

**EXTRACCIÓN Y ANÁLISIS DE COMPUESTOS AZUFRADOS EN
FRACCIONES DEL PETRÓLEO UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS DE ORO
SOPORTADAS EN FIBRAS NATURALES**

MARIBEL CASTAÑEDA RODAS

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

ESCUELA DE QUÍMICA

FACULTAD DE CIENCIAS

2013

**EXTRACCIÓN Y ANÁLISIS DE COMPUESTOS AZUFRADOS EN
FRACCIONES DEL PETRÓLEO UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS DE ORO
SOPORTADAS EN FIBRAS NATURALES**

MARIBEL CASTAÑEDA RODAS

Trabajo de grado presentado para optar al título de:

MAGÍSTER EN QUÍMICA

Directora:

Dra. Marianny Yajaira Combariza

Codirector:

Dr. Alexander Guzmán Monsalve

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

ESCUELA DE QUÍMICA

FACULTAD DE CIENCIAS

BUCARAMANGA

2013

DEDICATORIA

“A mi esposo Pedro, por toda su paciencia; a Nathalia, Danna, David, Jerónimo y Ana María por su alegría, amor, motivación y acompañamiento para alcanzar esta meta.”

AGRADECIMIENTOS

A mi padre del cielo porque día a día me muestra el camino correcto a recorrer y me dio las fuerzas necesarias para no desfallecer.

Mi gratitud a la Universidad Industrial de Santander y al Instituto Colombiano del Petróleo de ECOPETROL S.A por todo el soporte y la financiación de este trabajo.

A mis directores Dra. Yajaira Combariza y el Dr. Alexander Guzmán por todo el conocimiento que me compartieron y por el tiempo que le dedicaron al desarrollo y revisión de este trabajo.

A todo el personal de analistas del laboratorio de Cromatografía del Instituto Colombiano del Petróleo por su paciencia y de manera especial a Paula Villamil quien me acompañó en la realización de los experimentos.

CONTENIDO

	Pág.
RESUMEN	16
INTRODUCCIÓN	17
1. GENERALIDADES	20
1.1 QUÍMICA DEL AZUFRE	20
1.2 COMPUESTOS AZUFRADOS DEL PETRÓLEO	20
1.3 CONTENIDO DE AZUFRE EN CRUDOS COLOMBIANOS	23
1.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA IDENTIFICACIÓN DE COMPUESTOS AZUFRADOS	24
1.5 NANOTECNOLOGÍA	27
1.5.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ORO	28
1.6 ADSORCIÓN SOBRE SUPERFICIES SÓLIDAS	30
1.6.1 ADSORCIÓN FÍSICA O FISISORCIÓN	30
1.6.2 ADSORCIÓN QUÍMICA O QUIMISORCIÓN	31
1.6.3 EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN E ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	32
1.6.4 CINÉTICA DE ADSORCIÓN	34
1.6.5 ADSORCIÓN DE ALCANOTIOLES DESDE DISOLUCIÓN	36
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	39
2.1 SÍNTESIS Y ADECUACIÓN DEL BIOCOSPOSITO FIQUE – NANOPARTÍCULAS DE ORO	39
2.2 CARACTERIZACIÓN DEL BIOCOSPOSITO	39
2.2.1 ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA	39
2.2.2 ANÁLISIS DEL CONTENIDO DE ORO	40
2.2.3 ÁREA SUPERFICIAL Y POROSIDAD	40
2.2.4 QUIMISORCIÓN	41
2.3 COMPUESTOS AZUFRADOS MODELO	41
2.4 TÉCNICA DE ANÁLISIS	42
2.5 PRUEBAS DE ADSORCIÓN VARIANDO LA CANTIDAD DE BIOCOSPOSITO	44
2.6 CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE COMPUESTOS AZUFRADOS MODELO	45
2.6.1 MODELOS CINÉTICOS DE ADSORCIÓN	45
2.6.2 PRUEBAS DE REPETIBILIDAD	47

2.7 CÁLCULO DE LA CAPACIDAD DE CARGA DEL MATERIAL BIOCOMPOSITO	47
2.8 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	47
2.9 PARÁMETROS TERMODINÁMICOS EN LA ADSORCIÓN	48
2.10 DESORCIÓN DE COMPUESTOS AZUFRADOS DEL MATERIAL BIOCOMPOSITO	50
2.11 ADSORCIÓN DE COMPUESTOS AZUFRADOS EN UN DESTILADO DEL PETRÓLEO	51
2.11.1 ADSORCIÓN VARIANDO CANTIDAD DE BIOCOMPOSITO	51
2.11.2 CINÉTICA DE ADSORCIÓN DEL DESTILADO	51
2.11.3 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN PARA EL DESTILADO	52
2.12 ANÁLISIS COMPARATIVO DE AFINIDAD Y COMPETENCIA ENTRE COMPUESTOS AZUFRADOS	52
3. RESULTADOS	54
3.1 CARACTERIZACIÓN INICIAL DE LAS FIBRAS CRUDAS Y CON NANOPARTÍCULAS	54
3.2 ADSORCIÓN VARIANDO LA CANTIDAD DE BIOCOMPOSITO	57
3.3 CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE COMPUESTOS AZUFRADOS	58
3.3.1 MODELOS CINÉTICOS	61
3.3.2 PRUEBAS DE REPETIBILIDAD	67
3.4 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN	68
3.4.1 PRUEBA DE SATURACIÓN CON TIOFENO	73
3.5 TERMODINAMICA DE ADSORCIÓN	74
3.6 DESORCIÓN DE COMPUESTOS AZUFRADOS ADSORBIDOS SOBRE EL BIOCOMPOSITO	76
3.6.1 DESORCIÓN REDUCTIVA	76
3.6.2 DESORCIÓN POR INTERCAMBIO DE LIGANDO	77
3.6.3 DESORCIÓN TÉRMICA	77
3.7 PRUEBAS DE ADSORCIÓN CON UN DESTILADO DEL PETRÓLEO	78
3.8 AFINIDAD Y COMPETENCIA ENTRE COMPUESTOS AZUFRADOS	83
4. CONCLUSIONES	87
5. RECOMENDACIONES	89
REFERENCIAS	90

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1. Composición del Petróleo crudo (Abdel-Aal, 2003).....	20
Tabla 2. Datos estadísticos de crudos extra livianos y livianos tomados de ACIPET. Boletín estadístico mensual. Marzo 2011	23
Tabla 3. Datos estadísticos de crudos medianos y pesados. Tomados de ACIPET. Boletín estadístico mensual. Marzo 2011	24
Tabla 4. Compuestos azufrados y solvente, utilizados.	41
Tabla 5. Componentes azufrados presentes en la nafta liviana y pesada.....	51
Tabla 6. Componentes azufrados presentes en las diluciones obtenidas a partir de la nafta pesada.....	52
Tabla 7. Datos obtenidos para el análisis de área superficial de fibras de fique con y sin nanopartículas de oro	56
Tabla 8. Contenido de metales presentes en fibras de fique modificadas con nanopartículas de oro.	56
Tabla 9. Adsorción para Tiofeno de 200 ppm-S y diferentes cantidades de Biocomposito (20 °C, 30 min contacto).	57
Tabla 10. Adsorción azufrados modelo variando el tiempo de contacto, Concentración inicial 100 ppm-s,.....	59
Tabla 11. Valores obtenidos al aplicar modelos cinéticos.	67
Tabla 12. Resultados de repetibilidad para la adsorción de tiofeno 100 ppm-S.....	68
Tabla 13. Datos de adsorción de los compuestos azufrados modelo en el biocomposito a 20 °C y 30 minutos de contacto.	69
Tabla 14. Parámetros de los modelos de adsorción para azufrados modelo.....	73
Tabla 15. Valores de adsorción obtenidos al trabajar con solución de 6000 ppm-S de tiofeno.	74
Tabla 16. Parámetros termodinámicos calculados para adsorción de hexanotiol	75
Tabla 17. Parámetros termodinámicos calculados para adsorción de tiofeno.....	75
Tabla 18. Adsorción de compuestos azufrados en nafta liviana al variar la cantidad de biocomposito a 20 °C y 30 minutos de contacto.....	78
Tabla 19. Adsorción de compuestos azufrados en nafta liviana usando fique y biocomposito, 0.04 g de adsorbente, 30 min de contacto y 20 °C	78
Tabla 20. Resultados de adsorción en la nafta pesada variando el tiempo de contacto.	80

Tabla 21. Valores calculados para aplicar los modelos cinéticos en la adsorción del azufre total en nafta.....	81
Tabla 22. Valores calculados para construir la isoterma de adsorción del azufre total en la nafta pesada.....	82
Tabla 23. Componentes principales de la nafta liviana después del contacto con la fibra natural y el biocomposito.	83
Tabla 24. Datos de de adsorción de los compuestos azufrados de la nafta pesada. 40 minutos de contacto con biocomposito.	84

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1 Algunos compuestos azufrados no tiofénicos (Orr, and Sinninghe, 1990)	22
Figura 2 Compuestos azufrados tiofénicos (Orr, and Sinninghe, 1990).....	22
Figura 3 Relación entre la gravedad API y el contenido de azufre de crudos Colombianos. Datos tomados de ACIPET. Boletín estadístico mensual. Marzo 2011	24
Figura 4. Analizador del contenido de azufre en productos del petróleo por método de fluorescencia de rayos X. (Fuente: www.neocitec.com.mx/petróleo).....	25
Figura 5. Datos encontrados por RMN para las sales formadas (Green <i>et al</i> , 1994).....	26
Figura 6. Estructuras de los azufrados poliaromáticos de interés (Mossner and Wise, 1999).....	27
Figura 7. Nanopartículas de oro protegidas con alcanotioles (Young, 2009).	29
Figura 8. Nanopartículas de oro protegidas con alcanotioles (Shelley <i>et al</i> , 2002).....	29
Figura 9. Tipos de Isotermas de adsorción física (Tomado del libro Introducción a la catálisis heterogénea. Caballero, 2002)	31
Figura 10. Tipos comunes de isotermas de adsorción. (Geankoplis, 1.998)	33
Figura 11. Esquema de la formación de SAMs (Witt <i>et al</i> , (2004))	37
Figura 12. Fotografía del biocomposito.....	39
Figura 13. Imagen del Equipo para determinación de área superficial, ASAP 2020	41
Figura 14. Automuestreador del cromatógrafo de gases marca Agilent 6890 con soluciones azufradas para determinar su concentración.	42
Figura 15. Cromatógrafo de gases marca Agilent 6890 con detector específico de azufre por quimiluminiscencia SCD-355.....	42
Figura 16. Vial de 2 ml conteniendo el biocomposito.....	44
Figura 17. Viales de 2 ml con biocomposito para experimento de cinética.	45
Figura 18. (a) Micrografía de las fibras de fique crudas FE-SEM. (b). Fibras crudas observadas con Microscopio Leo 1450VP.....	54
Figura 19. Micrografía FE-SEM de fibra con nanopartículas de oro (a) Área de la fibra con NPs entre 20 y 200 nm. (b). NPs menores a 20 nm.....	55

Figura 20. Micrografía de una fibra con AuNPs, Kech SEM a. 200 nm. b. 2 μ m	55
Figura 21. Isotermas obtenidas en equipo ASAP 2020 para fibra cruda y con nanopartículas de oro.	56
Figura 22. Esquema sobre empaquetado del biocomposito dentro del recipiente.	57
Figura 23. Cromatogramas obtenidos para solución de Tiofeno 200 ppm-S antes y después de adsorción variando la cantidad de biocomposito utilizado.	58
Figura 24. Cinética de adsorción: (a) disulfuro de carbono (b) Fenilsulfuro, utilizando fique y biocomposito. Concentración inicial de cada compuesto: 100 ppm-S.....	59
Figura 25. Cinética de adsorción compuestos azufrados modelo utilizando fique y Biocomposito. Concentración inicial de cada compuesto: 100 ppm-S.....	60
Figura 26. Modelos cinéticos aplicados a disulfuro de carbono	62
Figura 27. Modelos cinéticos aplicados a la cinética de adsorción del fenilsulfuro	63
Figura 28. Modelos cinéticos aplicados a la cinética de adsorción del tiofeno.....	64
Figura 29. Modelos cinéticos aplicados a la cinética de adsorción del hexanotiol	65
Figura 30. Modelos cinéticos aplicados a la cinética de adsorción del dibutilsulfuro	66
Figura 31. Isotherma de adsorción obtenida para hexanotiol.	69
Figura 32. Isotermas de adsorción obtenida para hexanotiol de acuerdo con (a) Langmuir y (b) Freundlich.....	70
Figura 33. Isotherma de adsorción obtenida para fenilsulfuro.	70
Figura 34. Isotermas de adsorción obtenida para fenilsulfuro de acuerdo con (a) Langmuir y (b) Freundlich.....	71
Figura 35. Isotherma de adsorción para tiofeno.....	71
Figura 36. Isotermas de adsorción para tiofeno de acuerdo con (a) Langmuir y (b) Freundlich.....	71
Figura 37. Isotherma de adsorción para dibutilsulfuro	72
Figura 38. Isotermas de adsorción para dibutilsulfuro de acuerdo con (a) Langmuir y (b) Freundlich	72
Figura 39. Isotherma de adsorción para disulfuro de carbono.	72
Figura 40. Isotermas de adsorción para disulfuro de carbono de acuerdo con (a) Langmuir y (b) Freundlich.....	73
Figura 41. Isotermas de adsorción (a) para hexanotiol y (b) tiofeno	74
Figura 42. Modelo de la ecuación de Van't Hoff para el hexanotiol (a) y el tiofeno (b)	75

Figura 43. Cromatograma del análisis de identificación de azufrados en la nafta liviana, antes (A) y después (B) de contacto con el biocomposito	79
Figura 44. Cromatograma del dimetilsulfuro y di-n-propilsulfuro de la nafta liviana antes y después de adsorción.	79
Figura 45. Variación de la concentración de los compuestos azufrados minoritarios en la nafta pesada al variar el tiempo de contacto con el biocomposito.....	81
Figura 46. Variación de la concentración de los compuestos azufrados mayoritarios en la nafta pesada al variar el tiempo de contacto con el biocomposito.....	81
Figura 47. Modelos cinéticos aplicados a la adsorción del azufre total en nafta pesada.	82
Figura 48. Isotermas de adsorción del azufre total en la nafta pesada.	82
Figura 49. Comparación de la adsorción obtenida para los compuestos azufrados de la nafta pesada	84
Figura 50. Adsorción de los compuestos azufrados de la nafta versus peso molecular.	85
Figura 51. Adsorción de los compuestos azufrados versus % de azufre en la molécula.	86

RESUMEN

TÍTULO:

EXTRACCIÓN Y ANÁLISIS DE COMPUESTOS AZUFRADOS EN FRACCIONES DEL PETRÓLEO UTILIZANDO NANOPARTÍCULAS DE ORO SOPORTADAS EN FIBRAS NATURALES*.

AUTOR:

Castañeda Rodas, Maribel **

PALABRAS CLAVES:

Adsorción, isotermas, Biocomposito, Tiofeno, Hexanotiol, Naftas.

DESCRIPCIÓN:

En Colombia se tienen reservas comprobadas de crudos pesados y se visualiza que se tendrán cargas en las refinerías con abundantes compuestos azufrados. Dentro del petróleo uno de los contaminantes principales, el azufre, viene representado por diferentes especies azufradas que son las causantes de problemas operacionales en plantas y refinerías. Analizar las especies azufradas presentes en el petróleo no es una tarea sencilla debido a que estas se encuentran en cantidades muy pequeñas dentro de una mezcla muy compleja donde están presentes como componentes mayoritarios una variedad de parafinas, isoparafinas, cicloparafinas y aromáticos. Con el objetivo de obtener una metodología de extracción específica para compuestos azufrados del petróleo y sus fracciones, la cual posteriormente permita analizarlos de manera aislada; se estudió la adsorción de compuestos azufrados modelo y naftas, sobre nanopartículas de oro soportadas en fibras de fique (Biocomposito Fique- AuNPs). En los experimentos se utilizaron soluciones de disulfuro de Carbono, Hexanotiol, nDibutilsulfuro, Tiofeno y Fenilsulfuro en dodecano y se varió la cantidad de material adsorbente, el tiempo de contacto, la concentración y la temperatura de adsorción; adicionalmente se realizaron pruebas en nafta liviana y pesada. La cantidad de compuesto adsorbido se analizó por cromatografía de gases con detector específico de azufre por quimiluminiscencia. Se modeló la capacidad de adsorción utilizando los modelos de Langmuir y Freundlich y la cinética de adsorción con modelos de adsorción reacción y difusión. Se obtienen valores de adsorción entre 20 y 60 % y los resultados se ajustan al modelo de Langmuir y al modelo cinético de Seudo-segundo orden lo que sugiere un proceso de quimisorción.

*Proyecto de grado

**Facultad de ciencias. Escuela de química. Directora: Marianny Yajaira Combariza.
Codirector: Alexander Guzmán Monsalve.

ABSTRACT

TITLE: Extraction and analysis of sulfur compounds in fractions of oil using gold nanoparticles in natural fibers *.

AUTHOR:

Castañeda Rodas, Maribel **

KEYWORDS:

Adsorption, isotherms, biocomposite, Thiophene, hexanethiol, Naphtha.

DESCRIPTION:

In Colombia there are proven reserves of heavy crudes and there will be loads in refineries with abundant sulfur compounds. Within one oil major pollutants, sulfur, is represented by sulphurous species which cause operational problems in plants and refineries. Analyzing sulphurous species present in the oil is not a simple task because these are in very small quantities in a very complex mixture wherein are present as major components a variety of paraffins, isoparaffins, cycloparaffins and aromatics. With the aim of obtaining a specific methodology for sulfur compounds extraction of oil and its fractions, which allow later analyzed in isolation, we studied the adsorption of sulfur compounds and gasoline model on gold nanoparticles supported on fibers of fique (biocomposite fique - AuNPs). Were used in the experiments solutions of carbon disulfide, hexanethiol, nDibutylsulfuro, thiophene and phenylsulfide in dodecane was varied and the amount of adsorbent material, the contact time, the concentration and the temperature of adsorption was further tested in light naphtha and heavy naphtha. The amount of adsorbed compound was analyzed by gas chromatography with sulfur specific detector by chemiluminescence. Was modeled using the adsorption capacity models and Langmuir and Freundlich adsorption kinetics models adsorption and diffusion reaction. Adsorption values obtained between 20 and 60% and the results fit to the Langmuir model and the kinetic model of second order Pseudo suggesting a chemisorption process.

*Graduation Project.

**Science faculty, school of chemistry. Directors: Marianny Yajaira Combariza and Alexander Guzmán Monsalve.

RESUMEN

El petróleo es una de las mayores fuentes de contaminación del planeta y esto debido no solamente a su composición química sino por los grandes volúmenes que en esta industria se manejan. Dentro del petróleo uno de los contaminantes principales, el azufre, viene representado por una variedad de compuestos químicos entre los que se destacan: El sulfuro de hidrógeno, los mercaptanos, los sulfuros, bisulfuros, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos y naftotiofenos; los cuales son causantes de problemas operacionales en plantas y refinerías por su naturaleza corrosiva y deben ser retirados de los productos destilados del petróleo para cumplir con las regulaciones ambientales impuestas para los combustibles.

Analizar las especies azufradas presentes en el petróleo no es sencillo debido a que estas se encuentran en una mezcla muy compleja donde están presentes también como componentes mayoritarios; las parafinas, isoparafinas y aromáticos. Se han realizado análisis de petróleo utilizando técnicas como la espectrometría de masas de alta resolución la cual permite identificar compuestos azufrados dentro de toda la composición del crudo pero esta técnica es aún muy costosa y requiere de personal calificado para realizarla, lo que hace deseable contar con técnicas más sencillas para establecer las especies de azufre presentes en cada petróleo y de esta manera dar información que conduzca a mejorar los procesos para obtener productos de mejor calidad para el proceso y para la venta.

En este trabajo se utilizan nanopartículas de oro sintetizadas y soportadas sobre fibras de fique (Biocomposito) para adsorber los compuestos azufrados, teniendo en cuenta la facilidad del oro a formar monocapas de compuestos azufrados sobre la superficie. Como compuestos azufrados modelo se utilizan (hexanotiol, dibutilsulfuro, tiofeno, disulfuro de carbono y fenilsulfuro) y nafta liviana y pesada, como destilados del petróleo. El porcentaje de adsorción se calculó utilizando la concentración inicial y final del compuesto azufrado en solución, determinada utilizando un cromatógrafo de gases con detector específico de azufre por quimioluminiscencia (SCD).

Se presentan resultados de adsorción para cada uno de los compuestos azufrados modelo y las naftas, variando la cantidad de biocomposito, el tiempo de contacto (5, 10, 15, 20, 30 y 40 minutos), la concentración de compuesto azufrado (50, 100, 200 y 300 $\mu\text{l/L}$) y la temperatura (15°C, 20°C y 25°C). Se aplican modelos de cinética de adsorción y se construyen isotermas de adsorción que permiten calcular parámetros termodinámicos y definir el tipo de adsorción que se presenta. Adicionalmente, se trabaja en desorción de los compuestos azufrados, utilizando desorción reductiva, intercambio de ligando y desorción térmica.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad y desde las últimas décadas, el petróleo sigue siendo el recurso energético más utilizado en el planeta. Para su valoración se emplean principalmente su gravedad API (valor inverso a la densidad) y su contenido de azufre. Los crudos livianos o también llamados ligeros tienen mayor gravedad API (menor densidad), mientras que los crudos pesados se caracterizan por gravedades API bajas (o mayores densidades). Los costos de extracción y refinación en la industria petrolera dependen y son asociados a las características del crudo y son mucho mayores para crudos pesados que para crudos medios o livianos. En términos de contenido de azufre la tendencia es similar. A mayor contenido de azufre, mayor costo de refinamiento y menor precio del crudo. (Abdel-Aal and Mohamed, 2003).

De acuerdo con el contenido de azufre, el petróleo se clasifica como dulce "*Sweet Crude Oil*", cuando tiene menos del 0.5% de azufre, y agrio "*Sour Crude Oil*" cuando tiene al menos 1 %. El petróleo dulce es más utilizado para la producción de naftas, mientras que el agrio es más utilizado para la producción de diesel.

En Colombia, se ha incrementado la producción de crudos pesados, el crudo Castilla mayor productor de crudo pesado en Colombia y primer campo de la operación directa de Ecopetrol, ha duplicado su producción entre el 2003 y el 2.006 y un 50 % más en el año 2.009. (Gutiérrez, 2011). Otros crudos pesados como Rubiales, San Fernando, Teca, Nare y Jazmín; aumentarán en el país de acuerdo al plan estratégico de ECOPETROL, y como consecuencia, se tendrán destilados con mayor contenido de azufrados.

El contar con el conocimiento de las especies presentes en el crudo así como la presencia y la distribución de estos compuestos en las diferentes fracciones es de suma importancia para desarrollar y mejorar los procesos de exploración, producción y refinación del petróleo.

En el proceso de refinación particularmente, los compuestos azufrados se transforman generando grandes cantidades de H_2S a la salida de las torres, lo cual es indeseable debido a los daños operativos causados por su corrosividad, al aumento en los costos de tratamiento de efluentes y al gran impacto ambiental que esto puede representar (Gonzales, 2006).

El análisis de los compuestos azufrados presentes en el petróleo no es una tarea sencilla, esto debido a que estas especies se encuentran inmersas en una mezcla de miles de compuestos químicos donde se encuentran en concentraciones relativamente bajas. El contenido de azufre en un crudo normalmente se encuentra entre 0.05 y 2.5% (Abdel-Aal and Mohamed, 2003).

Desde la década de los 60s se han desarrollado métodos analíticos con el objetivo de identificar y cuantificar las especies azufradas existentes en el crudo, estos se han basado principalmente en la separación inicial de las fracciones saturada y aromática del crudo y su posterior análisis utilizando técnicas como cromatografía de gases (GC) con detectores coulombométrico (Martin and Grant, 1965; Drushel, 1969) fotométrico de llama (FPD) y selectivo de masas (MSD), CG acoplada a espectrometría de masas con plasma con acoplamiento inductivo (ICPMS), espectrometría de resonancia magnética nuclear (NMR), espectrofotometría de infrarrojo (IR), y espectrometría de masas de alta resolución (ICR-MS) (Wang and Fingas, 1997; Mossner and Wise, 1999). Todas estas técnicas presentan limitaciones asociadas principalmente con la complejidad del petróleo y en todos estos trabajos solamente se han logrado identificar ciertas fracciones, dejando entre el 30 y 60% del azufre total presente en el crudo como desconocido (Orr, and Sinninghe, 1990). Ahora, en los últimos años la espectrometría de masas de alta resolución ha logrado realizar especiación de compuestos azufrados del petróleo (Purcell et al, 2007) pero aún esta técnica no está al alcance de todos debido al alto costo y a la complejidad del equipo.

En los últimos años el florecimiento de la nanotecnología ha representado impactos significativos en el desarrollo de nuevas estrategias analíticas para la extracción y análisis de compuestos de interés (Walczak *et al*, 1991; Nuzzo *et al*, 1987).

Las nanopartículas de metales nobles como el oro, en particular, presentan interacciones características con grupos funcionales específicos que pueden ser usadas ventajosamente desde el punto de vista analítico. Muchas investigaciones se han enfocado en estudiar la adsorción de compuestos azufrados sobre nanopartículas de oro por ser este metal el mejor sustrato utilizado para la formación de monocapas auto organizadas (SAMs) (Lustemberg *et al.*, 2008).

Trabajos iniciales de SAMs entre los años 1983 a 1993 se enfocaron en la formación de monocapas por adsorción de compuestos organosulfurados desde disolución o fase vapor sobre sustratos metálicos planos de oro y plata (Nuzzo and Allara, 1983; Porter *et al*, 1987; Dubois and Nuzzo, 1992). En estos estudios se usaron tres tipos de derivados: alcanotioles, $X-(CH_2)_n-SH$; dialquilsulfuros, $X-(CH_2)_n-S-(CH_2)_m-X$ y dialquildisulfuros, $X-(CH_2)_n-S-S-(CH_2)_m-X$ donde n y m son el número de unidades metilénicas y X representa el grupo terminal de la cadena alquílica.

Por todo lo anterior, se plantea como problemática el hecho de que en la actualidad el análisis de compuestos azufrados en crudo y sus fracciones está muy limitado debido a la extrema complejidad de la matriz de hidrocarburos en la cual se encuentran (Abdel-Aal, and Mohamed, 2003). Aunque existen técnicas analíticas que pueden dar información sobre la composición total de un crudo como la espectrometría de masas de alta resolución (FT-MS, ICR MS), esta técnica es costosa y de difícil acceso, lo cual imposibilita su uso en análisis rutinario. Este trabajo de investigación se enfoca en establecer la efectividad del uso de nanopartículas de oro soportadas en fibras naturales para la extracción de

compuestos azufrados en soluciones modelo y en fracciones de petróleo, seguida por análisis por cromatografía de gases.

El planteamiento del problema, se basa en las siguientes consideraciones:

- Los compuestos azufrados son los mayores contaminantes presentes en el petróleo. Las normas de calidad de combustibles europeos, japoneses y de los Estados Unidos, entre otras, consideran al azufre el parámetro más importante a ser reducido y eventualmente eliminado de los combustibles.
- Colombia está aumentando la producción de crudos pesados, los cuales tienen por lo general, un contenido más alto de azufre que los crudos livianos.
- No existe mucha información sobre los compuestos azufrados presentes en crudos colombianos; el acceso a esta información permitiría postular mejores formas de tratarlos y reducirlos.

1. GENERALIDADES

1.1 QUÍMICA DEL AZUFRE

En la naturaleza los compuestos de azufre presentan varios estados de oxidación, que van desde el sulfuro, que es la forma más reducida, hasta los sulfatos que son la forma más oxidada.

La disponibilidad de los orbitales d para enlaces, le permite al azufre asumir un número de estados de oxidación en un rango que va de -2 hasta $+6$.

El azufre es un elemento activo que se combina directamente con la mayor parte de los elementos conocidos. Puede existir tanto en estados de oxidación positivos como negativos, y puede formar compuestos iónicos así como covalentes y covalentes coordinados. Su empleo se limita principalmente a la producción de compuestos de azufre. Sin embargo, grandes cantidades de azufre elemental son utilizados en la vulcanización del caucho, en atomizadores con azufre para combatir parásitos de las plantas, en la manufactura de fertilizantes artificiales y en ciertos tipos de cementos y aislantes eléctricos, en algunos ungüentos y medicinas y en la manufactura de pólvora y fósforos. Los compuestos de azufre se emplean en la manufactura de productos químicos, textiles, jabones, fertilizantes, pieles, plásticos, refrigerantes, agentes blanqueadores, drogas, tintes, pinturas, papel y otros productos.

1.2 COMPUESTOS AZUFRADOS DEL PETRÓLEO

Los yacimientos de petróleo están constituidos por una mezcla de hidrocarburos (compuestos de C, H), cantidades variables de sustancias que contienen azufre, nitrógeno y oxígeno, y algunos metales. Los hidrocarburos, representan el mayor porcentaje de estas mezclas, los compuestos azufrados, nitrogenados, oxigenados y los metales se consideran como impurezas, en la tabla 1 se puede apreciar una composición típica de un crudo.

Tabla 1. Composición del Petróleo crudo (Abdel-Aal, 2003)

Elemento	Porcentaje en peso
Carbono	83 - 87
Hidrogeno	11 - 14
Azufre	0.05 - 2.5
Nitrógeno	0.1 - 2
Oxigeno	0 - 2

Los compuestos azufrados típicos presentes en crudos son los siguientes (Abdel-Aal, 2003):

- Mercaptanos (H-S-R). El sulfuro de hidrógeno, H-S-H se considera como la forma más simple de mercaptano, este presenta un olor muy desagradable sin embargo, las formas más complejas en la serie de los mercaptanos tienen olores más pungentes.
- Sulfuros (R-S-R). No son tan perceptibles olfativamente como los mercaptanos. Los sulfuros se pueden remover por técnicas de hidrotratamiento.
- Polisulfuros (R-S-S-R). Compuestos azufrados más complejos que pueden descomponerse y en algunos casos depositar azufre elemental. Los polisulfuros también se pueden eliminar por hidrotratamiento.

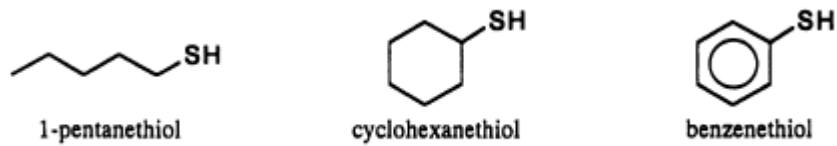
De acuerdo con los tipos de compuestos azufrados que pueden tener presentes, los crudos pueden ser clasificados como ácidos y no ácidos. Los primeros tienen alto contenido de sulfuro de hidrógeno, los segundos contienen compuestos organoazufrados volátiles y líquidos. Muchos compuestos organoazufrados sin embargo, no son térmicamente estables y por esto se produce sulfuro de hidrógeno durante el proceso de refinación de los crudos no ácidos. Crudos con alto contenido de azufre tienen menor demanda en las refinerías, debido a los sobrecostos que involucra su refinación

La presencia de compuestos azufrados en el crudo está determinada por los orígenes del yacimiento. Diversos estudios geoquímicos se enfocan en establecer los procesos químicos que tuvieron lugar en los ambientes geológicos donde se originaron los combustibles fósiles y como evolucionaron durante miles de millones de años.

En el caso particular del azufre los estudios geoquímicos se centran en establecer cómo y cuándo el azufre se introduce en los materiales naturales que originaron los combustibles fósiles y por qué se diferencia en abundancia y en composición de acuerdo con los ambientes geológicos donde se originó el crudo (Speight, 1999).

Estudios realizados en crudos con contenido total de azufre, entre 0.05 y 7.82%, utilizando GC y detector coulométrico, reportan la siguiente distribución de compuestos azufrados en las muestras: no tiofénicos, tiofénicos, benzotiofenos, dibenzotiofenos, benzonaftotiofenos y azufre no recuperado (Figuras 1 y 2) (Martin, 1965).

Tioles (Mercaptanos)



Disulfuros

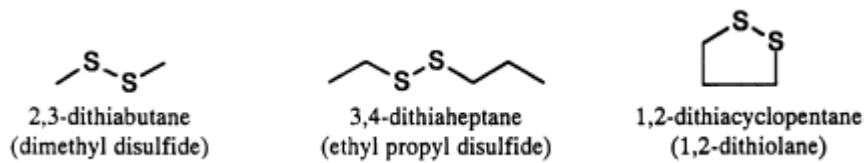
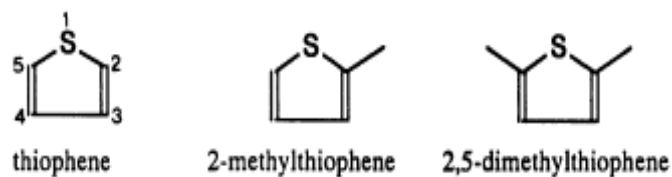


Figura 1 Algunos compuestos azufrados no tiofénicos (Orr, and Sinnighe, 1990)

Tiofenos



Tiofenos condensados

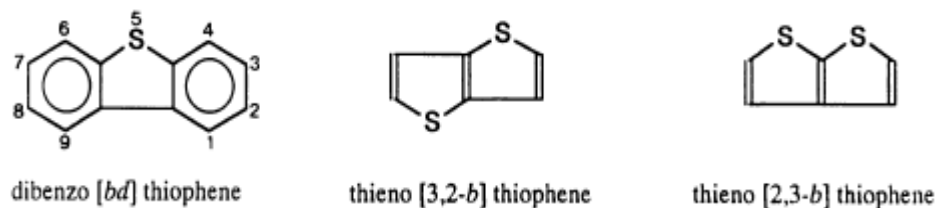
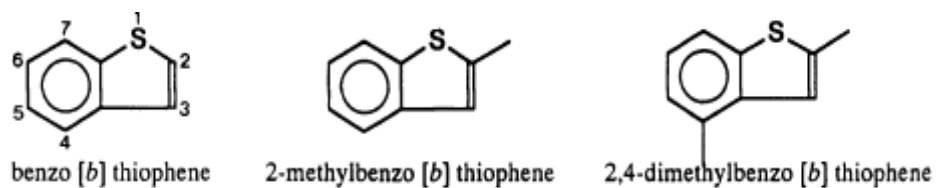


Figura 2 Compuestos azufrados tiofénicos (Orr, and Sinnighe, 1990)

En general, y de acuerdo con el tipo de compuestos azufrados presentes, los crudos se clasifican en: maduros, alterados e inmaduros. Los crudos inmaduros tienen el mayor contenido de azufre y la mayor cantidad de azufrados no tiofénicos (termolábiles). Los crudos, maduros, por su parte, tienen un contenido menor de azufre total, pero relativamente más compuestos azufrados térmicamente estables, como dibenzotiofenos. Se ha demostrado, que la proporción de benzotiofenos: dibenzotiofenos disminuye con el aumento de la madurez del crudo, esta característica, se puede utilizar como indicador de la madurez del crudo. Adicionalmente, los crudos del grupo maduro pueden ser divididos en dos tipos: los de alto contenido de tioles y los de bajo contenido.

Se ha establecido que el grupo de los poliaromáticos heterocíclicos de azufre (PASH) pueden ser utilizados para hacer seguimiento al origen y las fuentes del petróleo. Por ejemplo, compuestos como los C₁-dibenzotiofenos (C₁-DBTs) son indicadores de ambientes geológicos de formación, mientras que los metildibenzotiofenos (MDBTs) pueden ser usados como indicadores de biodegradación (Wang and Fingas, 1995; Wang and Fingas, 1997)

1.3 CONTENIDO DE AZUFRE EN CRUDOS COLOMBIANOS

En Colombia dada la variedad de crudos encontrados, se realiza una clasificación en cuatro grupos: extra livianos, livianos, medios y pesados.

De acuerdo con el boletín estadístico mensual ACIPET, consultado en marzo del 2.011, se encuentran los siguientes crudos con su respectivo valor de contenido de azufre, tabla 2 y tabla 3.

En la figura 3 se puede apreciar de manera gráfica la tendencia de los crudos colombianos en cuanto al contenido de azufre y la gravedad API.

Tabla 2. Datos estadísticos de crudos extra livianos y livianos tomados de ACIPET. Boletín estadístico mensual. Marzo 2011

Crudo Extraliviano	Gravedad API	% AZUFRE	Crudo Liviano	Gravedad API	% AZUFRE
Cupiagua	47.8	0.04	Tenay	37.4	1.33
Floreña	45.2	0.00	Tempranillo	37.1	0.21
Pauto Sur	44.6	0.00	Tenax	36.8	0.19
Cusiana	43.9	0.04	Delta	34.5	0.22
Morichal	43.0	0.13	Chenche	34.0	0.66
Dele	42.1	0.00	Pulí	33.8	0.49
Primavera	41.1	0.06	Purificación	33.7	0.61
Palmitas	40.1	0.07	Balcón	33.7	0.29
			Espino	32.7	0.31

Tabla 3. Datos estadísticos de crudos medianos y pesados. Tomados de ACIPET. Boletín estadístico mensual. Marzo 2011

Crudo Mediano	Gravedad API	% AZUFRE	Crudo Pesado	Gravedad API	% AZUFRE
Gigante	30.7	0.25	Toldado	20.2	2.12
Pacandé	29.6	0.79	Nare	12.5	1.50
Ortega	28.4	0.96	Rubiales	12.5	1.28
Guando	28.2	0.48	Teca	12.5	1.50
Río Opía	27.0	0.90	Castilla	11.8	2.17
Maná	26.8	0.82	Palogrande	20.3	1.33
San Francisco	26.8	0.36	Toldado	20.2	2.12
Samarkanda	26.5	1.12	Tello	20.1	1.62
Río Ceibas	25.4	0.61	Dina Terciarios	19.8	1.33
Ambrosía	24.5	0.95	Cebú	19.7	1.33
Toqui-Toqui	24.4	0.95	Guaduas	18.5	0.98
			La Cañada Norte	18.4	2.43
			Santa Clara	18.3	1.33

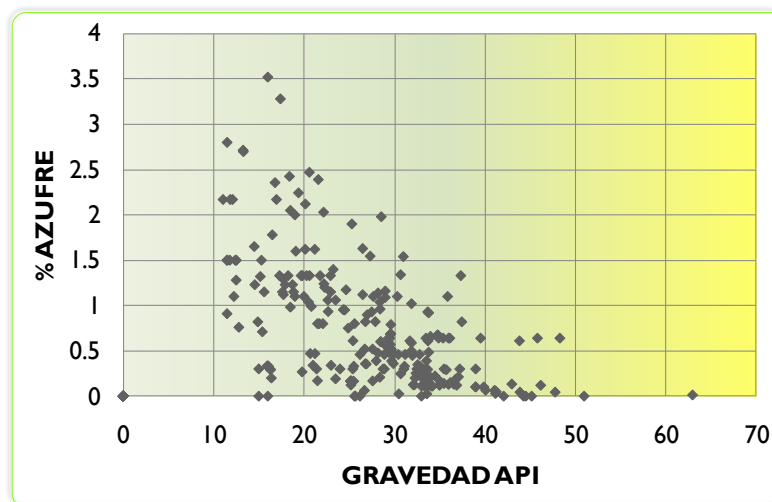


Figura 3 Relación entre la gravedad API y el contenido de azufre de crudos Colombianos. Datos tomados de ACIPET. Boletín estadístico mensual. Marzo 2011

1.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA IDENTIFICACIÓN DE COMPUESTOS AZUFRADOS

Se han utilizado numerosas técnicas analíticas para cuantificar e identificar los compuestos azufrados presentes en crudos. El análisis de isótopos con ionización térmica y espectrometría de masas, por ejemplo, permite cuantificar el contenido de azufre presente en combustibles fósiles como petróleo y carbón. Los resultados obtenidos con esta técnica son comparables a los reportados por fluorescencia de rayos X (Wang, 1995). Sin embargo mediante esta metodología es posible solamente determinar el contenido total de azufre sin llegar a la identificación de las especies azufradas presentes, en la figura 4 se puede

apreciar el equipo utilizado para análisis de azufre en crudo y sus fracciones, por FRX.

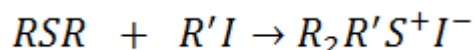


Figura 4. Analizador del contenido de azufre en productos del petróleo por método de fluorescencia de rayos X. (Fuente: www.neocitec.com.mx/petróleo)

Los compuestos azufrados en fracciones pesadas del petróleo como el asfalto, se han estudiado utilizando métodos preparativos como la derivatización, para esto, los sulfuros del asfalto, fueron medidos a través de la oxidación a sulfóxidos utilizando tetrabutilamonio peryodato y posterior medición en IR. Los tipos de compuestos se determinaron en conjunto del asfalto, así como de fracciones obtenidas mediante intercambio iónico y cromatografía de líquidos acuosos (Green et al, 1993).

La caracterización estructural de compuestos de azufre presentes en el petróleo (Green et al, 1994) se ha realizado mediante Resonancia magnética Nuclear (^{13}C RMN) previa conversión de los compuestos azufrados a sus correspondientes sales de metilsulfonio, utilizando AgBF_4 y metilioduro, figura 5.

El azufre es un buen nucleófilo y como tal, los sulfuros y tiofenos reaccionan con el metil yoduro para producir las sales de sulfonio, como se presenta en la siguiente reacción.



Se ha encontrado, que esta metodología de derivatización para análisis de azufrados por RMN, tiene su mayor aplicación para compuestos poco volátiles, ya que los compuestos azufrados volátiles se pueden analizar por técnicas como GC-MS.

En la determinación de compuestos aromáticos policíclicos, heterocíclicos de azufre en combustibles fósiles, es necesario realizar limpieza de la muestras debido a la presencia de isómeros alquil-sustituidos (Robert et al, 1994), para esto se ha utilizado extracción en fase sólida (SPE), mediante cartuchos de aminopropilsilano y mezclas de diclorometano/hexano, seguido por cromatografía líquida en fase normal (NPLC) para aislar los PASHs. Una vez aislados los poliaromáticos azufrados, se analizan por cromatografía de gases con detector de emisión atómica (AED) y detector selectivo de masas (MSD).

	cation ^a	mp, °C	% yield	δ, ppm (CH ₃)	
				¹³ C NMR	¹ H NMR
1		oil	-	21.0	2.7
2		oil	-	22.7	2.7
3		110-11	82	21.7	2.5
4		224-25	80	22.2	2.8
5		119-21	94	25.3	3.1
6		248-50	61	25.9	2.7
7		oil	-	26.1	3.2
8		58-60	76	28.4	3.6
9		123-24	-	29.3	3.2
10		oil	-	28.3	3.2
11		69-70	68	31.7	3.2
12		oil	-	31.2	3.3
13		149-51	78	34.9	3.3
14		163-64	82	34.2	3.3

^a Tetrafluoroborate salts.

Figura 5. Datos encontrados por RMN para las sales formadas (Green *et al*, 1994)

Se ha encontrado, que ambas herramientas son muy buenas para cuantificar los compuestos poliaromáticos azufrados, sin embargo, los isómeros alquilados muestran mejor comportamiento con el detector selectivo de masas, ya que se han presentado problemas de superposición en algunas regiones debido al grado de alquilación, cuando se utilizó el detector de emisión atómica. En la figura 6 se

presentan algunos compuestos azufrados poliaromáticos que han sido identificados.

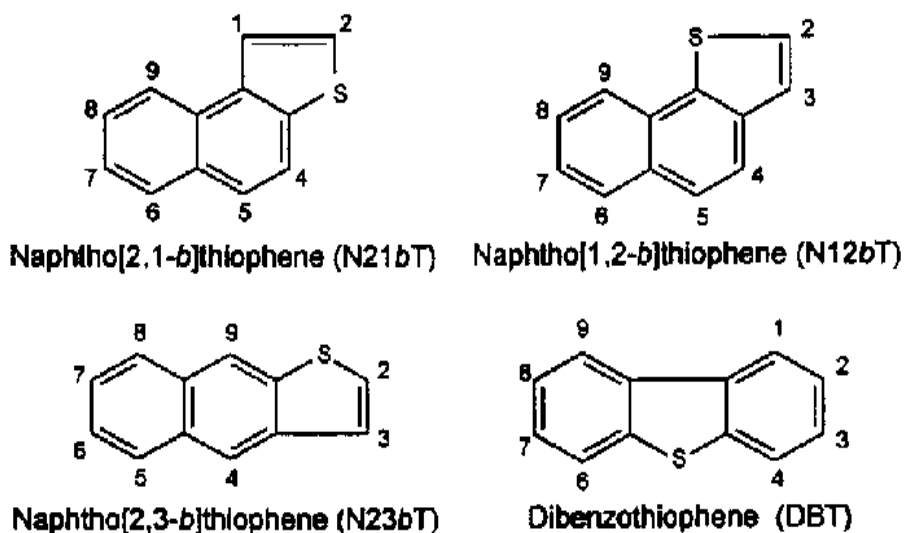


Figura 6. Estructuras de los azufrados poliaromáticos de interés (Mossner and Wise, 1999)

Por otra parte, se han encontrado limitaciones para la cromatografía de gases con detector selectivo de masas, cuando se analiza la fracción de poliaromáticos azufrados del crudo (Hegazi and Andersson, 2007), un ejemplo de esto, es el DBT y C1-DBT_S que tienen masas moleculares de 184 y 198, respectivamente, y C4-naftalenos y C5-naftalenos, los cuales tienen la misma masa nominal y tiempos de retención similares en la cromatografía de gases. Por tanto, se tiene el riesgo de interferencias de los hidrocarburos poliaromáticos con los hidrocarburos poliaromáticos azufrados y viceversa.

Una forma de evitar estas interferencias, es separar la fracción de los poliaromáticos (PAC) utilizando cromatografía líquida de intercambio de ligando, con una columna empacada con Pd (II) ya que de esta manera se obtienen dos fracciones, una con los hidrocarburos poliaromáticos (PAH) y otra donde se encuentran los hidrocarburos poliaromáticos de azufre (PASHs).^[14] Una vez, se tienen las dos fracciones de los PACs, se analizan los PASHs por GC-MS y se logran identificar cada uno de los compuestos azufrados de una forma correcta.

Otras técnicas como GC-ICPMS (Heilmann and Heumann, 2008) espectrometría de masas ion ciclotrón con transformada de Fourier (Purcell *et al*, 2007; Panda *et al*, 2007) han permitido la identificación de especies azufradas en petróleo y sus fracciones.

1.5 NANOTECNOLOGÍA

La nanotecnología ha generado mucho interés en los últimos años debido a que es un área muy prometedora por sus múltiples aplicaciones en diferentes áreas de la ciencia. Una de las características más importantes de las nanopartículas, además de su tamaño, tiene que ver con sus propiedades ópticas (Kelly *et al*, 2003).

La nanociencia es una ciencia emergente que aborda el estudio de los objetos con dimensiones que abarcan desde unos pocos hasta menos de 100 nm (Poole, 2003; Lieber, 2003). En química, estos tamaños han sido asociados históricamente con coloides, micelas, moléculas poliméricas y estructuras similares. Recientemente, han surgido nanoestructuras particularmente interesantes como son los “*buckytubes*” (nanotubos de carbono), nanocilindros de silicio y “*quantum dots*”. (Puntos cuánticos) semiconductores. En física e ingeniería, la nanociencia se asocia con el comportamiento cuántico y con el de electrones y fotones en estructuras en la nanoescala. La biología y la bioquímica también tienen un profundo interés en las nanoestructuras como componentes de la célula. De hecho, muchas de las estructuras más interesantes en biología pueden considerarse como nanoestructuras (Bamford, 2000; Service, 2002)

Las nanopartículas más sintetizadas y estudiadas actualmente son las de metales nobles: oro, plata, platino y paladio, fundamentalmente.

1.5.1 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ORO

Existen varias metodologías para la síntesis de nanopartículas de oro. La síntesis de nanopartículas en solución se realiza de manera general por medio de dos tipos de reacción: la síntesis de Schiffrin y la síntesis de Turkevich, ambos tipos de reacción usan un agente protector y un agente reductor.

La vía más frecuente de síntesis es la reducción al estado elemental de un ión del oro en determinadas condiciones (Shon, 1987; Porta *et al*, 2002). Al comenzar a producirse átomos de oro, se inicia un proceso de aglutinación progresiva que provoca la precipitación de macropartículas. Para evitar la aglutinación, la reducción se lleva a cabo en presencia de un agente estabilizador, que al adsorberse químicamente en la superficie de los "clusters" incipientes, evita su excesivo crecimiento, obteniéndose una suspensión estable de partículas coloidales.

Como estabilizadores se emplean generalmente moléculas orgánicas con grupos tioles (-SH), dada la gran afinidad química de este grupo (base blanda de Pearson) por los metales nobles (ácidos blandos). Se han empleado una gran variedad de alcanotioles para derivatizar nanopartículas en disolución (Woehrle *et al*, 2005). En la figura 7 se puede apreciar la forma en que una nanopartícula de oro es rodeada por alcanotioles.

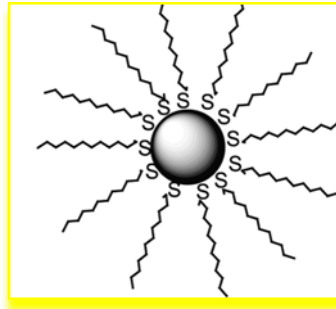


Figura 7. Nanopartículas de oro protegidas con alcanotioles (Young, 2009).

Se han realizado estudios sobre la utilización de compuestos azufrados con el objetivo de pasivar nanopartículas de oro, estos compuestos utilizados pueden ser simétricos o asimétricos en su forma (Shelley et al, 2002), figura 8.

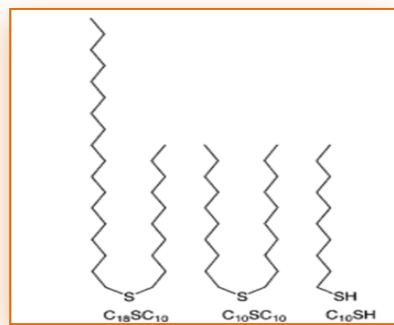


Figura 8. Nanopartículas de oro protegidas con alcanotioles (Shelley et al, 2002)

Dentro del estudio de las nanopartículas, ha tenido un gran crecimiento en los últimos años, el estudio de monocapas auto ensambladas (o SAMs por sus iniciales en inglés: *Self-Assembled Monolayers*), que permiten “funcionalizar” superficies para fines tan diversos como lubricación, inhibición de corrosión, reconocimiento de moléculas, fabricación de biosensores, etc.

Las monocapas autoensambladas (SAMs) son ensamblajes orgánicos formados por la adsorción de constituyentes moleculares desde una disolución o fase gaseosa en la superficie de un sólido. Los adsorbatos se organizan espontáneamente dando lugar a estructuras cristalinas o semi-cristalinas.

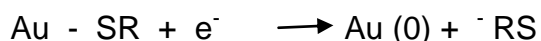
Las moléculas que forman las SAM poseen una función química o grupo de cabeza que posee una afinidad específica por un sustrato. En muchos casos, dicho grupo tiene tal afinidad por la superficie que desplaza el material orgánico adsorbido espontáneamente. Existen diferentes grupos de cabeza que se unen a metales para formar SAMs siendo las más estudiadas las derivadas de

alcanotioles en oro (Poirier and Pylant, 1996; Nuzzo and Allara, 1983; Porter et al, 1987; Bain et al, 1989; Bain and Whitesides, 1988).

La alta afinidad de los tioles por las superficies de metales nobles hace posible generar superficies orgánicas bien definidas con funciones químicas diversas en la interface expuesta (Bain and Whitesides, 1988; Dubois and Nuzzo, 1992)

Las monocapas orgánicas, que se unen a la superficie de las nanopartículas de oro, no sólo previenen la agregación de las nanopartículas, sino también estabilizan las condiciones de reacción y mejoran la solubilidad en diversos disolventes (Woehrle *et al*, 2005; Lustemberg *et al*, 2008; González, 2007; Tada *et al* 2004)

El proceso de adsorción de alcanotioles a la superficie de las nanopartículas es reversible y se puede realizar por diversos medios (Tada et al, 2004, Sumi et al, 2003; Widrig et al, 1991). Uno de los más sencillos es la desorción reductiva. En éste proceso se utilizan soluciones alcalinas con pH > 11, de acuerdo con la siguiente reacción: (Sumi *et al*, 2003; Widrig *et al*, 1991)



Actualmente, no existen reportes de la literatura sobre el uso y aplicaciones analíticas de nanopartículas desprotegidas debido a su tendencia a agregarse en solución como se mencionó anteriormente. Sin embargo, recientemente se han publicado algunos artículos que reportan la síntesis de nanopartículas desprotegidas sobre fibras naturales (Dong and Hinstroza, 2009; He, 2003).

1.6 ADSORCIÓN SOBRE SUPERFICIES SÓLIDAS

Se pueden distinguir dos comportamientos límites de adsorción, fisorción y quimisorción, aunque es frecuente observar comportamientos intermedios.

1.6.1 ADSORCIÓN FÍSICA O FISORCIÓN

Las moléculas del gas se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas de Van der Waals (interacciones dipolares, dispersión y/o inducción). Este hecho define todas las características propias de la fisorción:

i) es una interacción débil.

ii) Es un proceso exotérmico (las fuerzas de van der Waals son atractivas) en el que los calores liberados, ΔH_{ads} (aprox. 20-40 kJ/mol) son semejantes a las entalpías de condensación de la sustancia adsorbida.

La energía liberada es adsorbida en forma de vibración por la red del sólido y ΔH°_{ads} se puede medir por el aumento de temperatura de la muestra.

iii) La molécula fisisorbida mantiene su identidad ya que la energía es insuficiente para romper el enlace aunque su geometría puede estar distorsionada.

iv) La fisisorción es un proceso no específico ya que las fuerzas que intervienen no lo son y no existe una selectividad marcada entre adsorbato y adsorbente. En general, los gases muy polarizables son adsorbidos más fácilmente.

v) La fisisorción se produce en multicapas. Sobre una capa de gas fisisorbida puede adsorberse otra. La ΔH_{ads} para la primera capa viene determinada por las fuerzas entre adsorbente (M) y adsorbato (A), mientras que la ΔH_{ads} para las capas siguientes depende de las interacciones A-A y por tanto es similar a la entalpía de condensación. (Young and Crowell, 1962)

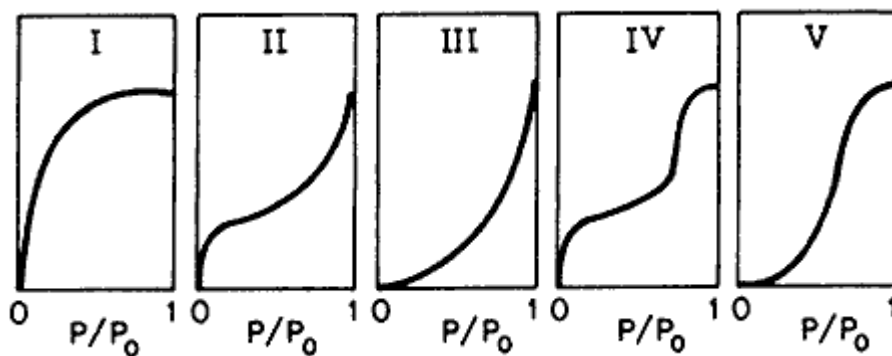


Figura 9. Tipos de Isotermas de adsorción física (Tomado del libro *Introducción a la catálisis heterogénea*. Caballero, 2002)

El tipo I es de la forma de la isoterma de Langmuir y se observa para sólidos microporosos incluyendo zeolitas.

El tipo II es el más común y aplicando la ecuación BET (Brunauer, Emmett y Teller) se puede obtener la capacidad de formación de una monocapa.

Los tipos III y V son de poco interés pero el tipo IV es de importancia ya que presenta el fenómeno de histéresis, es decir la isoterma no sigue el mismo camino durante la desorción. La razón para esto es que la evaporación del gas condensado en los poros finos no ocurre tan fácilmente como la condensación, ya que una molécula que se evapora de una superficie curva (menisco) tiene mayor probabilidad de recondensar que una molécula que se evapora de una superficie plana. Este fenómeno permite de hecho determinar las distribuciones de tamaño de poro en sólidos porosos.

1.6.2 ADSORCIÓN QUÍMICA O QUIMISORCIÓN

Este tipo de adsorción fue propuesta por Langmuir en 1916. En este caso las moléculas de gas se mantienen unidas a la superficie formando un enlace químico fuerte. Este hecho define las características propias de la quimisorción:

i) se trata de una interacción más fuerte que la fisisorción.

ii) las entalpías de quimisorción son mucho mayores que las de fisisorción y del orden de las que se liberan en la formación de enlaces químicos,

$$\Delta H^{\circ}_{\text{ads}} = - (40 - 400) \text{ kJ/mol.}$$

Si en la quimisorción se produce formación y rotura de enlaces podrían esperarse valores de $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ tanto positivos como negativos (al igual que en las reacciones químicas ordinarias). Sin embargo, la quimisorción es exotérmica normalmente. La razón es que un proceso espontáneo requiere $\Delta G < 0$ y dado que la libertad de traslación del adsorbato se reduce, ΔS es menor que cero y necesariamente ΔH debe ser menor que cero. Puede haber excepciones si el adsorbato se disocia y/o tiene una movilidad elevada sobre la superficie.

iii) La quimisorción es específica.

iv) Dado que implica la formación de un enlace entre adsorbato y el adsorbente, el proceso se detiene tras la formación de una monocapa sobre la superficie. Aunque sólo una capa puede estar quimisorbida puede producirse adsorción física de nuevas capas de adsorbato sobre la primera.

v) En general, la quimisorción implica la rotura y formación de enlaces, por lo que la molécula quimisorbida no mantiene la misma estructura electrónica que en fase gaseosa. (Hayward and Trapnell, 1964)

1.6.3 EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN E ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

La adsorción de una especie química presente en una solución (adsorbato) por los constituyentes de una fase sólida (adsorbente) ocurre debido a las interacciones entre la superficie activa de las partículas sólidas y el adsorbato. La cantidad adsorbida de una determinada especie depende no sólo de la composición del sólido sino también de la especie química de la que se trata y de su concentración en la solución.

La gráfica que representa la cantidad adsorbida, q_e , en función de la concentración de la disolución, C_e , es la isoterma de adsorción, cuya expresión general es:

$$q_e = K_d C_e \quad (1.1)$$

donde K_d se llama constante de adsorción, coeficiente de distribución o coeficiente de partición.

Cuando la isoterma no es lineal, hay otras aproximaciones para describir la distribución entre el sólido y la disolución. Las más utilizadas son las de Freundlich y Langmuir. (J.M. SMITH, 1991)

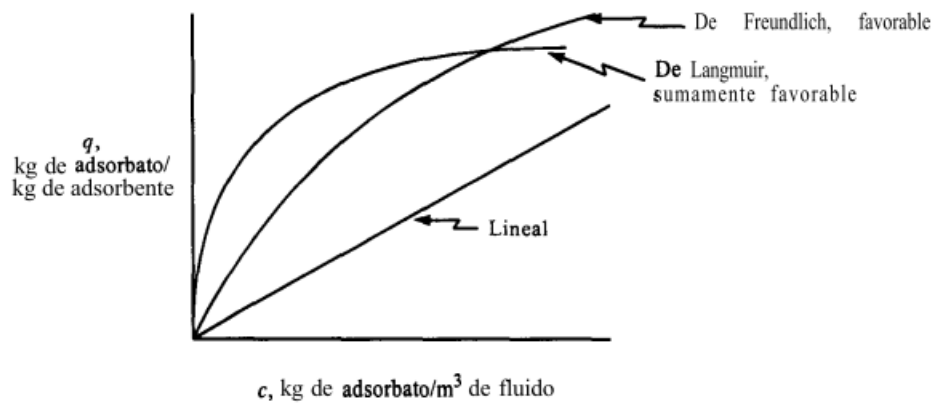


Figura 10. Tipos comunes de isothermas de adsorción. (Geankoplis, 1.998)

El modelo de Freundlich es uno de los más usados y posee dos constantes (K y n).

Se expresa como (Ec.1.2):

$$q_e = KC_e^{1/n} \quad (1.2)$$

De donde:

q_e = carga adsorbida (mg / g)

K = constante de Freundlich (mg/g)(mg/l)^{-1/n}

C_e = concentración en equilibrio (ppm)

n = constante de Freundlich

Siendo su forma lineal (Ec. 1.3):

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K + 1/n \text{ Log } C_e \quad (1.3)$$

La isoterma de Langmuir tiene la forma:

$$q_e = Kb C_e / (1 + KC_e) \quad (1.4)$$

O bien en forma lineal (Ec. 1.5):

$$C_e/q_e = 1/Kb + C_e/b \quad (1.5)$$

O también (Ec. 1.6):

$$1/q_e = 1/(Kb C_e) + 1/b \quad (1.6)$$

Donde b (mg/g) y K (l/mg) son constantes relacionadas con la capacidad de adsorción y entalpía de adsorción, respectivamente, C_e (ppm) es la concentración de la disolución en el equilibrio y q_e (mg/g) la capacidad de retención del adsorbente.

1.6.4 CINÉTICA DE ADSORCIÓN

La adsorción corresponde a la transferencia de una molécula de la fase líquida hacia la fase sólida (Vinod and Anirudhan, 2003). Este fenómeno obedece a las leyes de equilibrio entre la concentración en fase líquida y la concentración en fase sólida, sobre la superficie del material adsorbente. La adsorción de un soluto se efectúa según una sucesión de cuatro etapas cinéticas:

1. Transferencias del soluto desde el seno de la fase líquida hacia la película líquida que rodea el adsorbente. Esta transferencia se hace por difusión y/o convección.

2. Transferencia del soluto a través de la película líquida hacia la superficie del adsorbente; caracterizada por el coeficiente de transferencia de masa global externa, parámetro inversamente proporcional a la resistencia ejercida por la película externa a la transferencia de masa. El espesor de esta película externa, y el coeficiente de transferencia de masa global externa dependen de las turbulencias existentes en el interior de la fase líquida.

3. Difusión del soluto en el grano, bajo los efectos del gradiente de concentración. Esta difusión puede hacerse: en estado libre, en el líquido intraparticular (el coeficiente de difusión porosa, caracteriza esta migración); o en estado combinado, de un sitio de adsorción a otro adyacente (el coeficiente superficial, caracteriza esta migración); o en estado combinado, de un sitio de adsorción a otro adyacente (el coeficiente superficial, es específico de esta etapa).

4. Adsorción propiamente dicha. Este fenómeno corresponde al sistema de más baja energía y se caracteriza por las interacciones soluto-soporte, que pueden ser de dos tipos: la adsorción física y la adsorción química.

Estas etapas se efectúan en serie siendo la más lenta la que impone la cinética. Para la mayoría de los autores, las etapas 1 y 4 son rápidas; por lo tanto, es la transferencia de masa a través de la película y de difusión en el interior del grano (superficial y porosa) las que controlan la cinética de adsorción.

Lagergren o modelo de pseudo primer orden: La expresión matemática correspondiente a la cinética de primer orden reversible ha sido utilizada en la bioadsorción de iones metálicos. Este modelo se basa en la suposición de que a

cada ión metálico se le asigna un sitio de adsorción del material adsorbente, lo cual en términos de velocidad de reacción se expresa como:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - K_1 \frac{t}{2,303} \quad (1.7)$$

donde q_e y q_t denotan las cantidades adsorbidas en el equilibrio y a tiempo t respectivamente y K_1 es la constante de la cinética de pseudo primer orden.

Pseudo segundo orden: Este modelo se define como:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(K_2 q_e^2)} + \frac{t}{q_e} \quad (1.8)$$

Donde K_2 es la constante de pseudo- segundo orden.

El modelo de pseudo segundo orden, representa la quimisorción o adsorción química debido a la formación de enlaces químicos (interacciones fuertes) entre el adsorbente y el adsorbato en una monocapa en la superficie. (IUPAC)

Weber-Morris. Modelo de Difusión Intraparticular: La hipótesis sobre el mecanismo de difusión intraparticular en el interior de los poros de la partícula de adsorbente está basada en el transporte de soluto a través de la estructura interna de los poros del adsorbente y la difusión propiamente dicha en el sólido, lo que conlleva a que el adsorbente posea una estructura porosa homogénea. Este modelo representa el comportamiento de adsorción según un mecanismo complejo consistente en adsorción en superficie y transporte intraparticular en el interior de los poros.

La difusión intraparticular se caracteriza por la dependencia entre la adsorción específica y la raíz cuadrada del tiempo, siendo la pendiente la velocidad de difusión intraparticular.

$$q_t = K_d \sqrt{t} \quad (1.9)$$

Elovich: Describe una serie de mecanismos de reacción que incluyen difusión en el seno de la disolución y difusión en superficie y activación y desactivación de las superficies catalíticas. Este modelo, de aplicación general en procesos de quimisorción, supone que los sitios activos del adsorbente son heterogéneos (Cheung ,2001) y por ello exhiben diferentes energías de activación, basándose en un mecanismo de reacción de segundo orden para un proceso de reacción heterogénea.

La expresión matemática que rige el comportamiento de este modelo es la siguiente:

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln\left(\frac{\alpha}{\beta}\right) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t \quad (1.10)$$

donde α y β son constantes del modelo.

Este modelo ha mostrado resultados satisfactorios en la identificación del mecanismo controlante en procesos de adsorción de un soluto en fase líquida.

Función potencial: El modelo es empírico y se expresa como:

$$q_t = K^v \quad \text{ó} \quad \ln q = \ln K + v \ln t \quad (1.11)$$

donde K y v son constantes, y v es positivo e inferior a uno.

Cinéticas orden 0, orden 1, orden 2: Para estos modelos se asimila la adsorción como una reacción entre el adsorbato y el adsorbente formando un complejo adsorbato-adsorbente.

Las expresiones que definen cada una de estas cinéticas son las siguientes:

$$\text{Cinética orden 0} \quad C_{eq} = C_0 - Kt \quad (1.12)$$

$$\text{Cinética orden 1} \quad \ln C_{eq} = \ln C_0 - Kt \quad (1.13)$$

$$\text{Cinética orden 2} \quad \frac{1}{C_{eq}} = \frac{1}{C_0} + Kt \quad (1.14)$$

donde K es la constante cinética para cada modelo.

1.6.5 ADSORCIÓN DE ALCANOTIOLES DESDE DISOLUCIÓN

El protocolo común para preparar SAMs en oro, plata, mercurio y otros metales es la inmersión del sustrato limpio en una disolución etanólica de tioril diluida (~1-10 mM) por un tiempo de ~12 a 18 h a temperatura ambiente. Este es el procedimiento que se viene usando desde los primeros estudios de SAMs. Los detalles experimentales son un resultado de la combinación de estudios diseñados para optimizar la reproducibilidad de las SAMs obtenidas

y la conveniencia experimental (Bain *et al*, 1989), en la figura 11 se presenta un esquema de una superficie de oro con alcanotioles.

Cuando se utiliza una disolución de concentración milimolar, se obtiene un recubrimiento alto en un tiempo relativamente corto (ms \rightarrow min), pero el proceso de reorganización que lleva a una mayor densidad de moléculas y minimiza los defectos de la SAM requiere tiempos del orden de horas. Sin embargo, hay una serie de factores experimentales que pueden afectar la estructura de la SAM resultante y la velocidad de formación como son: el disolvente, la temperatura, la concentración del adsorbato, el tiempo de inmersión, la pureza del adsorbato, la concentración de oxígeno en la disolución, la limpieza del sustrato y la longitud de la cadena.

En la práctica, la mayoría de las condiciones experimentales para la preparación de la SAM conducen a interfaces orgánicas con los comportamientos funcionales deseados y reproducibles. Estas características son aceptables para algunas aplicaciones, pero los estudios fundamentales de ciertas propiedades como son el mojado, la corrosión y los procesos de transferencia de carga entre otros, requieren minimizar los defectos y maximizar el orden.

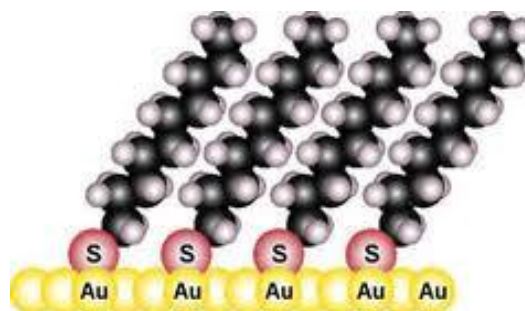


Figura 11. Esquema de la formación de SAMs (Witt *et al*, (2004))

Los efectos que tienen algunos parámetros tales como el tiempo de inmersión, la concentración de adsorbato y la longitud de la cadena sobre la estructura y propiedades de las SAMs se conocen en alguna extensión, pero hay otros factores que se describen a continuación que son mucho menos conocidos.

En cuanto a los disolventes, el etanol es uno de los más usados para preparar SAMs. Sin embargo, las SAMs que se forman en otros disolventes como tetrahidrofurano, dimetilformamida, acetonitrilo, ciclooctano o tolueno, no varían significativamente en lo que se refiere a recubrimiento superficial y mojado, con respecto a lo encontrado en etanol (Bain, 1989). Al menos cuatro factores contribuyen al uso extendido del etanol, como son su capacidad para solvatar diferentes alcanotioles con diferente grado de carácter polar y longitud de cadena, su precio, su disponibilidad con alta pureza y su baja toxicidad.

Los efectos del disolvente en la cinética de formación y en el mecanismo de ensamblado son complejos y no se entienden en su totalidad. Los estudios en este sentido se han enfocado en algunos aspectos cualitativos, teniendo en cuenta que la presencia de un disolvente añade parámetros adicionales al equilibrio como son las interacciones disolvente-sustrato y disolvente-adsorbato. Así, las interacciones disolvente-sustrato pueden ralentizar la velocidad de adsorción de los tioles. En cuanto a los disolventes, el etanol es uno de los más usados para preparar SAMs. Sin embargo, las SAMs que se forman en otros disolventes como tetrahidrofurano, dimetilformamida, acetonitrilo, ciclooctano o tolueno, no varían significativamente en lo que se refiere a recubrimiento superficial y mojado, con respecto a lo encontrado en etanol (Bain, 1989). Al menos cuatro factores contribuyen al uso extendido del etanol, como son su capacidad para solvatar diferentes alcanotioles con diferente grado de carácter polar y longitud de cadena, su precio, su disponibilidad con alta pureza y su baja toxicidad.

La formación de SAMs a temperaturas por encima de 25 °C puede mejorar la cinética de formación y reducir el número de defectos. Las temperaturas altas aumentan la velocidad de adsorción tanto del material fortuito como de las moléculas de disolvente fisisorbidas en la superficie del sustrato y hacen posible que el sistema cruce barreras de activación para procesos tales como la reorganización de las cadenas y el reordenamiento lateral de los adsorbatos más fácilmente que a temperatura ambiente. Yamada y col. sugieren que el efecto de la temperatura es particularmente relevante durante los primeros minutos de la formación de una SAM que es cuando tiene lugar la mayor parte del proceso adsorción y reorganización. (Yamada, *et al.* 2000)

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 SÍNTESIS Y ADECUACIÓN DEL BIOCOMPOSITO FIQUE – NANOPARTÍCULAS DE ORO

En el desarrollo de este trabajo de investigación se utilizaron fibras de fique modificadas con nanopartículas de oro (Au NPs). Las condiciones de síntesis y la caracterización fisicoquímica del material se encuentran reportados por Castellanos (2011). En resumen el material biocomposito se obtiene mediante una síntesis *in situ* de nanopartículas de oro sobre las fibras de fique. Esta síntesis involucra una etapa inicial de cationización de la fibra e impregnación con aniones AuCl_4^- , seguida por una reducción con NaBH_4 para formar las NPs.

La síntesis de las Au NPs se realizó sobre fibras de fique de aproximadamente 15 cm de longitud. Para obtener la cantidad necesaria para todos los experimentos planeados, se prepararon cerca de 100 gramos de material adsorbente obtenidos por tandas individuales de 1 a 2 gramos. Posteriormente el biocomposito se llevó por cortado a un tamaño aproximado de 3 mm para facilitar su manipulación dentro de los recipientes de vidrio elegidos para todos los experimentos y luego se mezcló dejándose en un recipiente de vidrio cerrado para su uso como adsorbente. En la figura 12 se presenta una fotografía donde se aprecia la apariencia y el color del material adsorbente después de ser picado y homogenizado.



Figura 12. Fotografía del biocomposito.

2.2 CARACTERIZACIÓN DEL BIOCOMPOSITO

2.2.1 ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

La caracterización de la fibra de fique en cuanto a estructura y morfología y para el biocomposito en términos de tamaño y distribución superficial de las AuNPs; se realizó por microscopía electrónica.

El microscopio electrónico de barrido, conocido por sus siglas inglesas SEM, utiliza electrones en lugar de luz para formar una imagen. Para lograrlo, el equipo cuenta con un dispositivo (filamento) que genera un haz de electrones para iluminar la muestra y con diferentes detectores se recogen después los electrones generados de la interacción con la superficie de la misma para crear una imagen que refleja las características superficiales de la muestra, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes. Los análisis de microscopía electrónica de las fibras modificadas se realizaron en un equipo LEO 1550 FESEM (*Field emission scanning electron microscopy*), dotado de detector "in-lens". Las micrografías se tomaron a 5kV, y en todos los casos las muestras se recubrieron con una capa de grafito antes del análisis. El análisis elemental se realizó a 20kV utilizando un accesorio del EDX (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy) incluido en el microscopio. Todas las muestras se analizaron en la Universidad de Cornell, USA.

2.2.2 ANÁLISIS DEL CONTENIDO DE ORO

La determinación de la cantidad de oro depositado en las fibras (relación w/w nanopartícula/fibra) se realizó mediante la técnica ICP-MS (Inductive Coupled Plasma Mass Spectrometry) utilizando el equipo ELAN 6000 del Instituto Colombiano del Petróleo. En términos generales, el equipo cuenta con un sistema de introducción de muestras líquidas, fuente iónica de plasma inductivamente acoplado, sistema de enfoque iónico de una sola lente, filtro de masas de cuadrupolo, detector dinodo discreto de doble etapa ETP. Todo el sistema está controlado por un computador e incluye todo el equipamiento necesario para mantener el alto vacío por medio de dos bombas mecánicas y una bomba turbomolecular. Para el análisis ICP-MS las muestras se sometieron a una digestión ácida con ácido nítrico y microondas y posteriormente se inyectaron al equipo.

2.2.3 ÁREA SUPERFICIAL Y POROSIDAD

Para determinar el área específica (A) y la porosidad se utilizó un equipo MICROMERITICS ASAP 2020, en este, se realiza impregnación del material adsorbente con nitrógeno gaseoso para obtener isothermas de adsorción (fisorción), en la figura 13 se presenta el equipo utilizado.



Figura 13. Imagen del Equipo para determinación de área superficial, ASAP 2020

2.2.4 QUIMISORCIÓN

Para conocer el porcentaje de dispersión del oro en el biocomposito, el área de superficie del metal activo y el tamaño de las partículas activas se utilizó el módulo de quimisorción del equipo ASAP 2020 siguiendo la metodología propuesta por el fabricante y el trabajo realizado por Menegazzo et al, 2006.

2.3 COMPUESTOS AZUFRADOS MODELO

Para el desarrollo de todas las pruebas de adsorción y desorción de compuestos azufrados se prepararon soluciones modelo de 50, 100, 200 y 300 ppm-S de Tiofeno, Fenil sulfuro, Di n- Butilsulfuro, disulfuro de carbono y Hexanotiol en dodecano, partiendo de los reactivos relacionados en la Tabla 4.

Tabla 4. Compuestos azufrados y solvente, utilizados.

Compuesto	% Pureza	Fabricante
Tiofeno	99	Health Hazard
Fenil Sulfuro	98	Aldrich
Di n- Butilsulfuro	100	AccuStandard
Disulfuro de Carbono	99.9	Merck
Hexanotiol	95	Aldrich
Dodecano	99	Merck

2.4 TÉCNICA DE ANÁLISIS

Para la medición de la concentración inicial de cada una de las soluciones preparadas y la concentración remanente después del proceso de adsorción, se utilizó un cromatógrafo de gases Agilent 6890 con detector específico de azufre por quimioluminiscencia (*Sulfur Chemiluminescence Detector*) y Columna BP1 30mts x 0.32mm x 4.0 μ m (Metilpolisiloxano). Las condiciones de operación se basaron en la norma ASTM 5623 la cual permite cubrir todo el rango de ebullición de los compuestos azufrados modelo utilizados en este trabajo.



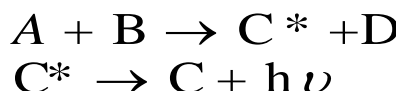
Figura 14. Automuestreador del cromatógrafo de gases marca Agilent 6890 con soluciones azufradas para determinar su concentración.



Figura 15. Cromatógrafo de gases marca Agilent 6890 con detector específico de azufre por quimioluminiscencia SCD-355

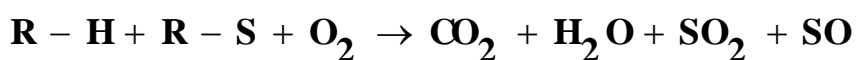
Los principios de operación para el SCD están basados en la quimiluminiscencia (reacción de producción de luz) de la reacción del ozono con el monóxido de azufre (SO).

La Quimiluminiscencia se define como la emisión (en forma de luz) de energía absorbida debido a la reacción química de los componentes de un sistema. A continuación se observa, en forma general, una reacción de Quimiluminiscencia:



Donde A es un reactivo intermedio, B es una especie inductora de Quimiluminiscencia, C* es un producto de reacción electrónicamente excitado, D es un subproducto de la reacción y $h\nu$ designa un fotón de energía discreta producto de la relajación de C* a un nivel energético menor C.

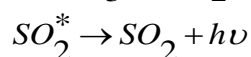
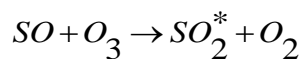
El Detector de Quimiluminiscencia de Azufre (SCD), Modelo 355 de Sievers Instruments., Es un detector selectivo de azufre empleado en cromatografía de gases, líquida y de fluidos supercríticos. La operación del SCD está basada en la Quimiluminiscencia de la reacción del ozono con el Monóxido de Azufre (SO) producto de la combustión del analíto. A la salida de la columna cromatográfica las moléculas de la muestra se transportan a un quemador con dos tubos de cerámica concéntricos donde existe una llama de Hidrógeno/Aire. La matriz hidrocarbonada combusta a CO_2 y H_2O , mientras el azufre en la muestra se convierte en óxidos (SOx), La química de la secuencia de combustión se describe así:



donde:

R-H es la matriz hidrocarbonada y R-S es el componente o componentes azufrados.

Se ha demostrado que los compuestos azufrados que se queman en la llama H_2 /aire producen óxidos de azufre de una manera eficiente y en relación equimolar. Los óxidos de azufre y otros productos de combustión se transfieren a una celda de reacción y reaccionan con ozono a presión reducida para producir SO_2^* según:



La emisión espectral producto de la Quimioluminiscencia ($h\nu < 400 \text{ nm}$) se aísla por medio de un filtro óptico de banda colocado entre la celda de reacción y un tubo fotomultiplicador. El tubo convierte la intensidad de la emisión en una señal eléctrica que se amplifica y se integra.

En el sistema SCD se mantiene el vacío en la celda de reacción entre 5 y 10 torr. La baja presión se emplea por varias razones:

- Para prevenir la condensación del vapor de agua generado por los gases de combustión y por los productos de combustión.
- Para estabilizar la especie intermedia SO, altamente reactiva, previniendo reacciones post-llama antes de reaccionar con el Ozono.
- Para mejorar la sensibilidad del detector reduciendo las colisiones del SO_2^* con otras moléculas que podrían desactivar esta especie.

2.5 PRUEBAS DE ADSORCIÓN VARIANDO LA CANTIDAD DE BIOCOMPOSITO

Para todos los experimentos se definió trabajar con viales de vidrio de 2 ml y 1 ml de solución azufrada; bajo estas condiciones se hizo necesario establecer la cantidad de biocomposito adecuada para el recipiente elegido y para obtener una buena adsorción. Con este objetivo se prepararon cinco experimentos utilizando: 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 y 0.05 gramos de biocomposito en cinco viales y se agregó en cada uno 1 ml de solución de tiofeno de 200 ppm en dodecano. La mezcla se dejó en contacto por 30 minutos a una temperatura de 20 °C. Una vez pasado este tiempo se retiró la solución del vial y se analizó por GC-SCD para establecer la concentración remanente del compuesto azufrado. En la figura 16 se puede apreciar el recipiente con el biocomposito.



Figura 16. Vial de 2 ml conteniendo el biocomposito.

2.6 CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE COMPUESTOS AZUFRADOS MODELO

Para definir el comportamiento de la adsorción de los compuestos azufrados sobre el biocomposito al variar el tiempo, se utilizaron soluciones estándar individuales de: Disulfuro de carbono, 1-Hexanotiol, Di-n-butilsulfuro, Fenilsulfuro y Tiofeno, preparadas cada una de 100 ppm en dodecano.

Para cada compuesto azufrado se utilizaron 6 viales con aproximadamente 0.04 gramos de biocomposito cada uno y 6 viales utilizando 0.04 g de fique; en cada uno de los viales se añadió 1 ml de la solución azufrada y se dejaron en contacto biocomposito-compuesto azufrado y fique-compuesto azufrado durante 5, 10, 15, 20, 30 y 40 minutos; pasado este tiempo se retiró la solución de cada uno de los recipientes y se analizaron por GC-SCD.

En la figura 17 se presenta un grupo de viales utilizado para la cinética de adsorción del Tiofeno.



Figura 17. Viales de 2 ml con biocomposito para experimento de cinética.

Para determinar si la adsorción obtenida se da como fisisorción o quimisorción, se realizó lavado del fique y del biocomposito después de la adsorción con dodecano buscando encontrar la facilidad de desprender o no el compuesto adsorbido.

2.6.1 MODELOS CINÉTICOS DE ADSORCIÓN

Debido a la falta de información sobre modelos cinéticos aplicados a la adsorción de compuestos azufrados sobre oro; se utilizaron modelos cinéticos matemáticos que han sido ampliamente utilizados con adsorbentes para procesos de bioadsorción específicamente en el área de control de contaminantes ambientales. (QUI et al, 2009)(Sun-Kou and Lazo, 2009)

Lagergren o modelo de pseudo primer orden:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 \frac{t}{2,303} \quad (2.1)$$

donde q_e y q_t denotan las cantidades adsorbidas en el equilibrio y a tiempo t respectivamente y K_1 es la constante de la cinética de pseudo primer orden.

Pseudo segundo orden:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(K_2 q_e^2)} + \frac{t}{q_e} \quad (2.2)$$

donde K_2 es la constante de pseudo- segundo orden.

Weber-Morris Modelo de Difusión Intraparticular:

$$q_t = K_d \sqrt{t} \quad (2.3)$$

Elovich:

$$q_t = \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln\left(\frac{\alpha}{\beta}\right) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t \quad (2.4)$$

donde α y β son constantes del modelo.

Función potencial:

$$q_t = K^v \quad (2.5)$$

donde K y v son constantes, y v es positivo e inferior a uno.

Cinéticas orden 0, orden 1, orden 2:

Cinética orden 0 $C_{eq} = C_0 - Kt \quad (2.6)$

Cinética orden 1 $\ln C_{eq} = \ln C_0 - Kt \quad (2.7)$

Cinética orden 2 $1/C_{eq} = 1/C_0 + Kt \quad (2.8)$

donde K es la constante cinética para cada modelo.

La calidad del ajuste de los modelos propuestos se evaluó por medio del coeficiente de correlación lineal (R^2), el que debe ser superior a 0,85 para conseguir un buen modelado de los datos experimentales.

2.6.2 PRUEBAS DE REPETIBILIDAD

La repetibilidad es una medida estadística de la consistencia entre medidas repetidas de un mismo carácter en un mismo material.

Siendo necesario conocer la variabilidad de los resultados obtenidos para experimentos de adsorción realizados bajo las mismas condiciones, se realizaron pruebas de adsorción por triplicado utilizando una solución de tiofeno 100 ppm.

Para estos experimentos se prepararon tres series de 6 viales cada una utilizando en cada vial aproximadamente 0.04 gramos de biocomposito con 1 mililitro de solución y variando el tiempo de contacto a 5, 10, 15, 20, 30 y 40 minutos a una temperatura fija de 20 °C. Posteriormente, los resultados fueron sometidos a una revisión estadística donde se determinó la desviación estándar y el coeficiente de variación para evaluar la repetibilidad de la adsorción.

2.7 CÁLCULO DE LA CAPACIDAD DE CARGA DEL MATERIAL BIOCOMPOSITO

La capacidad de carga del biocomposito se midió, bajo un set establecido de parámetros, como la relación entre la cantidad del compuesto azufrado extraído y la cantidad de biocomposito. Como se mencionó anteriormente la cuantificación del compuesto azufrado extraído se determinó por GC como la diferencia entre la concentración inicial y la concentración final en la solución después de contacto con el material adsorbente (biocomposito).

Para realizar el cálculo de la capacidad de carga, se utilizó la siguiente relación:

$$\text{Capacidad de carga (mg Azufrado adsorbido/g biocomposito)} = \frac{q_e * V * d}{m}$$

Donde:

q_e = compuesto azufrado adsorbido (mg/Kg)
 V = volumen utilizado de solución azufrada (L)
 d = Densidad del solvente (Kg/L)
 m = cantidad de biocomposito utilizado (g)

2.8 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Se utilizaron soluciones de 50, 100, 200 y 300 ppm-S de cada compuesto azufrado en dodecano. En todos los experimentos se emplearon 0.04 g del biocomposito, 1 mililitro de solución del compuesto azufrado, empacado en un

vial de vidrio de 2 mililitros, y un tiempo de contacto 40 minutos a 20 °C. La cantidad adsorbida se estableció como la diferencia entre la concentración inicial y la final medidas por cromatografía de gases.

Los resultados experimentales de adsorción de los compuestos azufrados fueron utilizados para determinar los parámetros de equilibrio de las isothermas; para tal efecto se decidió usar modelos de adsorción ampliamente utilizados como el de Langmuir y Freundlich.

Los modelos permiten conocer la cantidad máxima de compuesto susceptible de ser fijada sobre el adsorbente para una concentración en disolución dada; es decir, la modelización consiste en buscar una relación teórica entre estos dos valores: C_e (Concentración en equilibrio) y q_e (Capacidad de carga).

Para aplicar el modelo de la isoterma de Langmuir, se graficó, $1/q_e$, en el eje de las abscisas $1/C_e$ en el eje de la ordenada, para tener una ecuación de la forma lineal:

$$1/q_e = 1/(K_b C_e) + 1/b$$

Para aplicar el modelo de la isoterma de Freundlich, se graficó, $\log q_e$, en el eje de las abscisas y $\log C_e$ en el eje de la ordenada; para tener una ecuación de la forma lineal:

$$\text{Log } q_e = \text{Log } K + 1/n \text{ Log } C_e$$

2.9 PARÁMETROS TERMODINÁMICOS EN LA ADSORCIÓN

La determinación de estos parámetros permiten estimar la factibilidad del proceso de adsorción, así como el efecto de la temperatura sobre los mismos, en este trabajo se estimaron: El cambio en la energía libre estándar de Gibbs (ΔG°), la entalpía estándar (ΔH°) y entropía estándar (ΔS°).

Energía libre de Gibbs: Permite definir si un proceso se presenta de manera espontánea o no. Valores negativos de ΔG° implican un proceso espontáneo, mientras que valores positivos significan que es necesario aportar energía al sistema ya que el sistema no es capaz de evolucionar por sí solo. Se calcula a partir de la ecuación:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \times \Delta S^\circ \quad (2.1)$$

Esta ecuación se utiliza en primera instancia a nivel de sistemas de gases ideales, pero su uso puede ser extendido a adsorción en interfaces sólido líquido muy diluido, ya que ello implica que la distancia intermolecular es lo suficientemente grande para garantizar un comportamiento del tipo gas ideal.

La ecuación de Van't Hoff permite obtener de manera gráfica los valores ΔH° y ΔS° . Esta ecuación nace de la ecuación de la energía libre de Gibbs de la siguiente manera:

$$\Delta G^\circ = -R \times T \times \ln K_d \quad (2.2)$$

Donde R es la constante universal de los gases, T la temperatura en Kelvin y K_d es la constante de equilibrio.

Al igualar (2.1) y (2.2) se obtiene:

$$-R \times T \times \ln K = \Delta H^\circ - T \times \Delta S^\circ \quad (2.3)$$

Despejando $\ln K_d$ se obtiene la ecuación de *Van't Hoff*

$$\ln K_d = -\Delta H^\circ / R \times T + \Delta S^\circ / R \quad (2.4)$$

Un gráfico de $\ln K_d$ en el eje de las abscisas y $1/T$ en el eje de las ordenadas debe ser lineal y el intercepto equivale a $\Delta S^\circ/R$ mientras que la pendiente es numéricamente igual a $\Delta H^\circ/R$. Por su parte K_d se obtiene de la aplicación de la isoterma de Langmuir y Freundlich.

Entalpía de adsorción: Aporta información acerca del carácter exotérmico o endotérmico del proceso, se puede también estimar la energía de activación y además permite diferenciar si se trata de un proceso que ocurre vía adsorción física (valores bajos) o química (valores altos). Se calcula a partir de:

$$\Delta H^\circ = \left[\frac{R \times T_1 \times T_2}{(T_2 - T_1)} \right] \times \ln \left(\frac{K_{d2}}{K_{d1}} \right) \quad (2.5)$$

Donde R es la constante de los gases ideales, K_{d1} y K_{d2} son las constantes de adsorción a las temperaturas T_1 y T_2 respectivamente.

Entropía de adsorción: Permite predecir la magnitud de los cambios sobre la superficie del adsorbente, ya que si los cambios son muy profundos en la misma se afecta la reversibilidad con lo que se obtendría un valor negativo de la entropía de adsorción, en caso contrario es indicativo de alta posibilidad de reversibilidad. Se calcula partiendo de la ecuación 2.5. Empleando las suposiciones de Van't Hoff es posible estimar el rango de las propiedades

termodinámicas tales como entalpía, entropía y energía libre de Gibbs de los procesos de adsorción estudiados. Para ello se realizaron pruebas de capacidad adsorptiva del Tiofeno y el hexanotiol, a tres temperaturas (15 °C, 20 °C y 25°C) luego se procedió a realizar un gráfico $\ln K_c$ contra T^{-1} y se calcularon los parámetros termodinámicos requeridos.

2.10 DESORCIÓN DE COMPUESTOS AZUFRADOS DEL MATERIAL BIOCOSMOSITO

Para desorber compuestos azufrados adsorbidos sobre nanopartículas de oro, han sido utilizados varios métodos; teniendo en cuenta que las nanopartículas de oro en este caso se encuentran soportados sobre una fibra vegetal; en este trabajo se probaron: Desorción reductiva, desorción por intercambio de ligando y desorción térmica.

Para probar la desorción de los compuestos adsorbidos sobre el biocomposito se definió trabajar con Hexanotiol 100 ppm y Tiofeno 100 ppm en Dodecano. Las condiciones para la adsorción del experimento fueron estándar (0.04 gramos de biomaterial, 1 mililitro de solución y tiempo de contacto de 20 minutos).

En el proceso de desorción reductiva se utiliza una solución fuertemente alcalina para reducir la superficie metálica y promover la salida de los compuestos azufrados en forma de sales de sodio ($R-S^-Na^+$). Los compuestos azufrados pueden recuperarse para análisis GC por acidificación de la muestra.

El material biocomposito con los compuestos azufrados adsorbidos se puso en contacto con 1 ml de solución de KOH 0.1 M en etanol durante 40 minutos, esta solución se neutralizó con HCL 0.1 M y luego se realizó extracción con un ml de hexano. La solución de hexano se analizó por GC para cuantificar el compuesto azufrado desorbido.

En el proceso de intercambio de ligando la desorción se produce cuando el ligando que está adsorbido sobre el material es desplazado por un ligando que interactúe más fuertemente con la NP de oro en el biomaterial. En nuestro caso se utilizó disulfuro de carbono (CS_2) como ligando para desplazar cualquier otro compuesto azufrado que pudiera estar unido a la superficie de las NPs. La razón de la selección del CS_2 radica en que esta molécula puede tener un buen comportamiento como ligando debido a su pequeña estructura y a que el ión sulfuro presente una fuerte atracción por el oro.

Una vez se tuvo el biocomposito (0.04 g) con el compuesto azufrado adsorbido, este se mantuvo por 30 minutos con 1 ml de solución de disulfuro de carbono de 100 ppm, finalizado el tiempo de contacto la solución se analizó con el cromatografo de gases y detector SCD.

Para realizar desorción térmica, se utilizaron viales de vidrio, sellados, con una capacidad de 20 mililitros, del tipo head space.

El recipiente de vidrio con el material biocomposito conteniendo el compuesto azufrado adsorbido, se sometió a una temperatura de 150 °C en un automuestreador head space marca Agilent modelo G1888; una vez los compuestos fueron volatilizados, estos se analizaron con el cromatografo de gases con detector específico de azufre SCD.

El porcentaje de desorción se calculó utilizando el valor inicial adsorbido de cada compuesto.

2.11 ADSORCIÓN DE COMPUESTOS AZUFRADOS EN UN DESTILADO DEL PETRÓLEO

Para las pruebas de adsorción utilizando un destilado del petróleo se eligieron dos muestras de nafta; una liviana y una pesada, estas fueron caracterizadas inicialmente para conocer su contenido de azufrados, en la tabla 5 se presenta la composición de cada una.

Tabla 5. Componentes azufrados presentes en la nafta liviana y pesada.

Nafta liviana		Nafta pesada	
COMPUESTOS	Concentración Inicial (ppm-S)	COMPUESTOS	Concentración Inicial (ppm-S)
disulfuro de carbono	2.7	sulfuro de hidrogeno	2.1
tiofeno	16.8	disulfuro de carbono	5.4
dietildisulfuro	49.1	tiofeno	26.5
2metiltiofeno	71.7	2metiltiofeno	87.7
sulfuro de alilo	29.6	3metiltiofeno	140.4
dimetiltiofeno	224.7	sulfuro de alilo	55.0
di-n-propilsulfuro	142.2	dimetiltiofeno	472.9
di-n-butilsulfuro	40.3	di-n-propilsulfuro	315.4
trimetiltiofeno	373.2	trimetiltiofeno	1128.9
n-heptilmercaptano	26.7	n-heptilmercaptano	10.4
tetrametiltiofeno	141.9	tetrametiltiofeno	122.8
Azúfre Total	1118.7	di-n-butilsulfuro	6.0
		Benzotiofeno	10.7
		Azúfre Total	2410.3

2.11.1 ADSORCIÓN VARIANDO CANTIDAD DE BIOCOSPOSITO

Para los experimentos variando la cantidad de material adsorbente, se utilizó la nafta liviana; para esto se prepararon cinco experimentos utilizando: 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 y 0.05 gramos de biocomposito en cinco viales y se agregó en cada uno 1 ml de nafta liviana. La nafta se dejó en contacto por 30 minutos con el biocomposito a una temperatura de 20 °C. Una vez pasado este tiempo se retiró la solución del vial y se analizó por GC-SCD.

2.11.2 CINÉTICA DE ADSORCIÓN DEL DESTILADO

Para definir el comportamiento de la adsorción de la nafta sobre el biocomposito al variar el tiempo, se utilizó la nafta pesada. Se prepararon 6 viales con aproximadamente 0.04 gramos de biocomposito cada uno; en cada uno de los viales se añadió 1 ml de nafta pesada y se dejaron en contacto con el biocomposito durante 5, 10,15, 20,30 y 40 minutos; pasado este tiempo se retiró la nafta de cada uno de los recipientes y se analizó por GC-SCD.

2.11.3 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN PARA EL DESTILADO

Para conocer el comportamiento de equilibrio de adsorción de los compuestos azufrados presentes y formando una mezcla dentro del destilado del petróleo, se tomó la nafta pesada y se diluyó al 75 %, 50 % y 25 % en isoctano para contar con varias concentraciones que nos permitieran construir las isotermas de adsorción. La composición de cada una de las diluciones obtenidas se presenta en la tabla 6.

Tabla 6. Componentes azufrados presentes en las diluciones obtenidas a partir de la nafta pesada

Compuestos	Nafta pesada Concentración 1	Nafta pesada Concentración 2	Nafta pesada Concentración 3	Nafta pesada Concentración 4
sulfuro de hidrogeno	2.1	1.6	1.0	0.5
disulfuro de carbono	5.4	4.1	2.7	1.4
tiofeno	26.5	19.9	13.2	6.6
2metiltiofeno	87.7	65.8	43.8	21.9
3metiltiofeno	140.4	105.3	70.2	35.1
sulfuro de alilo	55.0	41.3	27.5	13.8
dimetiltiofeno	472.9	354.7	236.5	118.2
di-n-propilsulfuro	315.4	236.5	157.7	78.8
trimetiltiofeno	1129.9	847.5	565.0	282.5
n-heptilmercaptano	10.4	7.8	5.2	2.6
tetrametiltiofeno	122.8	92.1	61.4	30.7
di-n-butilsulfuro	5.0	3.7	2.5	1.2
No identificados	26.0	19.5	13.0	6.5
Benzotiofeno	10.7	8.0	5.4	2.7
Azufre Total	2410.3	1807.7	1205.1	602.6

De manera similar al trabajo realizado para obtener las isotermas de adsorción para los compuestos azufrados modelo, se utilizaron las naftas diluidas nombradas como nafta pesada concentración 1, 2,3 y 4. Se tomó 1 ml de cada una de las naftas y se sometió al proceso de adsorción utilizando 0.04 g de biocomposito a una temperatura de 20 °C durante 40 minutos, La cantidad adsorbida se estableció como la diferencia entre la concentración inicial y la final medidas por cromatografía de gases.

2.12 ANÁLISIS COMPARATIVO DE AFINIDAD Y COMPETENCIA ENTRE COMPUESTOS AZUFRADOS

Para definir si existe una mayor afinidad o preferencia del biocomposito por alguno o algunos compuestos azufrados en especial; se realizó comparación de los resultados de adsorción obtenidos para cada uno de los compuestos azufrados presentes en la nafta pesada bajo idénticas condiciones y se relacionó la adsorción con algunas características de cada compuesto como son: el peso molecular y el % de azufre dentro de cada compuesto.

3. RESULTADOS

3.1 CARACTERIZACIÓN INICIAL DE LAS FIBRAS CRUDAS Y CON NANOPARTÍCULAS

Para analizar las fibras de fique crudas se utilizó el microscopio electrónico Leo 1450VP, equipado con detector de rayos X por energía dispersa; las fibras fueron cubiertas con grafito. Las imágenes observadas en la figura 18 se obtuvieron usando detector de electrones secundarios (SE) y detector de electrones retrodispersos (BSE).

Las micrografías de la Figura 18 permiten observar en las fibras de fique natural una estructura y morfología homogénea, las fibras de fique son compuestas de fibras cortas unidas entre sí por lignina y holocelulosa. En el análisis elemental realizado por el microscopio, se encuentra un alto contenido de calcio en la fibra y al detallar algunas zonas de las fibras cortas se puede apreciar ciertas estructuras con forma de espiral que son las responsables de la resistencia mecánica de la fibra.

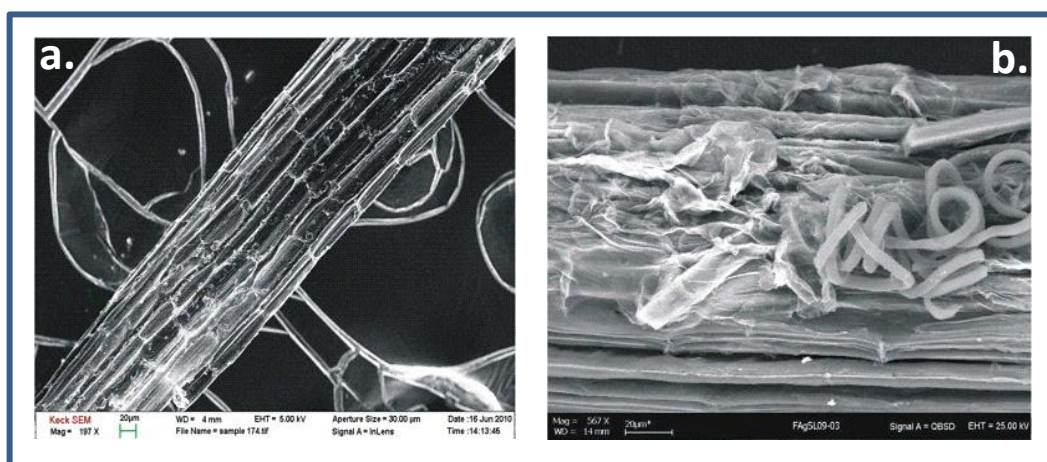


Figura 18. (a) Micrografía de las fibras de fique crudas FE-SEM. (b). Fibras crudas observadas con Microscopio Leo 1450VP

En el análisis realizado por microscopía electrónica equipo ZEISS Gemini FE-SEM a las fibras de fique con oro depositado en su superficie, se obtienen imágenes que permiten apreciar las nanopartículas de oro depositadas en la fibra y se estiman valores de tamaño de partícula que oscilan entre 20 y 80 nanómetros (Figura 19).

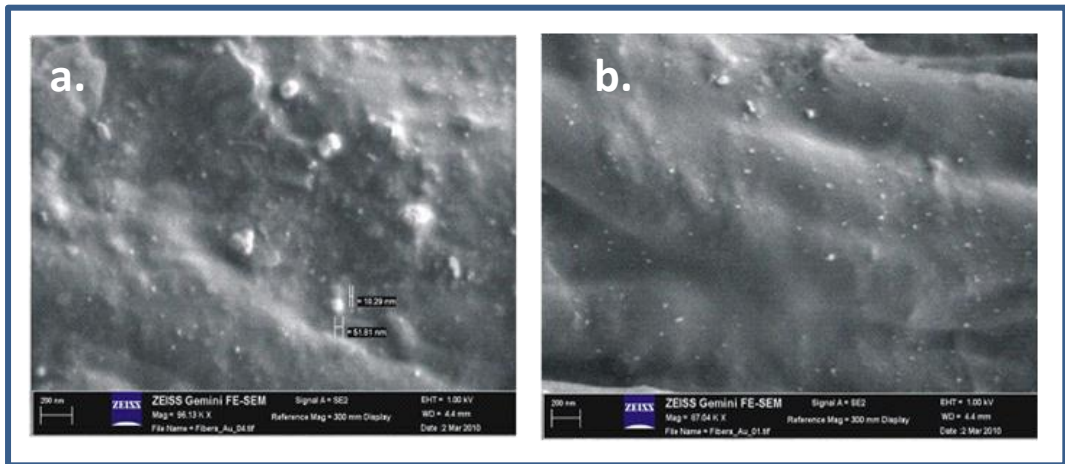


Figura 19. Micrografía FE-SEM de fibra con nanopartículas de oro (a) Área de la fibra con NPs entre 20 y 200 nm. (b). NPs menores a 20 nm

Análisis microscópicos adicionales de la Figura 20 presentan con más detalle la estructura y distribución de las NPs sobre la superficie de la fibra. En la micrografía (Figura 20.a) es posible apreciar una geometría octaédrica de las NPs. Esta característica se ha reportado previamente por Luedtke en 1996 y Templeton en 2000 para cristales de oro con diámetros mayores a 0.8 nm.

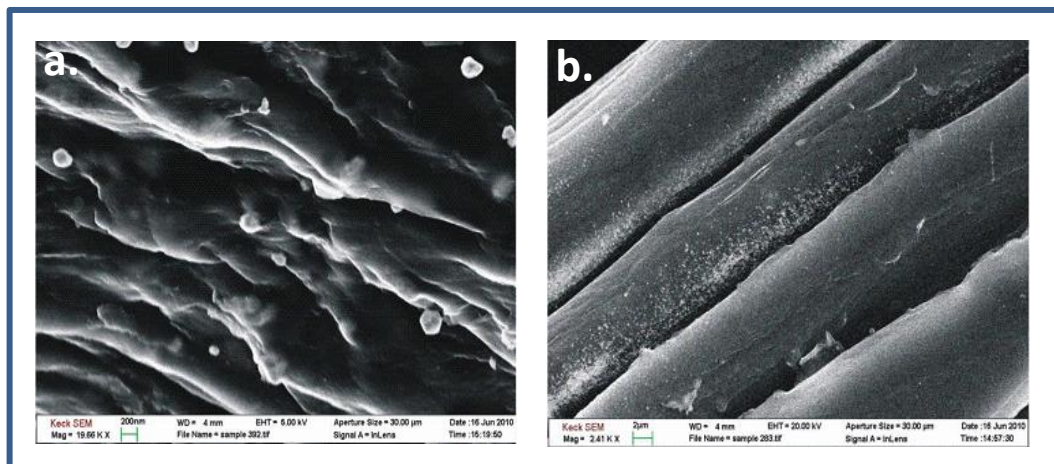


Figura 20. Micrografía de una fibra con AuNPs, Kech SEM a. 200 nm. b. 2 μm

Adicionalmente, la figura 20.b permite observar la distribución de las NPs sobre la superficie de la fibra. Es posible apreciar que la distribución es uniforme, inclusive entre las microfibrillas que componen la fibra principal. El análisis elemental determinado por microscopia permitió estimar un contenido aproximado de 2% de oro sobre las fibras bajo las condiciones de reacción utilizadas.

En la figura 21 se presenta la isoterma de fisisorción obtenida por el equipo ASAP 2020 para calcular la porosidad y el área superficial; tanto las fibras naturales como las que tienen nanopartículas de oro (Biocomposito), presentan isotermas de adsorción similares, pero estas no tienen un comportamiento típico al que presentan los materiales adsorbentes porosos; los valores obtenidos se encuentran por debajo del nivel de detección del equipo (Tabla 7); con esto se concluye que estas fibras no tienen una porosidad como tal y por tanto no se puede calcular el área superficial con el equipo utilizado.

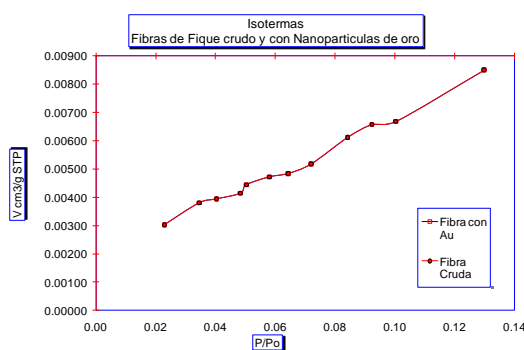


Figura 21. Isotermas obtenidas en equipo ASAP 2020 para fibra cruda y con nanopartículas de oro.

Tabla 7. Datos obtenidos para el análisis de área superficial de fibras de fique con y sin nanopartículas de oro

COMPONENTE	Fibra de Fique Natural	Fibra de fique con Nanopartículas de Oro
A BET (cm ² /g)	0.044	No detectado
A micro (cm ² /g)	No detectado	No detectado

En cuanto al análisis de quimisorción realizado utilizando CO, propuesto para conocer el porcentaje de dispersión del oro en el biocomposito, utilizando el equipo ASAP 2020; se trabajó siguiendo el procedimiento a las temperaturas propuestas por Menegazzo et al, (2006) y con algunas temperaturas más bajas pero no se logró tener quimisorción y por esto no se presentan resultados.

La cuantificación del oro depositado en la fibra se realizó por la técnica espectrometría de masas con plasma por acoplamiento inductivo (ICP-MS). En este caso 0.5 gramos de las fibras con y sin oro se sometieron a una digestión ácida asistida por microondas, utilizando 5 mililitros de ácido nítrico, seguida por análisis cuantitativo por ICP-MS, la Tabla 8 presenta los resultados obtenidos.

Tabla 8. Contenido de metales presentes en fibras de fique modificadas con nanopartículas de oro.

ANAL. SEMICUANTITATIVO ICP/MS			
IDENTIFIC. MUESTRA		Fibra de Fique Natural	Fibra de fique con Nanopartículas de Oro
COMPONENTE	UNIDAD		
ORO POR ICP-MS	mg/Kg	N.D	9107.0

En el análisis de metales realizado se determinó un contenido de 9107.0 mg de oro por cada Kg de biocomposito equivalente a 0.91% de Au. En las fibras naturales no se detectó oro.

3.2 ADSORCIÓN VARIANDO LA CANTIDAD DE BIOCOMPOSITO

Para definir la cantidad de material adsorbente a utilizar en el recipiente elegido (vial de 2 ml); se realizaron cinco experimentos de adsorción variando la cantidad de biocomposito entre 0.01 g y 0.05 g utilizando una solución de Tiofeno 200 ppm-s en dodecano (ver esquema en Figura 22). A continuación se presentan los resultados de adsorción obtenidos.

Tabla 9. Adsorción para Tiofeno de 200 ppm-S y diferentes cantidades de Biocomposito (20 °C, 30 min contacto).

VARIACIÓN DE LA CANTIDAD DE BIOCOMPOSITO					
ADSORCIÓN	0.01 g	0.02 g	0.03 g	0.04 g	0.05 g
mg S ads /g Bioc.	5.1 +/- 0.1	4.6 +/- 0.1	4.2 +/- 0.1	4.2 +/- 0.1	3.3 +/- 0.1
% de adsorción	9.1 +/- 0.2	16.8 +/- 0.2	22.5 +/- 0.2	29.5 +/- 0.2	29.5 +/- 0.1

En la tabla 9 se observa el aumento del % de adsorción a medida que se aumenta la cantidad de material adsorbente (biocomposito). Este comportamiento es de esperarse ya que la cantidad de compuesto azufrado se mantiene constante para todos los experimentos, mientras que los sitios activos de adsorción aumentan cuando se añade mayor cantidad de biocomposito. En cuanto a la capacidad de adsorción, expresada como los miligramos de azufrado adsorbido por gramo de biocomposito; se encuentra que disminuye al aumentar la cantidad de material adsorbente y esto quiere decir que muchos sitios activos del biocomposito permanecen sin ser llenados.

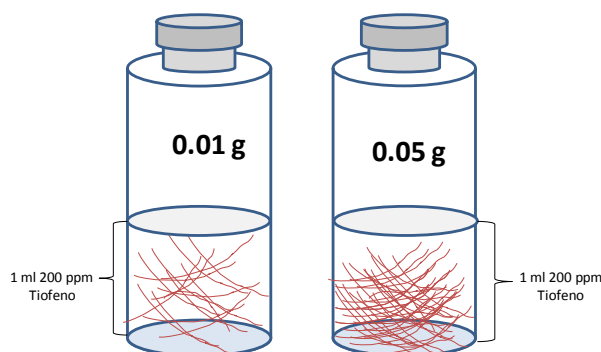


Figura 22. Esquema sobre empaquetado del biocomposito dentro del recipiente.

Teniendo en cuenta que el interés de este trabajo es adsorber el mayor porcentaje posible de compuesto azufrado y utilizar la menor cantidad de material

adsorbente, se establece realizar todos los experimentos con 0.04 g de biocomposito, ya que con esta cantidad se obtuvo el mejor % de adsorción.

La figura 23 permite apreciar de manera comparativa los cromatogramas obtenidos tanto para la solución inicial de 200 ppm de tiofeno como para las soluciones remanentes después de contacto con el biocomposito, esto nos deja ver cómo la técnica analítica presenta una disminución en la intensidad del pico de tiofeno en la medida que se da la adsorción del compuesto azufrado sobre el biocomposito

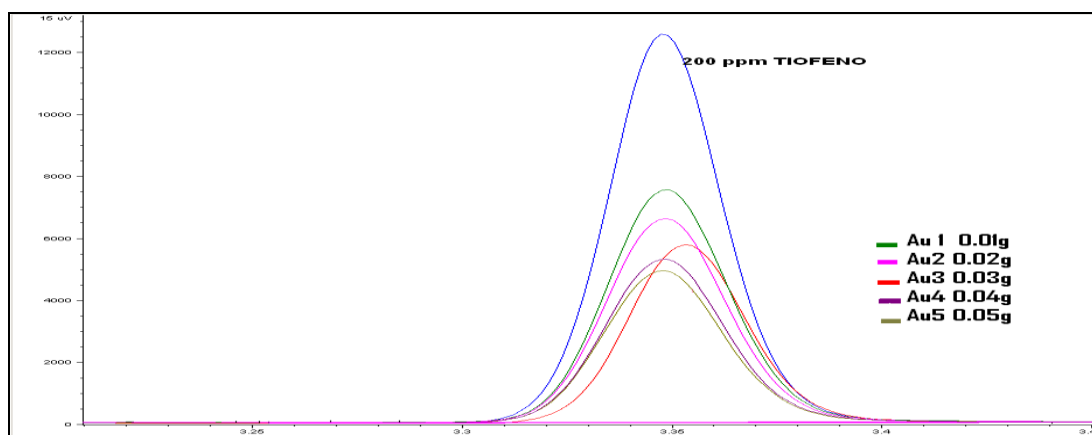


Figura 23. Cromatogramas obtenidos para solución de Tiofeno 200 ppm-S antes y después de adsorción variando la cantidad de biocomposito utilizado.

3.3 CINÉTICA DE ADSORCIÓN DE COMPUESTOS AZUFRADOS

Los experimentos para conocer la cinética de adsorción de los compuestos azufrados modelo se realizaron utilizando soluciones azufradas con una concentración de 100 ppm-S del compuesto y variando el tiempo de contacto entre 5 y 40 minutos. Adicionalmente, para establecer si la matriz celulósica (fique) presenta adsorción también se realizaron mediciones utilizando fibras de fique crudas.

En la Tabla 10, se presentan los resultados de adsorción obtenidos para cada uno de los compuestos azufrados modelo al variar el tiempo de contacto utilizando del biocomposito y fique. De manera general los resultados obtenidos para cada uno de los compuestos azufrados permiten afirmar que existe algún tipo de retención por parte de la fibra de fique cruda, sin embargo al realizar lavado de la fibra con dodecano los compuestos adsorbidos se desorben fácilmente. Por otra parte, este comportamiento no se observa con los compuestos adsorbidos sobre el biocomposito, ya que al ser lavados con dodecano no se presenta desprendimiento del azufrado adsorbido. Estos resultados permiten afirmar que la retención de compuestos azufrados sobre la fibra de fique cruda es el resultado de un proceso de adsorción débil característico

de la fisisorción (Young and Crowell, 1962, mientras con el biocomposito el proceso de adsorción se caracteriza por interacciones fuertes, típicas de los procesos de quimisorción (Hayward and Trapnell, 1964).

Tabla 10. Adsorción azufrados modelo variando el tiempo de contacto, Concentración inicial 100 ppm-s,

Tiempo de exposición	DISULFURO DE CARBONO		FENIL SULFURO		TIOFENO		HEXANOTIOL		DIBUTILSULFURO						
	Fique	Biocomposito	Fique	Biocomposito	Fique	Biocomposito	Fique	Biocomposito	Fique	Biocomposito					
	% de adsorción														
		+/-		+/-		+/-		+/-		+/-					
5 min	1	39.0	0.3	0	6.8	0.0	4	24.0	0.1	2	12.0	0.1	4	30.0	0.2
10 min	1	43.0	0.3	0	11.8	0.1	6	29.0	0.2	4	18.0	0.1	6	39.0	0.2
15 min	1	45.0	0.3	0	16.1	0.1	8	32.0	0.2	6	22.0	0.1	10	50.0	0.3
20 min	4	48.0	0.3	0	19.8	0.1	10	35.0	0.2	8	26.0	0.1	13	56.0	0.3
30 min	6	51.0	0.3	0	20.2	0.1	10	35.0	0.2	10	29.0	0.1	15	60.0	0.3
40 min	9	54.0	0.3	0	20.1	0.1	10	35.0	0.2	10	29.0	0.1	15	60.0	0.3

En la figura 24 y 25, se puede apreciar el comportamiento cinético obtenido para los compuestos azufrados modelo.

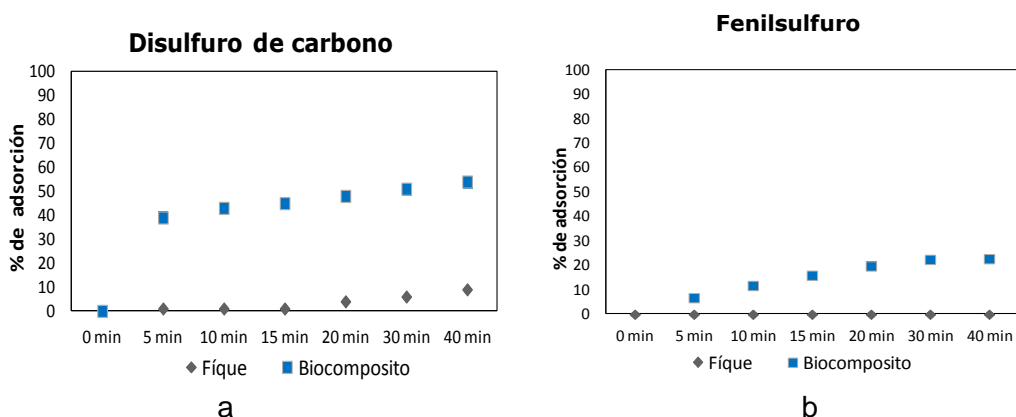


Figura 24. Cinética de adsorción: (a) disulfuro de carbono (b) Fenilsulfuro, utilizando fique y biocomposito. Concentración inicial de cada compuesto: 100 ppm-S

Para el disulfuro de carbono es notable el descenso en la concentración después de tan solo 5 minutos de contacto con el biocomposito (figura 24a) cuando se alcanza un 39% de adsorción. Pasado este tiempo, se presenta una muy leve disminución y prácticamente la adsorción permanece constante después de 15 minutos. Esta observación coincide con reportes en la literatura que describen la formación de monocapas utilizando ditioles. Los estudios revelan que aunque la monocapa se forma por la interacción con un solo átomo de azufre, la velocidad de formación aumenta debido a la presencia de dos átomos en la molécula que incrementa la propabilidad de interacción con la superficie de oro (Sur et al, 2003). Para el dibutilsulfuro, figura 25c se registra una rápida adsorción durante los primeros 5 minutos, luego se presenta un aumento gradual que se estabiliza a los 30 minutos. Para el Fenilsulfuro, figura 24b, se presenta un comportamiento muy diferente al observado con los otros compuestos azufrados. Esta molécula no

presenta adsorción sobre la fibra de fique, mientras que el biocomposito exhibe un comportamiento de adsorción lento con un incremento gradual durante los primeros 30 minutos de contacto. Este comportamiento puede estar relacionado con la ubicación del átomo de azufre dentro de la molécula y con el tamaño de la misma. El fenilsulfuro tiene dos anillos bencénicos rodeando al azufre por lo cual es de esperarse un alto impedimento estérico que dificulte las interacciones necesarias para que se dé la adsorción en la superficie del biocomposito.

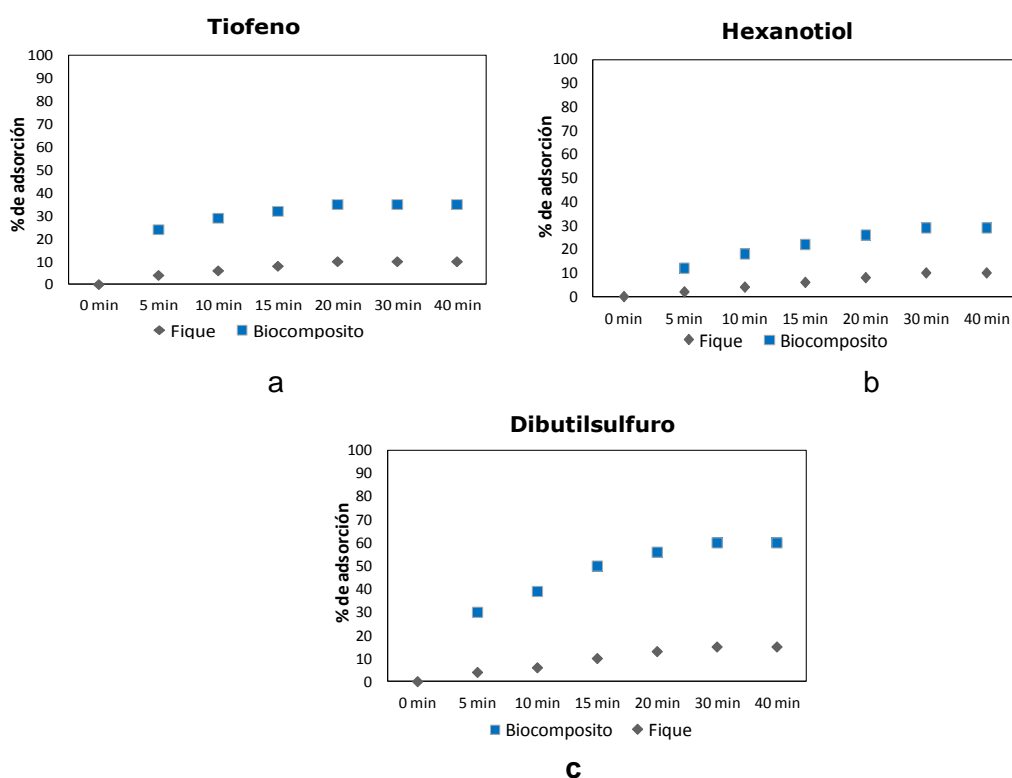


Figura 25. Cinética de adsorción compuestos azufrados modelo utilizando fique y Biocomposito. Concentración inicial de cada compuesto: 100 ppm-S

Para el tiofeno; figura 25a se observa una alta adsorción durante los primeros 5 minutos seguida por un leve aumento y estabilización hacia los 20 minutos; estos resultados reflejan una rápida adsorción del tiofeno sobre el biocomposito, lo cual difiere con las observaciones de Matsuura y Shimoyama sobre la formación de monocapas auto ensambladas (SAMs) de Tiofeno sobre oro utilizando soluciones de tiofeno en etanol. Estos autores encontraron que el proceso de adsorción para el tiofeno sobre un sustrato sólido oro sílice (Au 111) se puede tardar más de 15 horas. Por otra parte, en la figura 25b se muestra el comportamiento cinético del Hexanotiol que es muy similar al del fenilsulfuro, con la diferencia de que el hexanotiol presenta fisisorción en la fibra cruda.

Cuando se comparan las cinéticas de adsorción para los compuestos azufrados modelo se observa que el compuesto más pequeño: el disulfuro de carbono,

presenta mayor velocidad de adsorción, y el fenilsulfuro: el compuesto con mayor tamaño y volumen presenta el proceso de adsorción más lento. Esto nos lleva a pensar que en la adsorción de estos compuestos azufrados tiene gran importancia el tamaño y el volumen de la molécula.

3.3.1 MODELOS CINÉTICOS

Se realizó un análisis matemático de los resultados experimentales descritos en la sección anterior para establecer el modelo cinético que mejor describe el proceso de adsorción de los compuestos azufrados modelo en el biocomposito. Para el ajuste de los datos se utilizaron los modelos cinéticos de Weber-Morris, Función Potencial, Elovich, Seudo Primer Orden, Seudo Segundo Orden, y orden 0, orden 1 y Orden 2, los cuales han sido utilizados en procesos de bioadsorción. (QUI et al, 2009)(Sun-Kou and Lazo, 2009)

Las figuras 26, 27, 28 29 y 30 presentan los ajustes realizados al aplicar los modelos cinéticos propuestos a cada uno de los compuestos azufrados modelo considerados en este trabajo.

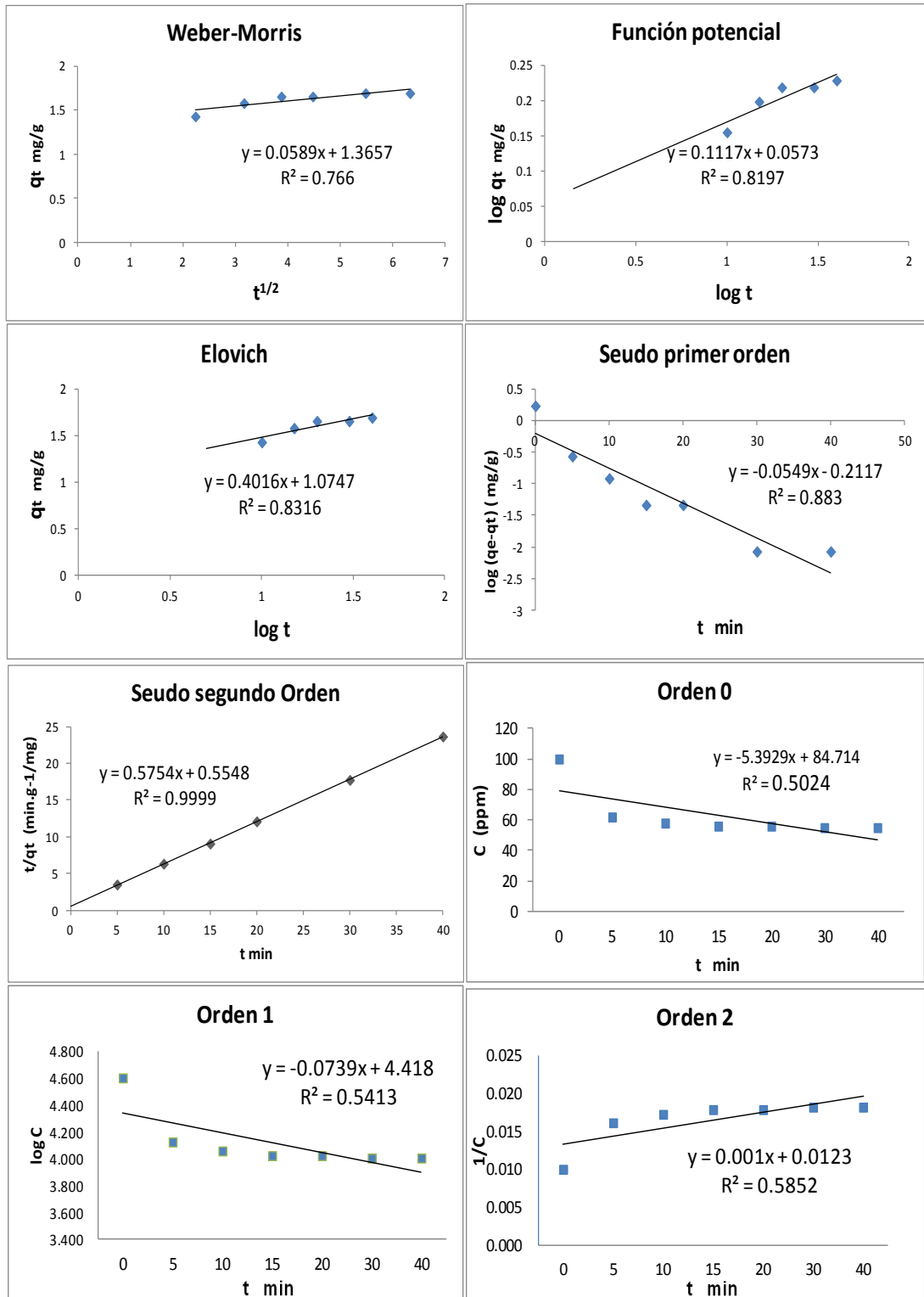


Figura 26. Modelos cinéticos aplicados a disulfuro de carbono

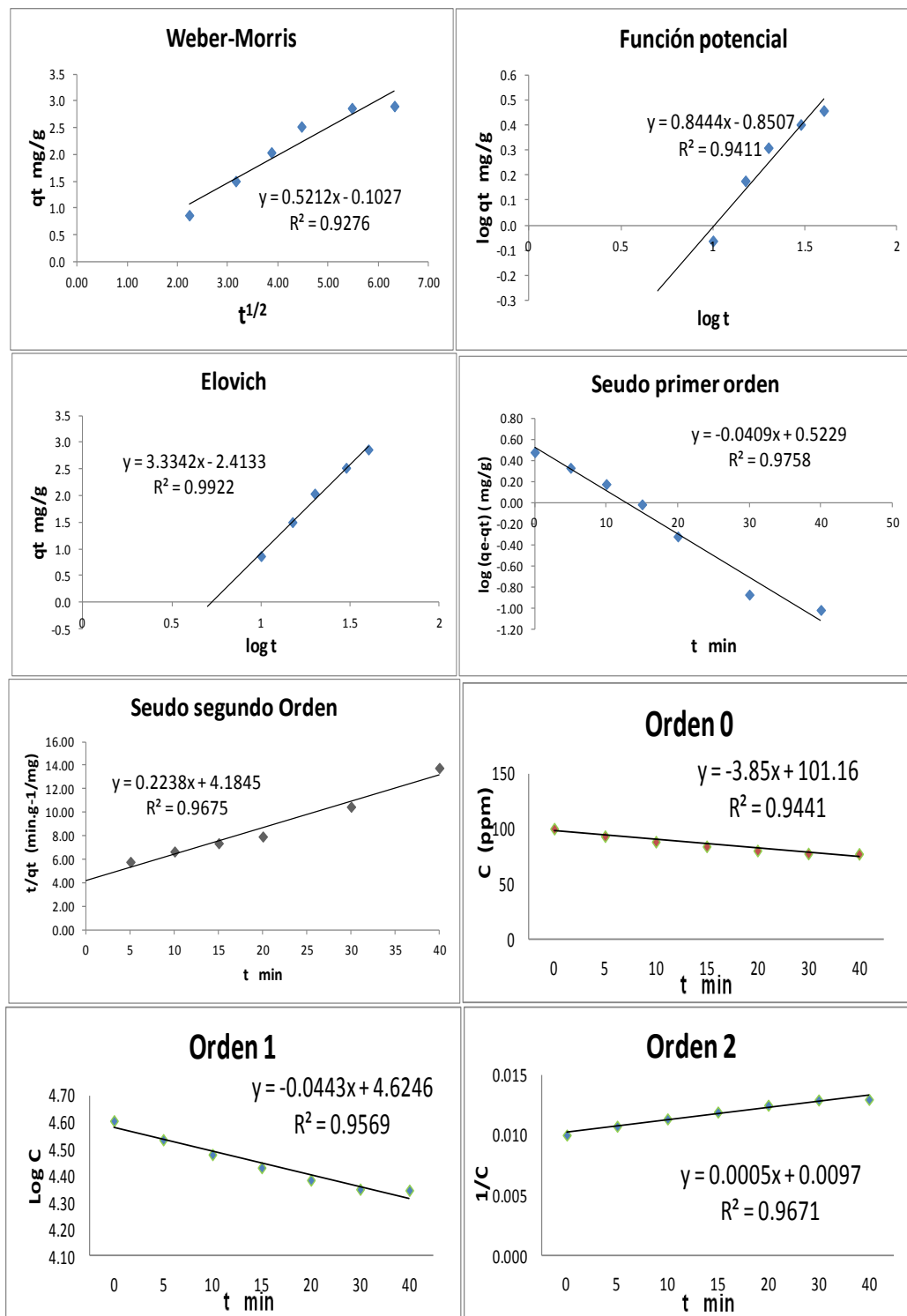


Figura 27. Modelos cinéticos aplicados a la cinética de adsorción del fenilsulfuro

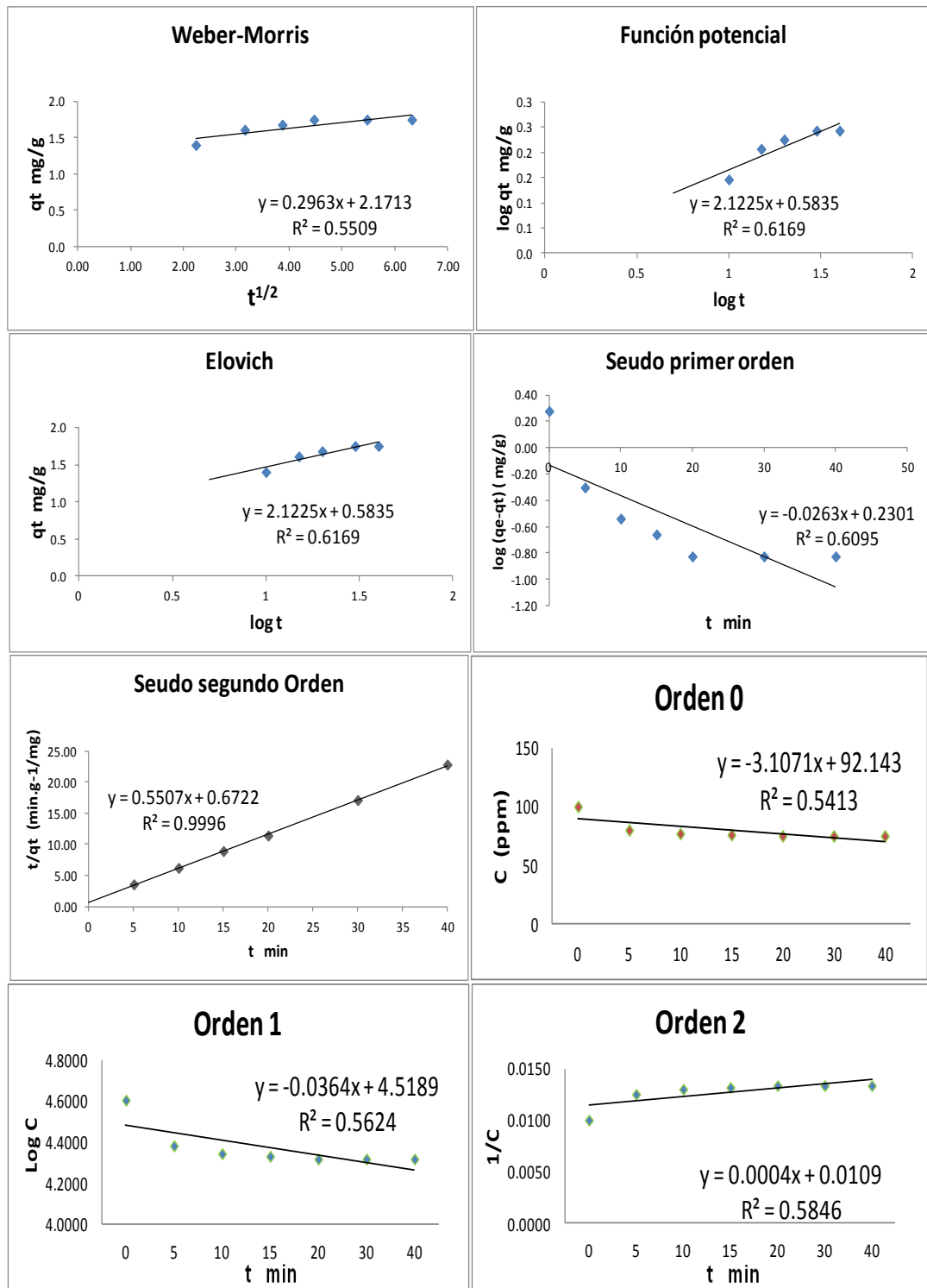


Figura 28. Modelos cinéticos aplicados a la cinética de adsorción del tiofeno

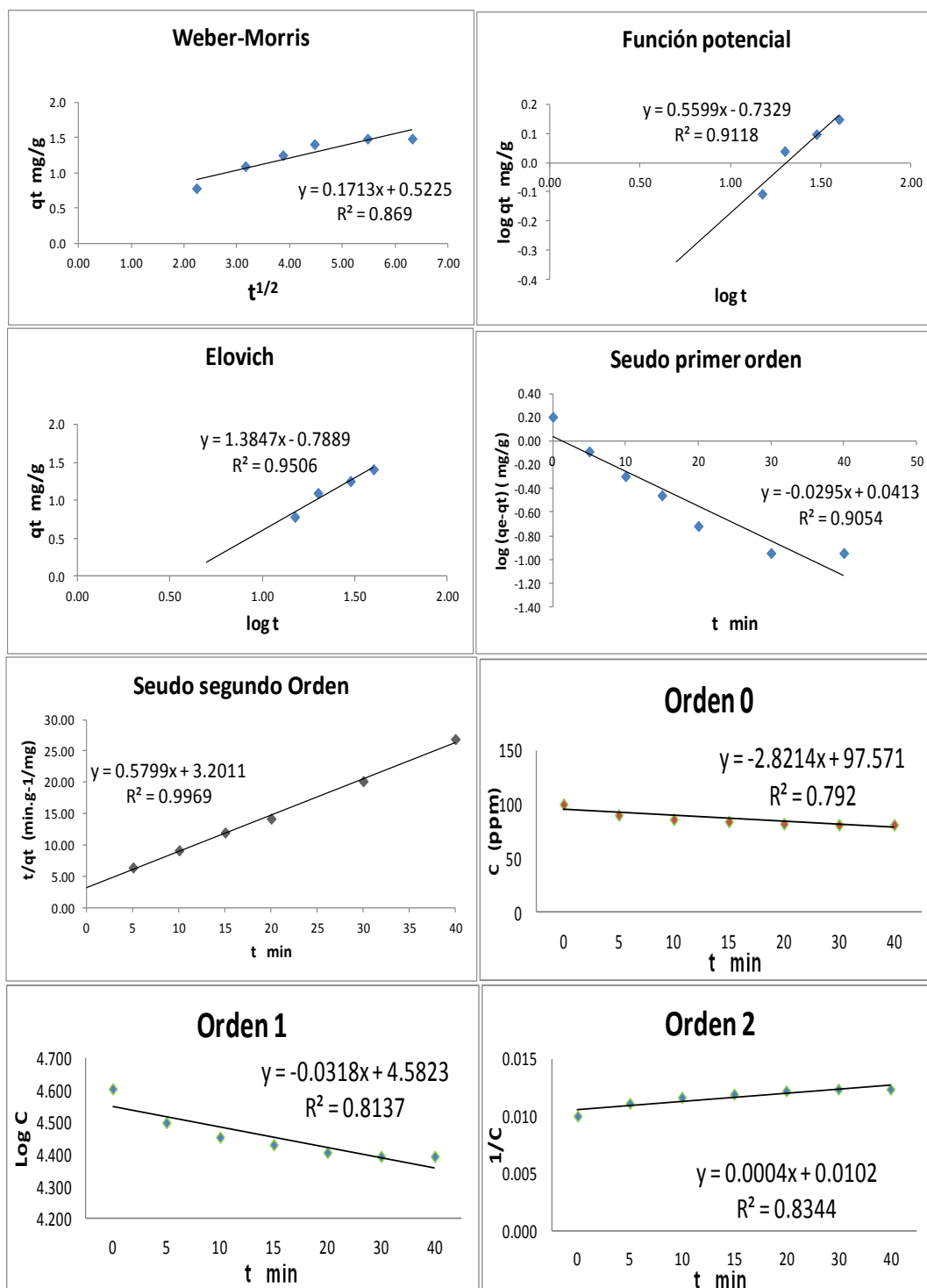


Figura 29. Modelos cinéticos aplicados a la cinética de adsorción del hexanotiol

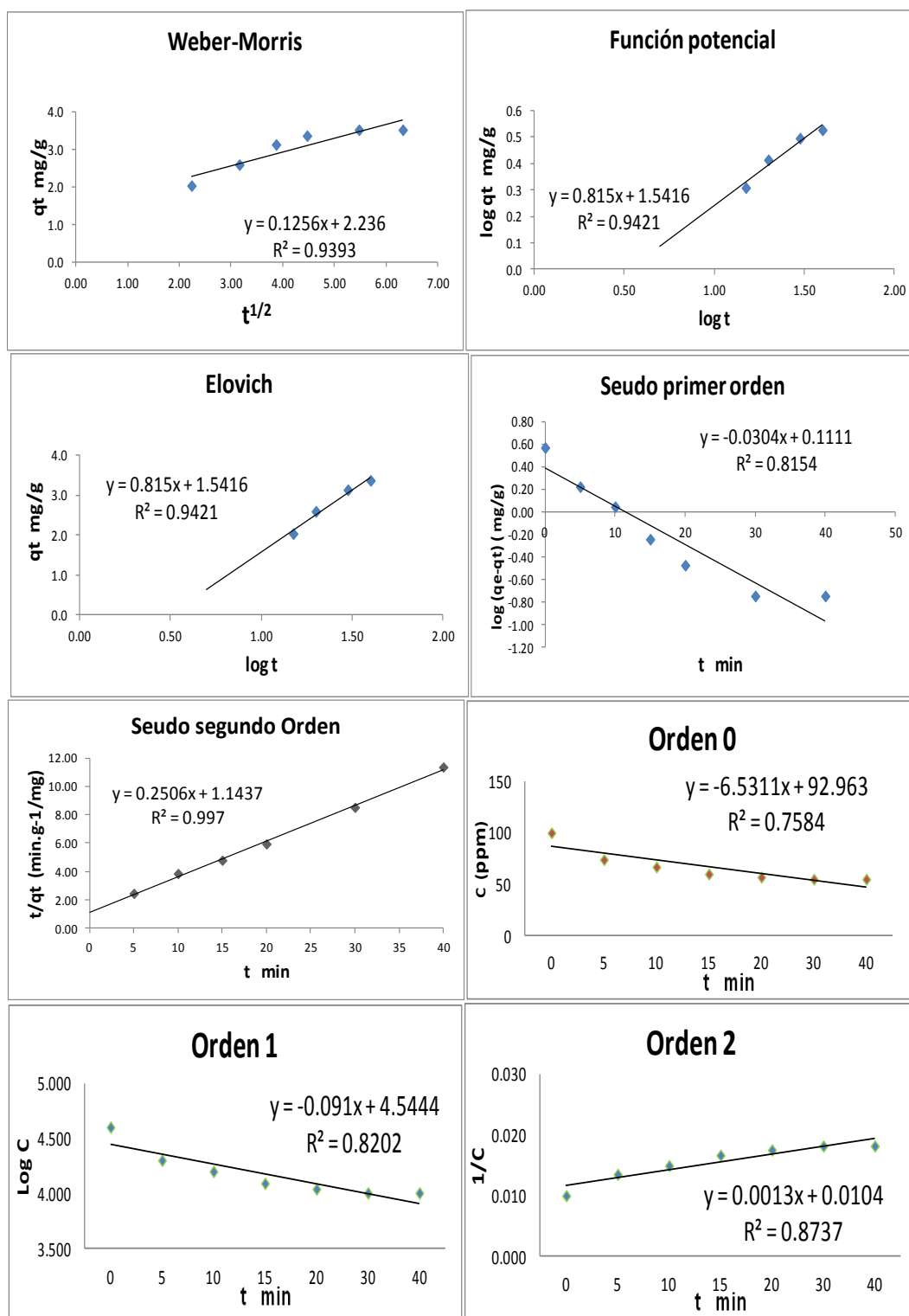


Figura 30. Modelos cinéticos aplicados a la cinética de adsorción del dibutilsulfuro

Con el fin de comparar la capacidad de los modelos utilizados para describir la cinética de adsorción de los compuestos azufrados se tabularon los valores de r^2 de los ajustes lineales de cada uno de los modelos y los coeficientes de velocidad; para los modelos de cinética de orden 0, 1 y 2, se comparó además la concentración inicial que proporciona el modelo.

Tabla 11. Valores obtenidos al aplicar modelos cinéticos.

Modelo		Disulfuro de carbono	Fenilsulfuro	Tiofeno	Hexanotiol	Dibutilsulfuro
Weber-Morris	Kd	0.0589	0.5212	0.2963	0.1713	0.1256
	r^2	0.766	0.9276	0.5509	0.869	0.9393
Función Potencial	K (mg/g)	1.0589	0.4244	1.7923	0.4805	4.67
	v	0.1117	0.8444	2.1225	0.5599	0.815
	r^2	0.8197	0.9411	0.6169	0.9118	0.9421
Elovich	α	5.8346	1.6166	2.794	0.7832	5.4037
	β	2.49	0.2999	0.4711	0.7222	1.2269
	r^2	0.8316	0.9922	0.6169	0.9506	0.9421
Seudo primer orden	K_1 (min^{-1})	0.1264	0.0942	0.0605	0.0679	0.07
	r^2	0.883	0.9758	0.6095	0.9054	0.8154
Seudo segundo orden	K_2 (min^{-1})	0.5967	0.0119	0.4512	0.105	0.0549
	q_e (mg/g)	1.7379	4.468	1.8158	1.7244	3.9904
	r^2	0.9999	0.9675	0.9996	0.9969	0.997
Cinética Orden 0	K (min^{-1})	5.3929	3.85	3.1071	2.8214	6.5311
	C_0 (ppm)	84.714	101	92.143	97.571	92.963
	r^2	0.5024	0.9441	0.5413	0.792	0.7584
Cinética Orden 1	K (min^{-1})	0.0739	0.0443	0.0364	0.0318	0.091
	C_0 (ppm)	82.93	101.9	91.73	97.73	94.103
	r^2	0.5413	0.9569	0.5624	0.8137	0.8202
Cinética Orden 2	K (min^{-1})	0.001	0.0005	0.0004	0.0004	0.0013
	C_0 (ppm)	81.3	103.09	91.74	98.039	96.15
	r^2	0.5852	0.9671	0.5846	0.8344	0.8737

De acuerdo con los resultados de la Tabla 11, el modelo que mejor describe el comportamiento de la cinética de adsorción de los compuestos azufrados en el biocomposito es el de Seudo segundo orden, con el que se obtienen valores de $r^2 > 0.9$. Este modelo representa la adsorción química debida a la formación de enlaces entre adsorbente y adsorbato en una monocapa en la superficie; este comportamiento cinético y el uso del modelo de Seudo segundo orden se han reportado en investigaciones donde se utilizan bioadsorbentes y donde los procesos de adsorción se dan como quimisorción (Ho and McKay, 1999) (Vinod and Anirudhan, 2003). Para el Fenilsulfuro se tiene un mejor ajuste con el modelo de Elovich, el cual también ha sido utilizado para describir procesos de adsorción donde la etapa determinante es la adsorción química.

Al comparar las constantes calculadas utilizando el modelo de Seudo segundo orden, vemos que los compuestos que se adsorben más rápidamente son el disulfuro de carbono con una $K = 0.5967 \text{ min}^{-1}$ y tiofeno con $K = 0.4512 \text{ min}^{-1}$.

3.3.2 PRUEBAS DE REPETIBILIDAD

En todo procedimiento analítico se presenta variabilidad de los resultados al realizar mediciones o pruebas repetitivas, esto hace necesario establecer el grado de confianza con el cual se pueden utilizar los datos.

En la tabla 12, se presentan los resultados obtenidos al realizar experimentos de adsorción por triplicado, en estos resultados se tiene representada, tanto la variabilidad dada por la medición de la técnica analítica como la variabilidad asociada al proceso de adsorción con el Biocomposito. De forma general se encuentra un coeficiente de variación <6 %, lo que cumple con parámetros de calidad para metodologías analíticas. La repetibilidad vista como la medida de la varianza interna, refleja la precisión máxima que se puede obtener para el procedimiento utilizado de adsorción.

Tabla 12. Resultados de repetibilidad para la adsorción de tiofeno 100 ppm-S

	5 min	10 min	15 min	20 min	30 min	40 min
Concentración adsorbida (ppm-s)						
Prueba 1	17.9	21.5	22.8	23.7	23.6	24.0
Prueba 2	19.0	22.7	22.7	24.2	25.0	24.4
Prueba 3	20.2	24.0	25.0	26.5	26.6	26.8
PROMEDIO	19.0	22.7	23.5	24.8	25.1	25.1
DESVEST	1.15	1.25	1.30	1.49	1.50	1.51
COVAR	6.04	5.50	5.53	6.02	5.99	6.04

3.4 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

El proceso de adsorción para cada uno de los compuestos azufrados modelo se estudió midiendo la variabilidad de la concentración del analito en la solución estimando la cantidad adsorbida sobre el material sólido (biocomposito), para conocer el equilibrio se construyen las isotermas de adsorción con los resultados experimentales obtenidos al someter el material adsorbente a diferentes concentraciones del compuesto azufrado.

A continuación se presentan los resultados de adsorción para cada uno de los compuestos azufrados modelo, con los cuales se construyen las isotermas de adsorción.

Tabla 13. Datos de adsorción de los compuestos azufrados modelo en el biocomposito a 20 °C y 30 minutos de contacto.

Concentración Inicial (ppm-s)	Adsorbido (ppm-s)	Concentración Inicial (mg/Kg)	C e equilibrio (mg/kg)	Adsorbido (mg/kg)	q _e (mg s ads /g Bioc)	log q _e	log C _e	% Ads
HEXANOTIOL								
300	74	1252	944	308	5.77	0.76	2.97	25
200	45	835	646	189	3.54	0.55	2.81	23
100	19	417	336	81	1.52	0.18	2.53	19
50	6	209	186	23	0.43	-0.37	2.27	11
FENILSULFURO								
300	20	2038	1905	132	2.48	0.40	3.28	7
200	25	1358	1191	167	3.13	0.50	3.08	12
100	20	679	543	136	2.55	0.41	2.74	20
50	15	340	238	102	1.91	0.28	2.38	30
TIOFENO								
300	92	1120	777	343	6.44	0.81	2.89	31
200	59	747	527	220	4.13	0.62	2.72	30
100	25	373	280	93	1.75	0.24	2.45	25
50	10	187	149	37	0.70	-0.15	2.17	20
DIBUTILSULFURO								
300	139	1512	840	726	13.62	1.13	2.92	46
200	90	1008	574	470	8.81	0.95	2.76	45
100	45	504	287	235	4.41	0.64	2.46	45
50	19	252	162	99	1.86	0.27	2.21	38
DISULFURO DE CARBONO								
300	138	1252	325	277	5.19	0.71	2.51	46
200	88	835	225	176	3.31	0.52	2.35	44
100	45	417	110	90	1.69	0.23	2.04	45
50	21	209	58	42	0.79	-0.10	1.76	42

En la tabla 13 se presentan los datos obtenidos para graficar las isotermas de adsorción para todos los compuestos azufrados modelo, en estos resultados podemos ver de manera comparativa que el dibutilsulfuro es el compuesto que presenta la mayor capacidad de adsorción (q_e), mientras que el fenilsulfuro la más baja. En el caso del hexanotiol, el tiofeno y el disulfuro de carbono la capacidad de adsorción, es similar, sin embargo cuando se mira el % de adsorción obtenido, el comportamiento es diferente; el dibutilsulfuro y el disulfuro de carbono presentan un % de adsorción similar y mayor al obtenido para los otros compuestos modelo.

En la figura 31 se muestra la isoterma que se obtiene para el hexanotiol, este compuesto presenta un aumento en la capacidad de adsorción al aumentar la concentración, pero no se observa saturación en el rango de concentración que se trabajó.

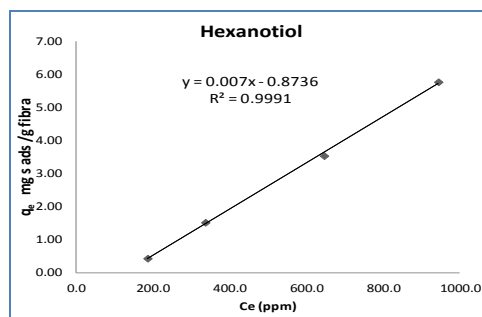


Figura 31. Isoterma de adsorción obtenida para hexanotiol.

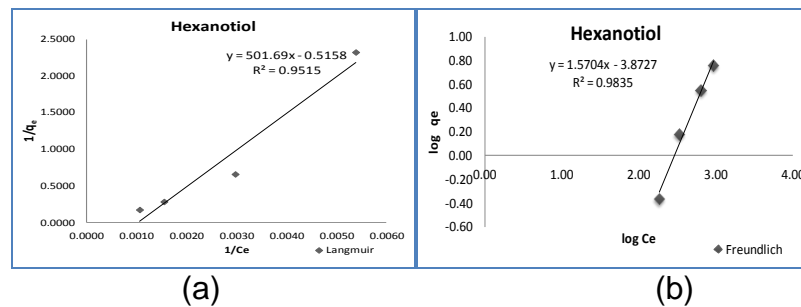


Figura 32. Isothermas de adsorción obtenida para hexanotiol de acuerdo con (a) Langmuir y (b) Freundlich.

En la figura 32 se observan las isothermas que se construyen de acuerdo con los modelos utilizados para el hexanotiol, para este compuesto se encuentra un mejor ajuste con el modelo de Freundlich, lo que significa que la adsorción se da de manera heterogénea sobre la superficie del biocomposito.

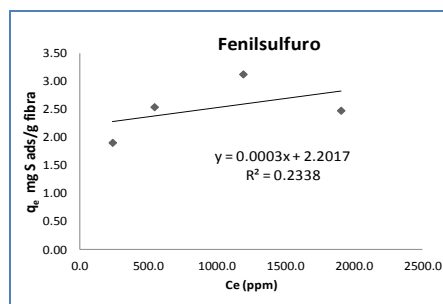


Figura 33. Isotherma de adsorción obtenida para fenilsulfuro.

En la figura 33 se presenta la isoterma obtenida con los datos experimentales para la adsorción del fenilsulfuro, esta tiene un comportamiento no lineal ya que disminuye la capacidad de adsorción al aumentar la concentración del compuesto; este comportamiento y el encontrado en las pruebas de cinética (tabla 10) nos permite evidenciar la dificultad de este compuesto para adsorberse a concentraciones por encima de 100 ppm-S (tabla 13). Teniendo en cuenta que el Fenilsulfuro es la molécula más voluminosa y de mayor masa de los compuestos azufrados utilizados, es probable que esto explique el comportamiento de este compuesto en la adsorción, es decir, que la capacidad de adsorción sobre el biocomposito dependa de la masa, la longitud de la cadena y la ubicación del átomo de azufre dentro la molécula.

En la figura 34 se presentan las isothermas obtenidas para el fenilsulfuro aplicando los modelos de Langmuir y Freundlich, vemos que los datos no se ajustan a los modelos propuestos; es probable que este compuesto presente un buen ajuste a los modelos de adsorción trabajando a concentraciones por debajo de 50 ppm.

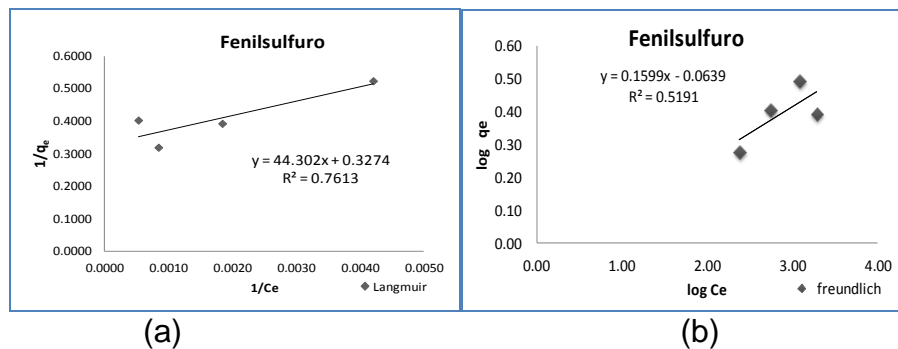


Figura 34. Isothermas de adsorción obtenida para fenilsulfuro de acuerdo con (a) Langmuir y (b) Freundlich.

Para el tiofeno, figura 35 vemos una isoterma que aumenta la capacidad de adsorción al aumentar la concentración, pero no se aprecia saturación del biocomposito en el rango de trabajo. En la figura 36 se muestran las isotermas de acuerdo a los modelos de Langmuir y Freundlich; para el tiofeno se encuentra un mejor ajuste al modelo de Freundlich lo que significa adsorción que puede darse en varias capas y con interacciones entre las moléculas de tiofeno adsorbidas.

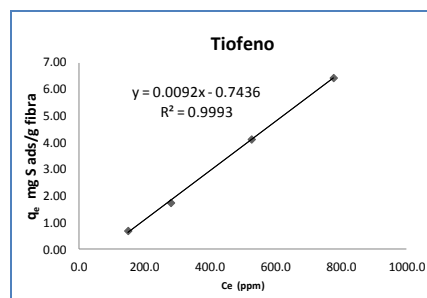


Figura 35. Isotherma de adsorción para tiofeno

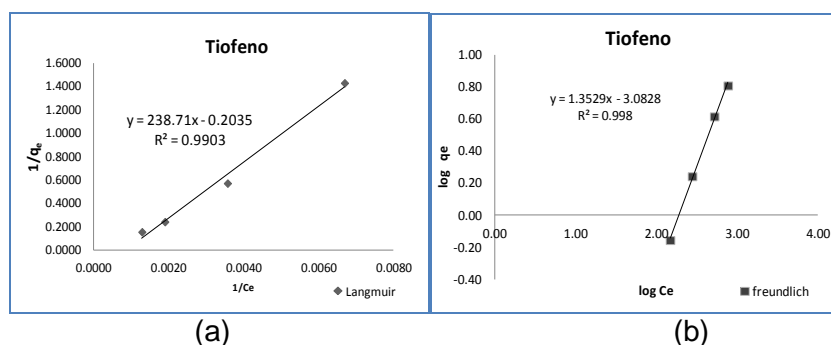


Figura 36. Isothermas de adsorción para tiofeno de acuerdo con (a) Langmuir y (b) Freundlich.

En la figura 37 se presenta la isoterma obtenida para el dibutilsulfuro, en esta se aprecia como la capacidad de adsorción aumenta en la medida que se aumenta la concentración, pero de igual manera que para los otros compuestos, no se

obtiene saturación cuando se trabaja hasta 300 ppm-S; al modelar los resultados (figura 38), se obtiene un mejor ajuste al modelo de Freundlich lo que indica que el dibutilsulfuro se adsorbe de manera heterogénea sobre la superficie del biocomposito.

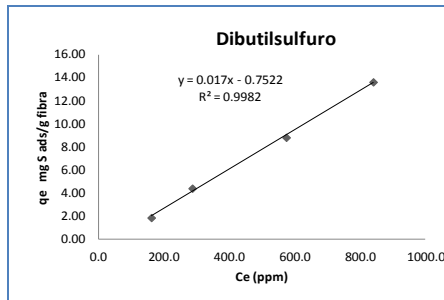


Figura 37. Isoterma de adsorción para dibutilsulfuro

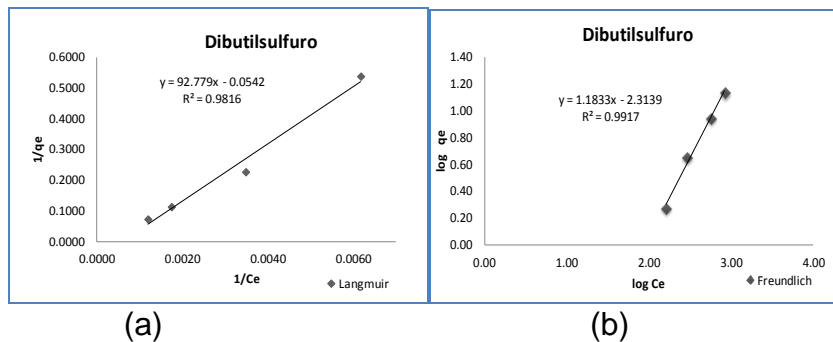


Figura 38. Isotermas de adsorción para dibutilsulfuro de acuerdo con (a) Langmuir y (b) Freundlich

En la figura 39 se presenta la isoterma obtenida para el disulfuro de carbono, esta presenta un aumento de la capacidad de adsorción cuando se aumenta la concentración, pero al igual que para los otros compuestos azufrados modelo, no se aprecia saturación.

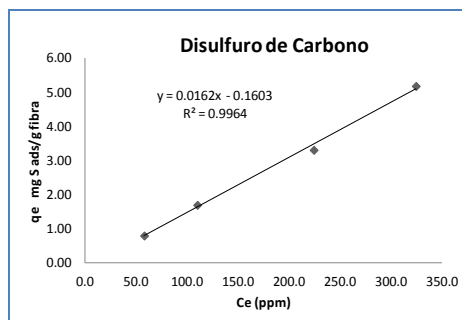


Figura 39. Isoterma de adsorción para disulfuro de carbono.

En la figura 40 se presenta la adsorción del disulfuro de carbono de acuerdo a los modelos propuestos; se observa que este compuesto presenta un mejor ajuste al modelo de Freundlich, lo que indica adsorción heterogénea sobre el biocomposito, siendo similar a lo encontrado para los otros compuestos azufrados modelo, con excepción del fenilsulfuro.

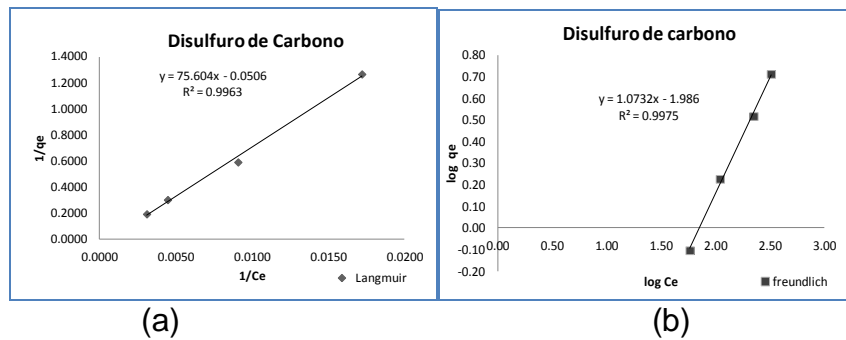


Figura 40. Isothermas de adsorción para disulfuro de carbono de acuerdo con (a) Langmuir y (b) Freundlich.

Tabla 14. Parámetros de los modelos de adsorción para azufrados modelo.

Isoterma		Disulfuro de carbono	Fenilsulfuro	Tiofeno	Hexanotiol	Dibutilsulfuro
Langmuir	K_L (l/g)	0.0132	0.0226	0.0042	0.0019	0.0107
	b (mg/g)	-19.7628	3.0553	-4.914	-1.1458	-18.4501
	R^2	0.9963	0.7613	0.9903	0.9515	0.9816
Freundlich	K_F (mg/g)(mg/l) ^{-1/n}	0.0103	0.8632	0.0008	0.0001	0.0048
	n	0.9318	6.2539	0.7392	0.6367	0.845
	R^2	0.9975	0.5191	0.998	0.9835	0.9917

En la tabla 14 se presenta un resumen de los parámetros de adsorción encontrados al aplicar los modelos de Langmuir y Freundlich para cada uno de los compuestos azufrados analizados. De manera general se encuentra que con excepción del fenilsulfuro, todos los compuestos azufrados se ajustan mejor al modelo de Freundlich presentando un coeficiente de correlación más alto; en el caso del disulfuro de carbono y el tiofeno se observa también un buen ajuste con el modelo de Langmuir lo que se relaciona con el hecho de tener presente tanto procesos de fisorción como de quimisorción sobre el biocomposito (Lavrich et al. 1998).

3.4.1 PRUEBA DE SATURACIÓN CON TIOFENO

Al no encontrar saturación de las fibras en el rango de concentración elegido para construir las isothermas de adsorción (50 – 300 ppm-S) se planteó realizar prueba de saturación con tiofeno; el experimento consistió en tomar 1 ml de solución de tiofeno con una concentración de 6000 ppm-S y realizar el procedimiento de adsorción utilizando 0.04 gramos de biocomposito como en los demás

experimentos. A continuación se presentan los resultados obtenidos para esta prueba.

Tabla 15. Valores de adsorción obtenidos al trabajar con solución de 6000 ppm-S de tiofeno.

Tiofeno Inicial (ppm-S)	Despues de contacto (ppm-S)	Tiofeno adsorbido (ppm-S)	Tiofeno Inicial mg/Kg	Ce mg/kg	Adsorbido mg/kg	qe mg s ads /g Bioc
6000.00	4700.00	1300.00	22408.4	17553.3	4855.16	91.03

Se encuentra una capacidad de adsorción de 91.03 mg de azufre por cada gramo de biocomposito, es decir, 9.1 %. Para tener una idea si el valor encontrado es bueno o no, lo podemos comparar con algunos adsorbentes comerciales que se ofrecen con alta capacidad, para adsorción de H₂S en gas natural; estos adsorbentes reportan una capacidad de 19 % (Ke, 2009).

3.5 TERMODINAMICA DE ADSORCIÓN

Se calcularon parámetros termodinámicos para el tiofeno y el hexanotiol, ya que para estos dos compuestos se ha reportado la entalpia de adsorción en algunos trabajos anteriores; específicamente en la formación de monocapas auto ensambladas sobre oro. Con el fin de calcular estos parámetros, se hizo necesario contar con isotermas de adsorción a diferentes temperaturas para cada compuesto.

Los parámetros termodinámicos se calcularon en ambos casos de manera gráfica, utilizando la ecuación:

$$\ln Kd = -\Delta H^\circ / R \times T + \Delta S^\circ / R$$

En la figura 41 se presentan las isotermas de adsorción obtenidas para tiofeno y hexanotiol a 15 °C, 20 °C y 25 °C,

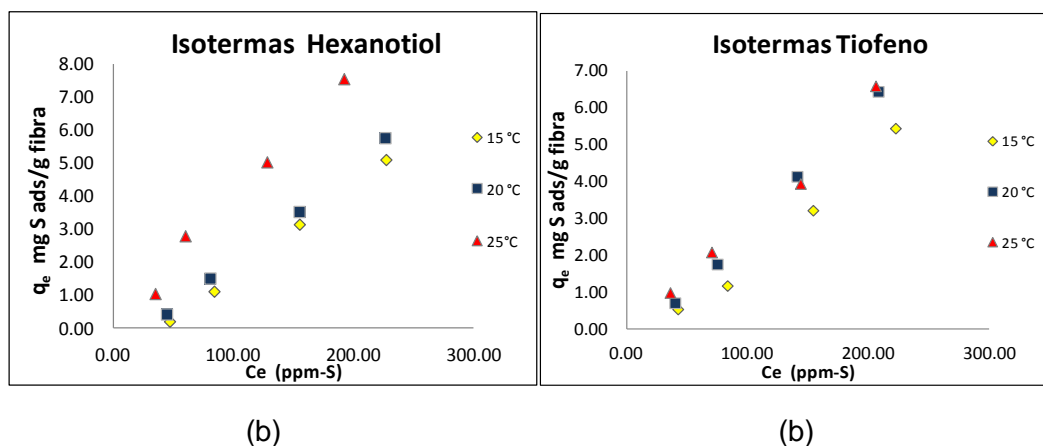


Figura 41. Isotermas de adsorción (a) para hexanotiol y (b) tiofeno

Partiendo de la pendiente y el intercepto del modelo de Langmuir, se calcula K_L como el cociente de la constante de adsorción y la constante de desorción (K_{ads}/K_{des}), utilizando las constantes obtenidas con los datos de adsorción encontrados para cada una de las temperaturas elegidas, se construyeron los gráficos para utilizar la ecuación de Van't Hoff. En la figura 42 se presentan los gráficos con sus respectivas ecuaciones.

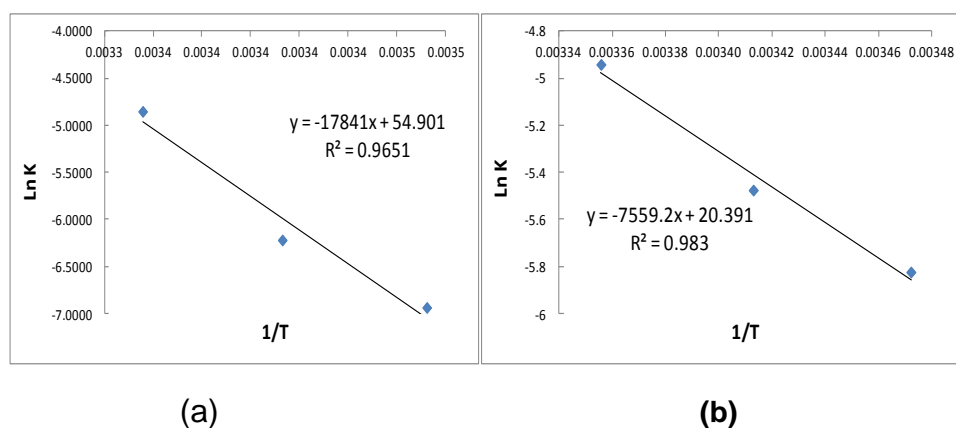


Figura 42. Modelo de la ecuación de Van't Hoff para el hexanotiol (a) y el tiofeno (b)

Partiendo de los valores de la pendiente y el intercepto de cada uno de los gráficos y tomando la constante de los gases ideales R , es posible determinar ΔH° de adsorción y ΔS° de adsorción para calcular, posteriormente ΔG° .

En las tablas 16 y 17, se presentan los valores calculados.

Tabla 16. Parámetros termodinámicos calculados para adsorción de hexanotiol

T (°C)	K_L (Kg/mg)	ΔG° (KJ/mol)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/(mol K))
15	0.0010	16.87	148.34	0.46
20	0.0020	14.59		
25	0.0078	12.31		

Tabla 17. Parámetros termodinámicos calculados para adsorción de tiofeno.

T (°C)	K_L (Kg/mg)	ΔG° (KJ/mol)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/(mol K))
15	0.0030	14.19	62.85	0.17
20	0.0042	13.35		
25	0.0071	12.51		

Los valores que se obtienen de ΔG° para tiofeno y hexanotiol son muy similares y su valor bajo y positivo indica la no espontaneidad del proceso de adsorción para estos compuestos, y justificaría porque la adsorción aumenta con la temperatura. Por otra parte las entalpías asociadas al proceso de adsorción del tiofeno y el hexanotiol son de 62.85 KJ/mol y 148.34 KJ/mol, respectivamente. Estos valores

son comparables con los encontrados por Lavrich *et al.* quienes reportan 60 KJ/mol y 124 KJ/ KJ/mol para el tiofeno y el hexanotiol, respectivamente, pero este trabajo se realizó para adsorción de compuestos azufrados sobre superficies sólidas de oro (Au 111) y no propiamente sobre nanopartículas de oro soportadas similares a las utilizadas en este trabajo. Los autores sugieren que la magnitud de estos valores pueden indicar la coexistencia de adsorciones físicas y químicas.

El bajo valor de entalpía de adsorción encontrado para el tiofeno es una situación que puede ocurrir y se debe en parte a que ambos tipos de adsorción (química y física) ocurren. Adicionalmente, el valor positivo de este parámetro es un indicativo de un proceso de adsorción endotérmico, lo que es poco frecuente en procesos de quimisorción que por lo general son exotérmicos, lamentablemente no se encuentra mucha información sobre procesos de adsorción de compuestos azufrados sobre oro. Este hecho puede explicarse para el hexanotiol desde el punto de vista de la quimisorción disociativa similar a lo que se encuentra para la adsorción de hidrógeno (DE BOER, 1957)

Por otra parte, el efecto del aumento de la adsorción al aumentar la temperatura encontrado para el tiofeno y el hexanotiol, concuerda con lo que se ha reportado en algunos trabajos en la formación de monocapas (SAMs). Yamada y col. (2000) encontraron que temperaturas por encima de 25 °C pueden mejorar la cinética de formación ya que las temperaturas altas aumentan la velocidad de adsorción tanto del compuesto azufrado como de las moléculas de disolvente fisiorbidas en la superficie del sustrato y hacen posible que el sistema cruce barreras de activación para procesos tales como la reorganización de las cadenas y el reordenamiento lateral de los adsorbatos más fácilmente que a temperatura ambiente.

3.6 DESORCIÓN DE COMPUESTOS AZUFRADOS ADSORBIDOS SOBRE EL BIOCOMPOSITO

3.6.1 DESORCIÓN REDUCTIVA

Se presentan los datos obtenidos al realizar pruebas de desorción utilizando KOH 0.1 M y extracción en hexano. Se obtuvieron resultados positivos al lograr desorber una parte del compuesto adsorbido sobre el biocomposito, pero la desorción no se logra al 100%, debido a que en este trabajo no se cuenta con la posibilidad de realizar aplicación de voltaje, el cual es necesario para hacer reducción de la especie azufrada y de esta manera liberarla de la superficie metálica.

Hexanotiol Inicial:	100 ppm
Hexanotiol Adsorbido:	20.2 ppm
Hexanotiol Desorbido:	6.2 ppm
Tiofeno Inicial:	100 ppm
Tiofeno Adsorbido :	44.4 ppm

Tiofeno Desorbido: 8.91 ppm

3.6.2 DESORCIÓN POR INTERCAMBIO DE LIGANDO

En esta etapa del trabajo se realiza desorción utilizando una solución de disulfuro de carbono en dodecano de 100 ppm y se deja por 24 horas en contacto con el biocomposito que contiene los compuestos azufrados (hexanotiol y tiofeno) adsorbidos. A continuación se presentan los resultados obtenidos:

Hexanotiol Inicial: 100 ppm
Hexanotiol Adsorbido: 20.5 ppm
Hexanotiol Desorbido: No detectado

Tiofeno Inicial: 100 ppm
Tiofeno Adsorbido : 44.7 ppm
Tiofeno Desorbido: No detectado

Al realizar los análisis cromatograficos a la solución utilizada de disulfuro de carbono, no se encuentra el compuesto azufrado (hexanotiol o tiofeno), lo que se entiende como un resultado negativo para la desorción por intercambio de ligando. Estos resultados no se esperaban teniendo en cuenta que se encontró un ΔG° bajo y positivo para estos dos compuestos, lo que hacía esperar una fácil reversabilidad del proceso de adsorción.

3.6.3 DESORCIÓN TÉRMICA

Para las pruebas realizadas utilizando desorción térmica a 150 °C se obtuvieron los siguientes resultados:

Hexanotiol Inicial: 100 ppm
Hexanotiol Adsorbido: 20.4 ppm
Hexanotiol Desorbido: 17.1 ppm

Tiofeno Inicial: 100 ppm
Tiofeno Adsorbido : 44.2 ppm
Tiofeno Desorbido: 40.0 ppm

Los resultados de la desorción térmica son positivos y satisfactorios al lograr una desorción del compuesto azufrado aproximadamente del 98 %, esto significa que la energía suministrada sobre el biocomposito al aplicar una temperatura de 150 °C permite que todo el compuesto adsorbido se evapore y desprenda de la superficie del oro.

3.7 PRUEBAS DE ADSORCIÓN CON UN DESTILADO DEL PETRÓLEO

Inicialmente se trabajó con una nafta liviana para hacer pruebas de variación de la adsorción con el aumento de la cantidad de material biocompuesto.

Los resultados de adsorción obtenidos, permiten afirmar que al aumentar el material adsorbente se aumenta el % de adsorción para todos los compuestos azufrados de la nafta (Tabla 18), estos resultados son similares a los encontrados con los compuestos azufrados modelo. Los mejores resultados de adsorción se logran utilizando 0.04 g de biocompuesto, alcanzándose una adsorción de 43 % del azufre total de la nafta.

Tabla 18. Adsorción de compuestos azufrados en nafta liviana al variar la cantidad de biocomposito a 20 °C y 30 minutos de contacto.

Nafta liviana		Cantidad Biocomposito				
		0.01 g	0.02 g	0.03 g	0.04 g	0.05 g
Componentes	Conc. Inicial (ppm-S)	% de adsorción				
disulfuro de carbono	2.7	14	100	100	100	100
tiofeno	16.8	15	30	46	54	53
dietildisulfuro	49.1	17	27	39	47	48
2-metiltiofeno	71.7	17	22	34	41	44
sulfuro de alilo	29.6	18	32	41	49	48
dimetiltiofeno	224.7	18	24	35	42	40
di-n-propilsulfuro	142.2	15	22	31	40	38
di-n-butilsulfuro	40.3	22	41	59	59	61
trimetiltiofeno	373.2	4	19	32	39	38
n-heptilmercaptano	26.7	16	36	47	49	55
tetrametiltiofeno	141.9	14	29	45	48	50
Azufre Total	1118.7	12	24	37	43	43

En la tabla 19 se presentan los resultados de adsorción para cada uno de los compuestos azufrados de la nafta liviana, todos se encuentran con una adsorción por encima de 39 %, alcanzándose un máximo de 43 % para el azufre total lo que significa una adsorción de 480 ppm del azufre contenido en la nafta liviana y una capacidad de adsorción de 8.76 mg-S /g Bioc.

Tabla 19. Adsorción de compuestos azufrados en nafta liviana usando fique y biocomposito, 0.04 g de adsorbente, 30 min de contacto y 20 °C

Nafta liviana	Fique	Biocomposito
COMPUESTOS	% de adsorción	
disulfuro de carbono	0.35	100 +/- 6
tiofeno	4.77	54 +/- 3
dietildisulfuro		47 +/- 3
2-metiltiofeno	0.03	41 +/- 2
sulfuro de alilo	0.50	49 +/- 3
dimetiltiofeno		42 +/- 3
di-n-propilsulfuro	0.06	40 +/-2
di-n-butilsulfuro	0.02	59 +/- 4
trimetiltiofeno		39 +/-2
n-heptilmercaptano	0.33	49 +/- 3
tetrametiltiofeno		48 +/- 3
Azufre Total	0.06	43 +/- 3

Al revisar la adsorción de los compuestos individuales, disulfuro de carbono, tiofeno y dibutilsulfuro (tabla 19), encontramos un % de adsorción mayor cuando están contenidos en la nafta frente a los valores de adsorción obtenidos cuando se trabajan como compuestos azufrados modelo; este comportamiento se asocia con el hecho de tener varias especies azufradas con diferente concentración, masa y volumen llenando los sitios activos presentes sobre la superficie del biocomposito; moléculas tan pequeñas como el disulfuro de carbono pueden ingresar a sitios activos descubiertos que otras moléculas como el tetrametiltiofeno o trimetiltiofeno no pueden llenar por su volumen y tamaño. El resultado final es una capacidad de adsorción mayor que la observada para los compuestos azufrados modelo analizados en forma individual.

En la figura 43 se aprecia el cromatograma completo obtenido en el análisis de la nafta antes y después del contacto con el biocomposito.

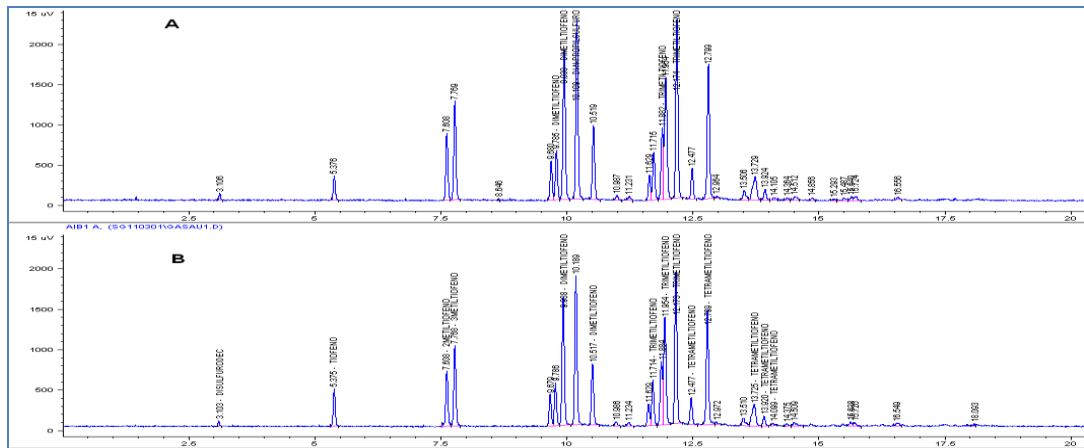


Figura 43. Cromatograma del análisis de identificación de azufrados en la nafta liviana, antes (A) y después (B) de contacto con el biocomposito

En la figura 44 se puede observar con mayor detalle la reducción de los picos cromatograficos correspondientes al dimetilsulfuro y el di-n-propilsulfuro, presentes en la nafta liviana.

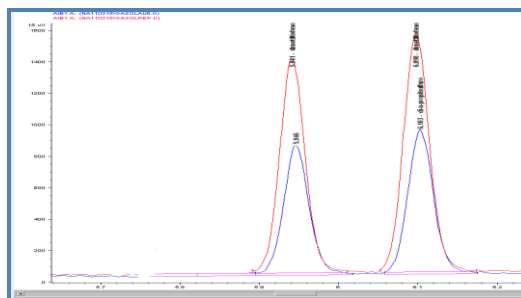


Figura 44. Cromatograma del dimetilsulfuro y di-n-propilsulfuro de la nafta liviana antes y después de adsorción.

En la tabla 20 se presentan los datos obtenidos para el estudio de la cinética de adsorción de los componentes azufrados en una nafta pesada. De igual forma que con los compuestos azufrados modelo, los experimentos se realizaron variando el tiempo de contacto 5, 10, 15, 20, 30 y 40 minutos.

Tabla 20. Resultados de adsorción en la nafta pesada variando el tiempo de contacto.

Compuestos Nafta Pesada	Concentración Inicial (mg-s/ Kg)	5min	10min	15min	20min	30min	40min	5min	10min	15min	20min	30min	40min
		Concentración remanente después de contacto con Biocomposito (mg-s/ Kg)						% de Adsorción					
sulfuro de hidrogeno	2.1	1.6	1.3	1.1	0.8	1.1	0.5	23	37	46	63	48	78
disulfuro de carbono	5.4	3.9	3.3	2.8	2.4	2.5	1.5	28	39	49	57	54	72
tiofeno	26.5	19.5	17.2	14.6	11.9	11.8	8.6	26	35	45	55	55	67
2-metiltiofeno	87.7	63.7	56.6	51.5	49.6	49.0	32.0	27	35	41	43	44	64
3-metiltiofeno	140.4	100.8	94.4	86.4	72.2	72.5	54.3	28	33	38	49	48	61
sulfuro de alilo	55.0	40.6	37.5	34.5	29.0	30.0	21.6	26	32	37	47	45	61
dimetiltiofeno	472.9	352.3	346.7	332.0	288.1	283.9	212.2	26	27	30	39	40	55
di-n-propilsulfuro	315.4	241.3	239.3	229.9	201.4	185.7	146.5	23	24	27	36	41	54
trimetiltiofeno	1128.9	906.8	926.5	915.2	816.1	729.8	599.6	20	18	19	28	35	47
n-heptilmercaptano	10.4	10.0	9.3	10.0	10.2	7.9	6.0	4	11	4	2	25	42
tetrametiltiofeno	122.8	92.3	96.9	90.1	83.4	80.6	59.4	25	21	27	32	34	52
di-n-butilsulfuro	6.0	5.5	5.0	4.5	4.5	4.5	2.8	8	17	24	25	24	54
Benzotiofeno	10.7	8.7	8.6	7.4	6.2	6.6	4.2	18	20	31	42	38	61
Azufre Total	2410.3	1869.2	1863.8	1797.6	1590.6	1489.1	1161.0	22	23	25	34	38	52

En la tabla 20 se puede apreciar el comportamiento de cada compuesto azufrado presente en la nafta pesada al ser sometido al proceso de adsorción aumentando el tiempo de contacto. De manera general todos los compuestos presentan un comportamiento similar de adsorción en los primeros cinco minutos, con excepción del n-heptilmercaptano y el dibutilsulfuro que presentan % de adsorción bajos de 4 % y 8 % respectivamente. La cinética de adsorción del disulfuro de carbono, tiofeno y dibutilsulfuro presentes en la nafta, es diferente a la observada cuando se trabajaron como compuestos modelo individuales; en la nafta el disulfuro de carbono y el tiofeno tienen un % de adsorción similar en los primeros cinco minutos de contacto y el dibutilsulfuro presenta muy baja adsorción comparada con la obtenida como compuesto modelo. Estas diferencias pueden relacionarse con las interacciones y competencias que se generan entre compuestos azufrados por los sitios activos del biocomposito, que no se presentan cuando se tiene solamente un compuesto azufrado.

En la figura 45 se puede apreciar la cinética de adsorción de los compuestos azufrados que se encuentran en pequeña concentración en la nafta pesada y en la figura 46 los que se encuentran en concentración alta, todos presentan un comportamiento cinético similar.

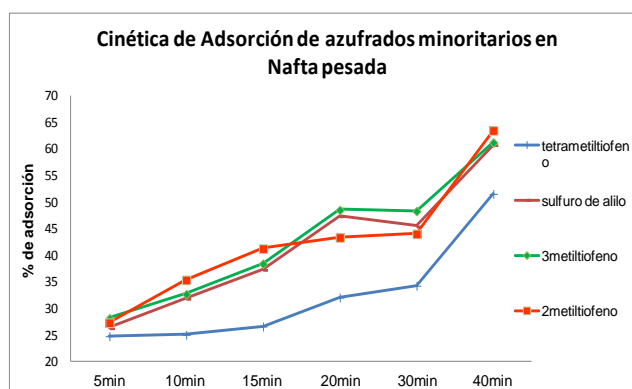


Figura 45. Variación de la concentración de los compuestos azufrados minoritarios en la nafta pesada al variar el tiempo de contacto con el biocomposito

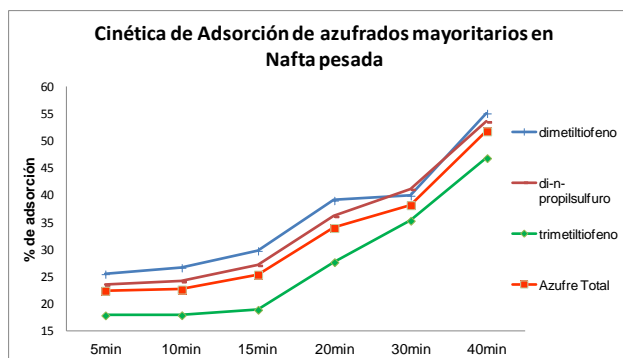


Figura 46. Variación de la concentración de los compuestos azufrados mayoritarios en la nafta pesada al variar el tiempo de contacto con el biocomposito

En la tabla 21 se presentan los valores obtenidos para modelar la cinética de adsorción del azufre total en la nafta pesada.

Tabla 21. Valores calculados para aplicar los modelos cinéticos en la adsorción del azufre total en nafta.

t (min)	Azufre total (mg-S/Kg)	Adsorbido (mg/Kg)	qt (mg/g)	t ^{1/2}	log(t)
0	2410.3				
5	1869.2	541.1	10.1	2.2	3.3
10	1863.8	546.4	10.2	3.2	3.3
15	1797.6	612.6	11.5	3.9	3.3
20	1583.6	826.7	15.5	4.5	3.2
30	1498.1	912.1	17.1	5.5	3.2
40	1161.0	1249.3	23.4	6.3	3.1

En la figura 47 se presentan los modelos cinéticos que mejor se ajustaron a los datos obtenidos para la adsorción del azufre total contenido en la nafta. El mejor ajuste se obtiene con el modelo de Elovich y el de Weber-Morris donde se tienen rectas de linealidad con $r^2 > 0.9$. El modelo de Elovich ha sido aplicado para determinar la cinética en procesos de quimisorción sobre sólidos heterogéneos (Rudzinski and Panczyk, 2000); el ajuste con el modelo de Weber-Morris nos representa que en la cinética de adsorción del azufre total en la nafta se tiene un paso determinante dado por la difusión intrapartícula del biocomposito; este comportamiento cinético difiere al encontrado para los compuestos modelo individuales en los que se tiene un mejor ajuste con el modelo cinético de pseudo

segundo orden y esto puede estar relacionado con la presencia en la nafta de muchas otras especies químicas que interactúan en el momento de la adsorción de los azufrados y que no están presentes en los compuestos modelo, lamentablemente no se encuentra en la literatura información relacionada con modelos cinéticos para adsorción de azufrados en nafta que permita confirmar estos resultados.

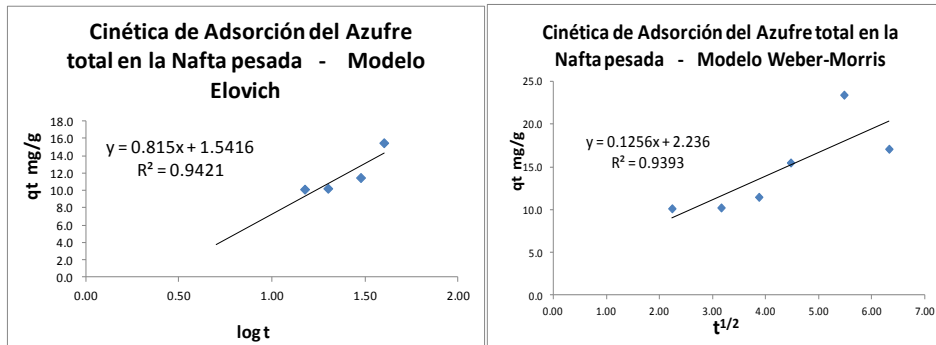


Figura 47. Modelos cinéticos aplicados a la adsorción del azufre total en nafta pesada.

A continuación se presentan los valores calculados para modelar la adsorción del azufre total en la nafta pesada de acuerdo a los modelos de Langmuir y Freundlich.

Tabla 22. Valores calculados para construir la isoterma de adsorción del azufre total en la nafta pesada.

Azufre Total (mg - S /Kg)	Ce (ppm-S)	Adsorbido	qe mg/g	1/Ce	1/qe	log qe	log Ce
2410.3	1161.0	1249.3	23.4	0.001	0.043	1.4	3.1
1807.7	671.0	1136.7	21.3	0.001	0.047	1.3	2.8
1205.1	507.1	698.1	13.1	0.001	0.076	1.1	2.7
602.6	350.1	252.5	4.7	0.004	0.211	0.7	2.5

En la tabla 22 se puede apreciar la capacidad de adsorción (q_e) para cada una de las concentraciones disponibles de azufre total en la nafta pesada, estos aumentan de manera proporcional en la medida que aumenta la concentración de azufre, obteniéndose una capacidad de adsorción de 23.4 mg/g para una concentración de 2410.3 mg-S/kg de azufre total.

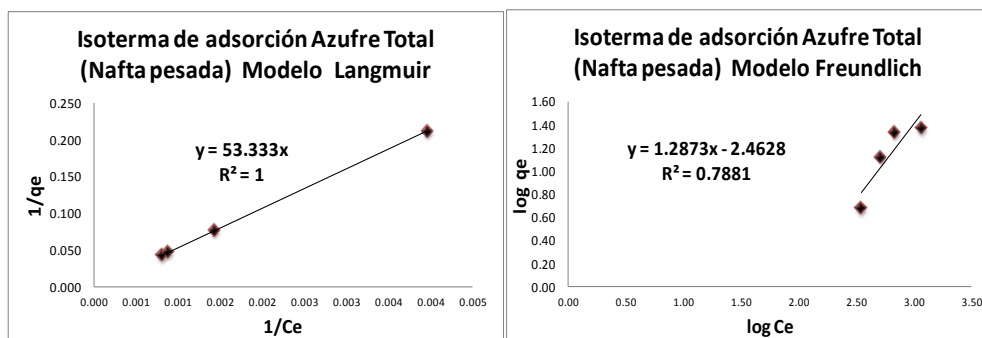


Figura 48. Isothermas de adsorción del azufre total en la nafta pesada.

En la figura 48 se presentan las isothermas obtenidas para la adsorción del azufre total en la nafta pesada al aplicar los modelos matemáticos de Langmuir y Freundlich; como se puede apreciar, se obtiene un mejor ajuste con el modelo de Langmuir; esto es diferente a lo encontrado para los compuestos azufrados modelo que tienen un mejor ajuste al modelo de Freundlich. Con estos resultados se puede asumir, que la adsorción del azufre contenido en la nafta se da con la formación de monocapas y que los sitios activos del biocomposito se llenan de manera homogénea, lo que no sucede cuando solo está presente una especie azufrada.

En la Tabla 23, se presentan los resultados del análisis de hidrocarburos realizado a la nafta liviana después de haber sido sometida a contacto con fique y biocomposito, al detallar la composición encontrada para cada una, se observa que estos compuestos no varían significativamente después del contacto con el material adsorbente; el contenido de parafinas, isoparafinas, aromáticos, nafténicos y olefinas, no disminuye y se encuentran dentro de la repetibilidad de la norma ASTM 6729; esto nos permite asegurar que la adsorción de la nafta en el biocomposito se da de manera selectiva para compuestos azufrados.

Tabla 23. Componentes principales de la nafta liviana después del contacto con la fibra natural y el biocomposito.

ANALISIS DETALLADO DE HIDROCARBUROS NORMA ASTM 6729-09			
COMPUESTOS POR GRUPO GRUPO	Concentración	Despues de contacto con	Despues de contacto con
	Inicial	Fique	Biocomposito
	%PESO		
Paraffin	2.54	2.53	2.53
I-Paraffins	18.59	18.67	18.62
Aromatics	60.24	60.26	60.28
Mono-Aromatics	58.52	58.50	58.52
Naphthalenes	0.01	0.01	0.01
Naphtheno/Olefino-Benzs	0.07	0.07	0.07
Indenes	1.64	1.69	1.68
Naphthenes	9.98	9.91	9.94
Mono-Naphthenes	9.86	9.79	9.82
Di/Bicyclo-Naphthenes	0.00	0.00	0.00
Olefins	7.24	7.22	7.21
n-Olefins	2.45	2.43	2.46
Iso-Olefins	3.59	3.60	3.54
Naphtheno-Olefins	0.96	0.95	0.97
Di-Olefins	0.12	0.12	0.12
Unidentified	1.40	1.40	1.41
C12+	0.01	0.01	0.01

3.8 AFINIDAD Y COMPETENCIA ENTRE COMPUESTOS AZUFRADOS

Al realizar análisis comparativo de la adsorción de cada uno de los compuestos azufrados presentes en la nafta, y teniendo en cuenta que en los compuestos azufrados modelo la adsorción se realiza de manera individual, se observa que algunos compuestos en la nafta presentan mayor adsorción frente a los demás.

En la tabla 24 se puede notar un alto porcentaje de adsorción, del 78 y 72 % respectivamente, para moléculas azufradas pequeñas como el sulfuro de hidrogeno y disulfuro de carbono. Es notable también el alto porcentaje de adsorción obtenido para las moléculas azufradas aromáticas como el Tiofeno y el benzotiofeno. Por otra parte moléculas de cadena larga como el heptilmercaptano y ramificadas como el tetrametiltiofeno presentan baja adsorción.

Tabla 24. Datos de de adsorción de los compuestos azufrados de la nafta pesada. 40 minutos de contacto con biocomposito.

Componentes azufrados de la Nafta Pesada	Conc. Inicial (ppm-s)	% de adsorción
sulfuro de hidrogeno	2.1	78 +/- 5
disulfuro de carbono	5.4	72 +/- 4
tiofeno	26.5	67 +/- 4
2metiltiofeno	87.7	64 +/- 4
3metiltiofeno	140.4	61 +/- 4
sulfuro de aliilo	55.0	61 +/- 4
dimetiltiofeno	472.9	55 +/- 3
di-n-propilsulfuro	315.4	54 +/- 3
trimetiltiofeno	1128.9	47 +/- 3
n-heptilmercaptano	10.4	42 +/- 3
tetrametiltiofeno	122.8	52 +/- 3
di-n-butilsulfuro	6.0	54 +/- 3
Benzotiofeno	10.7	61 +/- 4
Azufre Total	2410.3	52 +/- 3

En la figura 49 se puede apreciar de manera comparativa la adsorción obtenida para todos los compuestos de la nafta pesada, resultan notorios los altos porcentajes de adsorción observados para moléculas azufradas pequeñas como el sulfuro de hidrogeno y disulfuro de carbono, y para las moléculas azufradas y aromáticas como el tiofeno y el benzotiofeno.

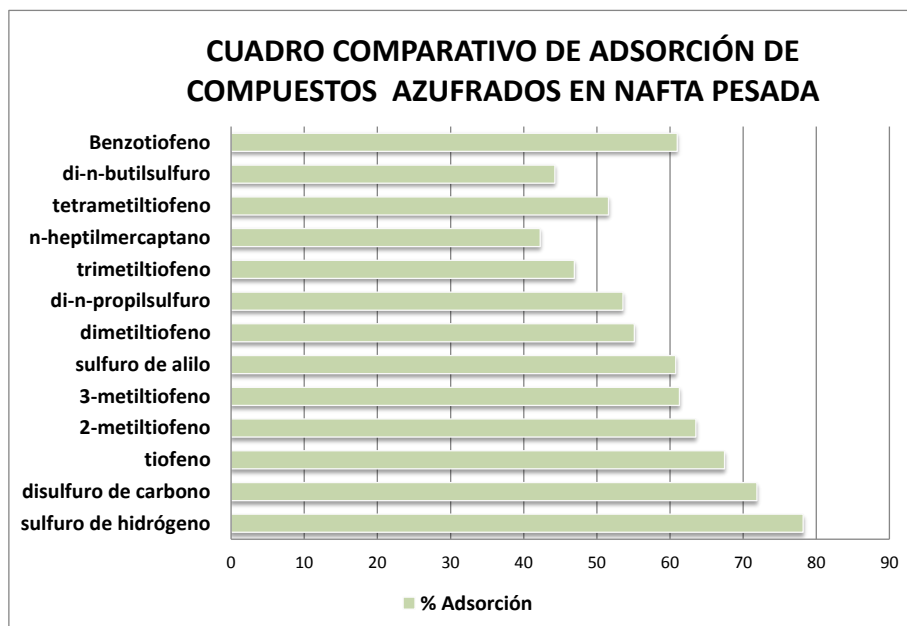


Figura 49. Comparación de la adsorción obtenida para los compuestos azufrados de la nafta pesada

Adicionalmente, se aprecia una baja adsorción para algunos compuestos como el heptilmercaptano, el trimetiltiofeno y el dibutilsulfuro, con lo cual se confirma que en la adsorción de los compuestos azufrados predomina la forma, el tamaño y la ubicación del azufre dentro de la molécula lo cual se ha establecido previamente en trabajos como el de Nuzzo y sus colaboradores en 1987.

En la figura 50 se representa el comportamiento de la adsorción de los compuestos azufrados de la nafta con respecto al peso molecular. Se observa que el % de adsorción disminuye en la medida en que se aumenta el peso molecular, lo que nos confirma la dificultad que moléculas de gran tamaño presentan al momento de reaccionar con la superficie del oro lo cual se ve reflejado en una baja adsorción. Moléculas pequeñas, de bajo peso molecular como el sulfuro de hidrógeno y el disulfuro de carbono tienen mayor movilidad y posibilidad de ser adsorbidas.

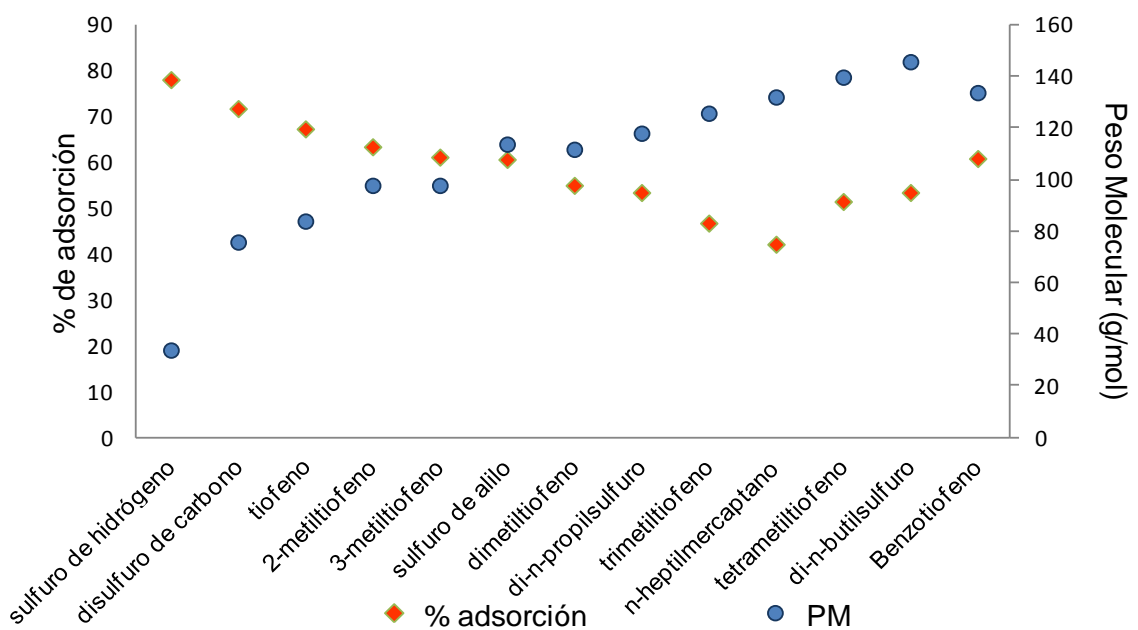


Figura 50. Adsorción de los compuestos azufrados de la nafta versus peso molecular.

En la figura 51 se representa la relación del % de azufre de la molécula, con la adsorción obtenida para ésta, en el biocomposito; como se puede observar, la adsorción es mayor en la medida que aumenta el % de azufre de cada compuesto. Compuestos como el sulfuro de hidrógeno y disulfuro de carbono que tienen un 93 % y 84 % de azufre respectivamente, presentan 78 % y 72 % de adsorción. Resultados similares se encontraron para los compuestos modelo como el disulfuro de carbono, tiofeno y el hexanotiol, los cuales también presentaron mayor adsorción en la medida que tienen un porcentaje de azufre más alto, lo que confirma que el proceso de adsorción de compuestos azufrados

sobre el biocomposito se produce por la atracción de los átomos de azufre y el oro y se realiza de una manera específica.

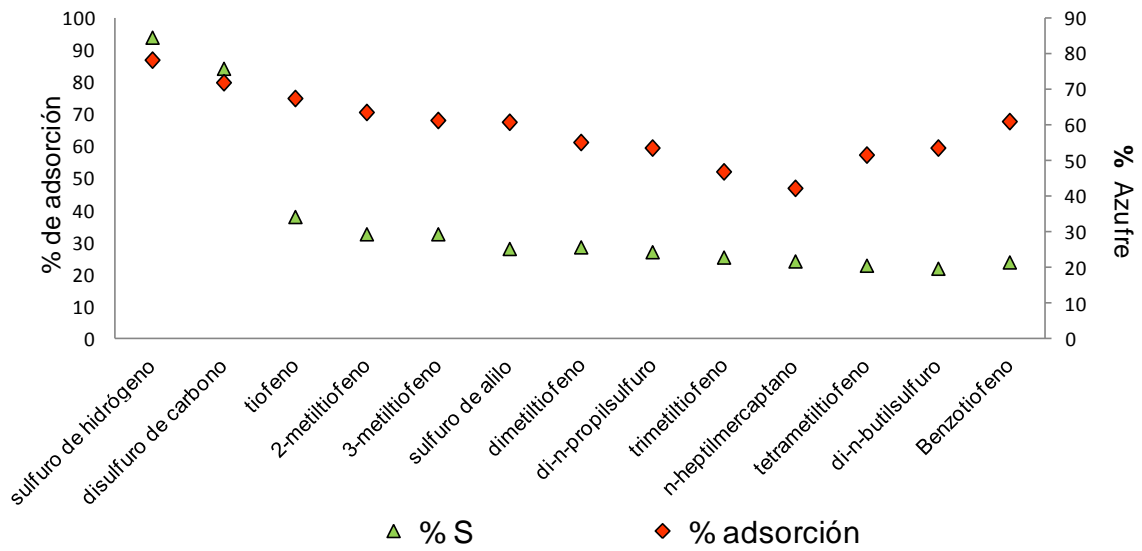


Figura 51. Adsorción de los compuestos azufrados versus % de azufre en la molécula.

4. CONCLUSIONES

- Con base en los objetivos planteados se pudo concluir que es posible realizar extracción de diferentes compuestos azufrados de soluciones modelo y de un destilado del petróleo mediante un proceso selectivo de adsorción sobre nanopartículas de oro soportadas en fibras de fique.
- Se encontró que las fibras de fique con y sin nanopartículas pueden presentar adsorción física pero sus isotermas de adsorción no tienen un comportamiento típico de material poroso y por esto no es posible calcular el área superficial y el tamaño del poro.
- Dentro de los compuestos azufrados modelos empleados, el disulfuro de carbono, el Hexanotiol, el tiofeno y el dibutilsulfuro presentan una mayor adsorción sobre el biocomposito frente al fenilsulfuro.
- Al realizar adsorción de compuestos azufrados en nafta, se encuentra alta adsorción para moléculas pequeñas como el sulfuro de hidrogeno y disulfuro de carbono, así como, para moléculas azufradas y aromáticas como el Tiofeno y el Benzotiofeno. Moléculas de cadena larga como el heptilmercaptano y ramificadas como el tetrametiltiofeno presentan muy baja adsorción, esto se encuentra relacionado con su peso molecular y el % de azufre dentro de cada compuesto.
- Los compuestos azufrados modelo: hexanotiol, disulfuro de carbono, dibutilsulfuro y tiofeno presentan isotermas de adsorción lineales y se ajustan al modelo de Langmuir y al modelo de Freundlich. El fenilsulfuro presenta una isoterma de adsorción no lineal y no se ajusta a los modelos propuestos. Cuando se modela la adsorción del azufre total de la nafta pesada utilizada, se encuentra que su comportamiento de adsorción presenta un mejor ajuste con el modelo de adsorción de Langmuir, lo que sugiere la formación de una monocapa.
- Al modelar el comportamiento cinético de la adsorción de los compuestos azufrados modelo sobre el biocomposito, se encuentra que el modelo cinético de Seudo segundo orden es el que mejor se ajusta con los datos experimentales. Esto confirma la presencia de procesos de quimisorción, en el caso del azufre total de la nafta pesada presenta un comportamiento cinético que se ajusta al modelo de Elovich el cual ha sido aplicado para determinar la cinética en procesos de quimisorción sobre sólidos heterogéneos.
- Al calcular la capacidad de carga del biocomposito para los compuestos azufrados modelo en un rango entre 50 y 300 ppm-s, se destaca el dibutilsulfuro como el compuesto que más se adsorbe por gramo de fibra mientras que el fenilsulfuro presenta la más baja capacidad de carga

- Al aumentar la temperatura del proceso se aumenta la adsorción para el tiofeno y el hexanotiol, el proceso de adsorción de compuestos azufrados sobre la superficie del biocomposito presenta un comportamiento endotérmico.
- Se logró establecer que es posible desorber compuestos adsorbidos sobre el biocomposito, los mejores resultados de desorción se obtienen al utilizar desorción térmica a 150°C
- Para las naftas liviana y pesada se obtiene hasta un 40 % de adsorción del azufre total en el biocomposito.
- Se establece que se puede tener una mayor adsorción de compuestos azufrados cuando estos hacen parte de una mezcla; posiblemente, debido a que algunos sitios activos que no pueden ser ocupados por la forma o concentración de un compuesto, pueden ser utilizados por otros más pequeños o con menos impedimento, teniéndose así una saturación mayor del material adsorbente y como tal una monocapa.
- Finalmente, se concluye que utilizando 0.04 gramos de biocomposito en un mililitro de solución azufrada, es posible extraer selectivamente hasta un 50 % de compuesto azufrado en tan solo 40 minutos de contacto.

5. RECOMENDACIONES

Como proyección a futuros trabajos de investigación utilizando nanopartículas de oro soportadas en fibras naturales se recomienda:

- Realizar estudios utilizando las fibras empacadas en un lecho fijo para hacer pasar la solución azufrada a través de este y evaluar si el proceso de adsorción se da con un mayor porcentaje de extracción del compuesto azufrado.
- Estudiar y estandarizar el proceso de desorción de los compuestos adsorbidos sobre el biocomposito.
- Estudiar y estandarizar la metodología de análisis de los compuestos azufrados que se desorban de las fibras.
- Estudiar a fondo la formación de las capas adsorbidas de compuestos azufrados sobre la superficie de las nanopartículas de oro soportadas en las fibras de fique.
- Realizar estudio sobre reutilización del biocomposito y como impactaría el re uso en su poder de adsorción y en su resistencia como material adsorbente.
- Realizar estudio comparativo de adsorción utilizando adsorbentes comerciales.

REFERENCIAS

- Abdel-Aal, H. K. and Mohamed Aggour. Petroleum and Gas Field processing. MARCEL DEKKER, INC. New York. 2003
- Acipet. Boletín Estadístico Mensual [BEM] – www.acipet.com
- ASTM D5623 - 94(2009) Standard Test Method for Sulfur Compounds in Light Petroleum Liquids by Gas Chromatography and Sulfur Selective Detection
- Bain, C. D.; Whitesides, G. M. Journal of the American Chemical Society 1988, 110, 5897
- Bain, C. D.; Troughton, E. B.; Tao, Y. T.; Evall, J.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G. Journal of the American Chemical Society 1989, 111, 321.
- Bamford, D. H. *Current Biology* 2000, 10, R558.
- Caballero Suárez, Luis M. (2002) Introducción a la catálisis heterogénea. *Universidad Nacional de Colombia*. Bogotá. 70-75
- Castellanos, L.J. (2011) Síntesis in-situ de nanopartículas de oro en fibras de fique y efecto de la cationización superficial en la deposición de las nanopartículas. Tesis de pregrado Escuela de Química, Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia
- Cheung, C.W., Porter, J.F. AND McKay, G. (2001) Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. *Water Research*, 35 (3), 605-612.
- Dhawale S (1993). Thiosulfate. An interesting sulfur oxoanion that is useful in both medicine and industries but is implicated in corrosion. *J. Chem. Education*. 70(1), 12-14
- Dong, Hong. ; Hinestroza Juan P. (2009) Metal Nanoparticles on Natural Cellulose Fibers: Electrostatic Assembly and In Situ Synthesis. *Chem. Mater.* 4, 797-803.
- Drushel, H. V. *Anal. Chem.* 1969, 41, 569-76
- Dubois, L. H.; Nuzzo, R. G. *Annual Review of Physical Chemistry* 1992, 43, 437.
- Finklea; H.O. Bard, I A.J. Rubinstein (Eds.), *Electroanalytical Chemistry*, vol. 19, *Marcel Dekker*, New York, 1990.
- Geankoplis, Christie J. *Procesos de transporte y operaciones unitarias*. 1998 Univ. Minnesota. CECSA. p.775
- Gonzales, René G. No room for error: planning and implementation of refinery strategies for optimal hydrotreating performance, hydrogen utilisation and sulphur recovery unit expansion. <http://www.eptq.com>. 2006

- Gonzalez-Lakunza, Nora.; Lorente, Nicola. and Arnau, Andre. Chemisorption of Sulfur and Sulfur-Based Simple Molecules on Au (111). *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 12383-12390
- Green, J. B.; Yu, S. K.-T., C. D. Pearson, and J. W. Reynolds Analysis of Sulfur Compound Types in Asphalt. *Energy & Fuels* 1993, 7, 119-126.
- Green, Thomas K.; Whitley, Paul.; Wu, Kanning.; Lloyd, William G. and Gan, Li Zhui. Structural Characterization of Sulfur Compounds in Petroleum by S-Methylation and ¹³C NMR Spectroscopy. *Energy & Fuels* 1994,8, 244-248
- Gutierrez Pemberty, J. (2011). Innovación en los sectores de la minería y la energía. Revista Ingeniería. *Universidad de los Andes*.
- Harry V. Drushel. Sulfur Compound Type Distributions in Petroleum Using an In-Line Reactor or Pyrolysis Combined with Gas Chromatography and a Microcoulometric Sulfur Detector. *Analytical Chemistry*. 1969
- Hashem, Mohamed.; Hauser, Peter. and Smith, Brent. Reaction Efficiency for Cellulose Cationization Using 3-Chloro-2-Hydroxypropyl Trimethyl Ammonium Chloride. *Textile Res. J.* 73 (11) 1017-1023. 2003
- Hayward, D. O. and Trapnell, B. M. W. "Chemisorption", 2a. Ed., Butterworth & Co. (Editores), London, 1964.
- He, Junhui. ; Kunitake, Toyoki. And Nakao, Aiko. Facile In Situ Synthesis of Noble Metal Nanoparticles in Porous Cellulose Fibers. *Chem. Mater.* 2003, 15, 4401-4406
- He, Junhui. and kunitake, Toyoki. Preparation and Thermal Stability of Gold Nanoparticles in Silk-Templated Porous Filaments of Titania and Zirconia. *Chem. Mater.* 2004, 16, 2656-2661
- Hegazi, H. Abdelrahma. and Andersson, Jan T. Limitations to GC-MS Determination of Sulfur-Containing Polycyclic Aromatic Compounds in Geochemical, Petroleum, and Environmental Investigations. *Energy & Fuels* 2007, 21, 3375–3384
- Heilmann, Jens. and Heumann, Klaus G. Development of a Species-Unspecific Isotope Dilution GC-ICPMS Method or Possible Routine Quantification of Sulfur Species in Petroleum Products. *Anal. Chem.* 2008, 80, 1952-1961
- Hinestroza J.P. Dong H. Metal Nanoparticles on Natural Cellulose Fibers: Electrostatic Assembly and In Situ Synthesis. *Applied Materials and Interfaces*. 2009.
- Ho, T. Y.; Rogers, M. A.; Drushel, H. V.; Koons, C. B *Amer. Assoc. Petr. Geol. Bull.* 1974, 58, 2338-2348.
- Ho, Y.S. and McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34 (5), 451-465, 1999.

- Huang, Chaozhang. Hu, Bin. Silica-coated magnetic nanoparticles modified with γ -mercaptopropyltrimethoxysilane for fast and selective solid phase extraction of trace amounts of Cd, Cu, Hg, and Pb in environmental and biological samples prior to their determination by inductively coupled plasma mass spectrometry Chaozhang Huang, Bin Hu. *Spectrochimica Acta Part B* 63 (2008) 437–444
- IUPAC. Compendium of chemical terminology. Second Edition 1997.62:2179
- J.M. SMITH. Ingeniería de la cinética química. McGraw-Hill. 1991. p. 364 – 369.
- DE BOER, J. H. Endothermic Chemisorption and Catalysis. 1957
- Karpovich D. S. and Blanchard, G. J. Direct Measurement of the Adsorption Kinetics of Alkanethiolate Self-Assembled Monolayers on a Microcrystalline Gold Surface
- Ke Liu, Chunshan Song, Velu Subramani. Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies. *John Wiley & Sons*, 2009
- Kelly, K. Lance.; Coronado, Eduardo.; Zhao, Lin. and Schatz, George C. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 668-677
- Lavrich, David J.; Wetterer, Sean M.; Wetterer, Steven L.; Bernasek, and Scoles Giacinto. Physisorption and Chemisorption of Alkanethiols and Alkyl Sulfides on Au(111). *J. Phys. Chem. B* 1998
- Lieber, C. M. *Mrs Bulletin* 2003, 28, 486.
- Luedtke, W. D.; Landman, *U. Journal of Physical Chemistry* 1996, 100,
- Lustemberg, P. G.; Vericat, C.; Benitez, G. A. ; Vela, M. E. ; Tognalli, N. ; Fainstein, A.; Martiarena, M. L. and Salvarezza, R. C. Spontaneously Formed Sulfur Adlayers on Gold in Electrolyte Solutions: Adsorbed Sulfur or Gold Sulfide? *Phys. Chem. C* 2008, 112, 11394–11402
- Marín, R., Celia.; Martínez, G., María., de Luna, Q, Abraham. Estudio de factibilidad técnico-económica de un proceso de adsorción para remover compuestos de azufre presentes en diesel. *Tecnol Ciencia Ed. (IMI) vol.14* núms.1-2,1999
- Martin, R. L.; Grant, J. A. *Anal. Chem.* 1965, 37, 644-49,649-657.
- Matsuura, T. and Shimoyama, Y. Growth kinetics of self-assembled monolayers of thiophene and terthiophene on Au(111): An infrared spectroscopic studyT. *The European Physical Journal E.* 2002
- Menegazzo, F.; Manzoli M.; Chiorino, A.; Boccuzzi, F. ; Tabakova, T. ; Signoreto, M. ; Pinna, F.; Pernicone, N. Quantitative determination of gold active sites by chemisorption and by infrared measurements of adsorbed CO. *Journal of Catalysis* 237 (2006) 431–434

- Mossner, Stephanie G. and Wise, Stephen A. Determination of Polycyclic Aromatic Sulfur Heterocycles in Fossil Fuel-Related Samples. *Anal. Chem.* 1999, 71, 58-69
- Mougin, K.; Gnecco, E.; Rao, A.; Cuberes, M. T. ; Jayaraman, S.; Mcfarland, E. W. ;Haidara, H. and Meyer, E. Manipulation of Gold Nanoparticles: Influence of Surface Chemistry, Temperature, and Environment (Vacuum versus Ambient Atmosphere) *Langmuir* 2008, 24, 1577-1581
- Nuzzo, R. G.; Allara, D. L. *Journal of the American Chemical Society* 1983, 105, 4481.
- Nuzzo, Ralph G.; Zegarski, Bernard R. and Dubois, Lawrence H. Fundamental Studies of the Chemisorption of Organosulfur Compounds on Au(111). Implications for Molecular Self-Assembly on Gold Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 733-740
- Orr, Wilson L. and Sinninghe Damsté, Jaap S. *Geochemistry of Sulfur in Petroleum Systems. Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 1990.*
- Özacar, M. and Sengil, I.A. A kinetic study of metal complex dye sorption onto pine sawdust. *Process Biochemistry*, 40 (2) 565-572, 2005.
- Pal, Tarasankar. ; Nath, Sudip. ; Jana, Subhra. ; Pradhan, Mukul. ; Ligand-stabilized metal nanoparticles in organic solvent. *Journal of Colloid and Interface Science* 341 (2010) 333–352
- Panda, Saroj K.; Schrader, Wolfgang.; al-Hajji, Adnan. and Andersson, Jan T. Distribution of Polycyclic Aromatic Sulfur Heterocycles in Three Saudi Arabian Crude Oils as Determined by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy & Fuels* 2007, 21, 1071-1077
- Pérez Marín A.B, Meseguer Z.V., Ortuño J.F., Aguilar M, Sáez J., Llórens M. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *Journal of Hazardous Material*, B139; 122-131, 2007
- Poirier, G. E.; Pylant, E. D. *Science* 1996, 272, 1145.
- Poole, C. P., Jr.; Owens, F. J. *Introduction to Nanotechnology*; Wiley-Interscience: Hoboken, NJ., 2003.
- Porta, Francesca. ; Prati, Laura. Rossi, Michele.; Scar, Giorgio.
- Porter, M. D.; Bright, T. B.; Allara, D. L.; Chidsey, C. E. D. *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 3559.
- Purcell, Jeremiah M.; Juyal, Priyanka.; Kim, Do-Gyun.;Rodgers, Ryan P.; Hendrickson, Christopher L. and Marshall, Alan G. Sulfur Speciation in Petroleum: Atmospheric Pressure Photoionization or Chemical Derivatization

- and Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy & Fuels* 2007, 21, 2869-2877
- Research 2000, 33, 27.
- QIU, Hui.; LV, Lu.; PAN , Bing-cai.; ZHANG, Qing-jian.; ZHANG, Wei-ming. ; ZHANG Quan-xing. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University science A*.2009
- Robert Kelly, W.; Paulsen, Paul J.; Murphy, Karen E.; Vocke, Robert D. and Chen, Le-Tlan. Determination of Sulfur in Fossil Fuels by Isotope Dilution Thermal Ionization Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* 1994,66, 2505-2513
- S. R. LOGAN. Fundamentos de cinética química. Univ. Of Ulster. Edición Addison Wesley,1996, p. 143-145
- Shelley, Elwyn. J.; Ryan, Declan. Johnson, Simon. R., Couillard, Martin. Fitzmaurice, Donald. Nellist, Peter. D.; Chen, Yu. Palmer, Richard E. and Preece, Jon A. Dialkyl Sulfides: Novel Passivating Agents for Gold Nanoparticles. *Langmuir* 2002, 18, 1791-1795
- Shon, Young-Seok. *Monolayer-Protected Metal Nanoparticles: Synthesis. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Dekker Second Edition, Volume I-VI. Soc. 1987, 109, 3559.
- Speight, J. G. *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 3rd ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, 1999; Vol. 76.
- Srisombat, La-ongnuan.; Park, Joon-Seo. Zhang, Shishan. ; Lee, T. Randall. Preparation, Characterization, and Chemical Stability of Gold Nanoparticles Coated with Mono-, Bis-, and Tris-Chelating Alkanethiols. *Langmuir* 2008, 24, 7750-7754
- Sumi, Takayoshi.; Wano, Hiromi. ; Uosaki, Kohei. Electrochemical oxidative adsorption and reductive desorption of a self-assembled monolayer of decanethiol on the Au (111) surface in KOH/ethanol solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 550-551. 2003
- Sun-Kou, Maria del Rosario and Lazo, José Carlos Study of strength ionic effect in adsorption of phenol with organophilic clays. *Rev Soc Quím Perú.* 75 . 2009
- Sur, U. K.; Subramanian, R.; Lakshminarayanan, V. Cyclic voltammetric and electrochemical impedance studies on the structure, adsorption kinetics, and barrier properties of some organic dithiol self-assembled monolayers on gold. *Journal of Colloid and Interface Science* 2003, 266, 175.
- Suzuki I (1999). Oxidation of inorganic sulfur compounds: Chemical and enzymatic reactions. *Can. J. Microbiol.* 45, 97-105.
- Synthesis of Au(0) nanoparticles from W/O microemulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 211 (2002) 43 /48

- Tada, Hiroaki. ; Soejima, Tetsuro. ; Ito, Seishiro. and Kobayashi, Hisayoshi. Photoinduced Desorption of Sulfur from Gold Nanoparticles Loaded on Metal Oxide Surfaces. *J.Am. Chem. Soc.*, 126, 49, 2004
- Templeton, A. C.; Wuelfing, M. P.; Murray, R. W. (2000) *Accounts of Chemical Research*, 33, 27
- Turkevich J. Stevenson P.C. Hiller J. Discuss Faraday Society. 1951, 11, 55-75
- Vinod, V. P. and Anirudhan, T. S. (2003). Adsorption behaviour of basic dyes on the humic acid immobilized pillared clay. University of Kerala, Kariavattom. Department of Chemistry, India.
- Walczak, Mary M.; Popenoe, Darwin D.; Deinhammer, Randall S.; Lamp, Brian D. ; Chung, Chinkap. and Porter, Marc D. Reductive Desorption of Alkanethiolate Monolayers at Gold A Measure of Surface Coverage. *Langmuir* 1991, 7, 2687-2693
- Wang, Z. D.; Fingas, M. Developments in the Analysis of Petroleum Hydrocarbons in Oils, Petroleum Products and Oil-Spill-Related Environmental Samples by Gas Chromatography. *J. Chromatogr., A* 1997, 774 (1– 2), 51–78.
- Wang, Z. D.; Fingas, M. Use of Methylthiophenes as Markers for Differentiation and Source Identification of Crude and Weathered Oils. *Environ. Sci. Technol.* 1995, 29 (11), 2842–2849.
- Widrig, C.A.; Chung, C.; Porter, M.D. The electrochemical desorption of n-alkanethiol monolayers from polycrystalline Au and Ag electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 310 (1991) 335.
- Witt, D.; Klajn, R.; Barski, P.; Grzybowski B.A. (2004) “Applications, Properties, and Synthesis of w-Functionalized n-Alkanethiols and Disulfides — the Building Blocks of Self-Assembled Monolayers”, *Curr. Org. Chem.* 8(18), 1763
- Woehrle, Gerd H.; Brown, Leif O. and Hutchison, James E. Thiol-Functionalized, 1.5-nm Gold Nanoparticles through Ligand Exchange Reactions: Scope and Mechanism of Ligand Exchange *J. AM. CHEM. SOC.* 9 VOL. 127, NO. 7, 2005
- Woehrle, Gerd H.; Brown, Leif O. and Hutchison, James E. Thiol-Functionalized, 1.5-nm Gold Nanoparticles through Ligand Exchange Reactions: Scope and Mechanism of Ligand Exchange. . *J.Am. Chem. Soc.* 127, 7, 2005
- Yamada, R.; Wano, H.; Uosaki, K. Effect of Temperature on Structure of the Self-Assembled Monolayer of Decanethiol on Au(111) Surface. *Langmuir* 2000, 16, 5523.
- Yonezawa, Tetsu.; Yasui,Kei.; and Kimizuka, Nobuo.Controlled Formation of Smaller Gold Nanoparticles by the Use of Four-Chained Disulfide Stabilizer. *Langmuir* 2001, 17, 271-273

Young, D.M.; Crowell, A.D., "Physical Adsorption of Gases." Butterworths & Co. (Editores), Londres, 1962.

Young-Seok S. Monolayer-Protected metal nanoparticles: Synthesis. Molecular Simul-motor. 2009. Taylor and Francis Group.

Zhao, Xiaoli. ; Shi, Yali. ; Wang, Thanh. ; Cai, Yaqi. ; Jiang, Guibin. Preparation of silica-magnetite nanoparticle mixed hemicelle sorbents for extraction of several typical phenolic compounds from environmental water samples. *Journal of Chromatography A*, 1188 (2008) 140–147