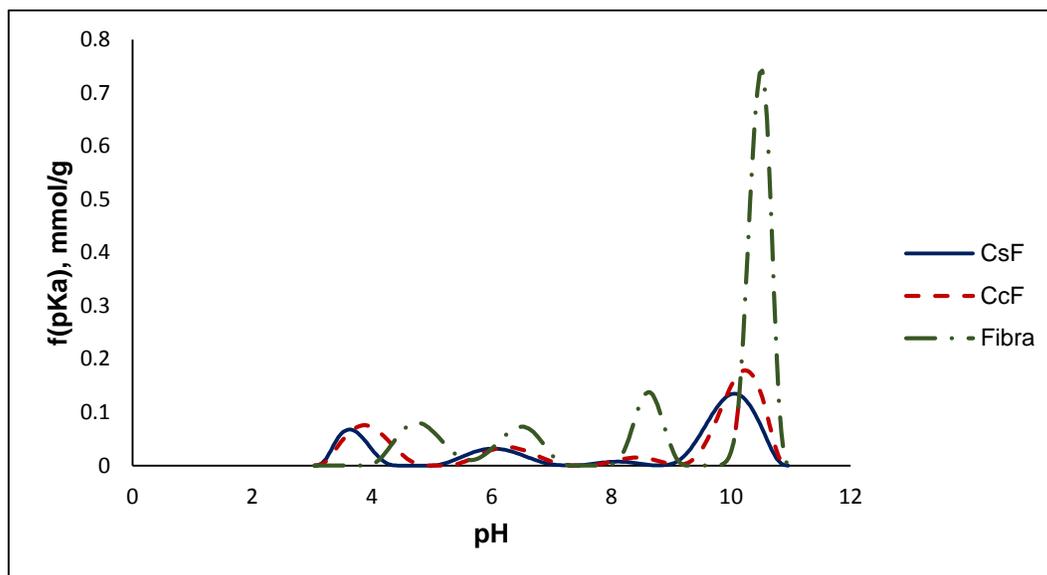


Figura 5.8 Distribución de pKa de los materiales de coco.

Finalmente se observan picos en el intervalo de 8 a 9.2 y de 9.8 a 11. Todos estos pueden ser asociados a grupos fenólicos (pKa 8-11). Esto está directamente relacionado con la estructura de la lignina en las fracciones de la cáscara de coco. La presencia de esos grupos también fue confirmada mediante los espectros de infrarrojo como se mencionó al principio de esta sección. Como se sabe, los grupos funcionales están relacionados a la generación de cargas eléctricas localizadas sobre la superficie del biosorbente. Por un lado existen grupos funcionales que pueden liberar protones al medio si el pH de la solución es más elevado que el valor de su pKa, generando una carga eléctrica negativa en la superficie de los biosorbentes. Este tipo de comportamiento puede ser exhibido por los grupos carboxilo e hidroxilo. Por otro lado, a un pH por debajo del pKa de un grupo ácido, la especie protonada (-COOH, -OH) podría ser la que esté presente, y por tanto la superficie del biosorbente permanecerá eléctricamente neutra; por el contrario, grupos con un carácter básico pueden generar una carga eléctrica positiva si el pH de la solución es más bajo que el valor de su pKa correspondiente, esto aplica para el caso de los grupos nitrogenados encontrados en la superficie de los biosorbentes [54]. La Tabla 5.3 muestra los grupos funcionales y su concentración en los materiales de estudio.

Tabla 5.3 Concentración de grupos funcionales en los biosorbentes.

| Material | Grupos Carboxílicos (mmol/g) | Grupos Nitrogenados (mmol/g) | Grupos Fenólicos (mmol/g) |
|----------|------------------------------|------------------------------|---------------------------|
| CsF | 0.043 | 0.036 | 0.14 |
| CcF | 0.069 | 0.063 | 0.16 |
| Fibra | 0.072 | 0.076 | 0.41 |

A partir de las titulaciones potenciométricas también se pudo determinar la distribución de cargas en los materiales en estudio (Figura 5.9). La distribución de cargas para CsF y CcF es bastante similar, mientras que para el caso de F se aprecia una mayor concentración de cargas negativas conforme se aumenta el valor del pH de la solución. En general todos los biosorbentes presentaron una distribución de cargas negativas más elevada, lo cual está relacionado con la mayor concentración de grupos oxigenados ácidos (carboxílicos y fenólicos) en la superficie de las fracciones de la cáscara de coco. Por otra parte, esto también permitió establecer el punto de carga cero (pH_{PCC}) de los biosorbentes, el cual es el valor de pH al cual la carga eléctrica neta de la superficie del material es cero.

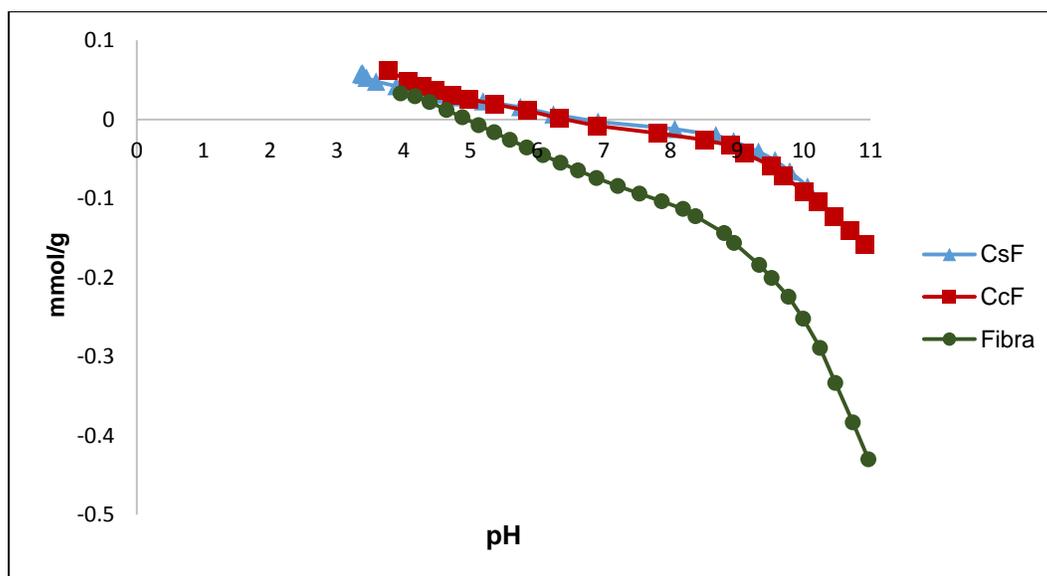


Figura 5.9 Distribución de cargas de los materiales de coco a una fuerza iónica de 0.1 N de NaOH.

Cuando las soluciones de trabajo poseen un pH más elevado que el pH_{PCC} los biosorbentes tendrán una carga eléctrica negativa y podrán interactuar con especies con carga positiva. Mientras que en una solución con un valor de pH menor que el pH_{PCC} , la superficie de los biosorbentes estará cargada positivamente e interactuarán con especies cargadas negativamente. Esto puede

explicarse dado que a un $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCC}}$, los grupos funcionales ácidos se disociarán, liberando protones en el medio y dejando la superficie de los materiales con carga eléctrica negativa, por el contrario a un $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCC}}$ los sitios básicos se combinan con los protones del medio y generan una superficie con carga eléctrica positiva [54]. En este caso a un valor aproximado de pH de 6.8, 6.3 y de 5, para CsF, CcF y F, respectivamente, tendrán en su superficie una carga neutra. El valor de pH de las soluciones de trabajo fue en promedio de 6, el cual es el del agua desionizada utilizada, ya que se trabajó sin control de pH. Por lo tanto, la densidad de cargas que tuvo el material fue ligeramente positiva para CsF y CcF, mientras que para la fibra de coco se tuvo una mayor densidad de cargas negativa. Como se mencionó en la parte introductoria, los compuestos aromáticos usados poseen una densidad de cargas negativas en el centro de sus anillos, mientras que en la periferia tienen un polo positivo; entonces el proceso de adsorción podría llevarse a cabo entre la superficie de los biosorbentes (CsF y CcF) cargada positivamente y el centro de los anillos aromáticos de los adsorbatos, donde se encuentran con carga negativa. En el caso de la fibra de coco el proceso de adsorción podría llevarse a cabo entre la superficie del biosorbente cargada negativamente y la periferia de los anillos aromáticos de los adsorbatos, donde se encuentran con carga positiva.

Es importante mencionar que los contaminantes orgánicos se caracterizan por su carácter hidrofóbico y tienen un comportamiento diferente al que tienen los metales. Se sabe que los materiales adsorbentes con grupos funcionales de carácter básico promueven la adsorción de moléculas orgánicas [11, 58]. En este sentido, el comportamiento básico de los biosorbentes también podría darse por la presencia de los electrones π de los anillos aromáticos de la lignina. Si bien la basicidad de los anillos aromáticos es débil en comparación con la de los grupos oxigenados, es de importancia evaluar esta característica dado que los contaminantes orgánicos empleados son compuestos aromáticos, de tal manera que durante el proceso de adsorción puedan darse interacciones aromáticas entre adsorbato y adsorbente. Información sobre efectos del pH en el proceso de adsorción y sobre el mecanismo de adsorción propuesto se explican en la siguiente sección.

5.5 Isotermas de adsorción

Los datos e información obtenida a partir de los experimentos de equilibrio se muestran en las isotermas de adsorción (Figuras 5.10-5.12). Las isotermas de adsorción indican gráficamente la relación entre la cantidad adsorbida por unidad de peso de adsorbente y la cantidad de adsorbato remanente en el medio, a una temperatura constante bajo condiciones de equilibrio [63]. Usualmente, modelos matemáticos son usados para ajustar los datos experimentales, cada modelo

implica supuestos teóricos y experimentales para explicar el fenómeno de adsorción, el modelo de Langmuir y el de Freundlich son los más empleados. Para interpretar apropiadamente los datos de la isoterma de adsorción, es importante recalcar que los ajustes a modelos no ofrecen directamente información acerca de las interacciones involucradas en el fenómeno de adsorción, de tal manera que las interpretaciones sobre el mecanismo de adsorción deben ser cuidadosamente verificadas [63, 64]. Como puede observarse en las Figuras 5.10-5.12, las isotermas de adsorción se llevan a cabo en dos pasos, es decir, se tiene una isoterma en la cual se forma una doble capa o bicapa, este tipo de isotermas ha sido escasamente reportado. Jafari-Behbahani *et al* [65], propusieron un mecanismo de adsorción en multicapa para reportar la adsorción de asfaltenos en un medio poroso. En el modelo propuesto, se consideraron dos pasos para la adsorción de asfaltenos. El primer paso se tomó como la adsorción de asfaltenos sobre la superficie del medio poroso y el segundo paso es tomado como la adsorción de asfaltenos sobre los asfaltenos ya adsorbidos sobre el medio poroso.

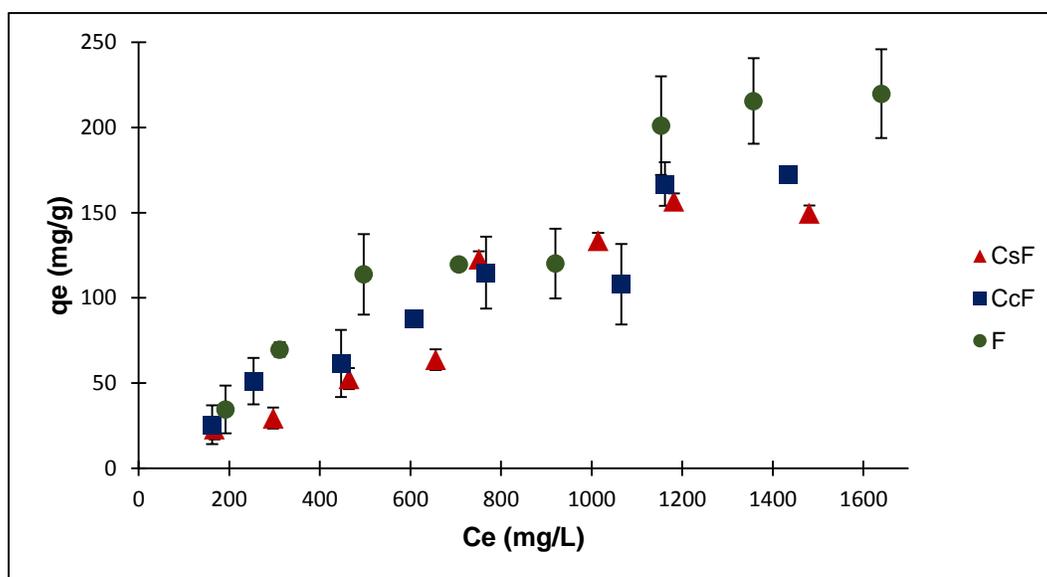


Figura 5.10 Isotermas de adsorción de benceno en los tres biosorbentes a 25°C y pH inicial de 6.

Mestre *et al* [67], estudiaron la remoción de iopamidol de solución acuosa usando carbones comerciales y carbones sintetizados en laboratorio. Las isotermas obtenidas con carbones sintetizados en laboratorio mostraron que el iopamidol origina una isoterma de adsorción de dos pasos. Los autores identificaron que los dos pasos se deben a las características texturales de los carbones y a la agregación molecular del iopamidol, el cual está presente en forma de monómeros, dímeros y trímeros. Entonces, en el caso de los carbones sintetizados en laboratorio, solo los monómeros podían entrar a la red de

ultramicroporos (<0.7 nm), lo cual corresponde al primer paso de la isoterma. La adsorción de las especies en forma de dímeros y trímeros fue solo posible dentro de una distribución de poros en un intervalo de 1.2-2 nm (supermicroporos), lo cual corresponde al segundo paso de la isoterma. En este reporte se analizaron los datos con la isoterma de Langmuir: la ecuación fue ajustada independientemente para cada paso de la isoterma. Por otro lado, Maretto *et al* [68], evaluaron la adsorción de benceno y tolueno sobre un material de silicio poroso, donde se observó la formación de dos monocapas: las isotermas fueron ajustadas por medio de los modelos de Langmuir y Langmuir-Freundlich, donde la ecuación de Langmuir describe la primera sección del experimento y la de Langmuir-Freundlich la segunda sección. El primer paso corresponde a la adsorción sobre la pared de los canales mesoporos del material, hasta que se logra la monocapa (como predice el modelo de Langmuir), después continúa con la formación de capas sucesivas, y finalmente se llena completamente el canal mesoporoso. Esto corresponde al segundo paso de los experimentos de adsorción. Los datos aquí reportados para las isotermas bifásicas se ajustaron al modelo de Langmuir, ya que los supuestos que plantea este modelo describen de mejor manera el proceso de formación de una doble capa. Los parámetros de Langmuir se calcularon mediante el software Statistica y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.4 y 5.5. Finalmente, la adsorción de hidrocarburos solubles sobre fracciones de cáscara de coco se puede entender si se asume que los contaminantes en el seno de la solución tienen una afinidad fuerte por moléculas similares que ya se encuentren adsorbidas sobre la superficie del biosorbente.

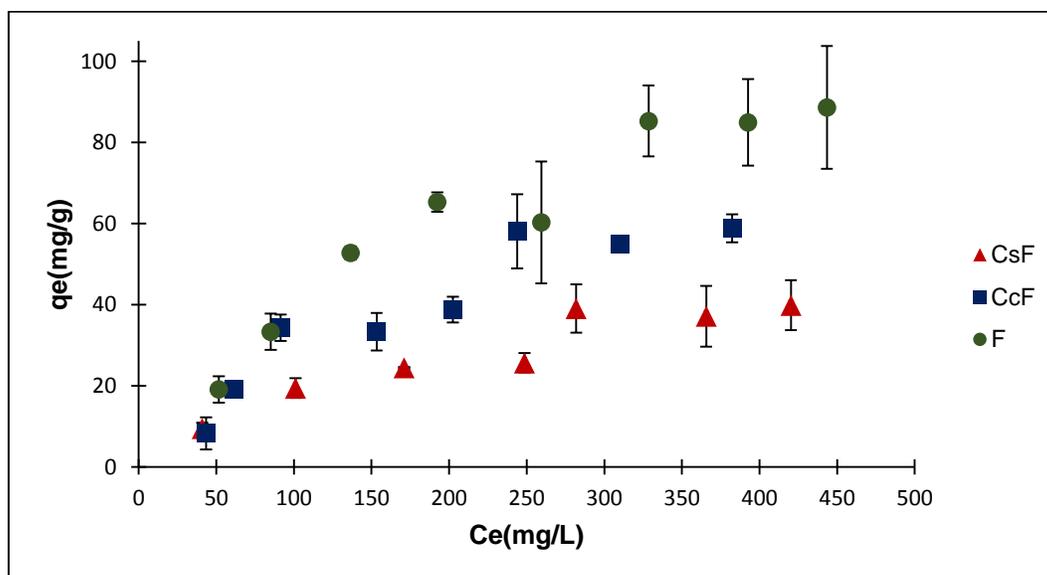


Figura 5.11 Isotermas de adsorción de tolueno en los tres biosorbentes a 25°C y pH inicial de 6.

Como puede observarse (Tabla 5.5) en todos los casos la fibra de coco es la que presenta una mayor capacidad de adsorción (q_{max}), en comparación con CsF y CcF. CcF tuvo valores de q_{max} más elevados que CsF. Una posible razón, de la evidente mayor capacidad de adsorción de la fibra de coco, es su estructura. Como se mencionó anteriormente, todos los materiales poseen una escasa estructura porosa, lo cual propicia que el proceso de adsorción se lleve a cabo en la superficie, donde la fibra de coco posee un área específica de $0.751 \text{ m}^2/\text{g}$, la cual es notablemente mayor al área específica de CsF ($0.4052 \text{ m}^2/\text{g}$) y CcF ($0.4091 \text{ m}^2/\text{g}$). El hecho de que la fibra de coco posea las mejores características en cuanto a área específica, puede explicarse dada su estructura fibrosa que le permite poseer un arreglo tubular hueco, lo cual mejora el proceso de adsorción de hidrocarburos [48], como en el caso de este estudio. Es claro que los valores de las capacidades de adsorción están influenciados por las concentraciones iniciales empleadas, estas fueron de 1780, 500 y 30 mg/L (valores asociados a sus solubilidades máximas) para benceno, tolueno y naftaleno respectivamente, razón por la que los valores de q_{max} se dan en el siguiente orden benceno>tolueno>naftaleno. Para evaluar la competencia de adsorción de los hidrocarburos aromáticos se requiere llevar a cabo experimentos con soluciones equimolares (mismo número de moles) de los compuestos de estudio.

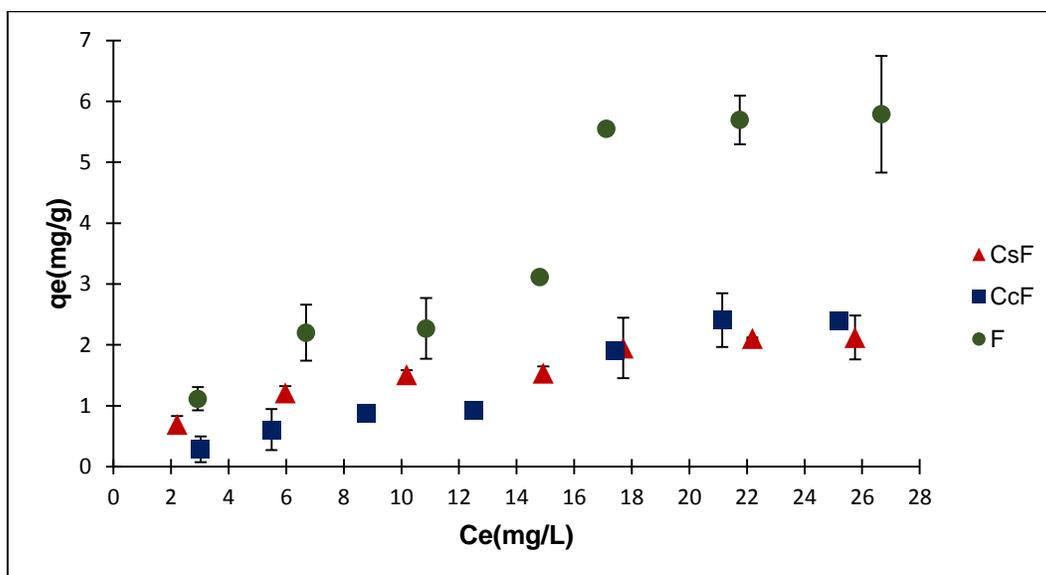


Figura 5.12 Isothermas de adsorción de naftaleno en los tres biosorbentes a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y pH inicial de 6.

De acuerdo a los resultados del análisis de fibras, se sabe que la lignina es una de las principales fracciones presentes en las fracciones de la cáscara de coco. Algunos autores [35-36, 47-48] han mencionado que las capacidades de adsorción de compuestos orgánicos por biosorbentes pueden ser afectadas por algunos

factores como polaridad y aromaticidad. Se ha asumido que la lignina puede ser el principal medio de almacenamiento de contaminantes orgánicos, y elevados contenidos de ella resultan en una elevada afinidad con estos compuestos. A partir de la información recabada se propone como mecanismo de adsorción: las interacciones aromáticas entre los anillos de la lignina y los anillos de los compuestos de estudio empleados.

Tabla 5.4 Parámetros de la isoterma de Langmuir de la primera capa adsorbida.

| Compuesto | Biosorbente | b (L/mg) | q _m ^a (mg/g) | R ² |
|------------------|-------------|----------|------------------------------------|----------------|
| Benceno | CsF | 0.000668 | 65 | 0.99 |
| | CcF | 0.001226 | 120 | 0.97 |
| | F | 0.001602 | 131 | 0.97 |
| Tolueno | CsF | 0.009548 | 27 | 0.99 |
| | CcF | 0.002651 | 42 | 0.97 |
| | F | 0.005495 | 68.5 | 0.97 |
| Naftaleno | CsF | 0.252715 | 1.6 | 0.99 |
| | CcF | 0.069566 | 1 | 0.98 |
| | F | 0.105664 | 3 | 0.98 |

^a q_m- Capacidad de adsorción de la monocapa.

Tabla 5.5 Parámetros de la isoterma de Langmuir de la segunda capa adsorbida.

| Compuesto | Biosorbente | b (L/mg) | q _{max} (mg/g) | R ² |
|------------------|-------------|----------|-------------------------|----------------|
| Benceno | CsF | 0.001957 | 160 | 0.99 |
| | CcF | 0.003904 | 175 | 0.99 |
| | F | 0.002235 | 225 | 0.99 |
| Tolueno | CsF | 0.002664 | 43 | 0.97 |
| | CcF | 0.004183 | 66 | 0.97 |
| | F | 0.002086 | 96 | 0.98 |
| Naftaleno | CsF | 0.047903 | 2.34 | 0.90 |
| | CcF | 0.034270 | 2.7 | 0.99 |
| | F | 0.445284 | 5.85 | 0.99 |

En general, se reconoce que las interacciones aromáticas son fuerzas intermoleculares que envuelven moléculas ricas en electrones π. El componente electrostático se da a partir de las interacciones de los momentos cuadrupolares de los anillos aromáticos. Los compuestos, como benceno, tienen una desigual distribución de cargas, con una mayor densidad electrónica en la cara del anillo, lo cual reduce la densidad electrónica sobre los bordes, lo que resulta en el momento cuadrupolar [69]. Existen tres tipos de interacciones aromáticas (Figura 5.13), la

geometría borde-cara, la orientación de desplazamiento paralelo y la tipo sándwich.

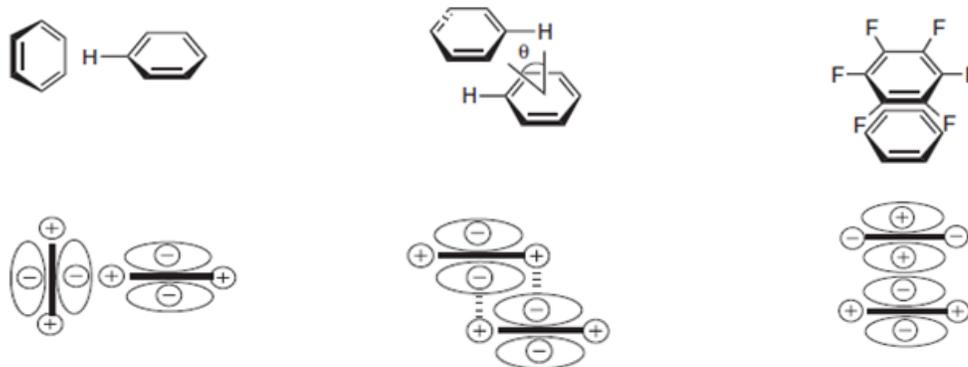


Figura 5.13 Geometría de las interacciones aromáticas [70].

Hunters *et al* [71], desarrollaron una teoría donde los sistemas sigma y pi (de los anillos aromáticos) son considerados separados. Los autores argumentan que las moléculas aromáticas son atraídas unas a otras, cuando el sistema pi de uno de los anillos interactúa más fuertemente con el sistema sigma del otro anillo que la repulsión π - π que desestabiliza el complejo. La aplicación dio una serie de reglas:

- i. Repulsión π - π desfavorece la interacción cara a cara
- ii. Atracción σ - π domina las interacciones borde-cara y el desplazamiento paralelo

Se ha señalado que las interacciones electrostáticas estabilizan las interacciones de tipo borde-cara y las de desplazamiento paralelo [72], además también exhiben una menor energía de repulsión desestabilizadora: en este sentido el apilamiento cara a cara es comúnmente observado cuando se tiene la presencia de sustituyentes aceptores de electrones (F, CN) que reducirán el cuadrupolo negativo de los anillos aromáticos [69, 73, 74]. Lo anterior se representa mediante la Figura 5.14.



Borde-Cara Desplazamiento Paralelo Sandwich (Cara-Cara)
Figura 5.14 Visualización de la contribución electrostática a la geometría de las interacciones aromáticas [70].

Sinnokrot *et al* [70] y Haghseresht *et al* [74], estudiaron la adsorción de compuestos aromáticos sobre carbones activados, y a partir de la combinación de trabajos experimentales y teóricos sugieren que las configuraciones geométricas más favorables son la perpendicular en forma T (borde-cara) y el desplazamiento paralelo. Concluyeron que por razones electrostáticas, los anillos aromáticos tenderían a apilarse en un arreglo desplazado o de tipo borde cara, ya que así las regiones con carga negativa, en el interior de los anillos aromáticos, estarían adyacentemente a los hidrógenos, con carga positiva en los vecinos anillos aromáticos. Precisamente la forma T y el desplazamiento paralelo son frecuentemente observados en las estructuras cristalinas de los compuestos aromáticos simples, caso contrario al de la configuración tipo sándwich que es rara vez observado en estos sistemas [70].

Se sabe que los compuestos empleados en el presente estudio concentran una densidad de cargas negativas en el centro del anillo y que la estructura aromática de la lignina permitiría este tipo de interacciones entre adsorbato y adsorbente. A partir de lo explicado anteriormente se tiene que el tipo de interacciones favorecidas serán la de desplazamiento paralelo y la de tipo borde-cara. Por otra parte, es importante analizar las isothermas de adsorción de dos pasos que se obtuvieron en este estudio. Este tipo de isoterma describe que sobre una capa de hidrocarburos ya adsorbida sobre el material, pudo adsorberse otra capa de hidrocarburos. La primera capa adsorbida ocurre mediante las fuerzas de interacción entre el biosorbente y adsorbato, mientras que la segunda capa depende de las interacciones adsorbato-adsorbato. Finalmente, aun cuando se conozcan las áreas de los compuestos empleados, se debe ser cuidadoso, ya que esto no permite determinar directamente la máxima capacidad de adsorción en

términos moleculares, dado que no se puede asumir que todas las moléculas se adsorberían sobre la superficie del adsorbente de la misma manera [74].

Si bien en esta investigación se propone a la lignina y a las interacciones aromáticas como la principal fracción y mecanismo responsable de llevar a cabo la adsorción de moléculas orgánicas, respectivamente, es importante evaluar individualmente a las otras fracciones presentes en los materiales de coco, como son la celulosa, hemicelulosa e incluso la fracción soluble del material. Esto para determinar el aporte de cada fracción a la adsorción de hidrocarburos solubles, así como para elucidar un mecanismo de adsorción más completo y verificar que otro tipo de interacciones y fuerzas están propiciando que se lleve a cabo el proceso. De igual forma, es importante evaluar modificaciones pertinentes que permitan aumentar la capacidad de biosorción de las fracciones de cáscara de coco. Por ejemplo Payne *et al* [75], utilizó fibras celulósicas, derivadas de la madera, para adsorber petróleo crudo simulado. Trabajos previos de estos autores demostraron que los materiales celulósicos pueden ser modificados químicamente para hacerlos más hidrofóbicos e incrementar su capacidad de sorción de sustancias oleofílicas. Para ello se emplearon agentes modificantes hidrofóbicos como el alquenil succínico anhidro. También se evaluó la deposición de lignina sobre las fibras, lo cual resultó en valores más elevados de sorción. La hipótesis de los autores es que la naturaleza aromática de la lignina, comparada con la de la celulosa, podría contribuir a la efectividad del incremento de remoción de hidrocarburos. Se espera una afinidad entre los anillos aromáticos de la lignina y aquellos en el petróleo dados por las interacciones aromáticas, lo cual coincide con las hipótesis y conclusiones hechas en este estudio. Este ejemplo muestra cómo un agente modificante puede favorecer ciertas características del material y por tanto mejorar el proceso de adsorción de los hidrocarburos.

Otro factor a considerar es el contenido de silicio en los biosorbentes, ya que este también puede contribuir al proceso de adsorción de compuestos orgánicos. Akhtar *et al* [76], evaluaron el potencial de remoción de 2, 4 diclorofenol, empleando paja de arroz tratada químicamente y térmicamente: en el caso del tratamiento térmico, las cenizas fueron usadas como sorbentes. Las cenizas se caracterizaron mediante fluorescencia de rayos X, los resultados señalaron que un 95% de la muestra estaba formada por SiO₂. Se menciona que el mecanismo de adsorción podría ser resultado de la fuerza de atracción entre los pares libres de electrones presentes en el grupo OH en fenoles clorados y el Si⁺⁴ de la paja de arroz. El ion cloro en el anillo del benceno, también tiene una fuerte afinidad por las superficies de sílice. Cabe destacar la importancia de distinguir las diferencias encontradas entre el adsorbato y adsorbente empleado en ése estudio y los empleados en esta tesis. Por ejemplo, en el caso de la paja de arroz, se ha

reportado que es una planta concentradora de silicio, con valores típicos del 10% en peso seco [60], los cuales están muy por encima de los encontrados en la fibra de coco.

La Tabla 5.6 muestra una comparación de las diferentes capacidades máximas de adsorción de hidrocarburos reportadas para diferentes adsorbentes. Se eligió comparar estos resultados con los de CcF, debido a que este biosorbente se sugiere para trabajos posteriores. Como puede observarse, varias investigaciones han buscado remover hidrocarburos aromáticos de soluciones acuosas, ya sea con materiales a base de carbono o con el uso de biosorbentes. Si bien los valores obtenidos para CcF muestran una menor capacidad de adsorción comparada con materiales como el carbón activado, cabe mencionar que la CcF se encuentra en gran abundancia en el país, lo cual reduce el costo de adquisición y por tanto maximiza su reutilización como adsorbente de compuestos derivados del petróleo.

Tabla 5.6 Máximas capacidades de adsorción, de hidrocarburos aromáticos, de diferentes adsorbentes.

| Adsorbente | Adsorbato | Condiciones | q_{max} (mg/g) | Referencia |
|---|--|---|--|---------------------|
| Cáscara de Coco | Naftaleno (N) y Pireno (P) | pH 7, 25°C, Co=100-500 mg/L | N: 24.3 P: 5.52 | [53] |
| Paja de arroz (PA) Bagazo de caña de azúcar (BA) | Naftaleno | pH 7, 29°C, Co=150 mg/L | PA:3.35, BA:3.61 | [46] |
| Hojas de té | Naftaleno | pH 7, 30°C, 100-400 mg/L | 23.81 | [45] |
| Carbón Activado F-400 | Benceno (B), Tolueno (T) y Naftaleno (N) | 25°C, Co=1800 mg/L (B), 515 mg/L (T), 31.5 mg/L (N) | B:377, T:241, N:17 | [11] |
| Carbón Activado Granular | Benceno (B) y Tolueno (T) | 30°C, Co=100-550 (B), 50-450 (T) | B: 215 T: 275 | [77] |
| Carbón activado con tratamiento ácido y térmico | Benceno (B) y Tolueno (T) | pH 3, 25°C | B: 90.82, 201.52 T: 98.34, 223.64 | [78] |
| Cáscara de coco con Fibra | Benceno (B), Tolueno (T) y Naftaleno (N) | 25°C, Co=1780 mg/L (B), 500 mg/L (T), 30 mg/L (N) | B: 175 T: 66 N: 2.7 | Este Estudio |

Finalmente, raras veces sucede que los adsorbatos que se desean remover del agua sean los únicos en el medio. Las aguas contaminadas con petroquímicos contienen un amplio espectro de contaminantes: entre alifáticos y aromáticos, hidrofílicos y escasamente solubles, no ionizables y altamente cargados, con elevados pesos moleculares y volátiles. Por ello la importancia de trabajar con soluciones de trabajo más complejas que permitan un acercamiento al de una aplicación real. Se eligió usar el material combinado: cáscara de coco con fibra (CcF), ya que se busca usar un residuo tal como se obtendría en condiciones normales y que tenga una estabilidad mecánica; esto último debido a que a futuro se evaluará su uso como material de empaque de columnas de adsorción para simular una barrera permeable reactiva.

5.5.1 Efecto del pH y la materia orgánica disuelta

Las características fisicoquímicas del agua varían debido a la presencia y concentración de diversos constituyentes (aniónicos, catiónicos, materia orgánica), un ejemplo de esto es el valor de pH. De acuerdo a la normatividad vigente de agua para consumo humano, los valores de pH deben oscilar entre 6.5-8.5 [20]. Por estas razones se realizaron puntos de adsorción (por duplicado) en un intervalo de pH de 6-9 (Figuras 5.15-5.17). Se emplearon como soluciones de trabajo agua desionizada (AD) y agua proveniente de la presa San José (AP), localizada en San Luis Potosí. Esto último para evaluar el efecto de la materia orgánica disuelta en el proceso de adsorción. En el Anexo 1 se muestra la caracterización fisicoquímica del agua proveniente de la presa. La materia orgánica disuelta (MOD) está definida como una mezcla de compuestos orgánicos que pueden pasar a través de un filtro de 0.22 μm [80]. La concentración de MOD de la muestra de agua de la presa fue de 14 mg/L.

Para explicar los resultados reportados en las Figuras 5.15-5.17, se debe considerar que el punto de carga cero (pH_{PCC}) de CcF es de aproximadamente 6.3 (Figura 5.18), por tanto a un pH menor a este se tendrá una mayor densidad de cargas positivas y a un pH mayor a 6.3 se tendrá una densidad de cargas negativas. Por otra parte los compuestos aromáticos no modifican su estructura en todo el intervalo de pH, de tal manera que el efecto generado por el cambio del valor de pH influenciará únicamente las propiedades del material adsorbente. Como se mencionó anteriormente los compuestos aromáticos, como los empleados en este estudio, tienen una desigual distribución de cargas, con una mayor densidad electrónica en la cara del anillo, lo cual reduce la densidad electrónica sobre los bordes y produce el momento cuadrupolar [69]. Por lo tanto al centro del anillo se tendrá una mayor carga negativa, contrario a los bordes en donde se encuentra una ligera carga positiva.

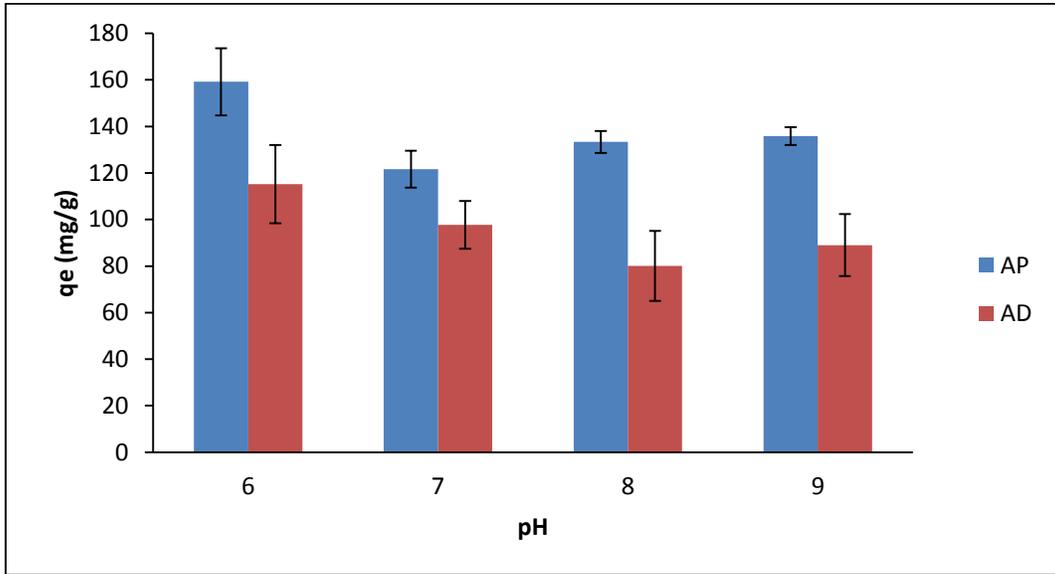


Figura 5.15 Efecto del pH y la materia orgánica disuelta en la adsorción de benceno sobre CcF a 25°C.

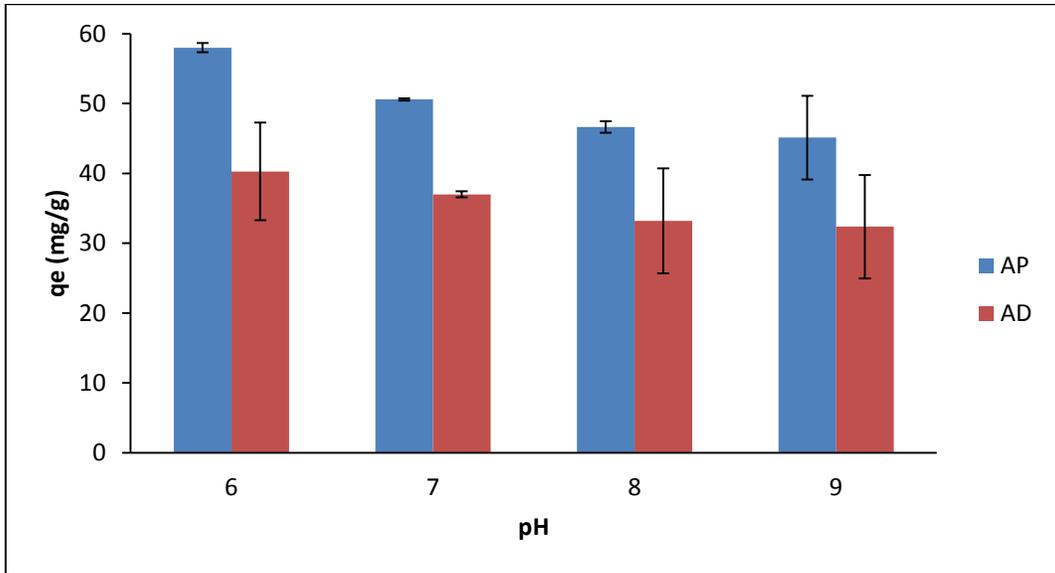


Figura 5.16 Efecto del pH y la materia orgánica disuelta en la adsorción de tolueno sobre CcF a 25°C.

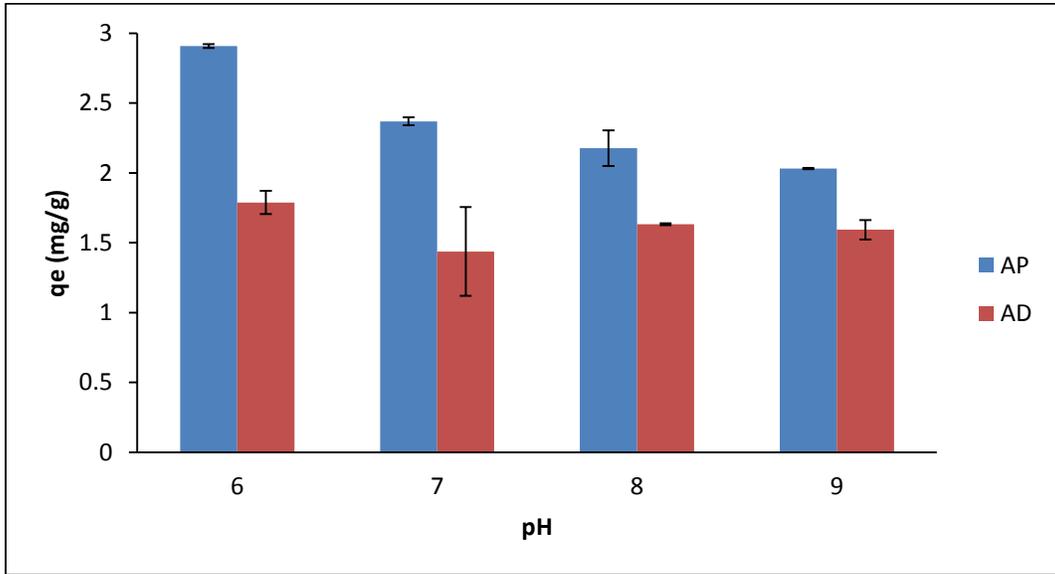


Figura 5.17 Efecto del pH y la materia orgánica disuelta en la adsorción de naftaleno sobre CcF a 25°C.

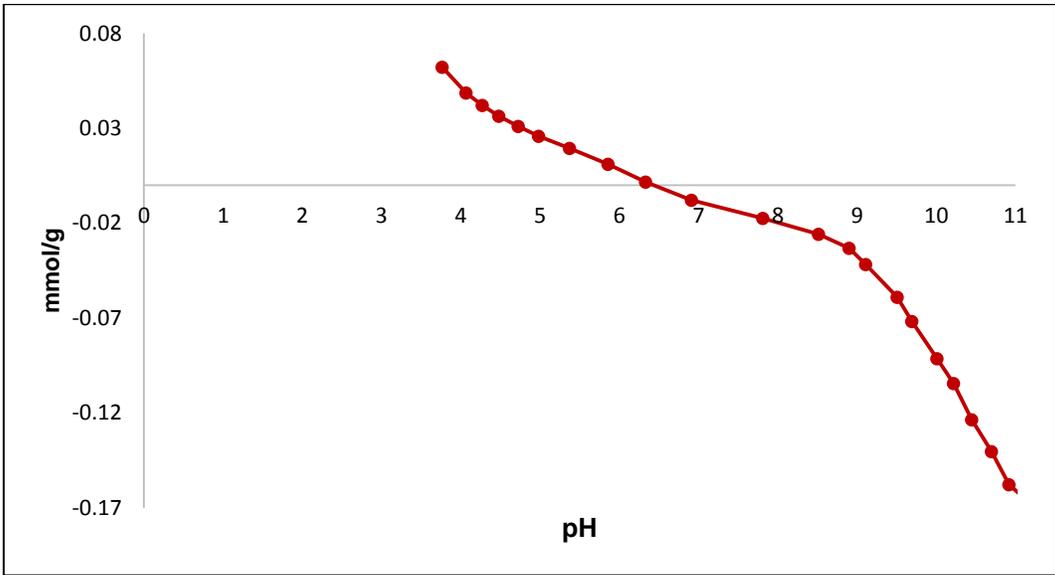


Figura 5.18 Distribución de cargas superficiales de CcF a una fuerza iónica de 0.1 N de NaOH.

En este caso específico se propone que la CcF cargada positivamente a pH 6 podría promover una interacción con los electrones conjugados de los anillos aromáticos (de benceno, tolueno y naftaleno), los cuales mantienen una alta densidad negativa al centro de la molécula. Mientras que el material con una carga negativa ejercería una repulsión electrostática con el centro cargado negativamente, haciendo posible el proceso de adsorción sólo con la periferia del anillo, la cual tiene una ligera densidad positiva. Cabe señalar que si bien a

valores mayores de pH de 6.3, el material presentará una mayor densidad de cargas negativas (Figura 5.18), la distribución de cargas no es muy diferente en el intervalo de pH de trabajo. Además, debido a los momentos cuadrupolares de los compuestos se sabe que el proceso de adsorción podría ser aun favorecido en una diferente orientación, y que por ello a pesar del aumento del valor de pH, no se observaron cambios drásticos en las capacidades de adsorción.

Por otro lado, todas las capacidades de adsorción de benceno, tolueno y naftaleno en agua de la presa aumentaron: esto está asociado al efecto de la MOD. Debido a su elevado contenido orgánico y relativa estabilidad (en aguas naturales) se ha reportado que la MOD actúa como un sorbente para compuestos hidrofóbicos tales como los hidrocarburos aromáticos [79]. Xiao *et al* [80], estudiaron los efectos de la MOD sobre la biodisponibilidad de bisfenol A y cloranfenicol, midiendo las concentraciones libres disueltas de los contaminantes en soluciones conteniendo MOD. Durante el desarrollo del experimento las concentraciones disueltas libres de bisfenol A y cloranfenicol disminuyeron. También se conoce que la MOD puede ser adsorbida sobre la materia particulada del suelo, y por lo tanto incrementa la sorción y reduce la movilidad de los contaminantes que se encuentren retenidos. Por lo anterior, podemos proponer que la razón por la que aumentó la capacidad de adsorción de los hidrocarburos aromáticos sobre CcF en agua de la presa es debido a que estos interactuaron con los sitios hidrofóbicos de la MOD [79], la cual a su vez podría ser retenida por el biosorbente lignocelulósico, incrementando así la capacidad de adsorción y reduciendo su movilidad.

5.6 Cinéticas de adsorción

Se realizaron las cinéticas de adsorción con el fin evaluar la velocidad de adsorción, así como el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio para cada uno de los contaminantes en estudio, en agua desionizada y en agua con MOD. La Figura 5.19 resume los resultados obtenidos en agua desionizada, los cuales se presentan como la razón entre la concentración a un tiempo "t" (C) y la concentración inicial (Co). Como puede observarse, el tiempo para llegar al equilibrio fue de 5 horas. Las mayores tasas de remoción se dan durante la primera hora, siendo para benceno de 161.74 mg/g-h, para tolueno se observa que a la primera hora se tiene una tasa de remoción de 50.61 mg/g-h. Finalmente para naftaleno aproximadamente a la primera hora se tuvo una tasa de remoción de 1.75 mg/g-h. Estos resultados están influenciados directamente con la máxima solubilidad de los compuestos, el benceno es el más soluble y lo tanto se encuentra en mayor cantidad para ser adsorbido que tolueno y naftaleno.

Los experimentos de cinéticas de adsorción pueden ser usados para entender el paso que controla la velocidad del proceso de transferencia de masa. La mayoría de los procesos de adsorción, sobre sólidos porosos, suelen venir determinados por la difusión de las moléculas del adsorbato en el sistema poroso, en el presente estudio sabemos que el material es escasamente poroso. Todo proceso de adsorción en adsorbentes puede ser descrito por un mecanismo de tres etapas consecutivas que determinan la cinética de adsorción [29]:

- i. Transferencia de masa externa del soluto desde el seno de la solución, a través de la capa limitante, hacia la superficie del adsorbente (difusión de la partícula), la cual es comúnmente identificada como una resistencia de transferencia de masa externa.
- ii. En la segunda etapa se lleva a cabo la difusión del soluto a través de la matriz sólida del adsorbente (difusión intraparticular), asociada a la resistencia de transferencia de masa interparticular (difusión en el volumen del poro o difusión superficial).
- iii. Finalmente se lleva a cabo la adsorción de las moléculas del soluto en los sitios activos.

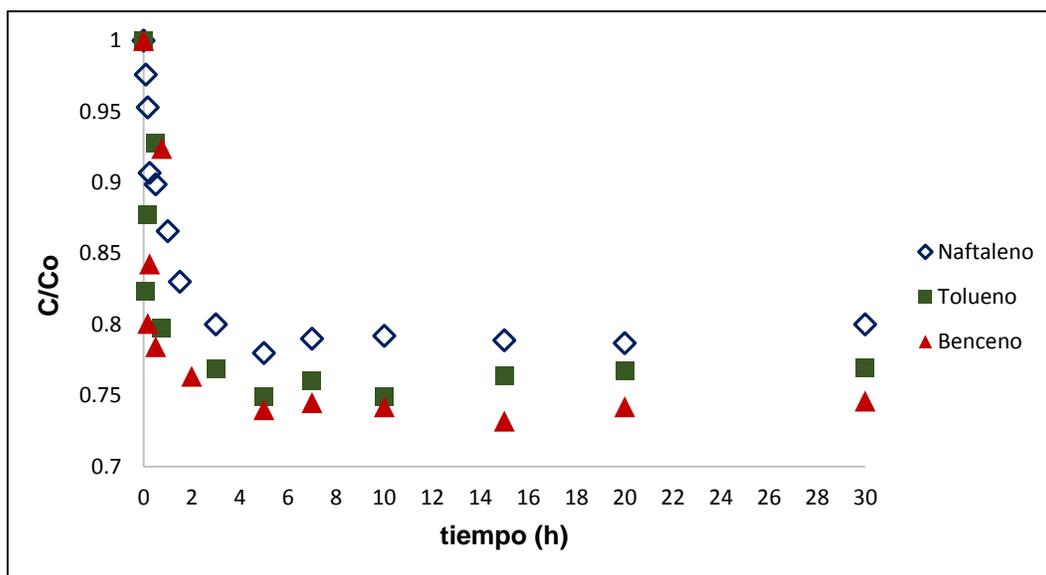


Figura 5.19 Cinéticas de adsorción de los tres compuestos en estudio sobre CcF a 25°C, 110-120 rpm y pH inicial de 6.

En este caso, la escasa área específica de la CcF (0.409 m²/g) y su bajo volumen de poros hacen que los problemas difusionales sean mínimos, dado que el proceso de adsorción se lleva a cabo en gran medida sobre la superficie externa del material, por ello el tiempo para llevar a cabo el proceso de adsorción es corto, similar entre los tres compuestos. Estos resultados permitirán plantear

correctamente el diseño de columnas de lecho empacado, las cuales a su vez podrían simular las condiciones que se tendrán en una barrera permeable reactiva.

5.6.1 Cinéticas equimolares y efecto de la materia orgánica disuelta

Con el fin de evaluar la competencia de adsorción entre las moléculas de los compuestos aromáticos en estudio, se llevaron a cabo cinéticas de adsorción equimolares (Figura 2.20 y 5.21). A su vez se evaluó el efecto de la MOD en este proceso. La Figura 5.20 muestra que el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio es similar para los tres compuestos. Llegando al equilibrio dentro de las primeras 5 horas, lo cual coincide con el tiempo que se obtuvo en las cinéticas que se realizaron de manera individual para cada compuesto. Mientras que la capacidad de adsorción es mucho mayor para el naftaleno (1.2 mg/g) que para el tolueno (0.35 mg/g) y benceno (0.3 mg/g), los cuales tienen capacidades de adsorción similares entre ellas, pero notoriamente menores que la reportada para el naftaleno, siendo ligeramente mayor la capacidad de adsorción del tolueno en comparación a la del benceno.

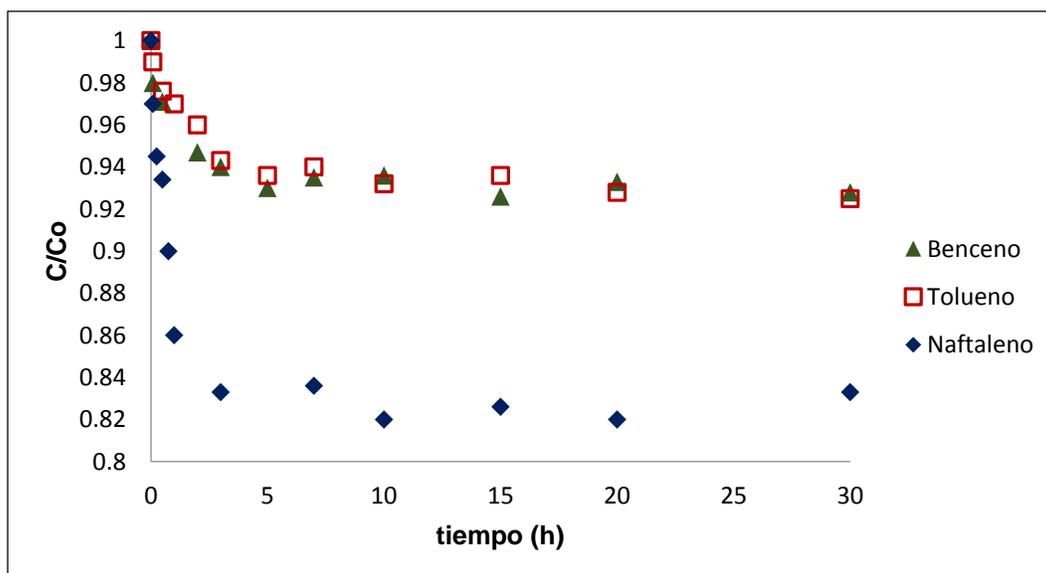


Figura 5.20 Cinéticas de adsorción equimolares empleando agua desionizada, a 25° C, 110-120 rpm y pH inicial de 6.

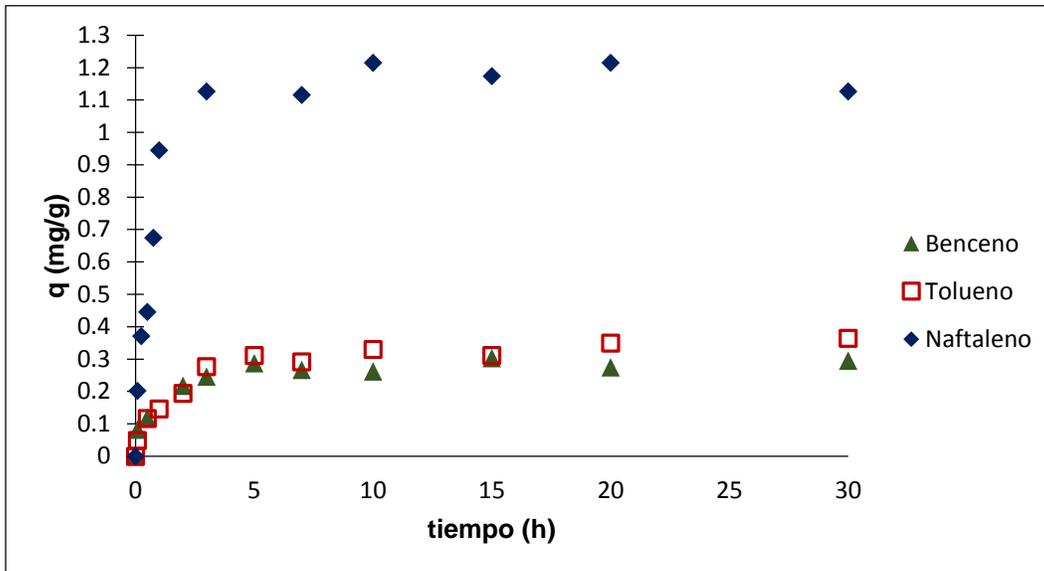


Figura 5.21 Capacidades de adsorción equimolares empleando agua desionizada, a 25°C, 110-120 rpm y pH inicial de 6.

Se sabe que el naftaleno es el más hidrófobo de los tres compuestos empleados, evidencia de esto es su menor solubilidad (30 mg/L) y su elevado coeficiente octanol-agua (3.33), el cual simula el carácter hidrofóbico de una sustancia. Como ya se ha mencionado, los biosorbentes lignocelulósicos empleados tienen una afinidad por las moléculas orgánicas, asociada a la presencia de lignina en su estructura. Todo lo anterior explica porque el naftaleno tiene una mayor afinidad por el biosorbente lignocelulósico y, por ende el que fue más removido de la solución. En cuanto al tolueno y benceno, su capacidad de adsorción es bastante similar y se vio inhibida por la presencia de una molécula con mayor afinidad por el biosorbente.

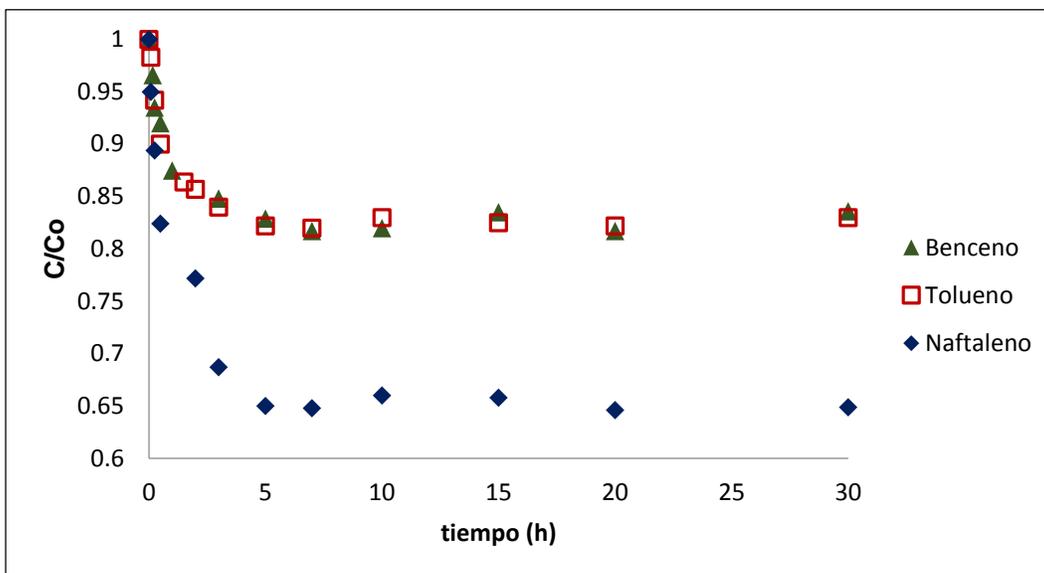


Figura 5.22 Cinéticas de adsorción equimolares empleando agua con materia orgánica disuelta, a 25°C, 110-120 rpm y pH inicial de 7.7.

Por otra parte, cuando se realizó la cinética de adsorción equimolar empleando el agua de la presa San José, se observó (Figura 5.22) que el tiempo para llevar a cabo el proceso de adsorción es el mismo que para la cinética equimolar con agua desionizada. La capacidad de adsorción de los hidrocarburos aromáticos siguió la misma tendencia que se observó en la sección anterior: naftaleno>tolueno>benceno. Este experimento destaca que las capacidades de adsorción de todos los compuestos aumentaron por la presencia de materia orgánica disuelta, como ya se había reportado en la sección 5.5.1. Moon *et al* [79], emplearon soluciones que contenían materia orgánica disuelta en el intervalo de 0-20 mg/L y naftaleno y fenantreno como adsorbatos. Los ácidos húmicos del suelo fueron usados como sustitutos de materia orgánica disuelta. Los autores argumentan que los compuestos empleados se asocian con la MOD y que el grado de asociación está en función de la hidrofobicidad del hidrocarburo aromático y de la concentración y reactividad de la MOD. Se sugiere que las sustancias húmicas disueltas son más accesibles para la incorporación de compuestos hidrofóbicos, que el material húmico asociado con un sólido. Aun así no se presenta un mecanismo de asociación específico. Además, se ha reportado [80] que los contaminantes orgánicos preferentemente se unen a la fracción de los ácidos húmicos de la MOD, ya que representa la fracción más aromática de la MOD. En conclusión, la estructura química de la MOD (grupos funcionales, aromaticidad y composición elemental) y las características de los contaminantes orgánicos (solubilidad, polaridad y número de grupos funcionales) son factores cruciales en las interacciones entre MOD y contaminantes orgánicos.

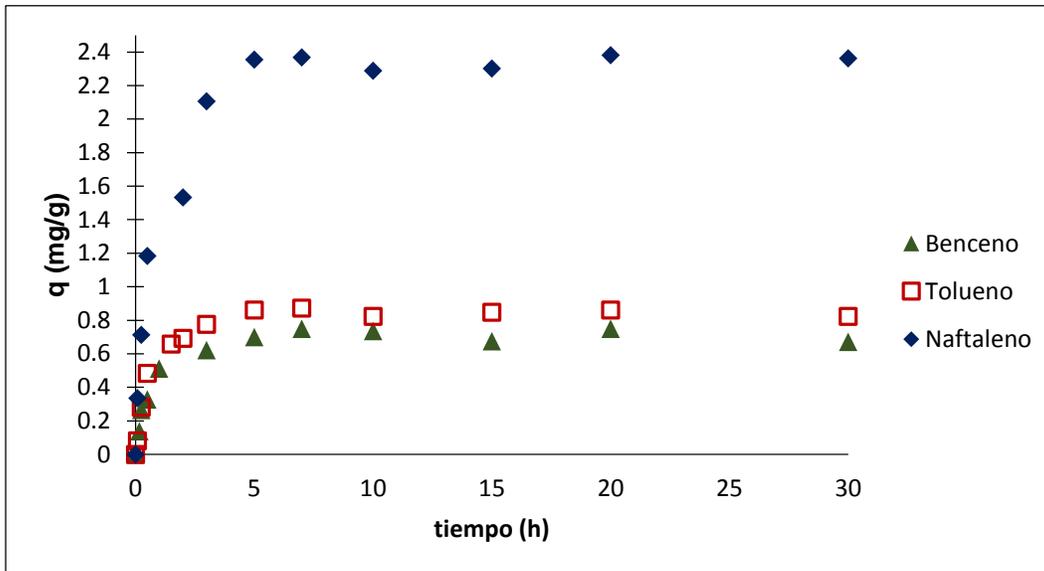


Figura 5.23 Cinéticas de adsorción equimolares empleando agua con materia orgánica disuelta, a 25°C, 110-120 rpm y pH inicial de 7.7.

Capítulo 6

6.1 Conclusiones

Las principales fracciones que constituyen los biosorbentes estudiados (CsF, CcF y F) son: celulosa, hemicelulosa y lignina. La celulosa es el principal compuesto en los tres biosorbentes (40-42%), mientras que el contenido de hemicelulosa (23-25%) es bastante similar al de lignina (22%). Es probable que la lignina contribuya de manera importante al proceso de adsorción de compuestos aromáticos. La razón es su alta hidrofobicidad, la cual está determinada por la presencia de anillos aromáticos en su estructura.

En todos los casos la fibra de coco fue el biosorbente que tuvo las mayores capacidades de adsorción. Esto se explica debido a que posee una mayor área específica ($0.751 \text{ m}^2/\text{g}$), dada su estructura fibrosa que tiene un arreglo tubular y hueco, lo cual facilita el proceso de adsorción de hidrocarburos aromáticos.

Titulaciones potenciométricas permitieron determinar la concentración de los grupos funcionales (carboxílicos, nitrogenados y fenólicos) presentes en la superficie del material. En todos los biosorbentes, el grupo fenólico fue el que se encontró en mayor concentración, esto se asocia a los alcoholes aromáticos presentes en la estructura de la lignina. Además, la fibra de coco fue la que tuvo la mayor concentración de grupos activos.

Se reportaron isothermas de adsorción bifásicas, lo cual se atribuyó a que los contaminantes en el seno de la solución tienen una afinidad fuerte por moléculas similares que ya se encuentren adsorbidas. Dado que se tuvo la formación de dos capas, se ajustaron los datos de las isothermas por medio del modelo de Langmuir. Las máximas capacidades de adsorción se presentaron en la fibra de coco, siendo de 225, 96 y 5.85 mg/g para benceno, tolueno y naftaleno, respectivamente.

Se propone como mecanismo de adsorción las interacciones aromáticas, entre los anillos aromáticos de la lignina y los de los hidrocarburos estudiados, las cuales involucran fuerzas intermoleculares que implican a electrones π .

En general se observó que las capacidades de adsorción de CcF disminuyen al aumentar el pH, teniendo la mayor capacidad a pH 6 y la menor a pH 9. Se sabe que a un pH mayor de 6.3 la CcF tendrá una mayor densidad de cargas negativas

y que los compuestos empleados poseen momentos cuadrupolares, por lo tanto el proceso de adsorción se verá favorecido en una orientación tipo borde-cara, y por ello a pesar del aumento del valor de pH la capacidad de adsorción no se vio drásticamente afectada dentro del rango de pH de 7 a 9.

La materia orgánica disuelta aumentó las capacidades de adsorción de CcF (en todos los valores de pH utilizados). Lo anterior se atribuyó a la presencia de sitios hidrofóbicos en la materia orgánica, los cuales sirven como sorbentes para compuestos hidrofóbicos.

El tiempo para alcanzar el equilibrio de adsorción de los tres hidrocarburos en estudio, empleando CcF, fue de aproximadamente 5 horas. Las mayores tasas de remoción se dan durante la primera hora, siendo de 161.74, 50.61 y 1.75 mg/g h para benceno, tolueno y naftaleno, respectivamente. El tiempo para llevar a cabo el proceso de adsorción es similar para los tres hidrocarburos, debido a que los efectos difusionales son mínimos dada la baja porosidad del material.

En solución equimolar de hidrocarburos, el tiempo para llegar al equilibrio también es de aproximadamente 5 horas. El compuesto que se adsorbe más, empleando agua desionizada, fue naftaleno (9 $\mu\text{M/g}$), mientras que tolueno (3.8 $\mu\text{M/g}$) y benceno (3.7 $\mu\text{M/g}$) se adsorben en menor medida, y en una cantidad menor que la reportada para isotermas simples, es decir, cuando se tenía la presencia de un solo adsorbato. Por otro lado, cuando se emplea una solución con materia orgánica disuelta, la capacidad de adsorción de los tres compuestos fue de aproximadamente 19, 9.8 y 9.6 $\mu\text{M/g}$ para naftaleno, tolueno y benceno. Estos resultados están influenciados por la hidrofobicidad de los compuestos, la cual está dada en el siguiente orden naftaleno>tolueno>benceno.

Los resultados de este estudio sugieren la factibilidad del empleo de las fracciones de la cáscara de coco como adsorbentes de compuestos derivados del petróleo, debido a su aceptable capacidad de adsorción y a que se encuentra en gran abundancia en el país.

6.2 Perspectivas

Dado que algunas investigaciones han señalado que el potencial de la lignina puede ser restringido por los componentes polares, se sugiere realizar tratamientos químicos (por ejemplo hidrólisis ácida) para disminuir el contenido de azúcares (componente polar), para corroborar que esto mejorará las habilidades de adsorción de contaminantes orgánicos.

Se requiere evaluar la capacidad de adsorción de todas las fracciones separadas (celulosa, hemicelulosa, lignina, compuestos solubles, cenizas) de los materiales lignocelulósicos. Esto para determinar el aporte de cada fracción a la adsorción de hidrocarburos solubles, así como para elucidar un mecanismo de adsorción más completo y verificar que otro tipo de interacciones y fuerzas están propiciando que se lleve a cabo el proceso.

Se sabe que las muestras de agua contaminadas con petroquímicos contienen un amplio espectro de contaminantes: entre alifáticos, aromáticos, hidrofílicos y escasamente solubles, no ionizables y altamente cargados, con elevados pesos moleculares y volátiles. Por ello la importancia de trabajar con soluciones de trabajo que simulen las fracciones pesada y ligera del petróleo, que permitan un acercamiento al de las condiciones que se verían en campo. Aunado a lo anterior, se requiere trabajar con concentraciones más bajas de los tres hidrocarburos solubles, similares a las reportadas en campo.

Un área que merece más estudio es determinar cómo las fuentes y orígenes de la MOD, así como el tipo de hidrocarburo aromático o compuesto derivado del petróleo, pudieran influenciar la sorción de estos compuestos.

Finalmente, es importante evaluar el uso de CcF (y en su caso el de CsF y F) en un sistema en continuo para simular una barrera permeable reactiva. Con esto se tendrá información necesaria para desarrollar un diseño de un sistema más completo, que podrá aplicarse en un sistema de tratamiento de agua real.

6.3 Referencias

[1] Fuentes para la historia del petróleo en México (2011). Línea del Tiempo. Recuperado el 15 de octubre, 2014 desde <http://petroleo.colmex.mx/index.php/linea>

[2] PEMEX, Cronología, expropiación y estadísticas (2014). Cronología histórica del petróleo en México. Recuperado el 12 de octubre, 2014 desde <http://www.mexicomaxico.org/Voto/pemex.htm>

[3] PEMEX (2014). Reservas de hidrocarburos al 1 de enero de 2014. Recuperado el 12 de octubre, 2014 desde http://www.ri.pemex.com/files/content/Reservas%20al%201%20de%20enero%202014_cambio%20disclaimer.pdf

[4] Saval, S., Lara, F., Lesser, J.M., Nieto, J.M (2004). Contaminación de acuíferos con hidrocarburos: Causas, efectos, riesgos asociados y medidas de prevención. Recuperado el 10 de abril, 2015 desde <http://www.lessor.com.mx/publicaciones.html>

[5] PEMEX Refinación (2012). Productos y sus principales aplicaciones. Recuperado el 13 de abril, 2015 desde <http://www.ref.pemex.com/index.cfm?action=content§ionID=18&catID=1082>

[6] SENER (2014) Refinación ¿Cuáles son sus principales productos? Recuperado el 13 de abril, 2015 desde <http://www.energia.gob.mx/portal/Default.aspx?id=1499>

[7] Reeves G. (2005). Understanding and monitoring hydrocarbons in water. Oakville, Ontario, Canada: Arjay Engineering LTD. Recuperado el 9 de abril, 2015 desde <http://www.environmental-expert.com/articles/understanding-and-monitoring-hydrocarbons-in-water-6508>

[8] NOAA and API (1994). Options for Minimizing Environmental Impacts of Freshwater Spill Response. Recuperado el 8 de septiembre, 2014 desde https://www.michigan.gov/documents/deq/deq-wb-wws-FreshwaterResponse_NOAA102706_265069_7.pdf

[9] Thiruvengkatachari, R., Vigneswaran, S., Naidu, R. (2008). Permeable reactive barrier for groundwater remediation. *Journal of industrial and Engineering Chemistry*. 14, 145-156.

- [10] Foght, J. (2008). Anaerobic Biodegradation of Aromatic Hydrocarbons: Pathways and Prospects. *Journal of Molecular Microbiology and Biotechnology*. 15, 93-120.
- [11] Flores C. (2013). Materiales a base de carbono como adsorbentes de compuestos aromáticos en agua con diferentes grados de salinidad. Tesis del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, SLP. México
- [12] Rianzi, M.R., Roomi, Y.A. (2008). A Model to Predict Rate of Dissolution of Toxic Compounds into Seawater from an Oil Spill. *International Journal of Toxicology*. 27, 379-386.
- [13] US EPA (2014). Priority Pollutants. Recuperado el 15 de septiembre, 2014 desde <http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/pollutants.cfm>
- [14] US EPA (2013). Basic Information about Benzene in Drinking Water. Recuperado el 10 de abril, 2015 desde <http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/benzene.cfm>
- [15] WHO (2011). Guidelines for drinking-water quality. World Health Organization. Geneva, Switzerland.
- [16] US EPA (2013). Basic Information about Toluene in Drinking Water. Recuperado el 10 de abril, 2015 desde <http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/toluene.cfm>
- [17] Facultad de Química UNAM (2007). Hojas de Seguridad. Hoja de Seguridad XVII-Tolueno. Recuperado el 26 de agosto, 2014 desde <http://www.quimica.unam.mx/IMG/pdf/17tolueno.pdf>
- [18] ATSDR (2011). Toxic Substances Portal-Naphthalene, 1-Methylnaphthalene, 2-Methylnaphthalene. Recuperado el 19 de abril, 2015 desde <http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaqs/tf.asp?id=239&tid=43>
- [19] EPA (2003) Health Effects Support Document for Naphthalene. Recuperado el 20 de abril, 2015 desde http://water.epa.gov/action/advisories/drinking/upload/2003_03_05_support_cc1_naphthalene_healtheffects.pdf

[20] Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud Ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.

[21] McMurry, J., (2012). *Química Orgánica México*. Cengage Learning.

[22] Al-Majed, A.A., Adebayo, A.R., Hossain, M.E. (2012). A sustainable approach to controlling oil spills. *Journal of Environmental Management*. 113, 213-227.

[23] Haritash, A.K., Kaushik, C.P. (2009). Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review. *Journal of Hazardous Materials*. 169, 1-15.

[24] Obiri-Nyarko, F., Grajales-Mesa, S.J., Malina, G. (2014). An overview of permeable reactive barriers for in situ sustainable groundwater remediation. *Chemosphere*. 111, 243-259.

[25] Moyers, J.R., Nichols, J.D., Whitlock I (1997). Disadvantages of Pump and Treat Remediation. *Groundwater Pollution Primer*. Recuperado el 15 de noviembre, 2014 desde <http://www.webapps.cee.vt.edu/ewr/environmental/teach/gwprimer/Pumptrt/Pumptrt.html>

[26] Thiruvengkatachari, R., Vigneswaran, S., Naidu, R. (2008). Permeable reactive barrier for groundwater remediation. *Journal of industrial and Engineering Chemistry*. 14, 145-156.

[27] Scherer, M.M., Richter, S., Valentine, R.L., Alvarez, P.J.J. (2010). Chemistry and Microbiology of Permeable Reactive Barriers for In Situ Groundwater Clean-up. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 30, 363-411.

[28] Cooney, D. O. (1999). *Adsorption design for wastewater treatment*. Boca Raton. Lewis Publishers.

[29] García, R. (2009). Biosorption of Chromium (III) by agro-waste materials: characterization, sorption-desorption studies, mechanism, and adsorption kinetic experiments. Tesis del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, SLP. México.

[30] Crittenden, J., & Montgomery Watson Harza. (2005). *Water treatment principles and design*. Hoboken, N.J.: J. Wiley.

- [31] Yang, R.T. (2003). *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. Wiley – Interscience Publication.
- [32] Velázquez, L. (2014). Adsorption of inorganic priority pollutants in water by tailored lignocellulosic and carbonaceous adsorbents. Tesis del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, SLP. México.
- [33] Volesky, B. (2007). Biosorption and me. *Water Research*. 41, 4017-4029.
- [34] Fomina, M., Gadd, G.M. (2014). Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. *Bioresource Technology*. 160, 3-14.
- [35] Tran, V.S., Ngo, H.H., Guo, W., Zhang, J., Liang, S., Ton-That, C., Zhang, X. (2015). Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water. *Bioresource Technology*. 182, 353-363.
- [36] Abdolali, A., Guo, W.S., Ngo, H.H., Chen, S.S., Nguyen, N.C., Tung, K.L. (2014). Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review. *Bioresource Technology*. 160, 57-66.
- [37] Rangabhashiyam, S., Anu, N., Giri-Nandagopal, M.S., Selvaraju, N. (2014). Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2, 398-414.
- [38] Kushwaha, S., Soni, H., Ageetha, V., Padmaja, P. (2013). An Insight Into the Production, Characterization and Mechanisms of Action of Low-Cost Adsorbents for Removal of Organics From Aqueous Solution. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 43, 443-549.
- [39] Aksu, Z. (2005). Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochemistry*. 40, 997-1026.
- [40] Michalak, I., Chojnacka, K., Witek-Krowiak, A. (2013) State of the Art for the Biosorption Process-a Review. *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 170, 1389-1416.
- [41] Fry, S.C. (2001). Plant Cell Walls. Nature Publishing Group. Recuperado el 27 de mayo, 2015 desde: http://rubisco.ugr.es/fisiofar/pagwebinmalcb/contenidos/Tema19/pared_celular.pdf

- [42] Ochoa, V.M., Aispuro, H.E., Vargas, A.I., Martinez, T.M.A. (2012). Plant Cell Wall Polymers: Function, Structure and Biological of Their Derivatives. Recuperado el 25 de mayo, 2015 desde: <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/38901.pdf>
- [43] Suhas, P.J.M., Ribeiro. M.M.L. (2007). Lignin-from natural adsorbent to activated carbon: A review. *Bioresource Technology*. 98, 2301-2312.
- [44] CONACOCO (2012). Plan Rector Sistema Producto Nacional Palma de Coco. Recuperado el 29 de agosto, 2014 desde <http://conacoco.com.mx/mx/>
- [45] Agarry, S.E., Ogunleye, O.O., Aworanti, O.A. (2012). Biosorption equilibrium, kinetic and thermodynamic modelling of naphthalene removal from aqueous solution onto modified spent tea leaves. *Environmental Technology*. 34, 825-839.
- [46] Younis, S.A., El-Gendy, N. Sh., El-Azab, W.I., Moustafa, Y.M. (2014). Kinetic, isotherm and thermodynamic studies of polycyclic aromatic hydrocarbons biosorption from petroleum refinery wastewater using spent waste biomass. *Desalination and Water Treatment*. 1-11.
- [47] Zhang, M., Ahmad, M., Lee, S.S., Xu, L.H., Ok, Y.S. (2014). Sorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) to Lignin: Effects of Hydrophobicity and Temperature. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 93, 84-88.
- [48] Wahi, R., Chuah, L.A., Yaw Choong, T.S., Ngaini, Z. (2013). Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent: An overview. *Separation and Purification Technology*. 113, 51-63.
- [49] El-Gendy, N., Nassar, H.N. (2015). Study on the effectiveness of spent waste sugarcane bagasse for adsorption of different petroleum hydrocarbons water pollutants: kinetic and equilibrium isotherm. *Desalination and Water Treatment*. 1-15.
- [50] Sánchez-Galván, G., Mercado, F.J., Olgúin, E.J. (2013). Leaves and roots of *Pistia stratiotes* as sorbent materials for the removal of crude oil from saline solutions. *Water Air and Soil Pollution*. 224.
- [51] Nduka, J.K., Ezenweke, L.O., Ezenwa, E.T. (2008). Comparison of the mopping ability of chemically modified and unmodified biological wastes on crude oil and its lower fractions. *Bioresource Technology*. 99, 7902-7905.

- [52] Bhatnagar, A., Vilar, V., Botelho, C., Boaventura, R. (2010). Coconut-based biosorbents for water treatment - A review of the recent literature. *Advances in Colloid and Interface Science*. 160, 1-15.
- [53] Owabor, C.N., Agarry, S.E. (2013). Batch equilibrium and kinetic studies of naphthalene and pyrene adsorption onto coconut shell as low cost adsorbent. *Desalination and Water Treatment*. 52, 3338-3346.
- [54] Nieto, C. (2010). Production of Activated Carbon from *Agave salmiana* Bagasse and its Modification to Remove Arsenic from Water. Tesis del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, SLP. México.
- [55] Wada, M., Nishiyama, Y., Chanzy, Forsyth, T., Langan, P. (2008). The structure of celluloses. *International Centre for Diffraction Data*. 138-144.
- [56] Chen, B., Yuan, M., Liu, H. (2011). Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution using plant residue materials as a biosorbent. *Journal of Hazardous Materials*. 188, 436-442.
- [57] Crisafulli, R., Milhorne, M.A.L., Cavalcante, R.M., Silveira, E.R., De Keukeleire, D., Nascimento, R.F. (2007). Removal of some polycyclic aromatic hydrocarbons from petrochemical wastewater using low-cost adsorbents of natural origin. *Bioresource Technology*. 99, 4515-4519.
- [58] Shukla, S.R., Pai, R.S., Shendarkar, A.D. (2006). Adsorption of Ni (II) and Fe (II) on modified coir fibres. *Separation and Purification Technology*. 47, 141-147.
- [59] Epstein, E. (1999). Silicon. *Annual Review in Plant Physiology and Plant Molecular Biology*. 50, 641-664.
- [60] Feng Ma, J., Yamaji, N. (2006), Silicon uptake and accumulation in higher plants. *Trends in Plant Science*. 11, 392-397.
- [61] Sivasubramanian, S., Sravanthi, K. (2015). Synthesis and Characterization of Silica Nano Particles from Coconut Shell. *International Journal of Pharma and Bio Sciences*. 6, 530-536.
- [62] Acheampong, M.A., Pereira, J.P.C., Meulepas, R.J.W. (2011). Bisorption of Cu (II) onto agricultural materials from tropical regions. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 86, 1184-1194.

- [63] Rangabhashiyam, S., Anu, N., Giri-Nandagopal, M.S., Selvaraju, N. (2014). Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2, 398-414.
- [64] Limousin, G., Gaudet, J.-P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., Krimissa, M. (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*. 22, 249-275.
- [65] Jafari-Behbahani, T., Ghotbi, C., Taghikhani, V., Shahrabadi, A. (2014). A new model based on multilayer kinetic adsorption mechanism for asphaltene adsorption in porous media during dynamic condition. *Fluid Phase Equilibria*. 375, 236-245.
- [66] Hubbe, M.A., Park, J., Park, S. (2014). Cellulosic Substrates for Removal of Pollutants from Aqueous Systems: A Review. Part 4. Dissolved Petrochemical Compounds. *BioResources*. 9, 7782-7925.
- [67] Mestre, A.S., Machuqueiro, M., Silva, M., Freire, R., Fonseca, I.M., Santos, M.S.C.S., Calhorda, M.J., Carvalho, A.P. (2014) Influence of activated carbons porous structure on iopamidol adsorption. *Carbon*. 77, 607-615.
- [68] Maretto, M., Bianchi, F., Vignola, R., Canepari, S., Baric, M., Iazzoni, R., Tagliabue, M., Papini, M.P. (2014). Microporous and mesoporous materials for the treatment of wastewater produced by petrochemical activities. *Journal of Cleaner Production*. 77, 22-34.
- [69] Waters, M.L. (2002). Aromatic interactions in model systems. *Chemical Biology*. 6, 736-741.
- [70] Sinnokrot, M.O., Valeev, E.F., Sherrill, C.D. (2002). Estimates of the Ab Initio Limit for π - π Interactions: The Benzene Dimer. *Journal of the American Chemical Society*. 124, 10887-10893.
- [71] Hunter, C.A., Sanders, J.K.M. (1990). The nature of π - π Interactions. *Journal of the American Chemical Society*. 112, 5525-5534.
- [72] Tsuzuki, S., Honda, K., Uchimaru, T., Mikami, M., Tanabe, K. (2001). Origin of Attraction and Directionality of the π / π Interaction: Model Chemistry Calculations of Benzene Dimer Interaction. *Journal of the American Chemical Society*. 124, 104-112.

- [73] Sinnokrot, M.O., Sherrill, C.D. (2004). Substituent Effects in π - π Interactions: Sandwich and T-Shaped Configurations. *Journal of the American Chemical Society*. 126, 7690-7697.
- [74] Haghseresht, F., Finnerty, J.J., Nouri, S., Lu, G.Q. (2002). Adsorption of Aromatic Compounds onto Activated Carbons: Effects of the Orientation of the Adsorbates. *Langmuir*. 18, 6193-6200.
- [75] Payne, K.C., Jackson, C.D., Aizpurua, C.E., Rojas, O.J., Hubbe, M.A. (2012). Oil Spills Abatement: Factors Affecting Oil Uptake by Cellulosic Fibers. *Environmental Science and Technology*. 46, 7725-7730.
- [76] Akhtar, M., Bhangar, M.I., Iqbal, S., Hasany, S.M. (2005). Sorption potential of rice husk for the removal of 2, 4-dichlorophenol from aqueous solutions: Kinetic and thermodynamic investigations. *Journal of Hazardous Materials*. 128, 44-52.
- [77] Hindarso, H., Ismadji, S., Wicaksana, F., Indraswati, N. (2001). Adsorption of Benzene and Toluene from Aqueous Solution onto Granular Activated Carbon. *Journal of Chemical and Engineering Data*. 46, 788-791.
- [78] Wibowo, N., Setyadi, L., Wibowo, D., Setiawan, J., Ismadji, S. (2007). Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption. *Journal of Hazardous Materials*. 146, 237-242.
- [79] Moon, J.-W., Goltz, M.N., Ahn, K.-H., Park, J.-W. (2002). Dissolved organic matter effects on the performance of a barrier to polycyclic aromatic hydrocarbon transport by groundwater. *Journal of Contaminant Hydrology*. 60, 307-326.
- [80] Xiao, Y.H., Huang, Q.H., Vähätalo, A.V., Li, F.P., Chen, L. (2014). Effects of Dissolved Organic Matter from a Eutrophic Lake on the Freely Dissolved Concentrations of Emerging Organic Contaminants. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 33, 1739-1746.
- [81] Uzunian, A., Birner, E. (2004). Biología. 3ª Ed. Sao Paulo. Editorial Harbra.
- [82] Vences, E. (2014). Modificación de carbón activado con La (III) para la remoción de fluoruros del agua. Tesis del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, SLP. México

6.4 Anexos

6.4.1 Parámetros fisicoquímicos del agua de la presa San José, San Luis Potosí, S.L.P., utilizada en los procesos de adsorción.

| Característica | Concentración (mg/L) |
|---------------------------|----------------------|
| Aluminio | 10 |
| Bario | 0.094 |
| Calcio | 39.5 |
| Carbonatos | 6 |
| Cloruros | 6 |
| Cobalto | 0.250 |
| Cobre | 0.025 |
| Estroncio | 0.320 |
| Fierro | 3.34 |
| Fosfatos | 6.5 |
| Materia Orgánica Disuelta | 14 |
| Magnesio | 11 |
| Manganeso | 0.155 |
| Nitratos | 19 |
| pH | 7.8 |
| Sodio | 7.86 |
| Sulfatos | 31 |
| Silicio | 66 |
| Potasio | 26.8 |
| Zinc | 0.120 |

6.5 Presentación de trabajos

Resumen en extenso

- 4th IWA-México Young Waters Professionals Conference 2015. **“Biosorción de hidrocarburos solubles en agua mediante fracciones de la cáscara de coco”**

Presentación de cartel

- 6° Simposio de Avances de Tesis del Posgrado en Ciencias Ambientales. Mayo de 2015. **“Remoción de hidrocarburos solubles en agua mediante una barrera permeable reactiva a base de cáscara de coco”**
- 4th IWA-México Young Waters Professionals Conference. Abril de 2015. **“Biosorción de hidrocarburos solubles en agua mediante fracciones de la cáscara de coco”**