

ADSORCIÓN DE HIDROCARBUROS DE PETRÓLEO EN AGUA MEDIANTE UNA COLUMNA EMPACADA CON BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR

ADSORPTION OF PETROLEUM HYDROCARBONS IN WATER BY A COLUMN PACKED WITH SUGARCANE BAGASSE

FÉLIX RINCONES POYER¹, SHIRLEY MARFISI VALLADARES¹, JOSÉ ÁNGEL DANGLAD FLORES^{1,2},
VICTORIA SALAZAR PALENCIA¹

¹Universidad 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, ²Siderúrgica del Orinoco (SIDOR, C.A.), Instituto de Investigaciones Metalúrgicas y de Materiales, Puerto Ordaz, Venezuela. E-mail: rinconesfa81@gmail.com / smarfisi@udo.edu.ve

RESUMEN

Se llevó a cabo un estudio experimental del proceso de adsorción de hidrocarburos derivados del petróleo (querosén, diesel y n-heptano) en una columna de lecho fijo, empacada con partículas de bagazo de caña de azúcar, previamente hidrofobadas por el surfactante no iónico *Span 80* (monooleato de sorbitán, *HLB* 4,3) para cambiar la mojabilidad del lecho. Mediante un diseño multifactorial se analizó el efecto de la concentración inicial del contaminante, el caudal de alimentación y la altura del lecho sobre la capacidad de adsorción y el tiempo de operación de la columna. En general, se obtuvieron eficiencias de remoción de hidrocarburos superiores al 90% indicativo de la factibilidad de uso del bagazo de caña hidrofobado como lecho adsorbente. Los factores altura del lecho y caudal de alimentación fueron estadísticamente significativos ($p < 0,01$) sobre la capacidad de adsorción del lecho y el tiempo de operación, con valores máximos de 574 mg de hidrocarburo/g de lecho y 430 min, respectivamente; ajustándose a modelos matemáticos de superficies con coeficientes de correlación mayores al 90% en un nivel de confianza de 99%. La regeneración del lecho se efectuó por desorción física hasta un máximo de 35% de la capacidad original. El valor calorífico del lecho gastado fue de 45.408 kJ/kg \pm 37, con un incremento de 40% respecto al lecho sin hidrocarburo (32.381 kJ/kg \pm 325).

PALABRAS CLAVE: Lecho hidrofobado, agua aceitosa, adsorción, surfactante.

ABSTRACT

An experimental study was carried out on the adsorption of petroleum hydrocarbons (kerosene, diesel and heptane) from oily water flowing through a fixed bed column packed with hydrophobic sugarcane bagasse particles. The latter were previously hydrophobized with nonionic surfactant *Span 80* (sorbitan monooleate, *HLB* 4,3) to change the absorption capacity of the substrate. The effects of initial contaminant concentration, feed flow rate and bed height on the column's adsorption capacity and operation time, were analyzed by means of a multifactorial design. In general, the results showed that hydrocarbon removal efficiencies were greater than 90%, which indicated the feasibility of using hydrophobic sugarcane bagasse as an adsorbent bed. The effects of feed flow rate and bed height were statistically significant ($p < 0,01$) for bed adsorption capacity and operation time, being 574 mg hydrocarbon/g bed and 430 min their respective maximum values. Experimental results could be predicted by surface mathematical models with correlation coefficients greater than 90% for 99% of confidence. A physical desorption process for bed regeneration was used, which led to recover up to 35% of the original bed capacity, with a calorific value of 45.408 kJ/kg \pm 37, with an increase of 40% over that of the hydrocarbon free bagasse (32.381 kJ/kg \pm 325).

KEY WORDS: Hydrophobic bed, oily water, adsorption, surfactant.

INTRODUCCIÓN

La contaminación por el petróleo y sus derivados en el mar y aguas navegables ha despertado más interés público que cualquier otro residuo o material derramado, dada su relación directa con la demanda del petróleo a nivel mundial y las actividades económicas asociadas. El problema no se limita a la limpieza del medio para cumplir con las regulaciones ambientales de cada país, sino también a la recuperación del producto y la capacidad de reciclaje de los materiales adsorbentes

cuando se emplean equipos de adsorción como método de tratamiento terciario (Ramalho 1993, Metcalf & Eddy, Inc. 1995, Deschamps *et al.* 2003, Hussein *et al.* 2008, 2009).

En los procesos comerciales de adsorción, el adsorbente generalmente tiene forma de partículas pequeñas en un lecho fijo, el fluido se hace pasar por el lecho y las partículas sólidas adsorben la sustancia que se desea separar, denominada adsorbato. La concentración del adsorbato en la fase fluida y en la fase adsorbente

cambian con el tiempo y la posición en el lecho conforme se lleva a cabo la adsorción. La cantidad de adsorbato que puede retener un adsorbente es función de sus características y composición, además de la temperatura, y se determina mediante isotermas de adsorción (McCabe *et al.* 1991, Geankoplis 1998). Los materiales adsorbentes hidrofóbicos más comunes con base en polipropileno o poliuretano presentan la desventaja que no son biodegradables, por lo que el uso de fibras naturales ha sido de gran atención en los últimos años, especialmente cuando provienen de residuos abundantes como el bagazo de caña de azúcar; el cual se ubica en una posición de competencia con otras fibras como el bambú, el cañamo, el yute y otros derivados de biomasa (Stael y Tavares 2001, Brown *et al.* 2006, 2008).

El bagazo de caña de azúcar es uno de los residuos agroindustriales más abundantes en el planeta (26 a 29% del peso de la caña molida), con una producción entre 101 y 340 millones de toneladas por año (Huang *et al.* 2012) y una creciente revalorización por su empleo en el reforzamiento de materiales de construcción, plásticos, soportes y nuevos biosorbentes (Teas *et al.* 2001, Contreras *et al.* 2008, Cordeiro *et al.* 2008, 2010, Sales y Lima 2010, Brown *et al.* 2011, Primera-Pedrozo *et al.* 2011, Camargo *et al.* 2014, Luna-Vera *et al.* 2014); además de su uso como biomasa residual para la obtención de energía primaria o bionergía (BNDES 2008, IEA 2009). Este residuo está conformado por dos partes celulósicas: una fracción de fibras relativamente largas y de paredes gruesas, derivadas de la corteza y haces fibrovasculares en el interior del tallo de la caña, y una segunda fracción medular proveniente de las células de las paredes delgadas del tejido fundamental o parénquima del tallo (Kirk y Othmer 1961, Roca *et al.* 2006). Su composición promedio en base seca es la siguiente: celulosa 43,1-55% \pm 1,4, hemicelulosa 17-25,2% \pm 1,9, lignina total 22,9-25% \pm 1,1, compuestos minerales 1-2,8% \pm 1,4, y extraíbles 4,3% \pm 1,6 (Hoareau *et al.* 2004, Rocha *et al.* 2012).

Diversos estudios han demostrado la factibilidad técnica de aplicación de las fibras de bagazo de caña para la limpieza de aguas aceitosas mediante columnas de adsorción de lecho fijo, con ventajas adicionales respecto a otros procesos de tratamiento para el refinado de aguas, tales como: bajo costo, facilidades en la desorción del contaminante, re-uso de las columnas por varios ciclos y disponibilidad del material gastado como fuente de combustible (Dezhi *et al.* 1999, Namasivayam *et al.* 2001, Speth *et al.* 2002, Rubio *et al.* 2003, Brito y Rodríguez 2006, Ortiz *et al.* 2006, Brandão *et al.* 2009,

Diez *et al.* 2010, Leiva-Mas *et al.* 2012, Danglad *et al.* 2013, Martínez *et al.* 2014, Kulkarni y Kaware 2015). Es de destacar que en los trabajos de Leiva-Mas *et al.* (2012) y Martínez *et al.* (2014) se utilizaron partículas de bagazo de caña en su estado natural (esencialmente hidrofílicas debido a su alta afinidad hacia el agua), otros investigadores realizaron modificaciones a la superficie del bagazo mediante métodos químicos (Saiful *et al.* 2005, Acevedo *et al.* 2007, Brandão *et al.* 2010, Abd-El-Aziz *et al.* 2009, Vacca *et al.* 2012, Cambar-Galindo *et al.* 2013, Kulkarni *et al.* 2013) o físicos (Payne *et al.* 2012, Danglad *et al.* 2013) para mejorar la capacidad de adherencia de las fibras hacia los compuestos orgánicos de naturaleza lipofílica o hidrofóbica.

En este sentido, la presente investigación tuvo como objetivo proponer un sistema de tratamiento para aguas aceitosas basado en el potencial adsorbente del bagazo de caña de azúcar y en las propiedades de los compuestos surfactantes (anfífilos tensoactivos con doble afinidad polar-apolar) para cambiar la mojabilidad preferencial del adsorbente, y disponer de una mayor área superficial para el contacto sólido-líquido que facilite la transferencia de masa del contaminante durante el proceso de adsorción en las columnas empacadas de lecho fijo.

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación de las partículas de bagazo de caña de azúcar

El bagazo de caña de azúcar, proveniente del Central Azucarero “Pío Tamayo” ubicado en El Tocuyo, estado Lara, fue acondicionado mediante las siguientes etapas:

a) Preselección de la fracción medular. El bagazo, previamente molido, fue tamizado manualmente en un tamiz ASTM 10 para descartar el material fibroso de las cortezas y partículas con tamaños mayores a 2.000 μm .

b) Selección de la fracción granulométrica en función del rendimiento, homogeneidad y distribución de tamaño de partículas (Danglad *et al.* 2010, Leiva-Mas *et al.* 2012). Se usó un equipo de tamizado y manejo de sólidos marca *Endecotts* conformado por un arreglo de tamices instalados en un vibrador mecánico en orden descendente: ASTM 12 (1.615 μm), ASTM 20 (850 μm), ASTM 25 (710 μm), ASTM 30 (589 μm), ASTM 40 (425 μm), ASTM 60 (246 μm) y ASTM 80 (180 μm). Después de 20 min de agitación se pesó el material retenido en cada tamiz con una balanza electrónica *Symmetry Cole-Parmer* y se determinó la fracción másica respecto al

total de muestra (ASTM E-11 2009).

c) Lavado con abundante agua destilada, filtrado, prensado y secado de la muestra seleccionada, conformada por las partículas de bagazo retenidas en el tamiz ASTM 25 (distribución de tamaño entre 710 y 850 μm y fracción másica de 22,51%). El secado se realizó en una estufa *Thelco* modelo 18, a 80°C durante 24 h. Posteriormente, se procedió a almacenar el material en bolsas plásticas con cierre hermético.

d) Hidrofobación de las partículas mediante recubrimiento manual con 30% m/m del surfactante no iónico *Span 80* (monooleato de sorbitán, *HLB 4,3*) para cambiar la mojabilidad preferencial del bagazo, del agua hacia el aceite. Este valor se escogió con base en los resultados de Danglad (2010) y Danglad *et al.* (2013), quienes reportaron un valor de recubrimiento límite de 30% m/m del agente hidrofobante, por encima del cual no es posible incrementar más el contacto hidrocarburo-bagazo para el proceso de adsorción.

e) Caracterización física de las partículas: diámetro (estimado como el tamaño de apertura promedio entre el tamiz ASTM 25 y su inmediato superior en el arreglo), densidad aparente (ASTM D 2854-96) y porosidad (Venegas y Becerra 2006); valores medidos antes y después de la etapa de hidrofobación y reportados en la Tabla 1.

Tabla 1. Caracterización física de las partículas de bagazo de caña.

Muestra	Diámetro (μm)	Densidad (kg/m^3)	Porosidad
Partículas sin hidrofobar	780 \pm 70	53,00 \pm 5,93	0,860 \pm 0,019
Partículas hidrofobadas	--	87,90 \pm 3,58	0,829 \pm 0,016

Descripción del sistema de tratamiento

La Figura 1 muestra el sistema empleado para el proceso de remoción de hidrocarburos del petróleo (querosén, diesel y n-heptano) en agua mediante adsorción en un lecho fijo de partículas de bagazo de caña de azúcar; el cual fue propuesto por Danglad (2010). Las modificaciones realizadas al sistema para llevar a cabo este estudio fueron básicamente en las dimensiones de la columna (tubo de vidrio de 14,5 cm de altura y diámetro

interno de 2,05 cm), agente hidrofobante del lecho de partículas (surfactante en vez de parafina) y en el equipo para medir la concentración del hidrocarburo residual en el efluente (espectrómetro en vez de turbidímetro de barrido).

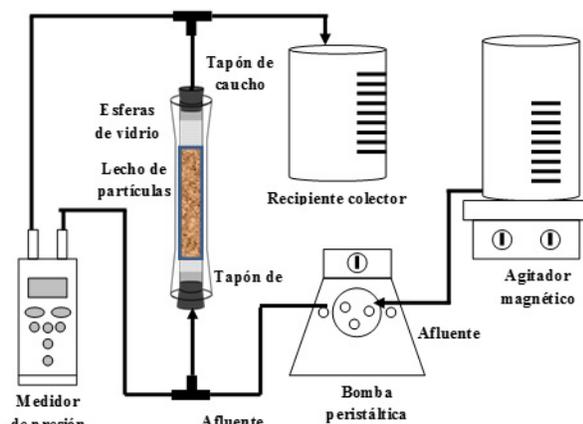


Figura 1. Esquema del montaje experimental de la columna de lecho fijo con partículas de bagazo de caña de azúcar hidrofobado (Danglad 2010).

El funcionamiento del sistema fue el siguiente: el afluente (dispersión de agua en aceite) fue bombeado por una bomba peristáltica (*Watson Marlow* tipo MHRE 7) a la columna de adsorción y gran parte del aceite quedó retenido en la superficie del lecho por su afinidad hidrófoba con ésta; gradualmente el aceite fue removido y el líquido purificado a medida que fluyó a través de la columna. La corriente de salida (efluente) fue almacenada en el recipiente recolector para la medición del hidrocarburo residual. Durante la operación, la caída de presión en el lecho fue cuantificada con el medidor de presión diferencial marca *Digitron*, modelo 2002P.

Diseño de experimentos

Para estudiar la capacidad de adsorción de las partículas de bagazo de caña de azúcar hidrofobado con surfactante como método alternativo en el tratamiento de aguas aceitosas, se planteó un diseño multifactorial 3^2 (dos factores y tres niveles), con dos repeticiones. Primero se realizaron variaciones unidimensionales en la concentración (150, 250 y 500 mg/L) y luego en el tipo de hidrocarburo (querosén, diesel y n-heptano) utilizando como alimentación a la columna un caudal de 21,6 mL/min de una dispersión de agua en aceite. Posteriormente, se hicieron variaciones en los factores altura del lecho de la columna (3, 5 y 7 cm) y caudal de alimentación del

afluente (21,6, 45 y 55 mL/min) para una concentración inicial de 250 mg/L de querosén en agua, manteniendo constantes las demás condiciones operacionales. Para construir las curvas avance (concentración del adsorbato en función del tiempo de operación hasta la saturación del lecho) se recolectaron muestras del efluente a intervalos de 5 min y se analizaron en un espectrómetro para obtener la concentración del hidrocarburo residual. La eficiencia del sistema propuesto se estimó en función de la cantidad de hidrocarburo retenido en el lecho respecto al hidrocarburo inicial en el afluente alimentado a la columna de adsorción de lecho fijo.

Métodos estadísticos

El procesamiento estadístico de los datos se realizó con el programa *Statgraphics Plus 4.1*, obteniendo el análisis de varianza (ANOVA) y los modelos de regresión múltiple basados en los estadísticos de prueba razón F , valor p y R^2 ; en el análisis de residuos se consideró el error estándar de la estimación, el error absoluto medio y el estadístico Durbin-Watson. Para la contribución de cada factor se usó el método de comparación múltiple, que consiste en un análisis de varianza multifactorial con valores del estadístico F basados en el error residual de la media al cuadrado (Montgomery 1991); los gráficos de medias y de interacción indicaron cuáles medias fueron diferentes de otras para interpretar los efectos significantes entre factores. Se empleó la metodología de superficie de respuesta (Montgomery 1991) para

determinar los niveles de los factores altura del lecho y caudal que maximizan la capacidad de adsorción del adsorbato y el tiempo de operación del lecho. Los datos se agruparon en bloques de tres niveles por cada factor (diseño multifactorial 3^2) y la variable de respuesta se representó con una superficie sólida en un espacio tridimensional mediante un polinomio de primer grado; los parámetros del modelo se estimaron por el método de mínimos cuadrados.

Determinación de la cantidad de hidrocarburo en agua

Se empleó un espectrómetro modelo *Spectronic*® 20+ para medir el porcentaje de transmitancia en las muestras de efluente y determinar de manera indirecta (mediante curvas de calibración) la cantidad de hidrocarburo removido durante el tiempo de operación de la columna de adsorción. Esta técnica se fundamenta en el postulado de Lambert-Beer que relaciona de forma directa la absorción de la luz en un cuerpo con la concentración del analito absorbente de luz, puesto que la absorptividad molar es constante (Hesse *et al.* 2005). Para construir las curvas de calibración se prepararon varias dispersiones de agua en aceite (0 a 500 mg/L de querosén, diesel comercial o n-heptano de J.T. Baker al 99,7% de pureza), estabilizadas con 1% v/v del surfactante *Span 80* (*Sigma Aldrich* al 99,9% de pureza) y agitación a 3.200 rpm con un agitador de magneto Ika C-MAG HS7 durante 20 min, las cuales se muestran en la Figura 2.

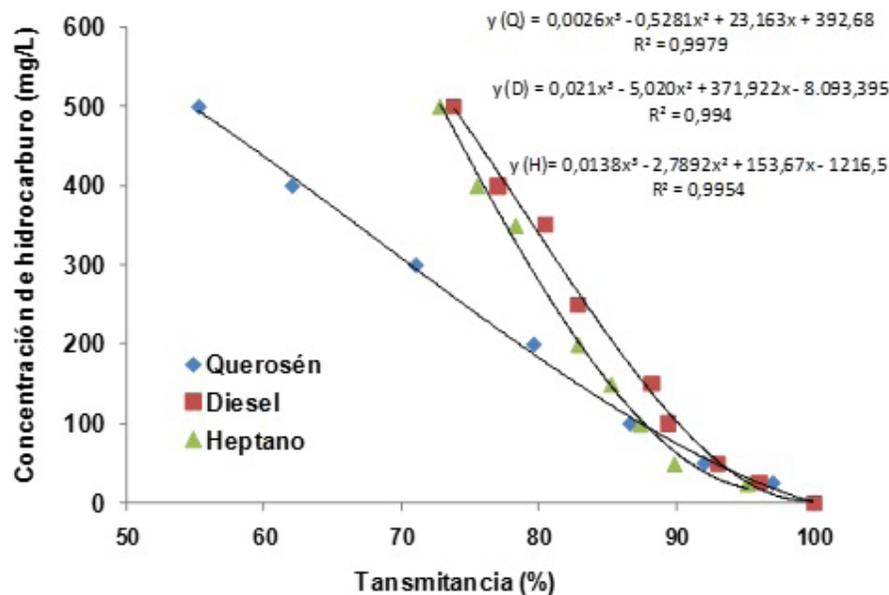


Figura 2. Curva de calibración de la concentración de hidrocarburo en agua en función de la transmisión de luz (espectrómetro *Spectronic*® 20+, longitud de onda de 350 nm).

Regeneración y disposición del lecho agotado

Para la recuperación del lecho agotado se empleó un proceso de desorción física por lote (McCabe *et al.* 1991), mediante el lavado del lecho proveniente de las pruebas con querosén (concentración inicial de 250 mg/L, altura de lecho de 7 cm y caudal de 45 mL/min), utilizando 100 mL de agua destilada en un vaso de precipitado Pyrex de 500 mL y agitación por 30 min, con 6 ciclos de lavado. Seguidamente, se realizó una extracción de los líquidos mediante filtración a vacío (bomba de vacío GAST modelo DOA-P104-AA) durante 20 min. Para la disposición del lecho agotado se consideró la posibilidad de reuso como material biocombustible, para lo cual se estimó el poder calorífico (valor calorífico superior, VCS) en un calorímetro de bomba de oxígeno Parr modelo 1341, preparando por duplicado pastillas de 1 g para las siguientes condiciones: *a)* bagazo de caña sin hidrofobar libre de hidrocarburo y de surfactante, *b)* bagazo de caña hidrofobado con surfactante y libre de hidrocarburo, *c)* bagazo de caña hidrofobado después de la remoción del hidrocarburo en el lecho de la columna de adsorción.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efecto de la concentración inicial de hidrocarburo sobre la eficiencia del proceso

Al mantener constante el caudal de alimentación y la altura del lecho en la columna de adsorción se obtuvo una

considerable disminución en el tiempo de agotamiento del lecho con el aumento en la concentración inicial del hidrocarburo, lo cual se puede apreciar para el caso del querosén en la Figura 3, que muestra la curva de avance en función de la variación adimensional C_f/C_o (Concentración final/Concentración inicial del adsorbato) en unidades de mg/mL de hidrocarburo removido por cada mg/mL de hidrocarburo inicial en el agua aceitosa. Estos resultados están en correspondencia con el comportamiento característico del adsorbente en los procesos de adsorción (McCabe *et al.* 1991), las características fisicoquímicas del material adsorbente y la concentración inicial del hidrocarburo en el afluente (Danglad *et al.* 2013, Martínez *et al.* 2014).

En la Tabla 2 se muestran los valores de eficiencia del lecho alcanzados en la parte inicial de la curva de adsorción hasta el punto de ruptura (relación $C_f/C_o = 0,15$), donde se logra la mayor remoción del hidrocarburo con una eficiencia promedio de 92% similar al valor reportado en otras investigaciones (Danglad *et al.* 2013, Martínez *et al.* 2014). Por otro lado, se observa que el proceso de adsorción sobre el lecho mantiene una tendencia acorde con las fuerzas impulsoras y las moléculas de hidrocarburos se adhieren más rápidamente a una mayor concentración, mientras que el tiempo de operación disminuye debido a la rápida saturación de los sitios disponibles para la adsorción, hasta que ocurre el agotamiento completo del lecho (Arias *et al.* 2009, Brandão *et al.* 2010, Rao *et al.* 2011).

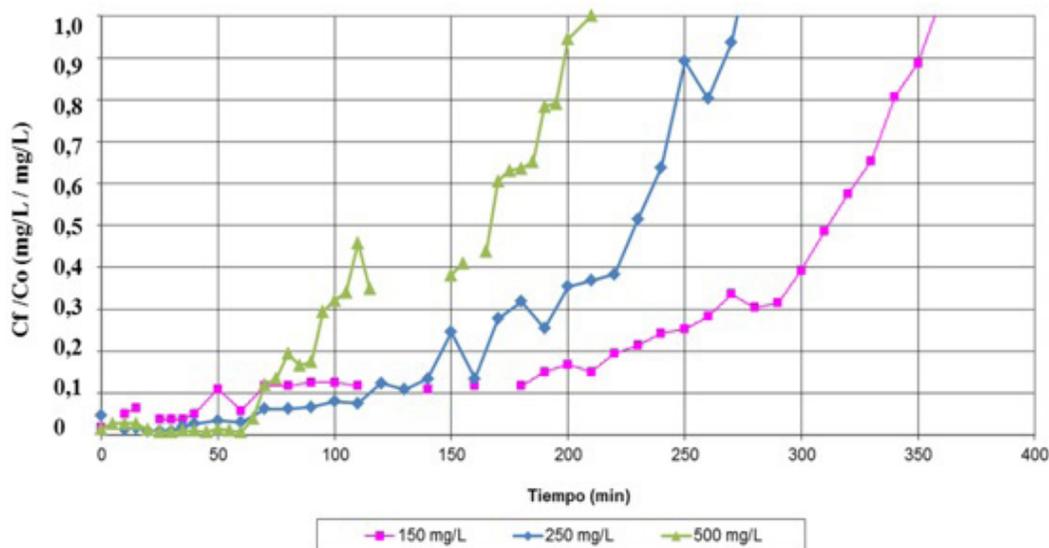


Figura 3. Perfil adimensional de la concentración de la fase fluida en la remoción del querosén en agua mediante una columna de adsorción de lecho fijo (concentración inicial de 150, 250 y 500 mg/L, altura de lecho de 3 cm y caudal de alimentación de 21 mL/min).

Tabla 2. Capacidad de remoción, tiempo de operación y eficiencia del proceso a diferentes concentraciones de hidrocarburos en el afluente de alimentación a la columna de adsorción.

Hidrocarburo	Concentración inicial (mg/mL)	Capacidad de remoción experimental (mg/g)	Desviación típica	Tiempo de operación (min)	Desviación típica	Eficiencia (%)	Desviación típica
Querosén	500	1.105,7	132,7	210	25,2	99,8	0,2
	250	674,6	27,0	250	10,6	92,8	6,1
	150	520,1	46,8	360	32,4	81,1	4,0
Diesel	500	760,6	45,6	150	9,2	94,3	3,0
	250	717,6	28,7	280	11,2	76,2	1,2
	150	670,3	26,8	390	15,6	91,4	5,4
Heptano	500	1.368,0	95,8	250	17,5	93,3	2,6
	250	721,1	64,9	290	26,1	97,4	1,4
	150	481,4	43,3	350	31,5	97,7	1,0

Tabla 3. Capacidad de remoción, tiempo de operación y eficiencia del proceso a diferentes valores de caudal de afluente y altura del lecho en la columna de adsorción.

Altura del lecho(cm)	Caudal de afluente (mg/mL)	Capacidad de remoción experimental (mg/g)	Desviación típica	Tiempo de operación (min)	Desviación típica	Eficiencia (%)	Desviación típica
3	22	520	36,4	280	19,6	95,6	2,9
	45	329	23,0	140	9,8	93,8	3,3
	55	284	8,5	100	3,0	88,0	7,8
5	22	554	38,8	380	26,6	93,5	1,7
	45	406	12,2	180	15,4	91,5	3,1
	55	326	26,1	140	11,2	84,7	4,9
7	22	574	28,7	430	21,5	97,4	0,4
	45	528	68,7	270	35,1	92,4	2,0
	55	352	28,1	190	15,2	89,1	4,0

Efecto del caudal de alimentación y de la altura del lecho sobre la eficiencia del proceso

En la Tabla 3 se aprecia que una disminución en el caudal de alimentación del afluente incrementa la capacidad de remoción del hidrocarburo y el tiempo de operación del lecho en la columna de adsorción, este efecto ha sido reportado en columnas de dimensiones similares (Xiong *et al.* 2006, Rao *et al.* 2011) y en investigaciones con adsorbentes de biomasa residual (Kulkarni y Kaware 2015). Por otra parte, el aumento en la capacidad de adsorción del adsorbato con el incremento de la altura del lecho también se explica gracias a la mayor cantidad de sitios disponibles para el proceso de adsorción y al tiempo de residencia en la columna que permite una mejor difusión del hidrocarburo en los poros del lecho (Kaiser *et al.* 2009). Las eficiencias de remoción obtenidas en cada caso evidencian que las partículas de bagazo de caña de azúcar hidrofobadas con surfactante tienen potencialidades como sorbente para la remoción de hidrocarburos en aguas aceitosas mediante columnas empacadas de lecho fijo.

El análisis estadístico de las variables altura y caudal sobre la capacidad de adsorción del lecho y el tiempo de operación (variables de respuesta del proceso) permitió obtener modelos de ajuste por regresión lineal múltiple (ecuaciones 1 y 2) que correlacionan de manera lineal ambos factores ($R^2 > 91\%$ en un 99% de confianza), y representados en el espacio tridimensional por superficies de respuesta reportadas en los gráficos de la Figura 4:

$$q=568,29+26,54H-6,69F \quad (1)$$

$$t=355,85+30,61H-6,79F \quad (2)$$

Donde: q es la capacidad de adsorción del hidrocarburo en el lecho (mg/g); H la altura del lecho (cm); F el caudal de alimentación del afluente (mL/min), t el tiempo total de operación o de servicio del lecho (min).

Las razones estadísticas de las variables independientes en los modelos de ajustes se presentan en la Tabla 4. Dado que el valor p es inferior a 0,05 en el nivel de confianza de 95% para la ecuación 1 y 0,01 en el nivel de confianza de 99% para la ecuación 2 hay una relación estadísticamente significativa entre las variables independientes. El estadístico R^2 ajustado indica que ambos modelos explican de manera satisfactoria la variabilidad en la capacidad de adsorción y el tiempo de operación. El error estándar de la estimación muestra la desviación estándar de los residuos y puede ser utilizado para construir los límites de predicción para nuevas observaciones; el error absoluto medio (MAE) representa al valor medio de los residuos.

El análisis de residuales de Durbin-Watson (DW), obtenidos al comparar los valores experimentales con los estimados como muestran los gráficos de la Figura 5, arrojaron coeficientes $DW > 1,4$ (Tabla 4) que indican probablemente que no hay ninguna autocorrelación grave en los residuos, es decir, los modelos de ajuste no necesitan un valor de corrección y pudieran emplearse como punto de partida para el escalamiento del proceso a planta piloto.

Tabla 4. Parámetros estadísticos de los modelos estimados para la capacidad de adsorción del hidrocarburo en el lecho y el tiempo de operación en la columna de adsorción.

Parámetro	Capacidad de adsorción (ec.1)			Tiempo de operación en la columna (ec. 2)		
	Valor estimado	Desviación típica	Valor p	Valor estimado	Desviación típica	Valor p
Constante	568,29	56,76	0,0001	355,84	25,84	0,0000
Altura	26,54	7,96	0,0158	30,60	3,62	0,0002
Caudal	-6,69	0,94	0,0004	-6,78	0,43	0,0000
Estadísticos de los modelos de ajuste						
R^2 (%)		91,14			98,17	
R^2 ajustado (%)		88,11			97,56	
Razón F		30,84			161,03	
Error Absoluto Medio (MAE)		22,67			11,96	
Desviación estándar		39,03			17,77	
Durbin-Watson (DW)		3,03			1,84	

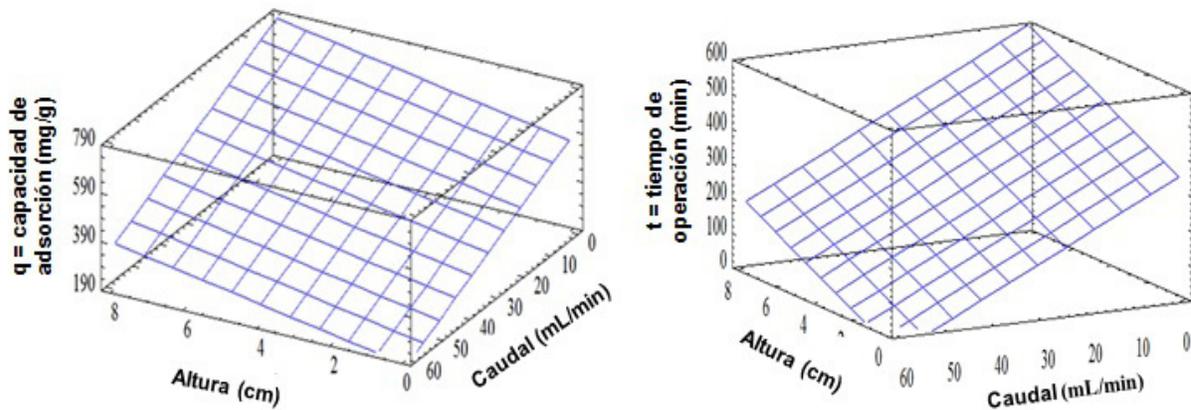


Figura 4. Superficies de respuesta para la capacidad de adsorción del hidrocarburo en el lecho (izquierda) y el tiempo de operación (derecha) en función de la altura del lecho y el caudal de alimentación en la columna de adsorción de lecho fijo.

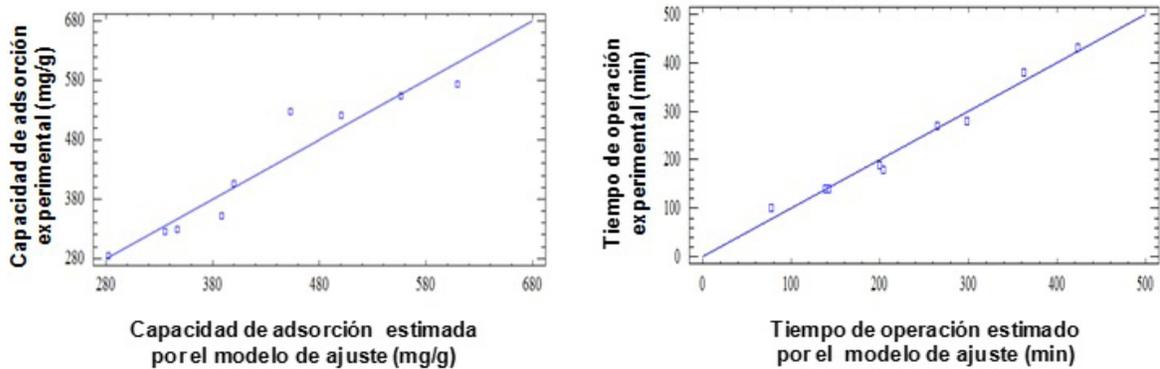


Figura 5. Valores experimentales versus estimados para la capacidad de adsorción (izquierda) y el tiempo de operación (derecha) en la columna de adsorción de lecho fijo.

Tabla 5. Análisis de varianza (ANOVA) de las variables altura del lecho y caudal del afluente sobre la caída de presión en la columna de adsorción (95% nivel de confianza).

Variable	Análisis de varianza (Tipo III)			
	Suma de Cuadrados	Media cuadrática	Razón F	Valor p
Altura del lecho	0,0055	0,00272	0,08	0,926
Caudal de afluente	0,3162	0,03565	4,43	0,013

Efecto del caudal de alimentación y la altura del lecho sobre la caída de presión

El mecanismo de flujo de la bomba peristáltica, empleada para transportar el agua aceitosa desde el tanque de alimentación hacia la columna, explica el patrón fluctuante en la caída de presión en el lecho como se ilustra en la Figura 6. El análisis de varianza de los datos muestra un efecto estadísticamente significativo del caudal sobre la caída de presión (valor $p < 0,05$) a diferencia de la altura del lecho (valor $p > 0,05$) en

un nivel de confianza del 95%; el resumen del análisis estadístico se presenta en la Tabla 5.

Regeneración y disposición final del lecho

Con la regeneración del lecho agotado mediante desorción física se recuperó 35% de la capacidad inicial del lecho, por lo que es necesario seleccionar otras alternativas que permitan mayor disponibilidad de re- uso. Por ejemplo, se puede realizar una regeneración dinámica del lecho haciendo circular en sentido inverso

soluciones de HCl a baja concentraciones, debido a que la desorción es favorecida a pH ácido (Rao *et al.* 2011, Ramesh *et al.* 2011), o mediante calentamiento a temperatura controlada, basado en que la capacidad de adsorción depende del cambio de entalpía (Qaiser *et al.* 2009).

En la Figura 7 se presenta el gráfico de medias del poder calorífico para las siguientes muestras: a) BSHLH = bagazo sin hidrofobar y libre de hidrocarburo (32.381 ± 325); b) BHLH = bagazo hidrofobado con surfactante y libre de hidrocarburo, representa el lecho original de la columna de adsorción (41.130 ± 393); c) BH+H = bagazo hidrofobado y con hidrocarburo adsorbido, proveniente del lecho agotado de la columna de adsorción (45.408 ± 37). Comparando valores, se establece que el poder calorífico del lecho agotado aumentó 10,40% respecto al valor del bagazo hidrofobado del lecho (BHLH) y 40,23% respecto al bagazo en su estado natural

(BSHLH), lo que permite disponer este residuo como material combustible para la generación de energía en procesos industriales (Camero-Vega *et al.* 2002, Diez *et al.* 2010, Molina *et al.* 2010).

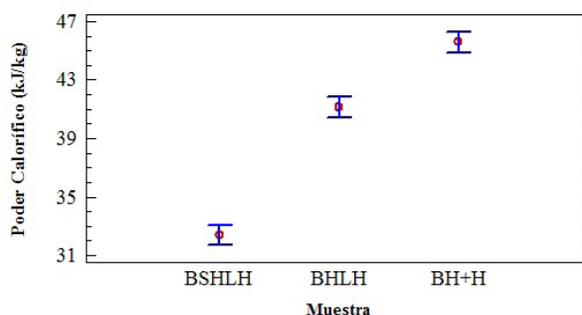


Figura 7. Gráfico de medias del poder calorífico del bagazo de caña de azúcar para diferentes condiciones del lecho en la columna de adsorción de lecho fijo.

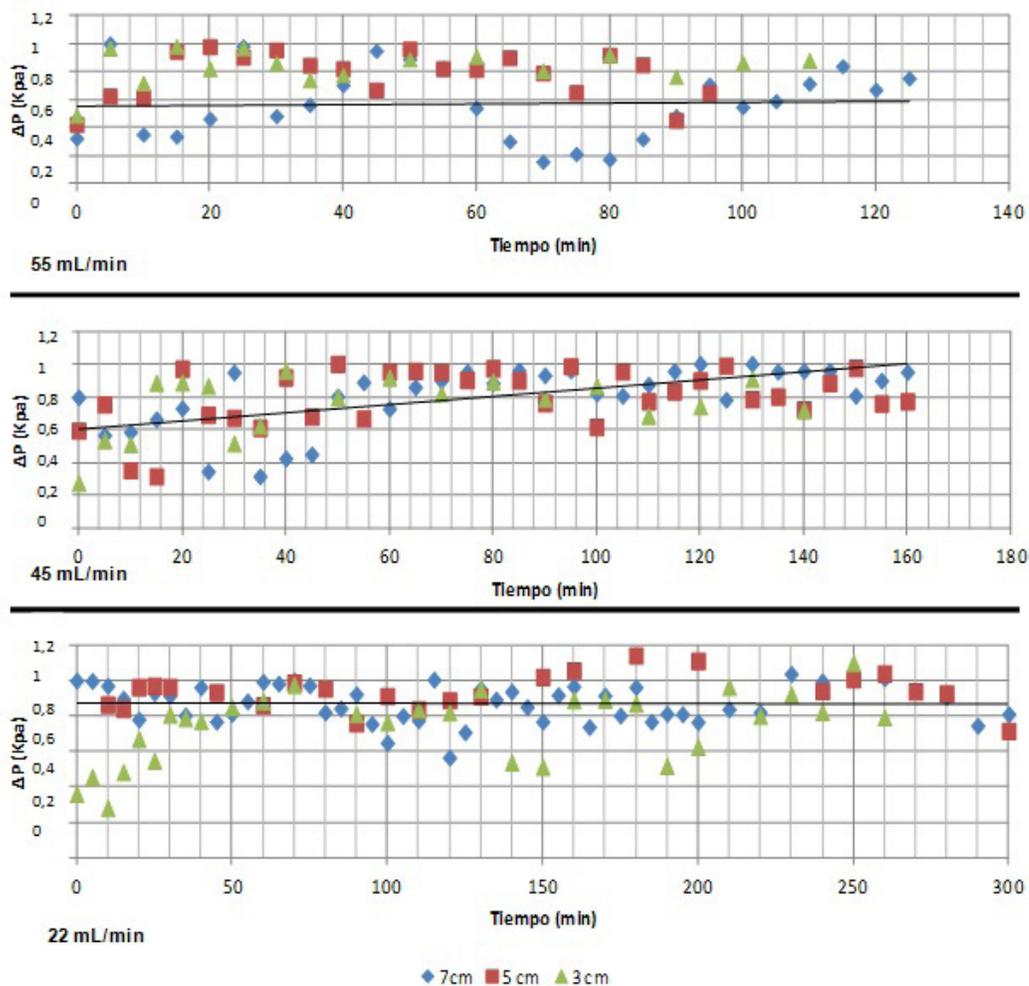


Figura 6. Variación de la caída de presión con el caudal de alimentación del afluente y la altura del lecho en la columna de adsorción de lecho fijo.

CONCLUSIONES

Se obtuvieron eficiencias de remoción de hidrocarburos superiores al 90% hasta el punto de saturación del lecho en la columna de adsorción, que demuestran la aplicabilidad del bagazo de caña de azúcar hidrofobado con surfactante para la remoción de hidrocarburos de petróleo en aguas aceitosas. La capacidad de adsorción del lecho y el tiempo de operación aumentaron a bajos caudales de alimentación del afluente y a mayor altura del lecho en el rango estudiado; ajustando su comportamiento a modelos de regresión lineal múltiple de importancia para el escalamiento del proceso. La regeneración del lecho por desorción física permitió la recuperación parcial del hidrocarburo adsorbido y el poder calorífico del lecho agotado aumentó considerablemente respecto al bagazo de caña libre de hidrocarburos y surfactante, lo que sustenta el aprovechamiento del lecho agotado en aquellos procesos donde exista una demanda de energía, por ejemplo la generación de vapor; además de una mayor valorización del bagazo de caña de azúcar como residuo agroindustrial, con un impacto positivo en la economía de los procesos industriales.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo de Investigación de la Universidad de Oriente por el financiamiento otorgado mediante el Proyecto CI-03-020602-1809-12, a las empresas PDVSA Agrícola y METOR por los aportes financieros y materiales para la ejecución de este trabajo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABD EL-AZIZ A, LUDWICK A, AGLAND H. 2009. Usefulness of raw bagasse for oil absorption: A comparison of raw and acylated bagasse and their components. *Bioresour. Technol.* 100(7):2219-2222.
- ACEVEDO S, COLINA M, DÍAZ A, FERNÁNDEZ N, BEHLING E, MARÍN J, COLINA G. 2007. Activación química del bagazo de caña de azúcar (*Saccharum officinarum*) en la adsorción de níquel (II) en efluentes industriales. *Rev. Téc. Fac. Ing. Univ. Zulia.* 30(3):244-252.
- ARIAS J, PATERNINA E, BARRAGÁN D. 2009. Adsorción física sobre sólidos: Aspectos termodinámicos. *Quím. Nova.* 32(5):1350-1355.
- ASTM (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS). 2009. ASTM D-2854: Standard test method for apparent density of activated carbon. *In: ASTM Committee on Standards. Annual book of American Society for Testing and Materials Standards.* West Conshohocken, PA. DOI: 10.1520/D2854-09.
- ASTM (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS). 2009. ASTM E-11: Standard specification for wire cloth and sieves for testing purposes. *In: ASTM Committee on Standards. Annual book of American Society for Testing and Materials Standards.* West Conshohocken, PA. DOI: 10.1520/E0011-09.
- BNDES. 2008. Bioetanol de caña de azúcar: Energía para el desarrollo sostenible. BNDES Y CGEE, Río de Janeiro, Brasil, pp. 320. Disponible en línea en: <http://www.bioetanoldecana.org/es/download/bioetanol.pdf> (Acceso 12.03.2015).
- BRANDÃO P, SOUZA T, FERREIRA C, HORI C, ROMANIELO L. 2010. Removal of hydrocarbons from aqueous solution using sugarcane bagasse as adsorbent. *J. Hazard. Mater.* 175(3):1106-1112.
- BRITO J, RODRÍGUEZ I. 2006. Propuesta de una tecnología para obtener un biosorbente de Cr³⁺ a partir del bagazo de caña. Escalado a nivel de planta piloto. Cuba: Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas, Facultad de Química-Farmacia [Disertación Grado Master en Ingeniería de Procesos].
- BROWN A, MATELLANES L, MOMENE E, TXARROALDE J, SERANTES M. 2006. El bagazo. Su empleo en composites comerciales reforzados. *Rev. Plást. Mod.* 601:50-52.
- BROWN A, ÁLVAREZ A, LEAL J, RENTÉ A. 2008. Valor agregado del bagazo en el desarrollo de materiales termoplásticos. XVI Forum de Ciencia y Técnica, 1er Taller de Química Sostenible [CD-ROM], La Habana: ICIDCA.
- BROWN A, GÓMEZ A, ÁLVAREZ A, LEAL J, GÓMEZ A, RENTÉ A, RODRÍGUEZ M, PAJES R, MATELLANES L, VILLAMIL W. 2011. Fibras de bagazo como refuerzo en materiales termoplásticos. *ICIDCA.* 45(1):29-36.
- CAMARGO P, PEREIRA A, AKASAKI J, FIORITI C, PAYÁ

- J, PINHEIRO J. 2014. Rendimiento de morteros producidos con la incorporación de ceniza de bagazo de caña de azúcar. *Rev. Ing. Constr.* 29(2):187-199.
- CAMBAR-GALINDO D, COLINA-ANDRADE G, COLINA M, CARRASQUERO-FERRER S, CÓRDOVA A, MARÍN J. 2013. Capacidad adsortiva del carbón activado proveniente de *Hymenaea courbaril* L. y *Saccharum officinarum* (CAB) en la remoción de CO₂. *Ciencia.* 21(3):143-152.
- CAMERO-VEGA H, TORRES-REYES E, HERNÁNDEZ-CASTRO E. 2002. Simulación de un proceso termoquímico para la generación de potencia a partir de biomasa. *Inf. Tecnol.* 13(5):13-20.
- CONTRERAS J, FUENMAYORL H, COLINA M, DÍAZ A, FERNÁNDEZ N, PÉREZ M, COLINA G. 2008. Capacidad adsortiva del carbón activado preparado a partir del bagazo de la caña de azúcar para la adsorción de fenol, 2-clorofenol, 2-nitrafenol y 2,4-dimetilfenol. *Ciencia.* 16(1):111-121.
- CORDEIRO G, TOLEDO R, TAVARES L, FAIRBAIRN R. 2008. Pozzolanic activity and filler effect of sugarcane bagasse ash in Portland cement and lime mortars. *Cem. Concr. Compos.* 30 (5):410-418.
- CORDEIRO G, RANGEL C, BARROSO T. 2010. Avaliação da resistência à compressão, da compacidade e da retração por secagem de argamassas com cinza do bagaço de cana de açúcar com elevado teor de carbono. 52º Congresso Brasileiro do Concreto, Fortaleza, Brazil.
- DANGLAD J. 2010. Uso de partículas hidrofobadas de bagazo de caña en el tratamiento de aguas aceitosas. Barcelona: Universidad de Oriente, Escuela de Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Departamento de Ingeniería Química [Disertación Grado Ingeniero Químico], pp. 100.
- DANGLAD J, MARFISI S, COVA A, LINERO G. 2013. Partículas hidrofobadas de bagazo de caña de azúcar para el tratamiento de hidrocarburos en agua. *Saber.* 25(1):97-103.
- DESCHAMPS G, CARUEL H, BORREDON M, BONNIN C, VIGNOLES C. 2003. Oil removal from water by selective sorption on hydrophobic cotton fibers. *Study of sorption properties and comparison with other cotton fiber-based sorbents.* *Environ. Sci. Technol.* 37(5):1013-1015.
- DEZHI S, CHUNG J, XIAODONG D, DING Z. 1999. Demulsification of water-in-oil emulsion by wetting coalescence materials in stirred- and packed-columns. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 150 (1-3):69-75.
- DIEZ O, CÁRDENAS G, MENTZ L. 2010. Poder calorífico superior de bagazo, médula y sus mezclas, provenientes de la caña de azúcar de Tucumán, R. Argentina. *Rev. Ind. Agríc. Tucumán.* 87(1):29-38.
- GEANKOPLIS C. 1998. Procesos de transporte y operaciones unitarias. Compañía Editorial Continental S.A. de C.V., México, pp. 1007.
- HUANG Z, WANG N, ZHANG Y, HU H, LUO Y. 2012. Effect of mechanical activation pretreatment on the properties of sugarcane bagasse/poly(vinyl chloride) composites. *Composites Part A.* 43 (1):114-120.
- HESSE M, MEIER H, ZEEH B. 2005. Métodos espectroscópicos en Química Orgánica. Síntesis, Madrid, España, pp 4-9.
- HOAREAU W, TRINDADE W, SIEGMUND B, CASTELLAN A, FROLLINI E. 2004. Sugarcane bagasse and curaua lignins oxidatized by chlorine dioxide and reacted with furfuryl alcohol: characterization and stability. *Polym. Degrad. Stab.* 86(3):567-576.
- HUSSEIN M, AMER A, SAWSAN I. 2008. Oil spill sorption using carbonized pith bagasse: trial for practical application. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 5(2):233-242.
- HUSSEIN M, AMER A, SAWSAN I. 2009. Oil spill sorption using carbonized pith bagasse. Application of carbonized pith bagasse as loose fiber. *Global Nest J.* 11(4):440-448.
- IEA (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY). 2009. Bioenergy - A sustainable and reliable energy source. A review of status and prospects. Main Report IEA Bioenergy, New Zealand, p. 108. Disponible en línea en: http://www.globalbioenergy.org/uploads/media/0908_IEA_Bioenergy_-_

- Bioenergy_%E2%80%93_A_sustainable_and_reliable_energy_source_ExSum.pdf (Acceso 13.03.15).
- KIRK R, OTHMER D. 1961. Enciclopedia de tecnología química. Tomo III. Primera edición. UTEHA, Ciudad de México, México, pp. 67-77.
- KULKARNI S, KAWARE J. 2015. Analysis of packed bed adsorption column with low cost adsorbent for cadmium removal. *IJTEE*. 9(1):17-24.
- KULKARNI S, RAJE S, RAJGOR M. 2013. Bagasse ash as an effective replacement in fly ash bricks. *IJETT*. 4(10):4484-4489.
- LEIVA-MAS J, MARTÍNEZ-NODAL P, ESPERANZA-PÉREZ G, RODRÍGUEZ-RICO I, GORDIZ-GARCÍA C. 2012. Absorción de hidrocarburos en columnas rellenas con bagazo: una solución sostenible. *ICIDCA*. 46(3):36-44.
- LUNA-VERA F, MELO-CORTÉS H, MURCIA C, GALVIS I. 2014. Modificación superficial de microfibras de celulosa obtenidas a partir de bagazo de caña de azúcar usando silanización. *Inf. Téc.* 78(2):2256-5035.
- MCCABE W, SMITH J, HARRIOT P. 1991. Operaciones Unitarias en Ingeniería Química. Mc Graw-Hill, Madrid, España, p. 805.
- MARTÍNEZ P, RODRÍGUEZ I, PÉREZ G, LEIVA-MAS J. 2014. Caracterización y evaluación del bagazo de caña de azúcar como biosorbente de hidrocarburos. *Afinidad*. LXXI(565):57-62.
- METCALF & EDDY, INC. 1995. Ingeniería de aguas residuales. Tratamiento, vertido y reutilización. Mc Graw-Hill, Madrid, España, pp. 555.
- MOLINA M, MENA-BRITO C, TAMAYO R, HERNÁNDEZ-CANO G, JANO-ITO M. 2010. Capítulo VII Estado del arte de tecnologías para el aprovechamiento de las energías renovables. In: Centro Mario Molina para Estudios Estratégicos sobre Energía y Medio Ambiente A.C. La ruta de México hacia una economía sustentable de baja intensidad de carbono. Contrato No. SE-S 09/2010. México, pp. 115-154. Disponible en línea en: <http://www.energia.gob.mx/res/1576/Feb2010/CAP%20VI.pdf> (Acceso 12.03.2015).
- MONTGOMERY D. 1991. Diseño y análisis de experimentos. Grupo Editorial Iberoamérica, S.A. de C.V., México, pp. 589.
- NAMASIVAYAM C, KUMAR M, SELVI K, BEGUR R, ASHRUFFUNISSA T, VANATHI T, YAMUNA R. 2001. Waste coir pith - A potential biomass for the treatment of dyeing wastewaters. *Biomass Bioenergy*. 21 (6):477-483.
- ORTIZ P, FONSECA G., RODRÍGUEZ G, MONTENEGRO L. 2006. Biomateriales sorbentes para la limpieza de derrames de hidrocarburos en suelos y cuerpos de agua. *Ing. Invest.* 26(2):20-27.
- PAYNE K, JACKSON C, AIZPURUA C, ROJAS O, HUBBE M. 2012. Oil spills abatement: Factors affecting oil uptake by cellulosic fibers. *Environ. Sci. Technol.* 46(14):7725-7730.
- PRIMERA-PEDROZO O, COLPAS-CASTILLO F, MEZA-FUENTES E, FERNÁNDEZ-MAESTRE R. 2011. Carbones activados a partir de bagazo de caña de azúcar y zuro de maíz para la adsorción de cadmio y plomo. *Rev. Acad. Colomb. Cienc.* XXXV(136):387-396.
- QAISER S, SALEEMI A, UMAR M. 2009. Biosorption of lead (II) and chromium (VI) on groundnut hull: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study. *Electron. J. Biotechnol.* 12(4):1-17. Disponible en línea en: <http://www.ejbiotechnology.cl/content/vol12/issue4/full/6/index.html> (Acceso 12.3.2015).
- RAMALHO R. 1993. Tratamiento de aguas residuales. Reverté, Barcelona, España, pp. 716.
- RAMESH S, GRANDHIMATHI R, NIDHEESH P, BADABHAGNI N, BHARATHI K. 2011. Breakthrough data analysis of adsorption of Cd (II) on coir pith column. *Electron. J. Environ. Agr. Food Chem.* 10(7):2487-2505.
- RAO K, ANAND S, VENKATESWARLU P. 2011. Modeling the kinetics of Cd (II) adsorption on *Syzygium cumini* L. leaf powder in a fixed bed mini column. *J. Ind. Eng. Chem.* 17(2):174-181.
- RIBEIRO T, RUBIO J, SMITH R. 2003. A dried hydrophobic aquaphyte as an oil filter for oil water emulsions. *Spill Sci. Technol. Bull.* 8 (5-6):483-489.

- ROCA G, SÁNCHEZ C, OLIVARES E, BARBOSA L. 2006. Caracterización del bagazo de la caña de azúcar: Parte I: Características físicas. *In*: Encontro de Energia no Meio Rural, 6, Campinas. Proceedings online. Disponible en línea en: <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC000000022006000100036&lng=en&nrm=abn> (Acceso 13.03.15).
- ROCHA G, GONÇALVES A, OLIVEIRA B, OLIVARES E, ROSSELL C. 2012. Steam explosion pretreatment reproduction and alkaline delignification reactions performed on a pilot scale with sugarcane bagasse for bioethanol production. *Ind. Crop. Prod.* 35 (1):274-279.
- SAIFUL S, GHANIEY A, SUHARDY D, FARIZUL K, IRFAN M. 2005. Dye removal from aqueous solution by using adsorption on treated sugarcane bagasse. *Am. J. Appl. Sci.* 2(11):1499-1503.
- SALES A, LIMA S. 2010. Use of brazilian sugarcane bagasse ash in concrete as sand replacement. *Waste Manage.* 30(6):1114-1122.
- SPETH H, PFENNIG A, CHATTERJEE M, FRANKEN H. 2002. Coalescence of secondary dispersions in fiber beds. *Sep. Purif. Technol.* 29 (2):113-119.
- STAEEL C, TAVARES B. 2001. Solid-State carbon-13 NMR. Study of material composites based on sugarcane bagasse and thermoplastic polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* 82 (9):2150-2154.
- TEAS C, KALLIGEROS S, ZANIKOS F, STOUMAS S, LOIS E, ANASTOPOULOS G. 2001. Investigation of the effectiveness of absorbent materials in oil spill clean up. *Desalination.* 140(3):259-264.
- VACCA V, COLINA G, RINCÓN N, DÍAZ A, BEHLING E, MARÍN J, CHACÍN E, FERNÁNDEZ N. 2012 Adsorción para la remoción de compuestos fenólicos presentes en el efluente de un reactor biológico. *Rev. Téc. Fac. Ing. Univ. Zulia.* 35(3):252-260.
- VENEGAS A, BECERRA J. 2006. Determinación de la densidad de materiales con alta porosidad. *RCF.* 38(4):1399-1402.
- XIONG C, JIANG Z, HU B. 2006. Speciation of dissolved Fe (II) and Fe (III) in environmental water samples by micro-column packed with N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine loaded on microcrystalline naphthalene and determination by electrothermal vaporization inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. *Anal. Chim. Acta.* 559(1):113-119.