

Evaluación en campo de material absorbente para recogida de hidrocarburos del petróleo en agua

Field evaluation of absorbent material to collect petroleum hydrocarbons in water

Lester Rivas Trasancos^a, Yamila Navarro Sosa^a, Roberto Romero Silva^a, Miguel Ángel Díaz Díaz^a, Ditter Fernández Rangel^a, Carlos Cesar. Cañete Pérez^a, Daylén Salazar Alemán^a, Danai Hernández Hernández^a

^a Centro de Investigación del Petróleo. Calle Churruca No. 481 e/ Washington y Vía Blanca. Cerro. La Habana, Cuba CP 12000. lester@ceinpet.cupet.cu Teléfonos: 537-6494101 ext.139

Recibido: 28 de enero de 2020.

Aceptado: 12 de mayo de 2020.

RESUMEN

Las regulaciones ambientales mundiales recientes para el vertimiento de petróleo en suelos y aguas han obligado a la aplicación de soluciones utilizando materiales absorbentes. Por este motivo, existe la tendencia a buscar materiales de fibras naturales, por su alta capacidad de absorción y biodegradabilidad. El presente trabajo tiene como objetivo, evaluar la capacidad de absorción de hidrocarburos en agua superficial de un material absorbente elaborado a partir de bagazo modificado. Para determinar dicha capacidad se realizaron pruebas en condiciones dinámicas en una fase acuosa en movimiento (condiciones hidrofílicas) conteniendo hidrocarburos (condiciones oleofílicas) y se realizaron dos pruebas de acuerdo al método (F 726-06 ASTM, 2006) para absorbentes tipo II. La prueba de campo se ejecutó en la laguna de residuales de una Empresa Comercializadora de Combustibles depositando almohadillas absorbentes con un peso base seca de 4 kg. Transcurrido el tiempo de la prueba dinámica fueron retiradas y pesadas. La cantidad de hidrocarburo absorbido se determinó por el método gravimétrico. La mejor capacidad de absorción fue de 2,24 g de hidrocarburo/4 kg de absorbente, obtenida a las 24 horas de haber depositado el material, siendo estos resultados similares a los reflejados en la literatura para este tipo de material.

Palabras clave: absorción de hidrocarburos; material absorbente; capacidad de absorción.

ABSTRACT

Recent global environmental regulations for the dumping of oil in soils and waters have forced the application of solutions using absorbent materials. For this reason, there is a tendency to look for natural fiber materials, due to their high absorption and biodegradability. The objective of this work is to evaluate the absorption capacity of hydrocarbons in surface water of an absorbent material made from modified bagasse. To determine this capacity, tests were performed under dynamic conditions in an aqueous phase in motion (hydrophilic conditions) containing hydrocarbons (oleophilic conditions) and two tests were performed according to method (F 726-06 ASTM, 2006 for type II absorbents). The field test was carried out in the waste lagoon of a Fuel Trading Company depositing absorbent pads with a dry base weight of 4 kg. After the time of the dynamic test, they were removed and weighed. The amount of hydrocarbon absorbed was determined by the gravimetric method. The best absorption capacity was 2,24 g of hydrocarbon / 4 kg of absorbent, obtained within 24 hours of having deposited the material, these results being similar to those reflected in the literature for this type of material.

Keywords: hydrocarbon absorption; absorbent material; absorption capacity.

INTRODUCCIÓN

La contaminación con petróleo de los suelos y sistemas acuíferos ecológicamente sensibles es un problema ambiental global importante. Se estima que más de 8 millones de toneladas métricas de petróleo se liberan anualmente al medio ambiente global por derrames, fugas, afloramientos naturales, producción costa afuera, transportación, aguas residuales industriales y escurrimientos urbanos (Allan, 2005).

El daño que ocasiona depende del tipo de petróleo y su procedencia. Los productos livianos como la gasolina y el diésel, son más tóxicos que los crudos ya que se evaporan a gran velocidad, y los crudos pueden permanecer por mucho tiempo en la zona donde haya ocurrido el derrame.

Los derrames de petróleo y sus derivados en el ámbito mundial, han provocado una severa contaminación del suelo y de los cuerpos de agua. Estos compuestos son tóxicos para los seres vivos ya que son mutagénicos y carcinogénicos (Flores., *et al.* 2001).

El manejo inadecuado de los materiales y residuos peligrosos ha provocado en el mundo un grave problema de contaminación de los suelos y los cuerpos de agua. Los accidentes que han producido derrames de petróleo y productos refinados, causan daños ambientales importantes a los ecosistemas en las áreas donde han ocurrido los incidentes, los que generalmente se encuentran cercanos a zonas de importancia y fragilidad ecológica, como parques nacionales, reservas de fauna, cuencas hidrográficas y asentamientos urbanos (Origel & Torres, 2002).

Se han podido detectar numerosos casos de derrames terrestres, marítimos y lacustres, debidos al manejo irregular de sistemas de bombeo, transporte en tuberías, almacenamiento en tanques, manejo de plantas, transporte marítimo y terrestre (Origel & Torres, 2002), pérdidas por roturas de los oleoductos ya sean accidental o intencionalmente, colisiones, encallamientos y muchas causas más (ITOPF, 2005).

Los métodos tradicionales desarrollados para el tratamiento de efluentes han sido estudiados a fondo, definiéndose de forma muy clara las deficiencias que los mismos presentan. Entre las principales desventajas de estos procedimientos se encuentran las bajas eficiencias que se alcanzan, los altos costos de operación, insumos y requerimientos, obligando al hombre a encontrar nuevas soluciones (Teas, 2002; Brito, 2006; Aloma, 2011; Ortiz, 2006; Martinez 2008). Investigaciones recientes han demostrado que algunos materiales pueden ser empleados como sorbentes de hidrocarburos. Tal es el caso de fibras de palma, coco, caña de azúcar, buchón de agua, tallos de flores, cabellos humanos, plumas de pollos, entre otros (Knight, 2000; Ortiz, 2006, Salazar 2012).

Los pasos generales en la metodología utilizada para la mitigación y limpieza de hidrocarburos son: 1. Contención, 2. Recolección, y 3. Limpieza y disposición. En general los sorbentes de hidrocarburos se utilizan en las tres etapas, en la contención se pueden utilizar barreras rellenas de material sorbente que al mismo tiempo contienen y retienen el hidrocarburo en su estructura; en la recolección usar dichas barreras o almohadillas de material sorbente al igual que el material suelto; también, el uso de sorbentes es apropiado en

las etapas finales de limpieza o para ayudar en la remoción de películas delgadas de hidrocarburo de los sitios inaccesibles (Ortinez., *et al.* 2003)

En áreas susceptibles, como por ejemplo pantanos, los sorbentes naturales pueden inmovilizar el hidrocarburo y dejar que este se degrade naturalmente (Ecopetrol, 1996). 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 (Armada *et al.* 2008).

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.

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 (López Valdivia, 2002) (Crissafully, 2008) (Brandao *et al.*, 2010) (Leiva y col., 2012), así como la fibra de kenaf combinada con una o más especies de hongos (Callahan, 2007).

Entre los absorbentes oleofílicos que se comercializan internacionalmente se pueden nombrar los productos ECOSORB de Agroforestal San Remo C. A., el material ABSORB LIPOFILICO de la firma ABASTECIMIENTO TOTAL S.A. de Argentina, un absorbente industrial base zeolita de (SEPIOLSA, 2008), 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 y genera residuos de incineración inferiores al 0,05 %.

El Biomatrix Gold (BIOTECDES, 2008) 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 calorífico 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 (Zhang, 2010).

El Sphagnum magellanicum es un musgo que puede absorber 23 g de hidrocarburos en cuestión de segundos y está en camino de convertirse en una excelente alternativa para limpiar los derrames de petróleo que dejan en ríos y suelos las voladuras de oleoductos en Colombia (UNIMEDIOS, 2008). La sorprendente capacidad de absorción de esta capa vegetal y otras especies orgánicas, como la fibra de coco, ha sido comprobada por investigadores de la Universidad Nacional de Colombia (Ortiz *et al.*, 2006). Los mismos mediante un tratamiento superficial en horno (secado controlado), carbonizaron esas

estructuras y lograron cambiar las propiedades de la especie y convertirla en un material hidrófobo.

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 (Ortiz et al., 2006). Se evaluó la capacidad de sorción de tres materiales: fibra de caña, fibra de coco y buchón de agua (lirio acuático), con tres hidrocarburos: 35, 30 y 25^o API, y dos tipos de agua: destilada y marina artificial, adaptando la norma (ASTM F-726) y siguiendo la metodología sugerida por el protocolo canadiense “Oil Spill Sorbents: Testing Protocol and Certification Listing Program”.

Se encontró que los tres materiales evaluados (fibra de caña, fibra de coco y buchón de agua) tienen una capacidad de sorción igual o superior a un material comercial contra el cual fueron comparados. Se observó que los resultados de la capacidad de sorción 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 los tres hidrocarburos: 35, 30 y 25^o API. Se encontró que los materiales alcanzan 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 CU23392 es un producto desarrollado para la recogida y absorción de hidrocarburos fundamentalmente en aguas (Armada et al., 2009), el cual ha sido utilizado a pequeña escala. La invención consiste en un procedimiento de obtención de un material absorbente a partir de un producto biodegradable residuo de la industria azucarera, el bagazo, para ser empleado en el tratamiento a derrames de hidrocarburos en cuerpos de agua y suelos y el producto obtenido aprovecharlo en la agricultura como fertilizante orgánico después de acondicionar el mismo (composting) o directamente como combustible.

En la etapa 8 del proyecto 6002 Identificación de productos para la recogida y absorción de hidrocarburos en suelos y aguas. (Díaz et al., 2014) se evaluó, a escala de banco en el laboratorio y de una pequeña prueba piloto en el separador de una refinería, la aplicación del material absorbente bagazo modificado químicamente para la recogida de hidrocarburos en derrames en agua, quedando como recomendación del informe presentado, realizar pruebas a mayor escala y evaluar la conservación del material.

MATERIALES Y MÉTODOS.

Preparación y conservación del material.

Se prepararon 60 kg de material absorbente bagazo modificado (BM) base seca mediante tratamiento químico con hidróxido de sodio y peróxido de hidrógeno (Armada et al., 2009). Para ello, se utilizó bagazo suministrado por el central Boris Luis Santa Coloma de la provincia Mayabeque, correspondiente a la zafra azucarera 2015-2016, el cual fue secado previamente por 72 horas a temperatura ambiente (30-32 °C). Se trabajó con un tamaño de partículas en el rango de 0,08 a 3,5 mm y relación de absorción de agua de 5,10 g agua/g absorbente (Díaz et al., 2014).

Para evaluar el almacenamiento y conservación del material se acondicionó un área en el local de Planta Piloto correspondiente a la Unidad Científica Tecnológica de Base (UCTB) Catálisis del Centro de Investigación del Petróleo (CEINPET), el cual reúne las características para ser utilizado con este fin: techo en buenas condiciones, buena iluminación y ventilación, libre de moho, roedores e insectos (ITOPF, 2012).

El material obtenido fue envasado en bolsas de polietileno y dispuestos sobre pallets de madera.

La conservación del material se evaluó durante un período de 6 meses. Se tomaron muestras del material a 0, 3 y 6 meses y se evaluaron los parámetros pH, conductividad eléctrica, contenido de humedad (H), materia orgánica (MO), concentración de microorganismos totales (CMOT), concentración de microorganismos degradadores de hidrocarburos (CMDH), nitrógeno total (N_T) y fósforo total (P_T).

Las condiciones ambientales del área de almacenamiento fueron registradas durante el periodo de prueba. Las variables temperatura (T °C) y humedad relativa (HR %) se midieron con la estación de condiciones atmosféricas portátil de alta precisión SKYWATCH GEOS 11, de la firma suiza JDC Instruments de medición de velocidad ($\pm 2\%$) y dirección de viento, presión barométrica (± 1.5 hPa), temperatura ambiente (± 0.5 °C) y humedad relativa ($\pm 2\%$). Los números en paréntesis indican la precisión para cada parámetro.

En la tabla 1 se relacionan las mediciones de temperatura (°C) y humedad relativa (%HR) durante el tiempo de almacenamiento y conservación.

Confección de las almohadillas absorbentes.

Para la realización de la prueba de absorción en campo, el material absorbente se envasó en almohadillas confeccionadas con tela de gasa de dimensiones 100 cm de largo x 0,25 cm de ancho, conteniendo 2 kg de absorbente base seca cada una.

Ensayo de capacidad de absorción del bagazo modificado.

Para determinar la capacidad de absorción al material obtenido se le realizaron pruebas en condiciones dinámicas en una fase acuosa en movimiento (condiciones hidrofílicas) conteniendo hidrocarburos (condiciones oleofílicas) y se realizaron dos pruebas cortas (1 hora) y larga (24 horas) de acuerdo al método F 726-06 (ASTM, 2006) para absorbentes tipo II.

El ensayo se ejecutó, depositando las almohadillas absorbentes con un peso base seca 4 kg en la laguna de residuales de la Empresa Comercializadora de Combustibles Villa Clara. Posteriormente transcurrido el tiempo de las dos pruebas dinámicas fueron retiradas y pesadas.

Análisis de capacidad de sorción de hidrocarburos.

Para el análisis experimental de capacidad de absorción de hidrocarburos, se seleccionó la metodología descrita en la Norma ASTM D 1141, F-728 y en el protocolo canadiense “Oil Sorbente: Testing Protocol and Certification listing program”, en la cual se determina la masa de crudo sorbido por gramo de material absorbente mediante la ecuación:

$$Ca = \frac{mt - mo}{mo} \quad (1)$$

Donde:

Ca = Capacidad de sorción.

mt = Masa de material impregnado (peso del sorbente e HC sorbido).

mo = Masa del material sorbente seco.

Alternativas de manejo y disposición para el bagazo modificado evaluado en campo.

La disposición final del bagazo modificado después de utilizado en las pruebas se evaluó, utilizando dos variantes de manejo a escala de banco. Para la primera variante Compostero 1 (C-1; C-1.1), se analizó la posible autodegradación del material y la segunda variante Compostero 3 (C-3; C-3.1) consistió en la aplicación de un proceso de biorremediación al mismo.

La variante 1 consistió en agrupar el bagazo modificado utilizado en la prueba dinámica. La cantidad de producto fue de 4 Kg, dividido en dos réplicas de 2 Kg. Ambas cantidades fueron expuestas a una remoción, aireación, humectación periódica y tiempo de luz solar, por espacio de 30 días.

La variante 2 incluyó la aplicación de un proceso de biorremediación al bagazo modificado tras ser utilizado en la prueba dinámica. El tratamiento se realizó durante 30 días, con aireación, humectación periódica y tiempo de luz solar. Se estableció una base de cálculo de 4 Kg para una relación 1:1 (2Kg de suelo limpio, 2Kg de bagazo modificado). Se empleó el suelo limpio colectado en el desbroce de una obra en construcción. Las cantidades de nitrógeno y fósforo fueron garantizadas con la adición de urea (5,39 g) y fosfato diamónico (DAP) (1,03 g), según relación C/N =60 y C/P 800 a tiempo (0 días).

Seguimiento analítico de las variantes evaluadas

El seguimiento analítico durante el proceso ejecutado incluyó la caracterización química y microbiológica de las muestras, mediante la realización de los ensayos: grasas y aceites (G y A), hidrocarburos totales (HCT), pH (T °C), conductividad eléctrica, contenido de humedad (%H), materia orgánica (%MO), conteo de microorganismos totales (CMOT), conteo de microorganismos degradadores de hidrocarburos (CMDH), contenido de nitrógeno total (N total) y fósforo total (P total). Los análisis se realizaron a tiempo 0 y 30 días. Para todos los análisis químicos y microbiológicos, las muestras fueron homogenizadas y secadas. Se tomó una muestra representativa para ser analizada.

Para el seguimiento analítico de las variantes, las muestras fueron tomadas mediante el muestreo por cuarteo. Se procesó adicionalmente una muestra del suelo limpio capa vegetal, utilizado para la variante 2.

Métodos de ensayos utilizados

En el estudio del contenido de nitrógeno total y fósforo total se empleó el método ISO 10048 E, para la determinación del pH y la Conductividad eléctrica, se emplearon métodos standards establecidos en la NC 32: 2009 y el método descrito en el Manual de técnicas de análisis de suelos. Los análisis se le realizaron al bagazo natural y al modificado químicamente. Los ensayos de G y A e HCT se ejecutaron según metodologías establecidas internacionalmente (EPA 3540C, 1996) (APHA, 2005).

El análisis microbiológico para el CMOT se realizó por el método ISO 8199:2005, con medio Agar Triptona Soya y el CMDH según lo descrito en Appl. Environ. 1981. MBH Medium (Modified Bushnell and Hass Salt solution).

Las determinaciones del contenido de humedad se realizaron por el Método P001 BBSS. Determinación del contenido de humedad en suelos y sedimentos (2000), y el contenido de materia orgánica según Método P002 BBSS. Determinación del contenido de materia orgánica en suelos y sedimentos (2000). Se calcularon las tasas de biodegradación según la siguiente expresión:

$$TB = \frac{CI - CF}{CI} * 100 \quad (2)$$

Donde:

TB: tasa de biodegradación (%).

CI: Concentración Inicial de G y A e HCT (mg/kg).

CF: Concentración Final de G y A e HCT (mg/kg).

Diseño experimento superficie de respuesta (compósito central)

Para evaluar la conservación del material se elaboró un diseño de experimentos de compósito central (superficie de respuesta) con 2 factores de diseño según experiencias conocidas. Para esto se utilizó el programa Design Expert versión 6.0.1 de Stat – Ease Corporation (2000). Los factores de diseño seleccionados fueron: pH y tiempo. Los parámetros de optimización seleccionados fueron el contenido de humedad y el contenido de materia orgánica.

Para evaluar la capacidad de sorción del material se elaboró un diseño de experimentos de compósito central (superficie de respuesta) con 3 factores de diseño, según experiencias conocidas. Para esto se utilizó el programa Design Expert versión 6.0.1 de Stat – Ease Corporation (2000). Los factores de diseño seleccionados fueron: tiempo de contacto, HR% y temperatura (°C). El parámetro de repuesto seleccionado fue la absorción (g HC/g absorb)

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Resultados del estudio de conservación del material

En la tabla 2 se muestran los resultados de la caracterización química y microbiológica del material. Se aprecia una variación no uniforme en las características del material durante el tiempo de almacenamiento, aunque los parámetros se mantienen en un rango relativamente estrecho.

Resumen del diseño

Resumen del diseño

Tipo de estudio	Superficie respuesta	Experimentos	9
Diseño Inicial	Compósito Central	Bloques	sin bloques
Modelo de diseño	Cuadrático		

Respuesta	Nombre	Unidades	Obs	Mínimo	Máximo	Modelo
Y1	H	%	9	10,39	22,00	cuadrático
Y2	MO	%	9	16,50	68,30	cuadrático
Factor	Nombre	Unidades	Tipo	Bajo Real	Alto Real	Niveles
A	pH	u	Numérico	6,00	9,00	3
B	tiempo	meses	Numérico	0,000	6,00	3

Ecuación final en términos de factores reales:

$$H = 10,39 + 6,54054 \cdot 10^{-15} \cdot \text{pH} + 1,80500 \cdot t - 3,48909 \cdot 10^{-16} \cdot \text{pH}^2 + 0,021667 \cdot t^2 - 2,74477 \cdot 10^{-16} \cdot (\text{pH} \cdot t)$$

Con relación al contenido de humedad del absorbente, se aprecia en el modelo cuadrático obtenido que el peso fundamental está dado por el tiempo de conservación.

Ecuación final en términos de factores reales:

$$\text{MO} = 68,3 + 1,34482 \cdot 10^{-13} \cdot \text{pH} - 29,48333 \cdot t - 1,06068 \cdot 10^{-14} \cdot \text{pH}^2 + 4,07222 \cdot t^2 + 6,59535 \cdot 10^{-15} \cdot \text{pH} \cdot t$$

Con relación a la materia orgánica, se aprecia en el modelo cuadrático obtenido que el peso fundamental está dado por el tiempo de conservación, donde se refleja una disminución de su contenido con el incremento del tiempo de conservación.

Soluciones numéricas de Optimización

Se encontraron 10 soluciones numéricas en las cuales ninguno de los dos factores individualmente tiene efecto sobre los resultados de optimización, siendo seleccionada la que se refiere a continuación.

Solución	pH*	tiempo*	Deseada	
1	7,98	2,46	1,000	Seleccionada

*no tiene efecto en los resultados de optimización.

Resultados del ensayo de capacidad de sorción del producto en las pruebas dinámicas.

Los resultados de esta prueba se reportan en la tabla 3, obteniendo los valores de capacidad de sorción en gramos de hidrocarburo por gramo de material ensayado.

Se aprecia que la mejor capacidad de sorción fue la obtenida a 24 horas de haber aplicado el material sin conservar y conservado (2,23 – 2,24) g de hidrocarburo / 4 kg de absorbente, respectivamente. Estos resultados son similares a los obtenidos por (Díaz et al., 2014), que reportan hasta 5,13 g de hidrocarburo/10 kg de material absorbente para diesel y hasta 5,72 g de hidrocarburo/10 kg de absorbente para crudo; si se tiene cuenta que para el ensayo ejecutado la cantidad de material absorbente fue de 4 kg.

Se evidencia que la capacidad de sorción para la prueba corta disminuyó en el material conservado y se mantuvo constante en la larga tanto para el producto conservado como el sin conservar.

Análisis del experimento compósito central (superficie de respuesta)

Resumen del diseño

Tipo de estudio	Superficie respuesta				Experimentos	11
Diseño Inicial	Compósito Central				Bloques	sin bloques
Modelo de diseño	Cuadrático					
Respuesta	Nombre	Unidades	Obs	Mínimo	Máximo	
Modelo						
Y1	Absorción	g HC/g absorb	11	1,28	2,24	Lineal
Factor	Nombre	Unidades	Tipo	Bajo Real	Alto Real	Niveles
A	tiempo	h	Numérico	1,00	24,00	3
B	HR	%	Numérico	59,30	63,60	3
C	Temperatura	°C	Numérico	32,40	34,50	3

Ecuación Final en Términos de Factores reales:

$$ABS = 1,00872 + 0,03971 * tiempo + 5,42636 * 10^{-3} * HR - 1,5873 * 10^{-3} * Temperatura$$

Con relación a la capacidad de sorción, se aprecia en el modelo lineal obtenido que el peso fundamental está dado por el tiempo de contacto con el contaminante, donde se refleja que con el incremento de este aumenta la capacidad de sorción.

Soluciones numéricas de Optimización

Se encontraron 7 soluciones numéricas en las cuales los tres factores tienen efecto sobre los resultados de optimización, siendo seleccionada la que se refiere a continuación.

Número	tiempo	HR	Temperatura	Absorción	Deseada
1	5,59	63,6	32,40	1,52422	0,601 Seleccionada

Resultados de las alternativas de manejo y disposición del material.

Caracterización suelo limpio

Las concentraciones de Grasas y Aceites (G y A) e Hidrocarburos totales (HCT) obtenidas para el suelo capa vegetal (tabla 4), reafirman su aceptación y utilización en el proceso propuesto. El pH y la conductividad eléctrica reportan valores aceptables según norma vigente.

Las concentraciones obtenidas de microorganismos degradadores de hidrocarburos (tabla 4), permiten afirmar su contribución microbiana al proceso en la degradación del contaminante.

Seguimiento químico – microbiológico de las variantes

En la tabla 5 se muestran los resultados del seguimiento químico – microbiológico de las dos variantes propuestas para lograr el manejo y disposición final del producto después de utilizado

Las concentraciones obtenidas de microorganismos totales y degradadores de hidrocarburos para las muestras evaluadas en ambos tratamientos favorecen la biota necesaria y acción metabólica suficiente para la degradación de los contaminantes. Los contenidos de nitrógeno y fósforo total al inicio de los procesos eran suficientes para lograr la estimulación requerida por los microorganismos, sus contenidos disminuyen en el tiempo debido a su consumo por los mismos. El pH y la conductividad se mantuvieron durante todo el ensayo dentro de los rangos establecidos.

Los resultados obtenidos para la autodegradación (V1) a 30 días de iniciado los procesos reportan Tasa de biodegradación (TB %) de G y A de 4,4-8,3%, lo que indica que existió degradación del contaminante, aunque la variación acontecida responde sólo a la heterogeneidad obtenida en la toma de la muestra. Algo similar ocurre para los HCT de la misma variante, siendo la TB de 9-14 %.

Análisis estadístico de varianza para ambas variantes de tratamiento

El análisis estadístico de varianza de dos factores con varias muestras por grupo (tabla 7) que se realizó a los resultados obtenidos para las dos variantes de tratamiento evaluadas (autodegradación y biorremediación), refleja que hay diferencias significativas entre los tratamientos ($F_{\text{exp}} > F_{0,95}$), los contaminantes (G y A e HC) y en las interacciones tratamientos – contaminantes.

La prueba F para la comparación de varianzas de ambos tratamientos con relación al contenido de hidrocarburos (HC), refleja en la (tabla 8) que no hay diferencias significativas ($F_{\text{exp}} < F_{0,95}$) entre los tratamientos evaluados.

Tabla 1. Condiciones ambientales del área de almacenamiento.

Fecha	Temp. (°C)	%HR
11/03/16	32,6	59,6
13/03/16	34,5	59,3
13/04/16	33,2	59,1
14/04/16	30,9	69,7
08/05/16	31,4	58,6
15/05/16	28,5	72,4
06/06/16	31,0	68,3
23/06/16	30,4	70,3
06/07/16	31,4	58,6
20/07/16	30,2	58,1
08/08/16	34,5	62,2
24/08/16	32,4	63,6
Promedio	32,0	63,3

Fuente: Propia elaboración.

Tabla 2. Caracterización química – microbiológica del material durante el almacenamiento.

Código	Tiempo (meses)	pH (25 °C)	COND $\mu\text{S}/\text{cm}$ (25 °C)	H %	Materia Orgánica (%)	CMOT UFC/g suelo	CMDH UFC/g suelo	N Total %	P Total (mg/kg)
93	0	7,88 \pm 0,67	566 \pm 1,4	10,39	68,3	1,9 x 10 ⁸	< 1	1,0	1,34
331	3	9,09 \pm 0,67	188 \pm 1,4	16,0	16,5	1,8 x 10 ⁸	< 1	2,0	< 1,0
374	6	6,18 \pm 0,53	583 \pm 1,5	22,0	38,0	3,0 x 10 ¹²	1,4 x 10 ⁶	1.09	3,42

Fuente: Propia elaboración.

Tabla 3. Resultados obtenidos en las pruebas dinámicas con 4000 g de bagazo modificado.

Material	Peso final 1 hora (g)	Capacidad de Sorción (Ca) Absorción/Adsorción (g HC / g absorbente) 1 hora	Peso final 24 horas (g)	Capacidad de Sorción (Ca) Absorción/Adsorción (g HC / g absorbente) 24 horas
Sin conservar	9000	1,40	12000	2,23
Conservado	8000	1,28	11000	2,24

Fuente: Propia elaboración

Tabla 4. Caracterización suelo limpio.

Código	pH (25 °C)	COND μS/cm (25 °C)	G y A (grav) (mg/kg)	HCT ^(grav) (mg/kg)	CMOT UFC/g suelo	CMDH UFC/g suelo	N Total %	P Total (mg/kg)
365	8,18 ± 0,70	124 ± 0,3	3580 ± 1,0	2040 ± 0.31	1,5 x 10 ²	6,2 x 10 ⁴	12,02	5,62
NC 819:201 0	6-8	≤200 mS/cm	10000		-	-	-	-
Ercoli, 2000	-	-	-	-	10 ⁴ - 10 ⁵	10 ³ - 10 ⁴	-	-

Fuente: Propia elaboración

COND: Conductividad Eléctrica.**G y A:** Grasas y Aceites.**HC:** Hidrocarburos totales**CMOT:** Conteo de microorganismos totales.**CMDH:** Conteo de microorganismos degradadores de hidrocarburos.**UFC/g suelo:** Unidades formadoras de colonias / gramos suelo.**N Total:** Nitrógeno total.**P Total:** Fosforo total.

Tabla 5. Seguimiento químico– microbiológico de alternativas de manejo para el absorbente.

(Código) Variante 1 (V1) Variante 2 (V2)	Tiempo (días)	pH (25 0C)	COND μS/cm (25 oC)	G y A(grav) (mg/kg)	HC (grav) (mg/kg)	CMOT UFC/g suelo	CMDH UFC/g suelo	N Total %	P Total (mg/k g)
(353) V1.	0	6,62 ±0,56	135,6 ± 0,3	376600 ± 56	198740 ± 29,81	3,0 x 10 ⁹	8,5 x 10 ⁴	1,18	0,53
(354) V1.	0	6,83 ±0,58	143,3 ± 0,4	473830 ± 71	295390 ± 44,31	7,0 x 10 ⁹	1,6 x 10 ⁵	6,01	1,84
(357) V2.	0	7,70 ±0,65	230,0 ± 0,6	175420 ± 26	107980 ± 16	1,7 x 10 ¹⁰	6,0 x 10 ³	10, 30	4,36
(358) V2.	0	7,36 ±0,63	305,0 ± 0,8	233900 ± 35	128510 ± 19,28	2,8 x 10 ¹⁰	2,7 x 10 ⁵	21, 96	5,17
(409) V1.	30	6,12 ±0,52	180 ± 0,5	434340 ± 65	254190 ± 38	1,4 x 10 ¹⁰	3,3 x 10 ⁶	7,01	0,804
(410) V1.	30	6,09 ±0,52	166,2 ± 0,4	453100 ± 68	268980 ± 40	3,5 x10 ¹⁰	2,6 x 10 ⁶	19,22	0,804
(413) V2.	30	7,06 ±0,60	327 ± 0,8	107990 ± 16	57630 ± 9	2,5 x10 ¹¹	3,6 x 10 ⁶	9,84	4,931
(414) V2.	30	7,12 ± 0,61	315 ± 0,8	164140 ± 25	87770 ± 13	5,0 x 10 ¹¹	1,6 x 10 ⁶	9,02	4,931
NC 819:2010	-	6-8	≤200 mS/cm	10000		-	-	-	-
Ercoli, 2000	-	-	-	-	-	10 ⁴ - 10 ⁵	10 ³ - 10 ⁴	-	-

Fuente: Propia elaboración.

Tabla 6. Tasa de biodegradación a los 30 días de tratamiento.

Tipo de tratamiento	Variante	TB (%) G y A	TB (%) HCT
Autodegradación	V1	8,33	13,95
Autodegradación	V1	4,37	8,94
Biorremediación	V2	38,44	46,63
Biorremediación	V2	29,82	31,77

Fuente: Propia elaboración

CONCLUSIONES

El análisis estadístico de la conservación demostró con relación al contenido de materia orgánica del material que la incidencia fundamental está dada por el tiempo de conservación, pues se refleja una disminución de esta con el incremento del tiempo. Con relación al contenido de humedad del absorbente, se aprecia en el modelo cuadrático obtenido que el peso fundamental está dado por el tiempo de conservación. El análisis estadístico de la capacidad de sorción demostró que la mayor incidencia está dada por el tiempo de contacto con el contaminante, pues refleja que, con el incremento de este, aumenta la capacidad de sorción. Las mejores capacidades de sorción se obtuvieron, para el material sin conservar y conservado a las 24 horas. El análisis de ambas variantes de tratamiento evidenció que, aunque disminuyeron las concentraciones de los contaminantes evaluados, el tiempo del proceso ejecutado es insuficiente para lograr una mayor remoción. La biorremediación resultó ser la variante más efectiva con tasas de biodegradación promedio de 40 % para los HCT y de 34 % para las G y A.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Allan, K. A. Environmental Geochemistry. Master Sci. Degree Thesis. Texas A & M Univ. 2005.
- Armada, A., Barquinero, E., Menéndez, C., Díaz, M., Capote, E., & Díaz, M. (2009). Procedimiento de obtención de un material adsorbente, biodegradable para el tratamiento a residuos y derrames de petróleo y el producto obtenido. Patente No. 23392 (Solicitud 2007-0125). Recuperado de <https://patentscope.wipo.int>.
- Armada, A., Barquinero, E., & Capote, E. (2008). Empleo de bagazo como material Absorbente en derrames de petróleo. ICIDCA. 2008, 42 (1-3), pp. 96 – 100. ISSN 0138-6204.
- APHA-AWWA-WEF. Standard Methods for the examination of water and wastewater. (2005) 21st ed. United Book Press Inc., Baltimore.
- American Standard Test Method (2006). ASTM. F 726-06. Standard Test Method for Sorbent Performance of Adsorbents. Vol. 11.05.
- American Standard Test Method (1999). ASTM 1141. F 728-99. Standard Test Method for Sorbent Performance of Adsorbents.y protocolo canadiense “Oil Sorbente: Testing Protocol and Certification listing rogram”, 1999.
- BIOTECDES. (2008). BiomatrixGold, una solución 100% natural, biodegradable. Madrid.
- Brandao, T.C., Souza, C., & Ferreira, C. (2010). Removal of petroleum hydrocarbons from aqueous solution using sugar cane bagasse as adsorbent. J. Hazard. Mater 175(1-3): 1106-1112, 2010.

- Callahan, W.S. (2007). Device and method for collection and biodegradation of hydrocarbon fluids. US Patent 0207533.
- Crisafully, M. (2008). Removal of some polycyclic aromatic hydrocarbons from petrochemical wastewater using low cost adsorbents of natural origin. *Bio. Technol.* 99(10): 4515-4519.
- Cutler, T.D., Dohl, L. F., Dohl, R. F., & Hauer, J.E. (1996). Biodegradable and bioremedialabsorbent compound for liquids. US Patent 5554575. 1996.
- Díaz, D. M *et al.* (2014). Proyecto 6002. Identificación de productos para la recogida y absorción de hidrocarburos en suelos y aguas Etapa 08. Evaluar a escala piloto la aplicación de materiales absorbentes para recogida de hidrocarburos en derrames en aguas y suelos. Biblioteca del Centro de Investigación del Petróleo (CEINPET) 2014.
- Empresa Colombiana de Petróleos. S.A. ECOPETROL. (1996). Plan Nacional de Contingencia, Sistema nacional de equipos y expertos en control de derrames y escapes de hidrocarburos., Tomo I, Descripciones Básicas, 1996.
- Flores, N *et al.* (2001). Utilización de lodos residuales en la restauración de suelos contaminados con hidrocarburos. VI Congreso Nacional de Ciencias Ambientales, Pachuca, México.
- Ercoli, E. (2001). “Análisis y evaluación de parámetros críticos en biodegradación de HC en suelos”. Univ. Nac. de Cuyo, Argentina.
- Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (2009). ININ Material extrayente para la descontaminación de los cuerpos en agua y aguas residuales, a partir de bagazo de caña. Patente MX 265726 (Solicitud 1999-004699). México.
- ITOPF (2005). The International Tanker Owners Pollution Federation, Ltd. 2006, Oil Tanker SIPI Statistics.
- ITOPF (2012). Uso de materiales adsorbentes en la respuesta a derrames de hidrocarburos. Documento de Información técnica.
- International Organization for Standardization (1991). ISO 10048 E. Determinación de Nitrógeno Total en suelos.
- International Organization for Standardization (2005). ISO 8199, con medio Agar Triptona Soya. Conteo Total de Bacterias.
- Leiva Mas, J., Martínez, P., Esperanza, G., Rodríguez, I., & Gordiz, C. (2012). Absorción de hidrocarburos en columnas rellenas con bagazo: una solución sostenible. *ICIDCA*, vol. 46, no. 3 (sept. – dic.), pp. 36 - 44.
- López Valdivia, H. (2002). Sorbent prepared from sugar cane bagasse for treating water bodies and wastewaters. Patente MX9904699. ININ, México.

- Manual de técnicas de análisis de suelos (2015). Recuperado de <http://www2.inccc.gob.mx/publicaciones/libros/509/análisis>.
- Método P00 1 BBSS. (2000). Determinación del contenido de humedad en suelos y sedimentos.
- Método P00 2 BBSS. (2000). Determinación del contenido de materia orgánica en suelos y sedimentos. 2000.
- Norma Cubana NC 32: 2009. Calidad del suelo. Determinación del pH y la conductividad eléctrica en el extracto de saturación.
- Norma Cubana NC 819: 2010. Manejo de Fondaje de tanques y sus derivados.
- Origel-Gutiérrez, G., & Torres-Rodríguez, V. (2002). Mapa de amenaza de contaminación por derrames de hidrocarburos en una región tropical de México., Unidad de Geotermia, Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE), A.P. 1-475, Cuernavaca, Mor., México, 2002.
- Ortíz, O., *et al.* (2003). La restauración de suelos contaminados con hidrocarburos en México. *Gaceta Ecológica*, ISSN-e 1405 -2849, No. 69, 2003, pp. 83-82.
- Ortiz, D. P., Andrade, F., Rodríguez, G., & Montenegro, L, C. (2006). Biomateriales sorbentes para la limpieza de derrames de hidrocarburos en suelos y cuerpos de agua. *Ingeniería e Investigación*. vol. 26 no. 2, May/Aug.
- SEPIOLSA. (2008). Absorbente industrial de máximo rendimiento. España. <https://www.sepiolsa.es>.
- Silva, T.V. (2002), Method of oil cleanup uszing coconut coir pith. US Patent 6391120.
- Unidad de Medios de Comunicación Universidad Nacional de Colombia. UNIMEDIOS (2008). Planta antiterrorista. Universidad Nacional de Colombia. Recuperado de <http://www.unal.edu.co/>.
- United States Environmental Protection Agency (1996). US EPA 3540C. Soxhlet Extraction. CD Rom. Rev. 3.
- Appl. Envirom. 1981. MBH Medium (Modified Bushnell and Hass Salt solution). Microorganismos degradadores de hidrocarburos, 1981.
- Zhang, Y. (2010). Peat adsorbent for treating petroleum polluted soil and its treatment method. Petro China Co. Ltd. Peop. Rep. China. 6 pp. 101711974 A 20100526.