

PARTÍCULAS HIDROFOBADAS DE BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR PARA EL TRATAMIENTO DE HIDROCARBUROS EN AGUA

HYDROPHOBIC PARTICLES OF SUGARCANE BAGASSE IN THE TREATMENT OF HYDROCARBONS IN WATER

JOSÉ ANGEL DANGLAD FLORES ^{1,2}, SHIRLEY MARFISI VALLADARES ², ALEXIS JOSÉ COVA BONILLO ²,
GUILLERMO ENRIQUE LINERO ACOSTA ³

¹Siderúrgica del Orinoco (SIDOR, C.A.), Instituto de Investigaciones Metalúrgicas y de Materiales, Puerto Ordaz, Venezuela. ²Universidad de Oriente. Núcleo de Anzoátegui, Escuela de Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Departamento de Ingeniería Química, Grupo de Investigación de Sistemas Dispersos y Electroquímica, Barcelona, Venezuela. ³PEQUIVEN S.A., Fertinitro
E-mail: jdanglad@gmail.com / marfisi.shirley@gmail.com

RESUMEN

Se investigó la aplicación de partículas hidrofobadas de bagazo de caña de azúcar en el tratamiento de agua contaminada con hidrocarburos derivados del petróleo, en función de aportar soluciones de bajo costo. Se examinó el efecto de la granulometría de las partículas, la cantidad de agente hidrofobante y el método de operación para el contacto hidrocarburo/bagazo. El mayor porcentaje de remoción del hidrocarburo por retención sobre las partículas de bagazo fue de 94% durante 30 min de operación discontinua, para un diámetro promedio de partículas de 457 μm e hidrofobadas con 30% m/m de parafina; la separación se mantuvo prácticamente invariable por encima de este valor. El mecanismo de adhesión del hidrocarburo sobre las partículas de bagazo se ajustó a un modelo potencial, con valores del coeficiente y el exponente de 0,011 y 0,559, respectivamente. La disposición del medio adsorbente utilizado se facilita por el potencial combustible tanto del bagazo como del hidrocarburo.

PALABRAS CLAVE: Lecho hidrofobado, agua aceitosa.

ABSTRACT

The application of hydrophobic particles of bagasse of sugarcane in the treatment of water contaminated with petroleum hydrocarbons was investigated, in order to provide low-cost solutions. The effect of particle size distribution, the quantity of hydrophobant agent and operational method for oil / bagasse contact were examined. The highest percentage of removed oil by deduction was 94% during 30 min of batch operation, for an average particle diameter of 457 microns and hydrophobic with 30% w/w of paraffin; separation remained virtually unchanged above this value. The mechanism of adhesion of oil on the particles of bagasse was adjusted to a potential model, with values of the coefficient and exponent of 0.011 and 0.559, respectively. The final disposal of the means used as adsorbent is eased by the potential as combustion materials of bagasse as well the hydrocarbons.

KEY WORDS: Hydrophobic bed, oily water.

INTRODUCCIÓN

El impacto ambiental que ocasionan los derrames de petróleo, o de sus derivados, en aguas es cada vez más importante por las consecuencias irreversibles que éstos tienen en los ecosistemas y el ambiente. Son frecuentes pequeñas manchas de aceites en el agua cercana a los muelles, debido a la presencia de hidrocarburos derivados del petróleo (diesel, gasoil, querosén, gasolina) provenientes de las embarcaciones o de los residuos de productos combustibles transportados; así como en cuerpos de aguas superficiales o subterráneos cercanos a instalaciones petroleras o bombas de servicio; en derrames de petróleo a mar abierto por hundimiento de cargeros o de pozos perforados; como los ocurridos recientemente en el golfo de México.

En la búsqueda de materias primas locales, de

bajo costo y de abundante disposición, necesarias para la rápida contención y recolección de hidrocarburos (diesel, gasoil, querosén, gasolina) en aguas, Speth *et al.* (2002) utilizaron coalescedores de lecho de fibra para separar dispersiones de ácido acético butil-éster en agua, con tamaños de gotas entre 1 y 3 μm , correlacionando la caída de presión del lecho con la eficiencia de separación y estableciendo la importancia de las fuerzas de interacción entre las gotas adheridas y la superficie de la fibra. Radetić *et al.* (2003) emplearon material reciclado de lana tejida con seda en la limpieza de petróleo derramado, presentando buenas propiedades de adsorción; indicaron que un material con base en fibras naturales puede ser una alternativa viable a los materiales sintéticos que tienen poca biodegradabilidad.

Por otro lado, Garnica *et al.* (2006) utilizaron una columna de lecho fijo constituida de mineral de

vermiculita expandida e hidrofobada como adsorbente de petróleo en agua contaminada, observaron que la remoción de petróleo depende de varios factores como: concentración inicial de petróleo, diámetro de partículas, altura de empaque, tiempo de contacto entre las fases (sólido-líquido), así como la velocidad del fluido en la columna. El uso de minerales como adsorbentes de petróleo produce resultados óptimos, pero los altos costos por su disponibilidad y regeneración promueven el desarrollo de materiales adsorbentes de fácil acceso, económicos y de mayor eficiencia.

De acuerdo a estas exigencias, surgió la posibilidad de utilizar materiales lignocelulósicos en la limpieza de aguas aceitosas, ya que han demostrado resultados significativos. El bagazo de caña de azúcar presenta un alto potencial de adsorción favorable para la remoción de hidrocarburos en agua, además es un residuo de la industria azucarera que se consigue a bajo costo y por su alto valor calorífico puede ser aprovechado en la generación de energía, una vez utilizado en la limpieza de aguas aceitosas.

Hussein *et al.* (2008) investigaron la capacidad de adsorción de fibras medulares de bagazo de caña, carbonizadas a 300°C, para eliminar contaminantes aceitosos del agua; encontrando que tienen una mayor capacidad de adsorción en comparación con los adsorbentes comerciales. Concluyeron que la anisotropía de la estructura medular, la orientación y las cavidades huecas de las fibras refuerzan la acción capilar y la difusión del aceite a través del interior de la fibra. También se ha usado el bagazo modificado para la separación de metales pesados como cadmio, cobre y plomo (Karnitz *et al.* 2007, Gurgel *et al.* 2008)

Residuos de bagazo de caña de azúcar en bruto o de celulosa fueron modificados mediante acilación con un ácido graso. El material injertado resultó más hidrófobo que el bagazo de caña en bruto, con poca afinidad por el agua y más adecuado para aplicaciones donde el petróleo debe ser eliminado de un medio acuoso (Abd El-Aziz *et al.* 2009). Trabajos previos (Sun *et al.* 2004) mostraron que la esterificación del bagazo de caña con anhídrido acético y N-bromosuccinimida (catalizador de la acetilación de los grupos hidroxilos en el bagazo) permiten un aumento significativo en las propiedades hidrofóbicas del bagazo. La capacidad de adsorción del bagazo acetilado a 80°C durante 6 h fue 1,9 veces superior a la de adsorbentes comerciales sintéticos, como las fibras de polipropileno.

La finalidad del presente estudio fue el uso de un

residuo con propiedades adsorbentes y de bajo costo, como el bagazo de caña de azúcar, para la remoción de aceites (petróleo y derivados) dispersos en agua y estabilizados mediante un surfactante no iónico (*Span* 80). Se modificó al residuo su afinidad inicial por el agua mediante hidrofobación con parafina; asegurando además gran área interfacial para el contacto aceite/bagazo.

MATERIALES Y MÉTODOS

Caracterización de las partículas de bagazo de caña de azúcar

Previo a la hidrofobación de las partículas de bagazo, se procedió al análisis granulométrico según la norma ASTM-E11 (2009), empleando un arreglo de 7 tamices dispuestos verticalmente y descartando el material fibroso y las cortezas del bagazo de caña molido. En el tamiz superior se colocó la muestra de bagazo y mediante agitación mecánica se realizó la separación en diferentes fracciones; luego se extrajeron y pesaron las partículas retenidas en cada tamiz mediante una balanza electrónica Symmetry Cole-Parmer. Basado en este análisis, se seleccionaron a conveniencia cuatro fracciones granulométricas, con los siguientes diámetros: 208, 457, 720 y 1.251 μm . Las partículas fueron observadas en un microscopio Motic Serie B1.

Hidrofobación de las partículas

El procedimiento consistió en cuatro fases: selección de las partículas, lavado con agua, secado (a 100°C durante 45 min) y cambio de la afinidad superficial; mediante recubrimiento con parafina fundida como agente hidrofobante. Se obtuvieron cinco muestras para el estudio, con los siguientes porcentajes de parafina: 0, 30, 40, 50 y 60% m/m.

Posteriormente, se determinó la densidad aparente de las partículas (norma ASTM D-2854 2009), colocando la muestra en un cilindro graduado Kimax de 10 $\text{cm}^3 \pm 0,1 \text{ cm}^3$, asistido por un dispensador de sólidos Sytron. La porosidad de las partículas se determinó por el método propuesto por Venegas y Becerra (2006).

Determinación de la cantidad de hidrocarburo en agua

La técnica utilizada está basada en el postulado de Lambert-Beer, que relaciona de forma directa la absorción de la luz en un cuerpo con la concentración de un analito absorbente de luz, puesto que la absorción molar es

constante (Hesse *et al.* 2005). Por otra parte, el logaritmo negativo de la transmitancia es equivalente a la absorbancia, por lo que resulta posible trazar curvas que relacionen la concentración de una sustancia con el porcentaje de transmitancia que aporta al medio, siendo válida bajo ciertas restricciones como la baja concentración del analito y que las mediciones se efectúen entre el 25 y 84% de la escala. Utilizando un turbidímetro de barrido Turbiscan MA2000, se empleó la función de múltiples barridos de luz que ofrece el equipo, el cual recolecta un número determinado de barridos en un período dado, mostrando en el tiempo como varía la transmisión y la retrodifusión de la luz a lo largo de la celda; lo que a su vez permite identificar el mecanismo de estabilización de

la dispersión (Buron *et al.* 2003).

Para construir la curva de calibración se prepararon dispersiones de querosén en agua estabilizadas con 1% v/v del surfactante Span 80 (Sigma Aldrich 99,9%), agitando durante 20 min a 1.000 rpm con un agitador de aspa (H. Thomas Co.), y variando la concentración de querosén entre 0 a 600 cm^3/m^3 . En la Figura 1 se muestra la curva de calibración de la concentración de querosén (cm^3/m^3) en función del porcentaje de transmisión de luz registrado por el turbidímetro; la cual permitió la estimación posterior de la concentración del hidrocarburo remanente en el agua después del tratamiento con el bagazo hidrofobado.

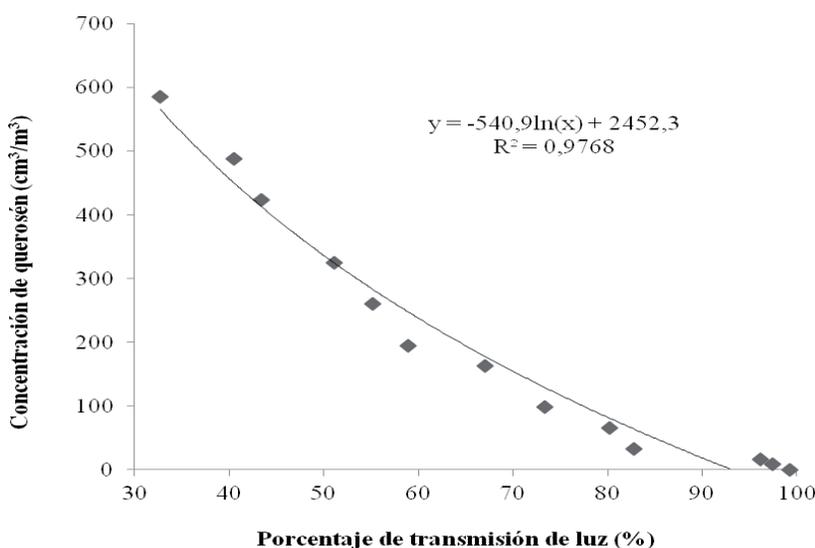


Figura 1. Curva de calibración en función de la transmisión de luz

Diseño experimental

Se planteó un diseño experimental multifactorial con dos repeticiones, utilizando cinco niveles para el porcentaje másico de parafina (0, 30, 40, 50 y 60% m/m) y cuatro niveles para la granulometría (208, 457, 720 y 1.251 μm), tal como en la caracterización de las partículas; obteniendo así un total de 20 formulaciones, cuyo efecto sobre la remoción de aceite se probó mediante 60 ensayos de pruebas. La dispersión preparada contenía una concentración de 500 cm^3/m^3 de querosén disperso en agua, estabilizado con 1% v/v del surfactante no iónico Span 80 de Sigma Aldrich grado análisis.

Para la operación discontinua de la remoción del hidrocarburo mediante contacto directo con el bagazo de caña hidrofobado se procedió de la siguiente manera: en un matraz de 50 cm^3 se adicionó 40 cm^3 de la dispersión

querosén/agua y 1 g de bagazo hidrofobado, se tapó y agitó con un agitador magnético Ika C-MAG HS7 a tres velocidades (3.200, 760 y 270 rpm) durante 5 min cada una, proporcionando así una agitación rápida, moderada y lenta. La mezcla se dejó en reposo por 30 min, extrayendo una muestra de 10 cm^3 de agua mediante una jeringa de 10 $\text{cm}^3 \pm 1 \text{ cm}^3$. Esta muestra se adicionó a la celda de medición del turbidímetro, obteniendo los porcentajes de transmisión a 40, 50 y 60 mm de altura de la celda y determinando mediante la curva de calibración (Fig. 1) la cantidad de hidrocarburo remanente en el agua después del tratamiento. Se repitió la experiencia variando el porcentaje de parafina para cada granulometría del material.

Luego, se procedió a estudiar el mecanismo de remoción, variando la concentración inicial de querosén en la dispersión, entre 100 y 600 cm^3/m^3 . Se puso en

contacto la dispersión con 1 g de partículas durante 30 min a 760 rpm, después se dejó en reposo en un baño a 25 °C durante 1 h.

Para la operación continua se construyó una columna de adsorción usando como lecho fijo las partículas de bagazo de caña hidrofobadas (Fig. 2). Los materiales utilizados para la construcción del equipo fueron: bomba peristáltica Watson Marlow tipo MHRE, tubo de vidrio de 29,5 cm de altura y diámetro interior de 2,54 cm, medidor de presión diferencial, botella de vidrio Pyrex de 2.000 cm³ con toma lateral inferior, dos tapones de caucho N°

6, plato poroso de 3 mm, cedazo de tela sintética, vaso de precipitado Pyrex de 600 cm³, manguera de ¼” para conexiones principales, ½” y 1/8” para empalmes y conexiones menores, 2 T de bronce de ¼”, teflón, malla metálica de 1 mm de abertura. Se seleccionó como lecho la formulación de bagacillo con 30% m/m de parafina y un diámetro promedio de partículas de 457 µm, con una altura de lecho de 26,5 cm. Las dimensiones de la columna permiten una relación entre el diámetro de la columna y el diámetro de partículas (2,54 cm/0,0457 cm) superior a 50, para evitar los efectos de pared y la formación de canalizaciones (Ortiz *et al.* 2002).

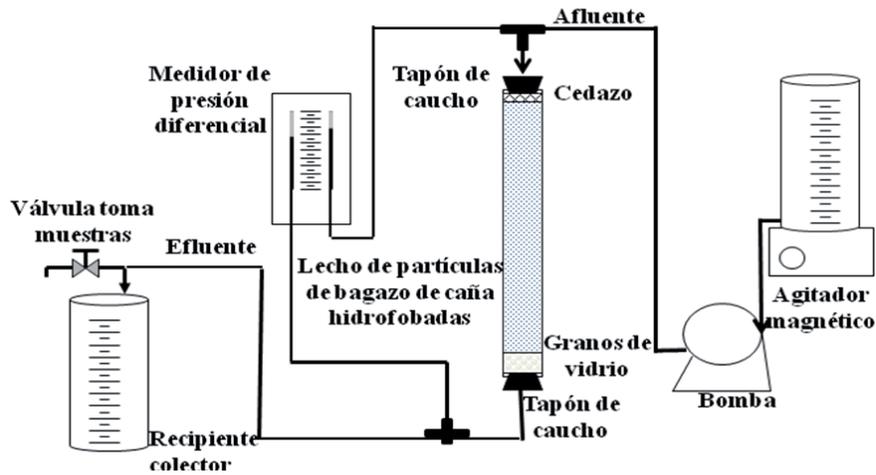


Figura 2. Montaje experimental para la remoción continua de hidrocarburo en agua

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El material medular del bagazo de caña está formado por una estructura celular en forma de prismas hexagonales, de aproximadamente 300 µm de largo

x 100 µm de diagonal, acoplados longitudinalmente como bloques y transversalmente como panales; lo cual coincide con lo encontrado por Hussein *et al.* (2008). En la Figura 3 se muestran fracciones de bagazo con un diámetro promedio de 457 µm.

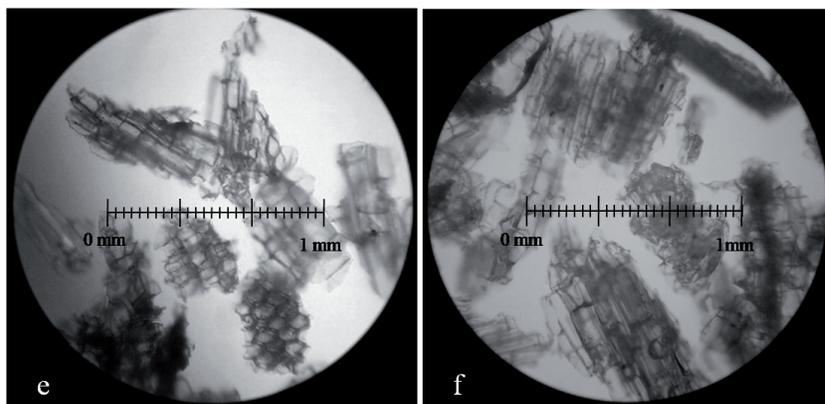


Figura 3. Micrografía de partículas de bagazo de caña (457 µm), imagen ampliada 10 veces

La densidad aparente promedio del material aumentó de 0,062 a 0,14 g/cm³ debido al recubrimiento de las partículas con parafina (desde 0 a 60% m/m); mientras

que la porosidad disminuyó de 0,88 a 0,77. Los valores de ambas propiedades se muestran en las Tablas 1 y 2.

Tabla 1. Valores promedio de densidad de lecho (g/cm³) para las diferentes formulaciones

| Diámetro promedio de partícula (µm) | Contenido de parafina (% m/m) | | | | |
|-------------------------------------|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| | 0% | 30% | 40% | 50% | 60% |
| 208 | 0,0639 | 0,0705 | 0,0752 | 0,0798 | 0,0812 |
| 457 | 0,0607 | 0,0697 | 0,0815 | 0,0891 | 0,0954 |
| 720 | 0,0665 | 0,0749 | 0,08 | 0,0884 | 0,0901 |
| 1251 | 0,0564 | 0,0622 | 0,072 | 0,0769 | 0,08 |

Tabla 2. Valores promedio de porosidad de lecho (volumen vacío/volumen total) para las diferentes formulaciones

| Diámetro promedio de partícula (µm) | Contenido de parafina (% m/m) | | | | |
|-------------------------------------|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| | 0% | 30% | 40% | 50% | 60% |
| 208 | 0,9225 | 0,9281 | 0,9209 | 0,9188 | 0,886 |
| 457 | 0,8603 | 0,8484 | 0,8413 | 0,844 | 0,8202 |
| 720 | 0,8711 | 0,8309 | 0,8461 | 0,8293 | 0,8469 |
| 1.251 | 0,8508 | 0,8469 | 0,8339 | 0,8259 | 0,8249 |

El análisis de varianza para la operación discontinua del proceso de remoción del querosén en agua, mediante la adsorción sobre las partículas de bagazo de caña hidrofobado, indicó que tanto la granulometría como el porcentaje de parafina tienen significancia estadística en el proceso, con un 95% de confianza. Las gráficas de medias (Fig. 4A y 4B) muestran la necesidad de hidrofobar las partículas para aumentar el porcentaje de remoción, con un valor de recubrimiento límite por

encima del cual no es posible incrementar el contacto hidrocarburo-bagazo (Fig. 4A). Por otro lado, la fracción de bagazo conformada por partículas de 457 µm de diámetro promedio permitió la mayor remoción (Fig. 4B); razón por la cual se seleccionó para la operación continua. En la Figura 5 se muestran imágenes del proceso de adsorción y coalescencia de gotas de querosén sobre las partículas de bagazo de caña.

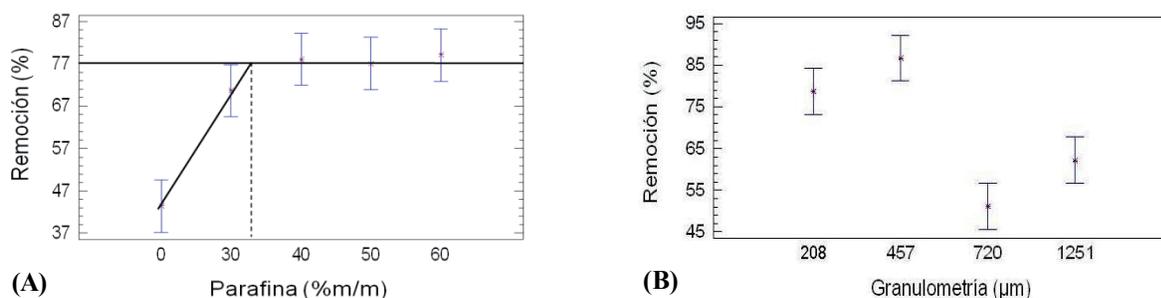


Figura 4. Gráfico de medias: (A) Porcentaje de parafina, (B) Granulometría.

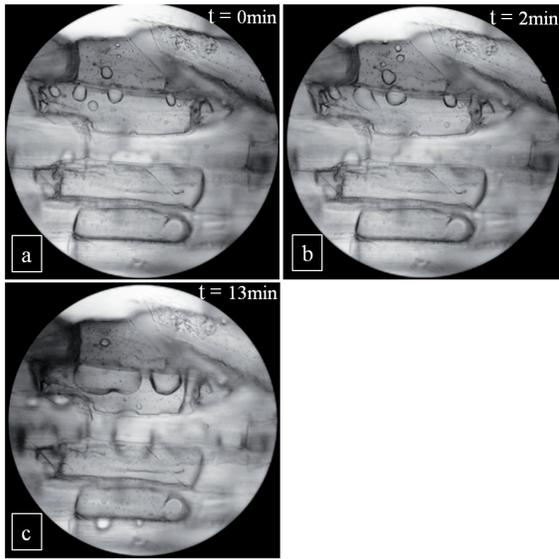


Figura 5. Evolución del proceso de adhesión y coalescencia de gotas de querosén sobre la fibra celulósica hidrofobada.

Las gotas de aceite se adhieren a la superficie sólida por afinidad hidrófoba con ésta, y la probabilidad de desorción de las gotas es menor si éstas cubren una mayor superficie. El modelo matemático que representa este proceso de adhesión se obtuvo graficando la relación q (kg adsorbato/kg adsorbente) en función de la concentración del querosén presente en la solución (kg adsorbato/m³ solución), denominada C , como muestra la Figura 6; ajustándose un modelo matemático de tipo potencial: $q = 0,011C^{0,559}$

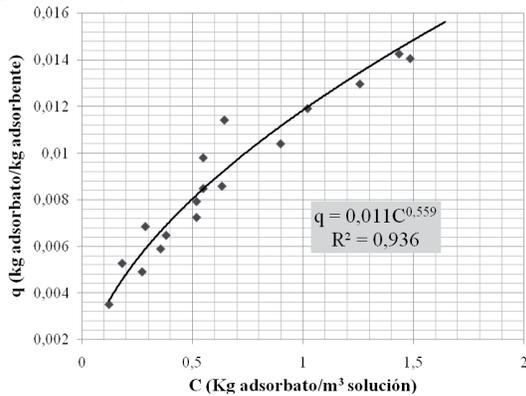


Figura 6. Representación del proceso de adhesión del querosén sobre el material adsorbente (bagazo de caña hidrofobado).

El modelo podría interpretarse considerando que la consecución de puntos representan las máximas cantidades de aceite adherido sobre la superficie, el resto del hidrocarburo queda disperso en el medio fluido. La concentración inicial fue 500 cm³/m³ y la final 30 cm³/

m³ con una remoción del 94% y una especificación de calidad ligeramente superior al valor límite (20 cm³/m³) exigido en el Decreto 883 de la Ley Penal del Ambiente para que el efluente aceitoso sea descargado a cuerpos de agua.

Estos resultados también son satisfactorios si se comparan con plantas de tratamiento de efluentes de refinерías petroleras, en donde el afluente que entra al separador API contiene aproximadamente 1.500 cm³/m³ de hidrocarburos, separándose mecánicamente hasta unos 80 cm³/m³ y siendo necesario el tratamiento secundario para alcanzar la especificación del Decreto 883 en el efluente final (Vepica 1982).

En operación continua, las pruebas exploratorias realizadas en una columna de lecho fijo (Fig. 6) arrojaron resultados no muy favorables en cuanto al tiempo de uso del medio filtrante, a las condiciones de estudio.

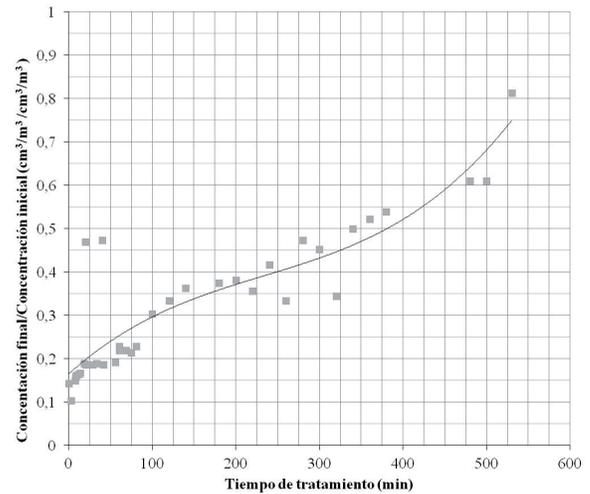


Figura 7. Fracción de hidrocarburo remanente en el efluente, mediante operación continua en una columna de lecho fijo de bagazo de caña hidrofobado con parafina.

En la Figura 7 se evidencia que en fracciones de minutos (aproximadamente unos 30 s) se logró remover el 86% del hidrocarburo presente en el afluente (500 cm³/m³ de querosén dispersado en 10,69 L de agua, con un caudal de 0,33 cm³/s y 10 g de bagazo), y después de 9 h (540 min) sólo se removió el 20% (quedando un 80% del hidrocarburo en el efluente final). Esto indica la necesidad de reemplazar el lecho para asegurar la especificación de calidad requerida (concentración de hidrocarburo permitida), o considerar una batería de lechos para contrarrestar la pérdida de eficiencia en cada lecho. Por otra parte, la caída de presión en el lecho se mostró independiente del tiempo de operación a caudal constante.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos demostraron que el bagazo de caña de azúcar hidrofobado con parafina tiene potencialidades como adsorbente para la remoción de hidrocarburos en agua, dicho proceso de adsorción depende de la granulometría (a mayor diámetro promedio se desfavorece la adsorción) y del porcentaje de parafina (entre 0-30% m/m se incrementa la remoción de hidrocarburos, por encima de 30% m/m no hay un efecto significativo sobre ésta).

La mayor remoción de querosén en agua (94%) se alcanzó cuando se utilizó este material con una granulometría de 457 μm de diámetro promedio, 30% m/m de parafina y un tiempo de contacto de 30 min en operación discontinua.

AGRADECIMIENTOS

A la Comisión de Investigación de la Universidad de Oriente, a PDVSA Agrícola y a METOR por los aportes financieros y materiales para la ejecución de este trabajo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASTM STANDARDS D-2854. 2009. Standard Test Method for Apparent Density of Activated Carbon. ASTM International, West Conshohocken, PA, DOI: 10.1520/D2854-09.
- ASTM STANDARDS E-11. 2009. Standard Specification for Wire Cloth and Sieves for Testing Purposes. ASTM International, West Conshohocken, PA, DOI: 10.1520/E0011-09.
- ABD EL-AZIZ, S, LUDWICK A, AGLAN H. 2009. Usefulness of raw bagasse for oil absorption: A comparison of raw and acylated bagasse and their components. *Bioresour. Technol.* 100:2219–2222.
- BURON H, BRUNEL L, SNABRE P. 2003. New method for bottle tests to study petroleum emulsions using the Turbiscan technology. 4th International Conference on Petroleum Phase Behaviour and Fouling, Trondheim, Norway.
- GARNICA A, CURBELO F, OLIVEIRA E, NETO E. 2006. Remoción del petróleo del agua producida utilizando como adsorbente vermiculita expandida e hidrofobizada. *Quím. Teor. Aplic.* 63(521):35-39.
- GURGEL LVA, FREITAS RP, GIL LF. 2008. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by sugarcane bagasse and mercerized sugarcane bagasse chemically modified with succinic anhydride. *Carbohydr. Polym.* 7:922–929.
- HESSE M, MEIER H, ZEEH B. 2005. Métodos espectroscópicos en Química Orgánica, SINTESIS, Madrid, España, pp 4-9.
- HUSSEIN M, AMER A, SAWSAN I. 2008. Oil spill sorption using carbonized pith bagasse: trial for practical application. *Int. J. Environ. Sci. Tech.* 5(2):233-242.
- KARNITZ O JR, GURGEL LVA, MELO JCP, BOTARO VR, MELO TMS, GIL RPF, GIL LF. 2007. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. *Bioresour. Technol.* 28:1291–1297.
- ORTIZ A, RAMÍREZ R, DURÁN A. 2002. Pruebas RSSCT con mini-columnas de carbón activado para remover materia orgánica natural (MON) presentes en aguas. Instituto de Ingeniería, UNAM, México, D.F.
- RADETIĆ M, JOCIĆ D, JOVANČIĆ P, PETROVIĆ Z, THOMAS H. 2003. Recycled wool-based nonwoven material as an oil sorbent. *Environ. Sci. Technol.* 37(5):1008–1012.
- SPETH H, PFENNIG A, CHATTERJEE M, FRANKEN H. 2002. Coalescence of secondary dispersions in fiber beds. *Sep. Purif. Technol.* 29:113–119.
- SUN X, SUN R, SUN J. 2004. Acetylation of sugarcane bagasse using NBS as a catalyst under mild reaction conditions for the production of oil sorption-active materials. *Bioresour. Technol.* 95(3):343-350.
- VENEGAS A, BECERRA J. 2006. Determinación de la densidad de materiales con alta porosidad. *Rev. Colomb. Fis.* 38(4):1399-1402.
- VEPICA. 1982. Manual de operaciones de la planta de tratamiento de efluentes de la refinería Puerto La Cruz. Manual de diseño, Caracas, Venezuela.