

Material absorbente para recogida de hidrocarburos en derrames en aguas y suelos

Absorbent material to pick up oil spills in water and soils

Dr. C Miguel Ángel Díaz-Díaz, MSc. Lester Rivas-Trasancos, Lic. Maydeibys León-Barrios, MSc. Jessell Acosta-Sánchez

michael@ceinpet.cupet.cu

Centro de Investigación del Petróleo, La Habana, Cuba

Recibido: 16 de noviembre de 2017

Aprobado: 8 de enero de 2018

Resumen

El objetivo de este estudio ha sido la producción a escala piloto de un material absorbente base bagazo, para recogida de hidrocarburos en derrames en aguas y suelos. Para ello se realizó la preparación de 30 kg de material absorbente base seca, mediante tratamiento químico del bagazo, el cual fue secado previamente por 72 h a temperatura ambiente, sometido a tratamiento con hidróxido de sodio y peróxido de hidrógeno. El producto se envasó en bolsas de malla de nylon conteniendo 10 kg base húmeda cada una, conformadas como almohadillas absorbentes. La prueba en condiciones dinámicas del material absorbente obtenido se realizó en una fase acuosa en movimiento (condiciones hidrofílicas) conteniendo hidrocarburos (condiciones oleofílicas), según método ASTM F 726-12. La capacidad de sorción promedio obtenida para el material bagazo modificado por tratamiento químico se considera aceptable comparado con algunos de los productos comerciales conocidos.

Palabras clave: absorbente, derrames, hidrocarburos, suelos, contaminación.

Abstract

The aim of this study was the pilot scale production of an absorbent material base bagasse to pick up oil spills in water and soils. For this purpose, it was prepared 30 kg of dry basis absorbent material by chemical treatment of the bagasse, which was previously dried for 72 h at room temperature, submitted to treatment with sodium hydroxide and hydrogen peroxide. The product was packed in nylon mesh bags, each one containing 10 kg of wet absorbent pads. Dynamic conditions test of the absorbent material obtained is conducted in a moving aqueous phase (hydrophilic conditions) containing hydrocarbons (oleophilic conditions), according to method ASTM F 726-12. The average sorption capacity obtained for the modified bagasse material by chemical treatment is considered acceptable, compared to some of the known commercial products.

Keywords: absorbent, spills, hydrocarbons, soils, pollution.

Introducción

Se ha demostrado que el empleo de sorbentes resulta una medida de control efectiva en muchos escenarios de derrames. Sin embargo, después de la operación de limpieza inicial el sorbente junto al petróleo adsorbido, así como otros materiales asociados con la actividad de limpieza deben tener una disposición final adecuada [1 – 2].

Las regulaciones ambientales a nivel mundial en los últimos diez años han obligado a la aplicación de soluciones a estos vertidos, los cuales de por sí son extremadamente caros. La combinación de los cambios regulatorios ambientales, unido a los esfuerzos por adquirir en el mercado sorbentes para la eliminación de derrames petroleros con menor costo / beneficio, y el interés renovado de la industria por reducir y/o eliminar los derrames, ha generado un interés por las tecnologías de punta en el terreno de los sorbentes. Eficiencia, costo y conveniencia son los de mayor importancia. Por esta razón, en el mundo existe una tendencia actual, según su disponibilidad, de buscar materiales adsorbentes de fibras naturales como astillas de madera, cortezas de árboles, cáscaras de cocos, pajas de arroz entre otras; por su alta capacidad de adsorción y biodegradabilidad. Existen también investigaciones que confirman el buen desempeño del bagazo de caña y el lirio acuático para la adsorción de hidrocarburos [2 – 5], así como la fibra de kenaf combinada con una o más especies de hongos [6].

Entre los absorbentes oleofílicos que se comercializan internacionalmente se pueden numerar los productos ECOSORB, el material ABSORB LIPOFILICO y un absorbente industrial base zeolita [7], los cuales sirven para aplicación en derrames de crudo, aceites y combustibles, tanto en aguas, como en suelos. La correcta incineración de algunos no genera gases tóxicos sino residuos de incineración inferiores al 0,05 %, con el consiguiente impacto ambiental.

Biomatrix Gold [8] es una planta llamada *Sphagnum Peat Moss* (turba), compuesta de rizoides que contiene millones de células con un vaso capilar único. Es un producto muy versátil que hace posible su uso en vertidos industriales y derrames incontrolados en el suelo, agua y subsuelo. Durante un proceso térmico se activa la turba revertiendo sus características normales, convirtiéndose en Biomatrix Gold, que es extraordinariamente hidrófobo y atractivo a los hidrocarburos y sus derivados. En general, la adsorción de hidrocarburos en musgo ha sido poco estudiada [9].

Un estudio encaminado a identificar y evaluar materiales orgánicos naturales, que puedan ser utilizados como sorbentes en las operaciones de limpieza de derrames de

hidrocarburos, tanto en suelos como en cuerpos de agua, ha sido realizado en la Universidad Nacional de Colombia [10]. Se evaluó la capacidad de sorción de fibra de caña, fibra de coco y buchón de agua (lirio acuático), y se encontró que los tres materiales evaluados tienen una capacidad igual o superior a un material comercial contra el cual fueron comparados. Se observó que los resultados dependían de algunas variables como la viscosidad del hidrocarburo, granulometría (tamaño de partícula en malla *tyler*) y estructura del material. En la sorción de agua, la fibra de caña fue la que mostró la mayor hidrofobicidad, a diferencia del buchón, el cual es bastante hidrofílico. Se determinó y modeló la cinética de sorción de los materiales con tres hidrocarburos: 35, 30 y 25⁰ API. Los materiales alcanzaron su saturación en menos de un minuto, lo que permite tener una alternativa rápida para la limpieza y control de derrames de hidrocarburos. Se realizó un tratamiento térmico a los materiales con el fin de mejorar su hidrofobicidad y comportamiento en derrames sobre cuerpos de agua. La fibra de caña fue el material que presentó mejores resultados con el tratamiento térmico, seguido por el buchón de agua; la fibra de coco no presentó un cambio significativo en su hidrofobicidad.

La patente MX265726 del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares de México [11], se refiere a la obtención de materiales sorbentes a partir de bagazo de caña de azúcar modificado química y radiológicamente y consiste en la transformación de sustancias naturales presentes en el bagazo de caña, que posteriormente logran un mayor grado en sus propiedades de sorción tanto de compuestos orgánicos en general, como de petróleo y sus derivados, así como de metales pesados. Relacionada con el campo de la contaminación ambiental ocasionada por hidrocarburos y por otros contaminantes en grandes volúmenes de agua, la misma propone un método químico y físico-químico que modifica las propiedades del bagazo de caña, con el fin de elevar los niveles de absorción.

La Patente CU23392 es un producto desarrollado para la recogida y absorción de hidrocarburos fundamentalmente en aguas [12], el cual ha sido utilizado a pequeña escala. La invención se relaciona con el procedimiento de obtención de un material absorbente a partir de un producto biodegradable residuo de la industria azucarera, el bagazo, para ser empleado en tratamientos en derrames de hidrocarburos en cuerpos de agua y suelos y el producto resultante aprovecharlo en la agricultura como

fertilizante orgánico después de acondicionar el mismo (composting) o directamente como combustible.

Los nuevos materiales absorbentes en el mercado internacional resultan versátiles y efectivos, a los cuales por su composición, pueden buscarse alternativas con materiales cubanos similares. La utilización de un recurso natural local, no solo evitaría eventuales contaminaciones ambientales, sino que abriría un abanico de posibilidades comerciales y evitar importaciones.

El objetivo de este estudio ha sido la producción a escala piloto de un material absorbente base bagazo y valorar su comportamiento en condiciones estáticas y dinámicas, para la recogida de hidrocarburos en derrames en aguas y suelos.

Materiales y métodos

Se realizó la preparación de 30 kg de material absorbente base seca, mediante tratamiento químico del bagazo, de acuerdo al esquema descrito por la Patente 23392 [12]. Para ello se utilizó bagazo correspondiente a la zafra 2013-2014, el cual fue suministrado por un central azucarero en la región de Mayabeque, donde predominan los suelos fersialíticos, pardos, ferralíticos y húmicos calcimórficos. El bagazo fue secado previamente por 72 h a temperatura ambiente (30 – 32 °C) en período de seca y posteriormente sometido a tratamiento con soluciones de hidróxido de sodio al 3 % y peróxido de hidrógeno al 0,5 %, ambos preparados a partir de reactivos grado técnico.

Se determinó la distribución de tamaño de partículas (tabla 1) para definir la fracción de interés en base al rendimiento en el tamizado y la homogeneidad de dicha fracción [13].

TABLA 1. BAGAZO MODIFICADO POR TRATAMIENTO QUÍMICO

Distribución de tamaño de partículas		
mm	g	%
3,5	1,17	1,1
3,5	47,31	47,3
2,0	18,27	18,3
0,08	32,88	32,9
< 0,08	0,37	0,4
total	98,83	1,00

Se determinó la relación de absorción de agua del producto obtenido (tabla 2), con un contenido de 55 % de humedad, la cual nos indica las propiedades oleofílicas del adsorbente. La densidad de almacenamiento fue de 89,5 g/L, determinada según método F 726-12 [14].

TABLA 2. RELACIÓN DE ABSORCIÓN DE AGUA

Masa absorb(g)	M. inicial	M. con H ₂ O	Mf - Mi	g agua / g absorb
20	116,147	221,949	105,802	5,29
35	172,326	341,982	169,656	4,85
50	269,314	527,772	258,458	5,17
			X _{MEDIA}	5,10

En la figura 1 se muestra el bagazo seco antes del tratamiento y el material absorbente obtenido, respectivamente.



A



B

Fig. 1. Bagazo seco (A) y modificado por tratamiento químico (B)

Al material absorbente obtenido se le realizaron las pruebas estáticas corta (15 min) y larga (24 h) sobre crudo ligero (densidad 0,873 g/cm³) y mediano (densidad 0,916 g/cm³) que son los recomendados, para determinar su capacidad de sorción, de acuerdo al método F 726-12 [14] para absorbentes tipo II. Se utilizó la fracción granulométrica de 0,1 – 3,5 mm.

En la figura 2 se aprecian las pruebas estáticas de absorción de hidrocarburos del material obtenido, según este método.

El producto se envasó en bolsas de malla de nylon conteniendo 10 kg base húmeda cada una, conformadas como almohadillas absorbentes, para las pruebas en condiciones dinámicas.

Las pruebas en condiciones dinámicas del material absorbente obtenido se realizaron en una fase acuosa en movimiento (condiciones hidrofílicas), conteniendo hidrocarburos (condiciones oleofílicas), según establece el método F 726-12 [14]. Para esto, las bolsas

con el material elaborado fueron introducidas en el canal de entrada de aguas residuales de un separador API con una concentración mayor de 30 mg/L de hidrocarburos. La figura 3 muestra la prueba en condiciones dinámicas del material absorbente obtenido.



A)

B)

Fig. 2. Pruebas estáticas de absorción del bagazo: A) Corta (15 min) B) Larga (24 h)



Fig. 3. Pruebas en condiciones dinámicas del material absorbente

Resultados y discusión

En las pruebas estáticas, cortas de 15 min (tabla 3) y largas de 24 h (tabla 4), del material absorbente obtenido mediante tratamiento químico con sosa cáustica y peróxido de hidrógeno, se obtuvo una capacidad de absorción promedio de 4,32 y 5,13 g de hidrocarburo/g de absorbente para diésel y de 5,36 y 5,72 g de hidrocarburo/g de absorbente para crudo, comparables (figura 4) con lo reportado por otros autores (de 3,6 – 5,4 g de hidrocarburo /g absorbente para diésel y de 4,9 – 5,4 g

de hidrocarburo/g absorbente para crudo) con estos materiales en ensayos similares [2, 4, 15].

En la sorción de hidrocarburos ligeros (35^o API), el fenómeno predominante es la absorción, mientras que en la sorción de hidrocarburos medios (30^o API) se presentan dos fenómenos: la absorción y la adsorción, por lo que la capacidad de sorción del material absorbente para este tipo de hidrocarburo es mayor. En la sorción de hidrocarburos pesados (25^o API), el fenómeno predominante es la adsorción, debido a que la viscosidad del hidrocarburo facilita el taponamiento de las estructuras de entrada a los espacios capilares, lo que impide que ocurra la absorción de forma significativa [10].

TABLA 3. PRUEBA DE ABSORCIÓN CORTA (15 MIN)

CRUDO	P_i (g)	P_f (g)	Absorción (g HC/g absorbente)
Crudo ligero (d = 0,873 g/cm ³)	10,0	56,5	4,65
	10,0	51,9	4,19
	10,0	51,2	4,12
Crudo mediano (d = 0,916 g/cm ³)	10,0	62,6	5,26
	10,0	56,6	4,66
	10,0	64,6	5,46

TABLA 4. PRUEBA LARGA (24 H)

CRUDO	P_i (g)	P_f (g)	Absorción (g HC/g absorbente)
Crudo ligero (d = 0,873 g/cm ³)	10,0	64,4	5,44
	10,0	60,8	5,08
	10,0	65,6	5,56
Crudo mediano (d = 0,916 g/cm ³)	10,0	65,2	5,52
	10,0	69,2	5,92
	10,0	67,2	5,72

En la etapa inicial de sorción, el hidrocarburo es sorbido por algunas interacciones y fuerzas de Van der Waals entre el hidrocarburo y las ceras que se encuentran sobre la superficie de la fibra, debido a que la cera y el hidrocarburo son químicamente similares, además de adherirse por la superficie irregular que presenta el material. De la misma forma, la sorción dentro de la fibra ocurre por difusión a través de un movimiento capilar interno [2, 15].

En la prueba en condiciones dinámicas del material absorbente se obtuvo una capacidad de absorción promedio de 5,13 y 5,30 g de hidrocarburo-agua/g absorbente para diésel y crudo respectivamente, en el rango esperado de 4,9 – 5,9 g de hidrocarburo-agua/g absorbente para este tipo de material [15]. Durante la prueba en condiciones dinámicas se observó la tendencia a hundirse las bolsas con material absorbente, por lo que durante su empleo se requiere sujeción. Esto infiere que se debe tener en cuenta que no es recomendable utilizar los materiales absorbentes tipo II a granel en agua, dado que existe la posibilidad de hundimiento del producto.

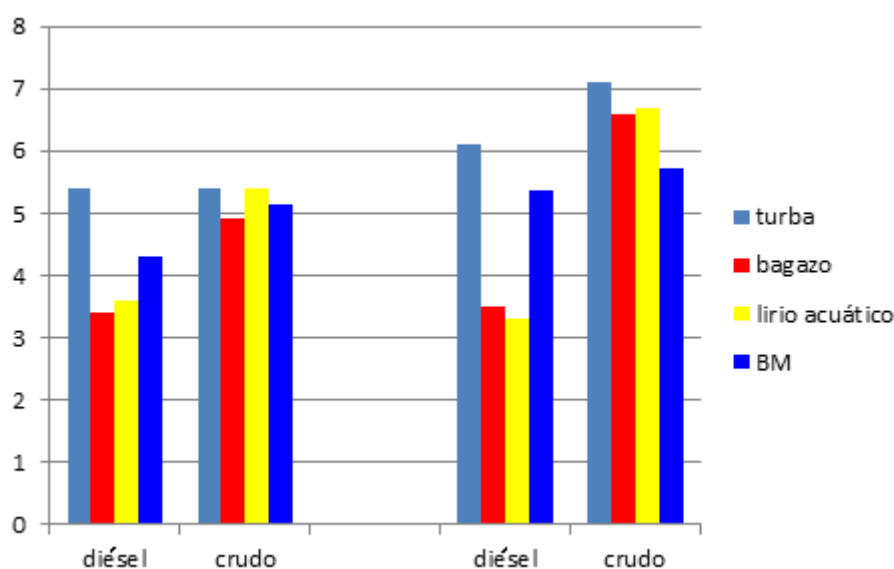


Fig. 4. Comparación del producto obtenido (BM) con materiales absorbentes comerciales

Con relación a la absorción de agua, el valor promedio obtenido (5,1 g de agua /g de absorbente) resultó similar al obtenido para materiales tipo II reportado en otros estudios, que fluctúan en el rango de 4,0 – 6,1 g de agua /g de absorbente [16]. Los valores alcanzados en condiciones estáticas son del orden de los obtenidos en la absorción de hidrocarburos, lo que significa que estos materiales presentan cierta hidrofiliidad y pueden sorber tanto hidrocarburos como agua.

Conclusiones

Las capacidades de absorción del Bagazo modificado (BM), permiten contar en nuestro país con un producto propio para su aplicación ante la ocurrencia de un derrame de hidrocarburos en aguas y suelo, con el consiguiente impacto ambiental. La capacidad de sorción promedio obtenida sobre diésel y crudo para el material

propuesto es similar a la reportada para algunos productos comerciales, tanto en condiciones estáticas como dinámicas. El material evaluado presenta cierta hidrofiliidad y puede absorber tanto hidrocarburos como agua.

Referencias bibliográficas

- [1] ARMADA, A.; BARQUINERO, E.; CAPOTE, E. “Empleo del bagazo como material absorbente en derrames de petróleo”. *ICIDCA*. 2008, **42** (1-3), 96 – 100. ISSN 0138-6204.
- [2] BRANDAO, T. C.; SOUZA, C.; FERREIRA, C. “Removal of petroleum hydrocarbons from aqueous solution using sugar cane bagasse as adsorbent”. *J. Hazard. Mater.* 2010, **175** (1-3), 1106 – 1112. ISSN 1873-3336.
- [3] LÓPEZ VALDIVIA, H. Sorbent prepared from sugar cane bagasse for treating water bodies and wastewaters. Patente MX9904699, 2002.
- [4] CRISAFULLY, R., MILHOME, M.A., CAVALCANTE, R.M., SILVEIRA, E.R., NASCIMENTO, R.F. “Removal of some polycyclic aromatic hydrocarbons from petrochemical wastewater using low cost adsorbents of natural origin”. *Bioresource Technology*. 2008, **99** (10), 4515 – 4519. ISSN 0960-8524.
- [5] LEIVA MAS, J.; MARTÍNEZ, P.; ESPERANZA, G.; RODRÍGUEZ, I.; GORDIZ, C. “Absorción de hidrocarburos en columnas rellenas con bagazo: una solución sostenible”. *ICIDCA*. 2012, **46** (3), 36 – 44. ISSN 0138-6204.
- [6] CALLAHAN, W. S. Device and method for collection and biodegradation of hydrocarbon fluids. US Patent 0207533, 2007.
- [7] SEPIOLSA. *Absorbente industrial de máximo rendimiento*. 2008. [Disponible en: www.sepiolsa.com]. [Consultado el: 9 de octubre de 2008]
- [8] BIOTECDES. *Biomatrix Gold, una solución 100 % natural, biodegradable*. 2008. [Disponible en: www.biotecdes.com]. [Consultado el: 9 de octubre de 2008]
- [9] ZHANG, Y. Peat adsorbent for treating petroleum polluted soil and its treatment method. Pat. CN101711974B, 2010.
- [10] ORTIZ, D. P.; ANDRADE, F.; RODRÍGUEZ, G.; MONTENEGRO, L. C. “Biomateriales sorbentes para la limpieza de derrames de hidrocarburos en suelos y cuerpos de agua”. *Ingeniería e Investigación*. 2006, **26** (2), 20 – 27. ISSN 0120-5609.

- [11] ININ. Material extrayente para la descontaminación de los cuerpos en agua y aguas residuales, a partir de bagazo de caña. Patente MX 265726, 2009.
- [12] ARMADA, A. *et al.* Procedimiento de obtención de un material adsorbente, biodegradable para el tratamiento a residuos y derrames de petróleo y el producto obtenido. Patente CU 23392, 2009.
- [13] MARTÍNEZ NODAL, P.; RODRÍGUEZ, I.; ESPERANZA, G.; LEIVA, J. “Caracterización y evaluación del bagazo de caña de azúcar como biosorbente de hidrocarburos”. *AFINIDAD*. 2014, **71** (565), 57 – 62. ISSN 2339-9686.
- [14] ASTM. F 726-12. Standard Test Method for Sorbent Performance of Adsorbents. 2012, 11.04, 1-6. Reprinted from the Annual Book of ASTM Standards.
- [15] MÉNDEZ TOVAR, M.; MACHADO, J. A.; GUERRA, R. *Estudio comparativo de la capacidad de adsorción de hidrocarburos sobre materiales adsorbentes utilizando el método ASTM F726-06.2013.* [Disponible en: <http://imiq.com.mx/convencion/web/SESIONES/JM-3-1.pdf>]. [Consultado: 26 jJunio 2013]
- [16] SAID, A.; LUDWICK, G. “Usefulness of raw bagasse for oil absorption: a comparison of raw and acylated bagasse and their components”. *Bioresource Technology*. 2009, **100**, 2219 – 2222. ISSN 0960-8524.