

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**EVALUACIÓN DE FIBRAS VEGETALES COMO SORBENTES
DE HIDROCARBUROS DERRAMADOS EN AGUA**

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Bernal Q., Nathalie.
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2011

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

EVALUACIÓN DE FIBRAS VEGETALES COMO SORBENTES DE HIDROCARBUROS DERRAMADOS EN AGUA

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Alí Lara.

TUTOR EXTERNO: Prof. Fernando Morales.

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Bernal Q., Nathalie.
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2011

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller Nathalie Bernal Quiñones, titulado:

**“EVALUACIÓN DE FIBRAS VEGETALES COMO SORBENTES
DE HIDROCARBUROS DERRAMADOS EN AGUA”**

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudio conducente al título de Ingeniero Químico, y sin que esto signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran **APROBADO**



Prof. Johnny Vásquez
Tutor Académico



Prof. Johnny Casanova
Jurado



Prof. María Rodríguez
Jurado



Prof. Fernando Morales
Tutor Externo



DEDICATORIA

A Dios y a la Virgen por nunca abandonarme y darme las fuerzas para seguir adelante.

A mis padres, Guadalupe Quiñones y Antonio Bernal, por ser mis guías, mi inspiración, mi motor, MI TODO.

Por enseñarme a luchar y a levantarme sin importar que tanto duela la caída.

Mami, este trabajo es por ti y para ti.....gracias por nunca dejar de confiar en mí, hasta en los momentos en que yo no lo hacía!! Por siempre decirme que SI PUEDO.

Papi, esto va a dedicado a ti y en honor a todo el esfuerzo y el apoyo que siempre me has brindado, gracias por siempre llevarme de la mano y darme la tenacidad y el ímpetu para seguir adelante.

A mi hermano, mi mayor orgullo, te lo dedico y espero que sea de ejemplo que si podemos lograr lo que nos proponemos y que nuestro limite es el cielo.

Bernal Q., Nathalie.

EVALUACIÓN DE FIBRAS VEGETALES COMO SORBENTES DE HIDROCARBUROS DERRAMADOS EN AGUA

Tutor académico: Prof. Alí Lara. **Tutor externo** Prof. Fernando Morales.

Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.

2011, 100 pp.

Palabras claves: Fibras naturales, Sorbentes, Derrames, Hidrocarburos, Fibras de Coco, Bagazo de Caña de Azúcar, Aserrín de Pino, Sorción.

Resumen. En el presente estudio se evaluó el uso de fibras vegetales, tales como: fibra de coco, bagazo de caña de azúcar y aserrín de pino como materiales sorbentes para la contención de derrames de hidrocarburos en cuerpos acuáticos y se comparó el desempeño de estos materiales con relación a un producto comercial actualmente empleado para tal fin. Las evaluaciones realizadas incluyeron la determinación de la capacidad de sorción máxima de hidrocarburos (Ca) empleando crudo Mesa (30 °API) y crudo Sinco (25 °API), tanto en agua dulce como en agua salada. Posteriormente, los materiales vegetales fueron modificados térmicamente a 280-300 °C durante 5 minutos y se reevaluó su capacidad de sorción con el objeto de estudiar posibles cambios en su comportamiento. Finalmente, se determinó la capacidad calorífica y la capacidad de biodegradación de los residuos generados durante el proceso de sorción, como alternativas de disposición final de estos residuos. El proceso de biodegradación fue realizado mediante la técnica de bioestimulación, durante un período de 90 días. Asimismo, se realizaron pruebas complementarias de evaluación de toxicidad de hidrocarburos empleando semillas de Lechuga (*Lactuca sativa*).

Los resultados demostraron que todos los materiales evaluados pueden potencialmente, ser usados como sorbentes en la mitigación y limpieza de derrames de hidrocarburos sobre cuerpos de agua, siendo el bagazo de caña de azúcar el material sorbente más eficiente según los criterios evaluados en esta investigación e incluso comparable al desempeño del producto comercial, arrojando una capacidad de sorción máxima promedio de 6,8 y 7,6 gramos de hidrocarburo por gramo de fibra para el crudo Mesa y Sinco, respectivamente. Respecto al tratamiento térmico, este sólo resultó ser significativo para el bagazo de caña de azúcar, mejorando su capacidad de sorción. Tanto el aprovechamiento del poder calorífico de los residuos como su biodegradación, representan alternativas viables para la disposición final de los mismos.

ÍNDICE DE CONTENIDO

CAPÍTULO I. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN	3
I.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
I.2 ANTECEDENTES.....	4
I.3 OBJETIVOS	7
I.3.1 Objetivo general	7
I.3.2 Objetivos específicos.....	7
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO.....	9
II.1 FIBRAS NATURALES	9
II.1.1 Clasificación de las fibras naturales	9
II.1.2 Composición química de las fibras naturales	10
II.1.2.1 Hemicelulosa.....	11
II.1.2.2 Celulosa.....	11
II.1.2.3 Lignina	12
II.1.3 Aplicaciones industriales de las fibras naturales	12
II.2 FIBRA DE COCO.....	13
II.2.1 Características de la fibra de coco	14
II.3 FIBRA DE BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR.....	15
II.3.1 Características del bagazo de caña de azúcar	16
II.3.2 Composición del bagazo de caña de azúcar	16
II.4 ASERRÍN DE PINO	17
II.4.1 Características del aserrín de pino	18
II.5 PETRÓLEO	19
II.5.1 Composición.....	19
II.5.2 Clasificación	20
II.6 HIDROCARBUROS TOTALES DE PETRÓLEO (HTP)	20
II.7 DERRAME DE HIDROCARBUROS EN EL AGUA.....	21
II.7.1 Comportamiento de los derrames de hidrocarburos en el agua.....	21
II.7.2 Técnicas de mitigación y limpieza en derrames de hidrocarburos...	23
II.8 SORBENTES.....	27
II.9 TRATAMIENTO DE RESIDUOS SÓLIDOS PETROLIZADOS	29

ÍNDICE DE CONTENIDO (CONTINUACIÓN)

II.9.1	Tecnologías de tratamiento.....	29
II.9.1.1	Biorremediación.....	30
II.9.2	Criterios de limpieza.....	31
II.10	TOXICIDAD	31
CAPÍTULO III. MARCO METODOLÓGICO		34
III.1	Metodología experimental general.....	34
III.2	Procedimiento experimental para la adecuación y caracterización de los materiales orgánicos naturales.	36
III.2.1	Adecuación del material vegetal	36
III.2.1.1	Recolección y limpieza	36
III.2.1.2	Secado	37
III.2.1.3	Molienda y tamizado.....	37
III.2.2	Caracterización del material vegetal a emplear	38
III.2.2.1	Test de flotabilidad.....	38
III.2.2.2	Comportamiento térmico	39
III.2.2.3	Densidad aparente	39
III.2.2.4	Test de inflamabilidad.....	40
III.2.2.5	Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	40
III.3	DISEÑO DE EXPERIMENTOS PARA DETERMINAR LA CAPACIDAD DE SORCIÓN DE LOS MATERIALES ORGÁNICOS NATURALES A UTILIZAR	40
III.3.1	Análisis de datos	42
III.4	DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD MÁXIMA DE SORCIÓN	42
III.4.1	Procedimiento para cuantificar el porcentaje de humedad de la mezcla sorbente/hidrocarburo	43
III.4.2	Procedimiento para cuantificar los hidrocarburos totales de petróleo (HTP)..	44
III.5	MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LAS FIBRAS VEGETALES PARA MEJORAR EL PROCESO DE SORCIÓN DE HIDROCARBUROS. LIVIANOS-MEDIANOS.....	45
III.6	IDENTIFICACIÓN DE LA FIBRA VEGETAL Y CONDICIONES DE APLICACIÓN MÁS EFICIENTE	45

ÍNDICE DE CONTENIDO (CONTINUACIÓN)

III.7 EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE SORCIÓN (Ca) DEL MATERIAL CELULÓSICO SELECCIONADO EN UN SISTEMA CONTÍNUO	46
III.8 DETERMINACIÓN DEL CALOR DE COMBUSTIÓN DE LA MEZCLA SORBENTE/HIDROCARBURO	47
III.9 PREPARACION DE MICROCOSMOS PARA EL PROCESO DE BIORREMEDIACIÓN DEL RESIDUO SORBENTE-HIDROCARBURO	49
III.9.1 Evaluación de proceso de biotratamiento mediante la cuantificación de los hidrocarburos totales de petróleo (HTP)	50
III.10 DETERMINACIÓN DE LA TOXICIDAD EN LOS MICROCOSMOS DURANTE EL PROCESO DE BIORREMEDIACIÓN	51
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	53
IV.1 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL VEGETAL EMPLEADO.	53
IV.1.1 Caracterización física	53
IV.1.2 Caracterización estructural	54
IV.2 DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE SORCIÓN MÁXIMA	56
IV.2.1 Capacidad de sorción máxima del material vegetal natural.	56
IV.2.2 Modificación térmica del material vegetal empleado.	60
IV.2.3 Capacidad de sorción del material vegetal modificado.	64
IV.3 DEFINICIÓN DE LAS CONDICIONES DE APLICACIÓN Y MATERIAL SORBENTE MÁS EFICIENTE	66
IV.4 DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE SORCIÓN DEL MATERIAL VEGETAL SELECCIONADO, EN UN SISTEMA CONTINUO	68
IV.5 CUANTIFICACIÓN DEL CALOR DE COMBUSTIÓN DE LA MEZCLA SORBENTE/HIDROCARBURO MAS EFICIENTE	69
IV.6 EVALUACIÓN DEL PROCESO DE BIOTRATAMIENTO	70
IV.6.1 Cuantificación de los hidrocarburos totales de petróleo (HTP) durante el proceso de biorremediación.	70
IV.7 DETERMINACIÓN DE LA TOXICIDAD DURANTE EL PROCESO DE BIOTRATAMIENTO	73

ÍNDICE DE CONTENIDO (CONTINUACIÓN)

IV.7.1	Evaluación de toxicidad al inicio del proceso de biorremediación.....	73
IV.8	Evaluación de la toxicidad durante el proceso de biorremediación.....	74
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES		77
V.1	CONCLUSIONES	77
V.2	RECOMENDACIONES	79

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura No. 1. Palma de coco (<i>Cocos Nucífera L</i>), Cocos.	13
Figura No. 2. Partes del fruto del coco.	14
Figura No. 3. Cultivo: Caña de azúcar.....	15
Figura No. 4. Plantación de pino Caribe. Tronco del pino.	18
Figura No.5 Procesos naturales que ocurren en un derrame de petróleo.....	23
Figura No.6. Barreras de contención utilizadas en los derrames de hidrocarburos. ...	26
Figura No.7 Barco especial de recolección de petróleo derramado.....	26
Figura No. 8. Sorbentes sintéticos de diversas formas: Tubulares, almohadillas y en rollos.....	29
Figura No. 9. Morfología de la semilla y la plántula de lechuga.	33
Figura No. 10 Esquema de la metodología general para la adecuación y caracterización de las fibras vegetales a emplear.....	36
Figura No 11. Materiales celulósicos a emplear: (a) Fibra de Coco, (b) Bagazo de caña de azúcar y (c) Aserrín de pino.....	37
Figura No 12. Sistema utilizado para el análisis por tamizado.....	38
Figura No. 13. Equipo empleado para el análisis termogravimétrico.....	39
Figura No 14. Esquema de la metodología seguida para determinar la capacidad de sorción máxima.....	41
Figura No 15. (a) Plancha de agitación magnética (b) Recipiente con drenaje.....	42
Figura No 16. Material comercial sorbente utilizado en derrames de hidrocarburos.43	
Figura No 17. Diagrama de un extractor Acelerado Dionex ASE 350.....	44
Figura No 18. Mufla empleada para la modificación térmica del material vegetal...45	
Figura No 19. Cuerpo hídrico simulado (CHS).	47
Figura No 20. Diagrama de una bomba calorimétrica de volumen constante.	48
Figura No 21. Bandejas utilizados en el proceso de biorremediación.	50
Figura No 20. Microscopia electrónica de la fibra de coco: (a) Corte longitudinal, (b) Corte transversal.....	54

ÍNDICE DE FIGURAS (CONTINUACIÓN)

Figura No 21. Microscopia electrónica del bagazo de caña: (a) Corte longitudinal, (b) Corte transversal.....	55
Figura No 22. Microscopia electrónica del aserrín de pino: (a) Corte longitudinal, (b) Corte transversal.....	55
Figura No 23. Capacidad de sorción de hidrocarburo liviano (30 °API) con materiales celulósicos ($p \leq 0,05$).....	56
Figura N° 24. Capacidad de sorción de hidrocarburo mediano (25 °API) con materiales celulósicos ($p \leq 0,05$).....	57
Figura No 25. Capacidad de sorción de hidrocarburos mediano-liviano con materiales celulósicos. (a) En Agua dulce. (b) En Agua salada. ($p \leq 0,05$).....	59
Figura No. 26 Análisis termogravimétrico de los materiales celulósicos. (a) Bagazo de caña de azúcar, (b) Fibra de coco, (c) Aserrín de pino.....	62
Figura No. 27. Materiales celulósicos antes y después del tratamiento térmico: (a) Fibra de Coco, (b) Bagazo de caña de azúcar y (c) Aserrín de pino.....	63
Figura No. 28 Capacidad de sorción de hidrocarburo mediano-liviano con materiales celulósicos con y sin modificación ($p \leq 0,05$): (a) y(c) Agua dulce. (b) y (d) Agua salada.....	64
Figura No. 29 Cuerpo hídrico simulado (CHS): (a) Antes del vertimiento de crudo, (b) Material sorbente impregnado (después de 5 minutos).....	68
Figura No. 30 Porcentaje de HTP en el suelo durante el proceso de biotratamiento (90 días).....	71
Figura No. 31 Porcentaje de biodegradación del proceso de biotratamiento para cada ensayo.....	72
Figura No. 32 Elongación del hipocotilo en mm (promedio por réplica) a diferentes concentraciones de elutriado de la muestra contaminada al 10% en peso de crudo Sinco ($p \leq 0,05$).....	73
Figura No. 33 Porcentaje de inhibición del hipocótilo para los dos ensayos durante el proceso de biorremediación.	75

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N° 1. Densidad aparente del material celulósico.	53
Tabla N° 2. Test de flotabilidad y flamabilidad del material celulósico.....	54
Tabla N° 3 Abreviaturas.....	56
Tabla N° 4. Selección del material vegetal por criterio de aplicación y eficiencia....	66
Tabla N° 5. Resumen comparativo del comportamiento del bagazo de caña y producto comercial como medio sorbente en relación a la capacidad de sorción (g HC/ g Material	67
Tabla No. 6 Capacidad de sorción del bagazo de caña de azúcar en diferentes condiciones hidrodinámicas	69
Tabla N° 7. Capacidades caloríficas de sustancias combustibles. (Kurt et al, 2006)	70

INTRODUCCIÓN

El presente trabajo Especial de Grado se llevó a cabo con la finalidad de evaluar el uso de fibras naturales de tipo vegetal, como medios de contención en derrames de hidrocarburos livianos-medianos sobre cuerpos de agua, ofreciendo de esta manera una alternativa eficaz de limpieza y recolección de hidrocarburos vertidos utilizando materiales y procedimientos de mínimo impacto al ambiente.

En el Capítulo I se presenta el planteamiento del problema, el cual expone la necesidad de desarrollar nuevas tecnologías de mitigación y limpieza de derrames de hidrocarburos sobre cuerpos de agua. Así mismo, se señalan los trabajos de investigación realizados bajo la misma filosofía que anteceden a este proyecto, los cuales sirven como referencia para la elaboración y desarrollo del mismo. De igual manera, se plantean los objetivos a seguir para dar cumplimiento al propósito de esta investigación.

En el Capítulo II, se muestran los conceptos y aspectos teóricos relevantes necesarios para facilitar la comprensión del tema desarrollado en el presente trabajo. Se abordan los conceptos relacionados con las fibras naturales, haciendo énfasis en las fibras vegetales empleadas en esta investigación. También se describen algunos fundamentos teóricos vinculados con los derrames de hidrocarburos en el agua, los sorbentes utilizados en las operaciones de limpieza y recolección de derrames y las técnicas de biorremediación empleadas para la disposición final de desechos petrolizados.

Seguidamente, en el Capítulo III, referente al marco metodológico, se exponen los pasos y procedimientos seguidos para dar cumplimiento a cada uno de los objetivos planteados en esta investigación. Se explica de manera detallada la metodología empleada, describiéndose paso a paso los procedimientos implementados, resaltando los de caracterización del material vegetal, determinación de la capacidad máxima de sorción de hidrocarburos y evaluación del proceso de biotratamiento de desechos petrolizados.

En el Capítulo IV, se reportan y se discuten los resultados obtenidos durante el desarrollo de este trabajo de investigación, en concordancia con los objetivos planteados inicialmente. Finalmente, se presentan en el Capítulo V, las conclusiones y recomendaciones recopiladas en este Trabajo Especial de Grado.

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

I.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Desde 1960 el uso de la energía se ha incrementado paulatinamente como resultado del crecimiento económico, el aumento de población y progreso social. Según datos de la Organización de Países Exportadores de Petróleo (OPEP), se espera que para el periodo 2007 – 2030 este incremento sea de un 42%. Aunque se está trabajando en nuevas formas de energías renovables, la realidad es que los combustibles fósiles son los que satisfacen cerca de un 80% de la demanda mundial y seguirá jugando un papel primordial hacia el 2030.

Ahora bien, la industria petrolera en las distintas etapas de su cadena de producción y distribución origina residuos y desechos que afectan negativamente al ambiente. Particularmente, durante el transporte de hidrocarburos vía marítima han ocurrido derrames de los mismos y sus derivados, que como principal consecuencia ocasiona el deterioro y destrucción de la flora y fauna, a causa de: (a) envenenamiento de las especies por los distintos componentes, (b) pérdida del hábitat de los animales, (c) afectación de la microfauna existente hasta unos 30 m de profundidad, (d) disminución de la calidad del agua, entre otras. Así como también ocasionan trastornos en el ciclo reproductivo y el desarrollo normal de los organismos acuáticos, deterioro del hábitat costero y disminución de la calidad de vida.

En Venezuela, existe el Decreto 2635 de la Gaceta Oficial N° 5.245 correspondiente a las Normas para el control de la recuperación de materiales peligrosos y el manejo de los desechos peligrosos, que entre otros aspectos norma los desechos provenientes de las actividades de: exploración – producción (E&P) y Minería. Lamentablemente no se ha producido la investigación y desarrollo científico que permita el soporte y la

evolución de dicho reglamento en función de los avances tecnológicos. De allí la necesidad de desarrollar tecnologías de mitigación y limpieza de derrames de hidrocarburos que sean eficaces, amigables al ambiente y económicamente rentables, para minimizar el impacto negativo, ya sea en suelo, aire y agua, donde la contaminación por hidrocarburos genera daños no solo de tipo ambiental, sino también de índole social, económico y de salud pública afectando de manera significativa a la calidad de vida. En este orden de ideas, el presente proyecto tiene como propósito desarrollar un método de recolección y limpieza de hidrocarburos derramados sobre cuerpos de agua, específicamente basándose en el empleo de materiales orgánicos de tipo vegetal como barreras de sorción, de mínimo impacto al ambiente y que ofrezcan una tecnología alternativa de fácil y rápida aplicación con alto rendimiento en la remoción y contención de los hidrocarburos derramados.

I.2 ANTECEDENTES

Martínez, Pérez, Rodríguez, Serrano y Castellanos. (2009) señalan en su trabajo de investigación que el empleo de materiales lignocelulósicos produce resultados importantes en cuanto a la remoción de hidrocarburos en derrames, ofreciendo de esta manera una alternativa viable para la limpieza de aguas contaminadas que presentan un alto contenido de grasas, aceites e hidrocarburos.

Estos autores realizaron diversos experimentos para evaluar la factibilidad de utilizar el bagazo de caña de azúcar como biomaterial sorbente con la finalidad de ser utilizado en la operación de limpieza de aguas oleosas. Para ello, evaluaron la capacidad máxima de sorción, determinando la masa de hidrocarburo sorbido por gramo de material sorbente a diferentes granulometrías (una gruesa: con un tamaño de partícula de 0,21-0,35 mm y otra fina dada por una tamaño de 0,16-0,31 mm) empleando combustible diesel regular como sorbato. Para los ensayos utilizaron dos tiempos de contacto (24 y 72h) y diferentes condiciones hidrodinámicas (con y sin agitación previa) en el sistema bagazo-agua-hidrocarburo.

Martínez, et al. (2009) demostraron que no existen diferencias estadísticamente significativas en la capacidad máxima de sorción de diesel entre el uso de una granulometría u otra tanto en sistema dinámico como estático. Por ello sugieren trabajar en condiciones estáticas y sin homogenización inicial. Sin embargo los mayores valores de remoción para diesel se alcanzaron cuando se utilizó el bagazo de caña de azúcar natural previamente secado con una granulometría de +0,16-0,21 mm y 24 h de contacto, demostrándose que este material tiene potencialidades como sorbente de hidrocarburos y representa una eficiente, económica y segura alternativa para la limpieza de aguas oleosas.

Motivados por los numerosos accidentes que han producido derrames terrestres, marítimos y lacustres de petróleo y productos refinados, los cuales han causado daños ambientales importantes a los diferentes ecosistemas Ortiz, Andrade, Rodríguez y Ruiz (2004) realizaron estudios enfocados en la identificación y evaluación de diversos materiales orgánicos naturales que puedan ser empleados como sorbentes en las operaciones de limpieza de derrames de hidrocarburos, tanto en suelos como en cuerpos de agua.

Dichos investigadores evaluaron tres materiales lignocelulósicos como lo son la fibra de coco, bagazo de caña de azúcar y buchón de agua (*Eichhornia crassipes*), como materiales sorbentes de hidrocarburos. Para ello, desarrollaron ensayos de sorción con tres tipos de hidrocarburos, 35, 30 y 25 °API y dos tipos de agua, destilada y marina artificial siguiendo las normas ASTM F-728/F-726 y el protocolo canadiense “Oil Sorbent: Testing Protocol and Certification Listing Program”. Determinaron la masa de hidrocarburo sorbido por gramo de material sorbente mediante la ecuación No. 1:

$$Ca = \frac{m_t - m_0}{m_0} \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde:

C_a = Capacidad de sorción (g/g).

m_t = Masa de material impregnado (g).

m_0 = Masa del material sorbente seco (g).

Adicionalmente Ortiz et al. (2004) realizaron un tratamiento térmico al material vegetal, sometiendo al mismo a un análisis termogravimétrico seleccionando un rango de temperatura de 180-200 °C en el cual el material vegetal estará expuesto a una modificación térmica con el fin de mejorar las capacidades de sorción y respuesta en caso de derrames de los materiales naturales antes mencionados. De igual manera, se determinó la masa de hidrocarburo sorbido por gramo de material sorbente utilizado, así como también la cinética de sorción con los tres hidrocarburos, registrando la ganancia en peso del material sorbente con hidrocarburo a diferentes tiempos (desde 5 segundos de contacto con el hidrocarburo hasta 24 horas después).

Según estos autores, los materiales evaluados son efectivos para ser usados como materiales sorbentes de hidrocarburos presentando capacidades de sorción igual o superior a la de los materiales comerciales. En este sentido, el buchón de agua presentó el mejor desempeño con el hidrocarburo de 35° API, no obstante, su aplicación es desfavorable en derrames de hidrocarburos en cuerpos de agua debido a su naturaleza hidrofílica. Tanto la fibra de coco como la de caña de azúcar arrojaron buenos resultados para hidrocarburos de 30 y 25 °API derramados en aguas tranquilas y turbulentas así como también en suelos. Estos investigadores señalan que la adsorción, predomina en el caso de los hidrocarburos pesados, ya que la viscosidad de los mismos facilita el taponamiento de las estructuras de entrada de los materiales celulósicos impidiendo la acumulación y retención de hidrocarburo en los espacios capilares de las fibras. En el caso de hidrocarburos livianos-medianos, por el contrario, también ocurre la absorción.

En su investigación Ortiz et al. (2004), encontraron que estos materiales celulósicos alcanzan su saturación en menos de un minuto, presentando una etapa inicial de rápida velocidad de sorción, lo cual permite el control y limpieza de derrames y/o

escapes de hidrocarburos de forma rápida y efectiva. De igual manera, especifican que mediante el tratamiento térmico, los materiales fibra de caña y buchón de agua mejoran su hidrofobicidad, lo que hace que el mismo sea una alternativa para mejorar las propiedades de los materiales sorbentes.

I.3 OBJETIVOS

En base a la información presentada, en este trabajo de investigación se plantearon el siguiente objetivo general y los objetivos específicos.

I.3.1 Objetivo general

Determinar la factibilidad del uso de materiales orgánicos naturales, como lo son la fibra de coco (*Cocos Nucífera*), el bagazo de caña de azúcar (*Saccharum officinarum*) y el aserrín de pino (*Pinus Caribea*), como barreras sorbentes en la contención de derrames de hidrocarburos livianos-medianos sobre cuerpos de agua.

I.3.2 Objetivos específicos

- (a) Caracterizar las fibras vegetales a emplear, para determinar sus propiedades físicas y garantizar su aplicación en cuerpos de agua contaminados con hidrocarburos de petróleo.
- (b) Determinar la capacidad de sorción de las fibras vegetales utilizadas mediante técnicas gravimétricas.
- (c) Modificar las propiedades de las fibras vegetales a emplear mediante la aplicación de un tratamiento térmico, para mejorar potencialmente el proceso de sorción de hidrocarburos livianos-medianos.
- (d) Evaluar la capacidad de sorción de hidrocarburos livianos-medianos por parte de la fibra vegetal más eficiente en un sistema continuo, con la finalidad de simular las condiciones reales de un cuerpo de agua.

- (e) Determinar el calor de combustión de la mezcla sorbente/hidrocarburo empleando el material vegetal más eficiente como medio sorbente, con la finalidad de emplearla como combustible.
- (f) Preparar microcosmos de la mezcla sorbente-hidrocarburo empleando el material vegetal más eficiente como sorbente, y suelo virgen, a fin de realizar ensayos de biodegradación aeróbica por bioestimulación.
- (g) Evaluar la tasa de toxicidad de los microcosmos durante el proceso de biodegradación, mediante la aplicación de bioensayos de toxicidad aguda y crónica con semillas de lechuga (*Lactuca sativa* L).

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

En este capítulo se presentan una serie de conceptos teóricos que son necesarios para la comprensión de los aspectos involucrados en el desarrollo de este proyecto.

II.1 FIBRAS NATURALES

Se conoce con el nombre genérico de “fibras” a un amplio conjunto de materiales que tienen en común la característica de poseer un alto valor de la relación longitud/diámetro (l/d). Suele llamarse fibra natural a cualquier filamento plegable parecido a un cabello, obtenido directamente de una fuente animal, vegetal o mineral cuyo diámetro es muy pequeño en relación con su longitud (Castro y Palencia., 2006; Valles, 2002).

En previas investigaciones, se ha determinado que las fibras naturales ofrecen grandes ventajas técnicas, económicas, ecológicas y ambientales pues dentro de sus características se destacan la amplia disponibilidad, diversidad, resistencia, posibilidad de ser reciclado y adecuadas propiedades mecánicas (Gómez, Jarones, 2001).

II.1.1 Clasificación de las fibras naturales

De acuerdo a su origen, pueden ser:

✓ Fibras animales o proteicas

Esta clasificación separa las fibras que provienen del exterior de los animales de las que proceden del interior, esto debido a que, además de ser dos categorías distintas también su composición química es diferente (Romero, 2006).

✓ **Fibras minerales**

Estas fibras se forman directamente por el proceso mineral natural, o bien por fragmentación de cristales más grandes. Se obtienen de minerales de estructura fibrosa, siendo una de la más importante el asbesto o amianto, el cual está compuesto principalmente de silicato de magnesio (Castro y Palencia, 2006).

✓ **Fibras vegetales o celulósicas**

Las fibras vegetales pueden clasificarse tomando en consideración su origen anatómico, su tipificación botánica, sus usos, etc. Sin embargo comercialmente se pueden clasificar en:

- *Fibras vegetales duras*

Son aquellas que tienen su origen en las hojas, como el fique, abacá, piña, palmas, entre otras. Son fibras de hojas de monocotiledóneas donde cada una es un cordón fibroso o un haz vascular que posee un alto contenido de lignina y una textura rígida (Villareal, 2005).

- *Fibras vegetales blandas*

Obtenidas básicamente del floema (corteza), que son los tejidos del sistema vascular de la planta. Estas fibras son de tallos de dicotiledóneas (plantas con flor) tales como el lino, algodón, coco, entre otras; pueden estar más o menos lignificadas, son suaves, elásticas y flexibles. También son importantes las fibras de la madera de los árboles, que son usadas para la fabricación del papel (Castro y Palencia, 2006).

II.1.2 Composición química de las fibras naturales

La composición química de las fibras naturales varía en función del tipo y origen de la fibra. Contienen principalmente distintas proporciones de celulosa, hemicelulosa, pectina y lignina. Usualmente, la composición está dada por un 60-80 % de celulosa y hemicelulosa, un 5-20 % de lignina, hasta un 5 % de pectina y agua. Además, las fibras contienen bajos porcentajes de cera (Bledzki y Gassan, 1999).

Las proporciones de estos compuestos varían de una planta a otra, en respuesta a las condiciones del entorno. Como consecuencia de esta variabilidad las propiedades y características físicas de las fibras no son homogéneas (Betancourt, Gañan, Jimenez y Cruz, 2009).

Mwaikambo y Ansell (2002) señalan que la composición química ayuda a determinar las propiedades y los usos de las fibras. Por ejemplo, la lignina facilita la reacción entre las fibras y algunos agentes químicos permitiendo así una mejor respuesta a las modificaciones químicas como la acetilación. Un contenido más alto de celulosa en la fibra conduce a una rigidez más alta y, por lo tanto, resulta más conveniente para el refuerzo de resinas.

II.1.2.1 **Hemicelulosa**

No es un compuesto concreto, engloba un conjunto de compuestos polimerizados y ramificados de masa molecular inferior a 30000, la cual contiene de 50 a 200 unidades de D-xilosa ($C_5H_{10}O_5$) o de D-manosa ($C_5H_{10}O_6$) (Camps y Martín 2008).

Sin embargo, se puede definir la hemicelulosa, también llamada poliosa, como una cadena de glucosa más corta que la celulosa, la cual forma parte de la pared celular. Su función principal en las fibras es ser intermediaria entre la celulosa y la lignina (Castro y Palencia, 2006).

II.1.2.2 **Celulosa**

La celulosa es un hidrato de carbono incoloro, de peso molecular elevado, y fórmula global representada por $(C_6H_{10}O_5)_n$. Es un polímero lineal formado por numerosos bloques de celobiosa, es decir, unidades de glucosa unidas covalentemente por medio de un enlace glucosídico (Gutiérrez, 2000).

La celulosa constituye el polisacárido más importante de las células vegetales ya que forma la estructura microfibrilar de la pared celular alrededor de la cual yacen las otras sustancias (Lindorf y Rodríguez, 2006).

II.1.2.3 Lignina

Químicamente la lignina se puede definir como un polímero tridimensional amorfo que contiene numerosos núcleos aromáticos fenólicos, derivados alcohólicos del ácido cinámico. La lignina (del latín “lignum”, leño) es, después de la celulosa, el principal componente de las fibras naturales, de naturaleza no polisacárida que se sitúa entre las capas de celulosa cuya función es asegurar protección contra la humedad y los agentes atmosféricos además de actuar como elemento aglomerante de las fibras. La composición elemental de la lignina varía entre el 61-65% de carbono, 5-6,2% de hidrógeno, y el resto oxígeno (Barba, 2002).

II.1.3 Aplicaciones industriales de las fibras naturales

Según un reporte de la FAO (2004), las fibras se utilizan por lo general en una gran variedad de productos y de muchas formas. Entre las aplicaciones figura el uso como relleno, o refuerzo; aislamiento, o el uso como elementos estructurales, y productos desechables o duraderos como:

- Hilos y textiles;
- Cuerdas, bramantes y redes;
- Telas no tejidas, tejidos;
- Productos de papel y cartón;
- Embalajes;
- Materiales de edificios y construcciones, tableros de fibra, aislamiento, geotextiles; y
- Compuestos y piezas para automóviles.

La estructura de las fibras naturales permite su utilización como elemento filtrante. Debido a que las fibras naturales son químicamente activas y poseen una gran área superficial, pueden ser modificadas para lograr un intercambio iónico efectivo. Una

aplicación importante para este tipo de fibras modificadas se daría en procesos para la conservación y la limpieza del ambiente. Existen dos ámbitos para la conservación y limpieza del ambiente en los cuales podrían usarse las fibras naturales: el tratamiento de sustancias orgánicas y aceites, y el tratamiento de metales pesados (Madera, Aguilar y Vázquez, 2000).

II.2 FIBRA DE COCO

La palma de coco o cocotero (*Cocos Nucífera L*) es la palmera más cultivada e importante del mundo ya que actualmente es la principal especie productora de grasa vegetal. Es una de las plantas que proporciona una mayor diversidad de productos del mundo, siendo una de las más conocidas e importante económicamente en las costas tropicales y en algunos lugares fuera de la zona tropical. Su cultivo se localiza en Indonesia, India, Filipinas, Malasia, Centroamérica y África tropical (Alvarez, 2008).



Figura No. 1.Palma de coco (*Cocos Nucífera L*), Cocos. (Fuente: INFOAGRO, s.f.)

La fibra de coco (Figura. No. 1) pertenece a la familia de las fibras duras, tales como el "sisal", el "henequén" y "abacá". Es una fibra multicelular que tiene como principales componentes la celulosa y el leño (lignina), lo que confiere elevados índices de rigidez y dureza (Alvarez, 2008). Se obtiene de la masa fibrosa de color pardo rojizo contenida entre la cáscara o corteza del coco y la parte externa del núcleo del fruto de la palma de coco (Maneira Dos Santos, 2006).

El fruto del coco, observado en la figura No. 2 es una drupa, formado por una epidermis lisa, un mesocarpo espeso (también conocido como estopa) del cual se extrae la fibra. En el interior se encuentra el endocarpo que es una capa fina y dura de

color marrón llamada hueso o concha, envuelto por él se encuentra el albúmen sólido o copra que forma una cavidad grande donde se aloja el albúmen líquido, también conocido como agua de coco. El embrión se encuentra próximo a dos orificios del endocarpo, envuelto por el albúmen sólido (Alvarez, 2008).

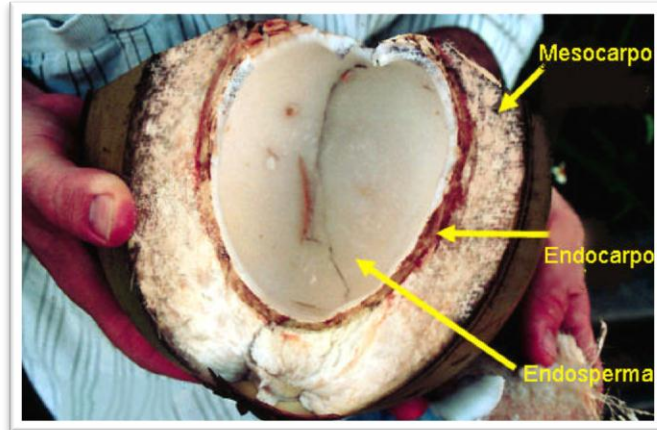


Figura No. 2. Partes del fruto del coco. (Fuente: Huamán Pino, 2005)

II.2.1 Características de la fibra de coco

La corteza del coco, también llamada copra del Coco, representa el 35% del total del fruto y su espesor varía entre 3 y 5 cm. El 90% de la corteza está formada por la “fibra”. El 10% restante llamado “medula” contiene pectinas, taninos y otras sustancias solubles en agua (Infoagro, s.f).

La fibra de coco, también llamada fibra de bonote, posee una de las concentraciones más altas de lignina entre las fibras de origen vegetal. Es por ello que es considerado como un material lignocelulósico muy versátil gracias a que tiene varias características físicas valiosas que provienen de su estructura, entre las que destacan, su longitud, fineza, resistencia mecánica, rigidez, y resistencia a la humedad, siendo además muy resistentes a la biodegradación e ignición y con muy baja conductividad térmica (Rout, 2001).

La fibra de coco se usa principalmente para relleno de muebles y colchones, así como en cepillos, sogas y cuerdas. Sin embargo, la capacidad de recuperación del bonote y

su biodegradabilidad también han encontrado aplicación en los geotextiles (por ejemplo, filtros para drenaje), materiales de aislamiento y para calafateo naval. Se utilizan láminas de bonote para asientos y tableros de automóviles (FAO, 2009).

II.3 FIBRA DE BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR

Como se puede observar en la figura No.3, la caña de azúcar (*Saccharum officinarum* L.) es una planta herbácea perenne, originaria del extremo oriente y perteneciente a la familia de las gramíneas, posee tallos (cañas) macizos de 2-5 m de altura con 5-6 cm de diámetro y hojas de 0,5-1 m de largo (Guerrero, 1999).

La caña de azúcar constituye el cultivo sacarífero más importante del mundo, responsable del 70% de la producción total de azúcar. Este cultivo genera el 50% de la producción agrícola nacional destinada únicamente a la obtención de azúcar procesada en los centrales azucareros distribuidos en casi todas las zonas agrícolas del país (INIA, s.f).



Figura No. 3. Cultivo: Caña de azúcar (Fuente: Gomez, 1995)

Entre los desechos y residuos formados durante el proceso de industrialización de la caña de azúcar, se encuentran la melaza y el bagazo, los cuales conforman más del 25% del desecho, el cual está constituido principalmente por materiales lignocelulósicos (Vega-Baudrit, Delgado y Alvarado, 2008; Moya, 2001). Típicamente, una tonelada de caña de azúcar cruda puede producir 100 kg de azúcar, 35 kg de melaza y 270 kg de bagazo seco, el resto son extractos solubles en agua (Torres y Miranda, 2001; Drummond y Drummond, 1996).

El bagazo es un residuo lignocelulósico fibroso que se obtiene después de ser molidos los tallos de la caña de azúcar con el propósito de extraer el jugo de los mismos. El rasgo más característico del bagazo es la abundancia de grandes células parenquimatosas y segmentos de vasos. El bagazo seco es claro y varía en color de blanco parduzco a verde claro, dependiendo de la variedad y edad de la caña. La médula es blanca, compuesta en gran parte por tejido parenquimatoso (Sanjuan, 1997).

II.3.1 Características del bagazo de caña de azúcar

El bagazo, subproducto de la industria azucarera representa entre el 25% y 40% del total de la materia prima procesada, dependiendo del contenido de fibra de la caña y la eficiencia en la extracción del jugo. Su notable ventaja sobre otras fibras de plantas no leñosas consiste en que el costo de su recolección, la extracción de su jugo y su limpieza, son a cargo del ingenio azucarero (Casey, 1991; Olvera, 2003).

La fibra de la caña de azúcar tiene una significación particular, por cuanto constituye, además de un material combustible para la industria azucarera y otras, una valiosa materia prima para otras industrias tales como la del papel y la de maderas artificiales, entre otras (Osorio, Varón y Herrera, 2007).

El uso más común del bagazo es el aprovechamiento de su capacidad calórica para producir energía, proceso utilizado en la refinación del azúcar. Sin embargo, existe un excedente que se acumula en los vertederos del ingenio o el campo sin aprovechamiento alguno (Chaves, 2001).

II.3.2 Composición del bagazo de caña de azúcar

El bagazo de caña de azúcar está constituido principalmente por celulosa y hemicelulosa ligadas fuertemente a la lignina. El bagazo es llamado por bagazo del 1° terno, 2° terno y así sucesivamente. El bagazo del último terno es llamado bagazo final o simplemente bagazo completo, el cual está integrado por tres componentes principales (Olvera, 2003):

- El recubrimiento, en el que se incluye la epidermis, la corteza y el periciclo.
- Los mazos de fibra vascular, entre los que figuran las células conductoras de pared delgada asociadas con fibras de pared relativamente delgada con estrecho lumen.
- El tejido básico (parénquima) o médula, con mazos de fibra distribuidos irregularmente.

Según Rutiaga, Hernández, Vargas y Sanjuan (2002) el bagazo de caña de azúcar tiene una composición morfológica de aproximadamente 50% de fibras, 30% de parénquima (médula), 13% de elementos de vaso y 5% de epidermis.

II.4 ASERRÍN DE PINO

La madera es un material complejo, con propiedades y características que dependen no sólo de su composición sino de su constitución, así como de la manera en que están colocados u orientados los diversos elementos que la forman. Se puede definir como una sustancia fibrosa, organizada, esencialmente heterogénea, producida por un organismo vivo que es el árbol (Escobar, 2005).

Venezuela tiene 47,7 millones de hectáreas de bosques, y un gran potencial como productor de madera, pues más del 16% de su superficie está destinada a la producción forestal. Igualmente tiene una superficie de plantaciones forestales cercana a las 700.000 ha. (Carrero, Andrade, Orlandi y Cubage, 2008) destacándose las plantaciones de Pino caribe en el Oriente del país, así como se observa en la figura No. 4.

El pino Caribe (*Pinus caribaea* var. *Hondurensis*) es la variedad de pino de más amplia distribución geográfica y representa una de las especies forestales de gran potencial económico para la producción forestal en el área centroamericana.

En este sentido cabe destacar que C.V.G PROFORCA (empresa encargada de la administración forestal de las plantaciones de pino Caribe ubicadas al sur de los Estados Monagas y Anzoátegui) y empresas privadas, han plantado aproximadamente

750 millones de pinos Caribe desde 1970. En la actualidad, Venezuela cuenta con más de 560 mil hectáreas de bosques de pino Caribe (*Pinus caribaea* var. *hondurensis*) representando el bosque concentrado, creado por el ser humano, mas grande del mundo (Sánchez, Aldrete, Cetina y López, 2008).



Figura No. 4. Plantación de pino Caribe. Tronco del pino. (Fuente: Silva, 2009)

En la actividad forestal se generan ciertos subproductos como el aserrín y la corteza, clasificados como residuos de la madera generados en el proceso de aserrío (Sánchez *et al.*, 2008). Puede afirmarse que de un árbol corriente se obtienen menos de las dos terceras partes de madera para luego ser procesada, mientras el tercio restante o se queda abandonado, se quema o lo recogen como leña los habitantes del lugar.

Es importante señalar que sólo un 28% del árbol procesado se convierte en madera aserrada. Por otra parte, tanto el aserrín como los demás desperdicios de la explotación de las maderas suaves pueden ser utilizados como materia prima para la producción de etanol-combustible y otros químicos (López , 2009).

II.4.1 Características del aserrín de pino

El aserrín es un producto altamente estable con escasas alternativas de uso; su acumulación constituye un serio problema de contaminación en los suelos en que se deposita. Se ha encontrado que una capa de aserrín de 5 cm de espesor se descompone en 5 a 8 años (Roja y Ortíz, 1991).

Tradicionalmente se ha usado la combustión como alternativa para reducir la acumulación de aserrín de pino, pero su quema, además de ser ilegal, contribuye a la

emisión a la atmósfera de más de 200 compuestos orgánicos potencialmente peligrosos, tales como hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), que son potencialmente mutagénicos y carcinogénicos (Reyes *et al.*, 2005).

Cabezas (2009) señala que entre los usos del aserrín se encuentran:

- Embalaje y protección de paquetes.
- Elaboración de maderas conglomeradas.
- Empleado como material de aislamiento.
- Empleado como Compost en jardines.
- Biomasa con fines energéticos.

II.5 PETRÓLEO

Es una mezcla compleja de diferentes y cientos tipos de hidrocarburos, se compone prácticamente de carbono e hidrógeno, con un pequeño porcentaje de otros elementos como azufre, nitrógeno y metales integrados en hidrocarburos de estructuras más o menos complejas (Urpi, 2008).

II.5.1 Composición

Una de las maneras más comunes de clasificar los componentes del petróleo es a través de las familias químicas que lo componen. Se han establecido principalmente cuatro fracciones (familias químicas) bien definidas (Urpi, 2008):

- Saturados
- Aromáticos
- Resinas
- Asfaltenos

Los grupos orgánicos nombrados anteriormente permiten caracterizar el crudo debido a sus diferencias en solubilidad y polaridad mediante el análisis SARA.

II.5.2 Clasificación

Los crudos pueden clasificarse en función de diversos criterios, siendo el más común el de su gravedad específica o grados API (medida internacional del American Petroleum Institute):

- Condensados: > 43 °API
- Livianos : (30-42.9) °API
- Medianos: (24-29.9) °API
- Pesados: (10-23.9) °API
- Extra-pesados : < 10 °API

Siendo la gravedad API un parámetro que permite cuantificar la densidad de un petróleo o crudo, o de una fracción o producto de éste, en función de su gravedad específica a 60 °F. Se determina por la ecuación No. 2 (Gary y Handwerk, 2001):

Ec. 2

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{g.e} - 131,5 \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde:

°API: Gravedad API de un crudo o corte.

g.e: Gravedad específica del crudo o fracción a 60 °F, con respecto a la gravedad específica del agua a 60 °F.

II.6 HIDROCARBUROS TOTALES DE PETRÓLEO (HTP)

Debido a la gran diversidad de compuestos que conforman el petróleo, generalmente no es práctico analizarlos a cada uno individualmente, siendo útil medir la cantidad total de hidrocarburos que se encuentran en una muestra particular de suelo, agua o aire. A este grupo de compuestos que constituyen el petróleo, se le denomina “hidrocarburos totales del petróleo (HTP o TPH) (Pellini, 2006).

II.7 DERRAME DE HIDROCARBUROS EN EL AGUA

El impacto ambiental ocasionado por la industria petrolera comprende los efectos de todas y cada una de las fases involucradas en las etapas de: exploración, transformación, distribución y comercialización.

En este sentido, los derrames de petróleo representan un grave problema de contaminación en diversas partes del mundo, ya que afectan los recursos naturales representados básicamente por agua, aire, suelo y biota (Bohórquez, s.f). La explotación y el transporte de petróleo son las principales fuentes de contaminación por hidrocarburos ya que aproximadamente el 60% de la producción mundial de petróleo se transporta por vía marítima y se calcula que el 0,1% de ésta se derrama en el mar (más o menos 2,2 millones de toneladas al año) (Hidalgo, 2009).

Los vertidos de petróleo y sus derivados en medios acuáticos, conllevan a una gran cantidad de efectos negativos sobre el ecosistema marino trayendo como principal consecuencia el deterioro y destrucción de la flora y fauna, así como en el ciclo reproductivo y el desarrollo normal de los organismos, deterioro del hábitat costero y disminución de la calidad del agua (Olguín, Hernández y Sánchez, 2007).

Se considera derrame o fuga de hidrocarburos a todo vertido o descarga accidental de éstos en el ambiente, lo que origina que los hidrocarburos mencionados escapen del control de quien los manipula.

II.7.1 Comportamiento de los derrames de hidrocarburos en el agua

El comportamiento de un derrame de petróleo en el agua dependerá del volumen derramado, las propiedades físicas del hidrocarburo y de ciertas variables del entorno, tales como: el tipo de cuerpo de agua, la velocidad de las corrientes así como la velocidad y dirección del viento (ECOPETROL, 1996).

Uno de los factores de mayor influencia y el más importante es el tipo de producto que se vierte, ya que de este aspecto depende en gran medida el grado de toxicidad del hidrocarburo. Sin embargo, es importante también tener en cuenta, como factor asociado al entorno, el sitio en donde el derrame sucedió, puesto que las

características y condiciones ambientales presentes en el sitio del derrame definen la capacidad de absorber o no el impacto que puede producir (Miranda, 2002).

Cuando los hidrocarburos se derraman en el mar sufren varios cambios físico-químicos, algunos de los cuales hacen que los hidrocarburos desaparezcan de la superficie del mar mientras que otros hacen que persistan. Aunque el medio marino consiga finalmente asimilar los hidrocarburos derramados, el tiempo que tarde este hecho en producirse depende de las características físicoquímicas de los hidrocarburos y de los procesos naturales de meteorización que pueden tener lugar (Organización Marítima Internacional, 2005).

Los procesos naturales que ocurren cuando un derrame de hidrocarburos se presenta son numerosos y variados, haciendo que el impacto que se produce sobre el entorno sea más o menos fuerte (Figura No. 5). La contaminación generada es de máxima importancia en la etapa inicial del derrame, es decir en los procesos de esparcimiento, evaporación, dispersión, emulsificación y disolución; los procesos que se dan a largo plazo son oxidación, sedimentación y la biodegradación (Miranda, 2002; Márquez, 2009).

Los procesos mencionados anteriormente se atribuyen al fenómeno de intemperización, el cual se refiere a la pérdida de ciertos componentes del petróleo a través de una serie de procesos naturales que comienzan una vez que ocurre el derrame y continúan indefinidamente. La tasa de intemperización del petróleo varía en función de las características del producto derramado y de las condiciones climáticas existentes en el lugar del derrame (Olguín *et al.*, 2007).

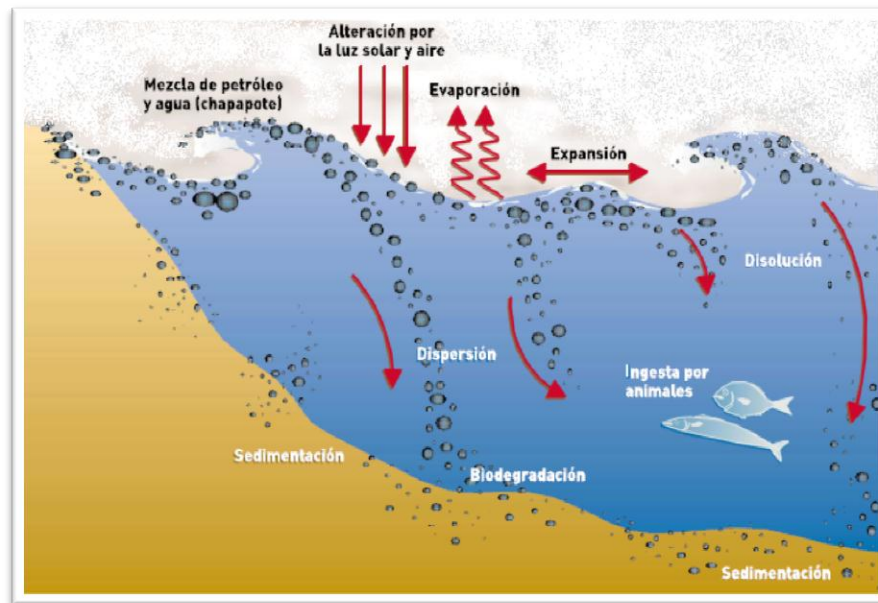


Figura No.5 Procesos naturales que ocurren en un derrame de petróleo (Fuente: CETMAR, 2006)

Cuando se vierte petróleo en el mar, la mancha de aceite se extiende en una superficie cada vez mayor hasta llegar a formar una capa muy extensa, de un espesor muy delgado. Se estima que en el transcurso de 1½ horas, 1 m³ de petróleo puede llegar a formar una mancha de 100 m de diámetro y 0,1 mm de espesor (Hidalgo, 2009).

De igual forma se dice que, un 30% se evapora o foto-oxida, un 15% se dispersa sobre la superficie marina, otro 30% se embarranca en las costas, determinados microorganismos consiguen degradar un 5% y un 20% se deposita sobre los fondos marinos (Nava, 2004).

II.7.2 Técnicas de mitigación y limpieza en derrames de hidrocarburos

Los métodos y procedimientos para la contención y recuperación de un derrame en un medio acuático varían en función de los siguientes aspectos:

- Tipo de petróleo, el cual tiende a esparcirse formando una delgada película superficial, que dependiendo de la cantidad de producto derramado, cubre un área considerable y dificulta las labores de limpieza.

- Efecto de la velocidad de la corriente y del viento sobre la mancha, el cual permite desplazarse hacia zonas críticas o de sensibilidad ambiental
- Condiciones hidrográficas y meteorológicas. Es necesario predeterminar las condiciones ambientales que prevalecerán durante las operaciones de limpieza, es decir, aspectos tales como el viento, el oleaje, las corrientes, la temperatura, entre otros.

Es por ello que para el control y mitigación de los efectos causados por los derrames y/o escapes de hidrocarburos, no se puede aplicar una solución universal. Los métodos y procedimientos que se seleccionen dependen del sitio (topografía, acceso, cercanía a cuencas hidrográficas, entre otros) y las condiciones ambientales, también se deben tener en cuenta el esparcimiento y movimiento de la mancha (ECOPETROL, 1995).

No obstante, los pasos generales en la metodología utilizada para la mitigación y limpieza de hidrocarburos son (Ortiz *et al.*, 2004):

- (a) Eliminación de la fuente.
- (b) Contención.
- (c) Recolección.
- (d) Limpieza y disposición.

- **Eliminación de la fuente**

Constituye una serie de acciones de tipo operacional que se llevan a cabo con la finalidad de impedir que el petróleo derramado continúe fluyendo sin control hacia el exterior de la instalación que lo transporta o almacena. Tiene como propósito detener inmediatamente las actividades que se estén realizando y que tengan directa relación con el derrame (Botello, 2005).

- **Contención del derrame**

Consiste en rodear el petróleo vertido con barreras para luego recuperarlo mediante raseras o espumaderas que succionan y separan el petróleo del agua por alguno de los siguientes procesos (Nava, 2004):

- Bombeo por aspiración.
- Centrifugación.
- Adherencia a tambor o discos giratorios.
- Fibras absorbentes.

En consecuencia la contención y concentración de un derrame de petróleo es fundamental y estas acciones deben ser efectuadas con tres objetivos principales:

- (a) Cercar el derrame en un lugar determinado.
- (b) Mantener el derrame alejado de un área crítica o de sensibilidad ambiental.
- (c) Dirigir el derrame hacia un punto determinado.

La contención del petróleo es solamente una fase, tal vez la más importante de una operación completa, es por ello, que en las labores de control de un derrame de petróleo se pueden utilizar simultáneamente diferentes técnicas y equipos (ESTRUCPLAN, 2007). La figura No. 6 muestra ejemplos de barreras de contención.

Los equipos comúnmente usados para contener el petróleo derramado en el mar son (Fingas, 2000):

- *Barreras mecánicas*
- *Barreras neumáticas o de aire.*
- *Barreras químicas*
- *Barreras sorbentes*



Figura No.6. Barreras de contención utilizadas en los derrames de hidrocarburos. (Fuente: CETMAR, 2006)

- **Recolección del derrame**

Cuando ocurre un derrame accidental de hidrocarburos, una medida para evitar que el impacto ambiental sobrepase los pronósticos de prevención de la contaminación, es la de confinar y recuperar el producto, lo que se logra utilizando barreras de contención, equipos recolectores de bombeo, equipos mecánicos no especializados, además de técnicas manuales.

Los equipos de recolección de petróleo, los podemos definir como aquellos diseñados mecánicamente para remover el petróleo desde la superficie del agua. Los recolectores (Figura No. 7) contienen elementos de recuperación, tanques integrales de almacenamiento y/o sistemas posteriores de separación aceite-agua (Echarri, 1998).



Figura No.7 Barco especial de recolección de petróleo derramado. (Fuente: Pacific L.A, 2010)

- **Limpieza y disposición final**

La mayoría de las operaciones de limpieza de derrame de petróleo, particularmente aquellas que se efectúan en playas, dan como resultado la recolección de cantidades sustanciales de hidrocarburos y de desechos oleosos contaminados, los cuales, eventualmente, deben ser tratados. (CETMAR, 2006)

La limpieza, eliminación o disposición final del contaminante dependerá de ciertos factores, entre los cuales se cita: cantidad y tipo de hidrocarburo, ubicación del derrame, consideraciones legales del medio ambiente y costos involucrados (Márquez, 2009).

II.8 SORBENTES

Los sorbentes de hidrocarburos comprenden una amplia gama de productos utilizados para absorber los hidrocarburos en lugar del agua. Pueden emplearse en algunos casos restringidos, como alternativa para pequeñas manchas y cuando la recuperación de los hidrocarburos mediante raseras es complicada o no es posible (Organización Marítima Internacional, 2005).

Para la utilización de sorbentes en las operaciones de limpieza de derrames de hidrocarburos se debe tomar en cuenta algunos factores, tales como: retención a través del tiempo, capacidad de recuperación del crudo retenido, cantidad de sorbente empleado, así como su reutilización y biodegradabilidad. (Senanurakwarkul, 2005)

En general, los sorbentes de hidrocarburos se utilizan en las etapas de la metodología de mitigación y limpieza de vertidos de hidrocarburos explicadas anteriormente. 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, se pueden utilizar 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 (Ortiz *et al.*, 2004).

Los sorbentes funcionan por adsorción y/o absorción. Se produce adsorción cuando el líquido recuperado (es decir, hidrocarburos) se distribuye por la superficie del material adsorbente. Se produce absorción cuando el líquido se incorpora al cuerpo del material, diluyéndose en el mismo.

Los materiales sorbentes pueden estar formados por:

- Materiales inorgánicos (por ejemplo, vermiculita o vidrio volcánico);
- Materiales orgánicos naturales (por ejemplo, turba, pulpa, algodón, corteza de pino, etc.).
- Materiales sintéticos (siendo fibra de polipropileno el más común).

Los materiales naturales (inorgánicos y orgánicos) son relativamente baratos, ofrecen buena disponibilidad y tienen un índice de absorción aceptable.

Muchos de los materiales naturales han sido modificados y están disponibles como sorbentes especializados en derrames de petróleo. Estas modificaciones mejoran la eficiencia de recuperación y hacen que el producto sea más fácil de usar, pero también aumentan su precio (Scharader, 1991).

Los sorbentes sintéticos en su mayoría son de fibra de polipropileno, pero también se emplean materiales como: el polietileno, polipropileno y espuma de poliuretano para la elaboración de este tipo de sorbente. Estos productos tienen propiedades altamente oleofílicas e hidrofóbicas y son los que más se utilizan como sorbentes en la remediación de los derrames de petróleo. De igual manera están disponibles en una variedad de formas, siendo las almohadillas, los rollos o las barreras las formas más convenientes (Wei *et al.*, 2003), figura No. 8.



Figura No. 8. Sorbentes sintéticos de diversas formas: Tubulares, almohadillas y en rollos.
(Fuente: ECOSORB, s.f).

Sin embargo, estos materiales presentan desventajas, tales como: se degradan muy lentamente, es difícil de recuperar todo el material absorbente y el material residual es no biodegradable. Por estas razones, la utilización de materiales sintéticos en la recolección/contención de derrames de hidrocarburos puede terminar con la generación de un desecho de difícil manejo. Por otra parte, considerando el ciclo de vida de los materiales sorbentes, la fase de manufactura resulta poco amigable con el ambiente.

Las limitaciones de los productos mencionados han dado lugar al estudio de alternativas de métodos para la extracción de petróleo con materiales biodegradables o asimilables por el ambiente, como las fibras lignocelulósicas o vegetales. El uso potencial de las fibras naturales de origen vegetal descansa principalmente en sus excelentes propiedades mecánicas, su estabilidad dimensional y las ventajas ecológicas y económicas que éstas pueden ofrecer para diversos usos (Richardson *et al.*, 1998; Lee, Han y Rowell, 1999).

II.9 TRATAMIENTO DE RESIDUOS SÓLIDOS PETROLIZADOS

II.9.1 Tecnologías de tratamiento

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA), define el término de tecnología de tratamiento como “*cualquier operación unitaria o serie de operaciones unitarias que altera la composición de una sustancia peligrosa o*

contaminante a través de acciones químicas, físicas o biológicas de manera que reduzcan la toxicidad, movilidad o volumen del material contaminado” (EPA, 2001).

Dentro de las técnicas de tratamiento de los desechos petrolizados se incluyen procesos biológicos, fisicoquímicos y térmicos; sin embargo, la gran mayoría de estas técnicas son costosas, requieren de grandes cantidades de energía, involucran el traslado de los sólidos contaminados a instalaciones especiales y pueden generar contaminación secundaria o pasivos ambientales alternos.

Dentro de la sección de los tratamientos biológicos se encuentra la biorremediación, la cual ofrece la ventaja de usar procesos naturales que se basan en la capacidad de los microorganismos para la biodegradación del petróleo contenido en los desechos (Maldonado, Rivera, Izquierdo y Palma, 2010).

II.9.1.1 Biorremediación

Su aplicación se basa en la utilización del potencial fisiológico de microorganismos y plantas para eliminar o reducir la concentración de contaminantes hasta niveles aceptables por los entes reguladores (Infante, Morales, Ehrmann, Hernandez-Valencia y Leon, 2010).

Este proceso puede transformar los compuestos tóxicos en productos secundarios de menor toxicidad, o incluso promover la mineralización completa de los hidrocarburos totales del petróleo a dióxido de carbono y agua (Alexander, 1999)

La biorremediación representa una técnica innovadora de bajo costo pues no necesita de equipos especiales y consumos elevados de recursos energéticos para su aplicación en comparación con otras técnicas existentes y su eficiencia puede ser elevada dependiendo de la naturaleza del contaminante (Alvárez *et al.*, 2009).

La biorremediación utiliza dos estrategias distintas: la bioaumentación, basada en la inoculación del sustrato contaminado con cepas o consorcios microbianos especializados, producidos en el laboratorio, y la bioestimulación basada en la activación de las poblaciones microbianas autóctonas, la cual se logra mediante la adición de enmiendas tales como: estiércol de animales, restos de materia orgánica

vegetal, así como también nutrientes sintéticos como la úrea y sales de potasio (Riser-Roberts, 1998).

II.9.2 Criterios de limpieza

Los límites permisibles de hidrocarburos en suelos dependen de la disposición final del desecho. En el caso de esparcimiento es de 1% en peso y cuando se trata de confinamiento un 3% en peso, según lo establece el decreto 2635 (modificación al Decreto 2289 sobre Normas para el Control de la Recuperación de Materiales Peligrosos y el Manejo de los Desechos Peligrosos).

II.10 TOXICIDAD

Se puede definir la toxicidad como la capacidad de una sustancia para ejercer un efecto nocivo sobre un organismo. Dicho efecto depende tanto de las propiedades químicas del compuesto como de su concentración (Ronco, Diaz y Pica, 2004).

Para determinar el efecto de agentes físicos y químicos sobre organismos de prueba bajo condiciones experimentales específicas y controladas se emplean herramientas de diagnóstico denominadas como ensayos biológicos o bioensayos. Estas pruebas pueden ser de tipo agudo o crónico, según sea la duración y frecuencia de la exposición al tóxico y su relación con el ciclo de vida del organismo.

La aplicación de bioensayos permite detectar la presencia de agentes tóxicos gracias a los cambios observados en los organismos utilizados en las pruebas de toxicidad. Estas pruebas son fiables, rentables, rápidas y sencillas (Gustavson, Sonsthagen, Crunkilton y Harkin, 2000) y son utilizadas también para medir potenciales riesgos ambientales.

De manera general, los ensayos, también llamados pruebas de toxicidad, pueden ser definidos de acuerdo con:

- *Su duración:* corto, mediano o largo plazo.
- *El método utilizado* para incorporar la muestra al sistema de ensayo: estático, con renovación y de flujo continuo.

- *El propósito* para el cual son utilizados: control de calidad de vertidos, evaluación de compuestos específicos, toxicidad relativa, sensibilidad relativa, entre otros.

Ahora bien, en el caso de la contaminación causada por los hidrocarburos, se ha demostrado que diferentes componentes del mismo son tóxicos. Específicamente, se consideran tóxicos los monoaromáticos: benceno, tolueno, xileno y etilbenceno, así como también los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) (Mancera *et al.*, 2008).

En la actualidad se emplean diversos bioensayos para evaluar la toxicidad del suelo contaminado de petróleo, en los cuales se emplean principalmente organismos indicadores como bacterias, plantas e invertebrados. Entre las pruebas más comunes se encuentran (Plaza, Nalecz- Jawecki, Ulfing, y Brigmon, 2005):

- *Ensayo de toxicidad Microtox*: basado en el análisis de la reducción en la emisión de luz de una bacteria luminiscente bajo condiciones de estrés tóxico.
- *Ensayo spirotox*: utiliza un protozooario como indicador de toxicidad aguda.
- *Ensayo con lombrices*: consiste en estudiar el efecto tóxico de suelos contaminados sobre animales del suelo, midiendo su mortandad, inhibición de crecimiento y disminución y mortandad de la célula.
- *Ensayo de germinación de semillas*: evalúa los efectos fitotóxicos de compuestos puros o de mezclas complejas sobre el proceso de germinación de las semillas y el desarrollo de las plántulas durante los primeros días de crecimiento.

Los resultados de los diferentes bioensayos se expresan generalmente en términos de concentración, específicamente como (Environment Canada, 1998):

- *Concentración Letal Media (CL₅₀ ó LC₅₀ en inglés)*: se refiere a la concentración a la cual muere el 50% de la población experimental, al cabo de un tiempo determinado. En otras palabras, constituye una medida del efecto tóxico agudo o letal del compuesto o la muestra que se está evaluando.

- *Concentración Efecto Media (CE₅₀ ó EC₅₀ en inglés)*: es la concentración a la cual se observa, en promedio, un efecto en el 50% de la población experimental al cabo de un tiempo determinado. En estas pruebas no necesariamente ocurre la muerte del individuo, sino una alteración del parámetro estudiado respecto al grupo control. Estos parámetros incluyen cambios a nivel fisiológico, bioquímico, reproductivo, de comportamiento, entre otros. En este caso se habla de bioensayos de toxicidad subletal o de toxicidad crónica.

Generalmente, para estimar el efecto tóxico agudo, en el caso de bioensayos con semillas de lechuga, se utiliza el porcentaje de germinación. Por el contrario, cuando se trata de la toxicidad subletal, se habla que el parámetro evaluado en dichos ensayos es la longitud del hipocótilo o de la radícula (Figura No.9), partes de la plántula que constituyen indicadores representativos para determinar la capacidad de establecimiento y desarrollo de la planta.

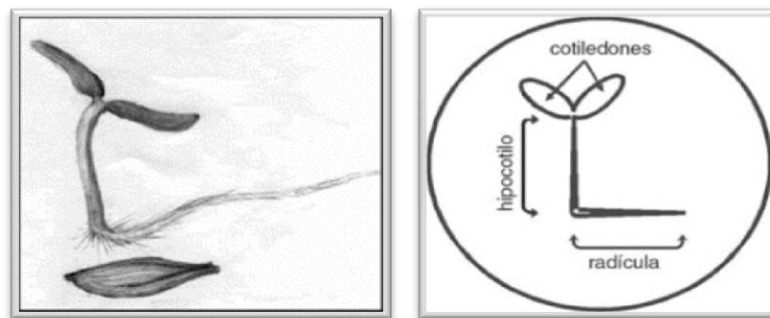


Figura No. 9. Morfología de la semilla y la plántula de lechuga.
(Fuente: Ronco, Diaz y Pica, 2004)

CAPÍTULO III

MARCO METODOLÓGICO

En esta sección se presentan los pasos que se siguieron para lograr el cumplimiento de los objetivos planteados al inicio del presente trabajo.

III.1 Metodología experimental general

La metodología desarrollada tuvo como propósito la evaluación del uso de fibras naturales de origen vegetal, como lo son la fibra de coco, el bagazo de caña de azúcar y el aserrín de pino, como materiales sorbentes de hidrocarburos, los cuales pueden ser utilizados en las operaciones de mitigación y limpieza de vertidos de petróleo sobre cuerpos de agua.

Para la simulación de este proceso, el agua contaminada es mezclada con el material orgánico vegetal que sirve como medio sorbente, permitiendo así que el crudo contenido en la mezcla hidrocarburo/agua sea retenido físicamente por la fibra natural empleada, logrando la contención del derrame y facilitando el proceso de recolección y limpieza del mismo.

En primer lugar, se procedió a la recolección del material orgánico natural (fibra de coco, bagazo de caña de azúcar y aserrín de pino), los cuales fueron sometidos a procesos de limpieza, secado y molienda para así obtener el material en estado y tamaño apropiado para la realización de los diferentes ensayos. Las fibras vegetales disponibles fueron sometidas a pruebas físicas elementales tales como: pruebas de humedad, densidad aparente, test de flotabilidad, test de inflamabilidad, análisis termogravimétrico y microscopía electrónica de barrido.

Luego se procedió al diseño de experimentos para determinar la capacidad de sorción de las fibras vegetales empleadas, para ello se realizaron varios ensayos por cargas en condiciones estáticas tomando en consideración: el tipo y cantidad de material

sorbente, tipo y cantidad de hidrocarburo, el tiempo de inmersión y tipo de agua (dulce y salada).

El material sorbente impregnado de crudo se sometió a un proceso de extracción de hidrocarburos con disolventes, empleando el método de extracción acelerada con disolventes (ASE), empleando el equipo Dionex modelo ASE 350, y el método 3545A de la US EPA (2007). Estos ensayos fueron llevados a cabo de igual manera después de someter al material sorbente a un tratamiento térmico con el fin de mejorar su hidrofobicidad y comparar los resultados con los obtenidos sin tratamiento térmico.

Posteriormente se realizó un análisis comparativo entre los resultados obtenidos en los ensayos experimentales antes mencionados de manera de seleccionar la fibra vegetal más eficiente como material sorbente así como también las condiciones de aplicación más idóneas para el proceso.

Adicionalmente se estudió la posibilidad de emplear la mezcla sorbente/hidrocarburo como combustible y de esta manera presentar una alternativa de manejo y disposición del residuo obtenido después del proceso de sorción. Para ello, se determinó el calor de combustión de la mezcla más eficiente en el proceso de sorción realizado, empleando una bomba calorimétrica.

Finalmente, se estudió la posibilidad de aplicar biotratamiento al residuo sorbente/hidrocarburo empleando la técnica de biorremediación por bioestimulación, en la cual se prepararon microcosmos para ensayos de biodegradación, incubados por un lapso de 90 días a temperatura ambiente. Durante este tiempo se tomaron muestras cada 30 días y se realizaron ensayos de extracción de hidrocarburos totales de petróleo (HTP) y pruebas de toxicidad aguda y crónica empleando semillas de lechuga (*Lactuca sativa* L.).

III.2 Procedimiento experimental para la adecuación y caracterización de los materiales orgánicos naturales.

A continuación se explica el procedimiento experimental general para la adecuación y caracterización de las fibras vegetales a emplear. (Figura No 10).

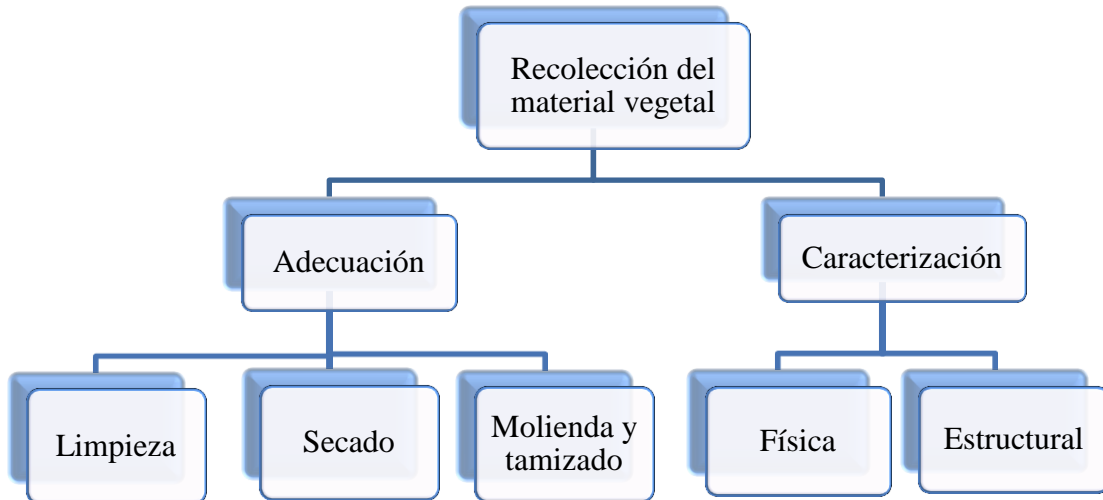


Figura No. 10 Esquema de la metodología general para la adecuación y caracterización de las fibras vegetales a emplear (Fuente: Propia, s.f).

III.2.1 Adecuación del material vegetal

La fase de adecuación del material vegetal se llevó a cabo mediante de tres etapas, citadas a continuación:

III.2.1.1 Recolección y limpieza

Se utilizaron tres materiales celulósicos: fibra de coco, bagazo de caña de azúcar y aserrín de pino (Figura No 11). Una vez recolectado el material celulósico, se procedió a la limpieza de cualquier cuerpo extraño (impurezas terrosas, trozos de corteza, plástico, entre otros).



Figura No 11. Materiales celulósicos a emplear: (a) Fibra de Coco, (b) Bagazo de caña de azúcar y (c) Aserrín de pino. (Fuente: Propia, s.f)

III.2.1.2 Secado

Posteriormente, estos materiales fueron sometidos a un proceso de secado dentro de una estufa a 80 °C durante 2 horas, hasta alcanzar una humedad cercana al 10%.

III.2.1.3 Molienda y tamizado

La fibra de coco y bagazo de caña fueron cortados manualmente, empleando una guillotina, con el fin de reducir su tamaño hasta una longitud promedio de aproximadamente 2 cm. La reducción de la longitud se realiza para facilitar el proceso de molienda y evitar que los filamentos del material tiendan a enredarse y aglomerarse durante este proceso de molienda. En el caso del aserrín de pino, el mismo fue procesado en un molino de alta potencia para obtener virutas de madera. Posteriormente estos materiales se hicieron pasar por un molino de impacto y cizallamiento.

Según la revisión bibliográfica realizada, se decidió trabajar con un tamaño de partícula de aproximadamente 0,2 mm, obtenida mediante el análisis por tamizado o cribado, el cual consiste en colocar el material granular, cuidadosamente pesado, en un tamiz superior que pertenece a un conjunto de tamices de diferentes tamaños, colocados sobre una tamizadora durante un periodo de 10 minutos, tal como se observa en la Figura No 12. Finalmente se procedió a recoger la muestra depositada en cada tamiz y recolectar la fracción de interés (0,16-0,2 mm).

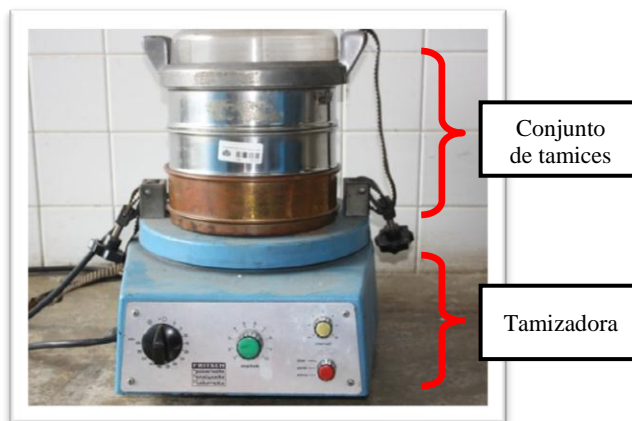


Figura No 12. Sistema utilizado para el análisis por tamizado. (Fuente: Propia)

III.2.2 Caracterización del material vegetal a emplear

Después de tamizar el material vegetal a emplear se procedió a determinar sus características físicas y estructurales, para ello se llevó a cabo una serie de ensayos, explicados a continuación:

III.2.2.1 Test de flotabilidad

En un recipiente de vidrio limpio y seco se vierte agua destilada hasta la mitad del mismo. Posteriormente, con la ayuda de una pinza se sumerge una muestra del material vegetal a estudiar hasta el fondo del recipiente, al tocar fondo se procede a abrir las pinzas y dejar las fibras en libertad, las mismas suben a la superficie del agua por diferencia de densidad.

Con la ayuda de un cronómetro se tomó el tiempo que las fibras permanecen flotando dentro del recipiente hasta que las mismas decantan. Se descarta el material celulósico que no permanece flotando durante un tiempo mínimo de 10 min. Según los resultados de esta prueba los materiales son clasificados como flotantes o no flotantes.

III.2.2.2 Comportamiento térmico

Se realizó un análisis térmico al material vegetal empleando la termogravimetría, con el objetivo de conocer los rangos de temperatura en que se producen las transiciones térmicas y de degradación.

Los experimentos de análisis térmicos fueron desarrollados en un microprocesador controlador de termogravimetría TG/DTG Modelo TA Q500, mostrado en la Figura no. 13. El peso de la muestra fue de 10 μg para cada experimento y se utilizó nitrógeno a 100 mL/min como gas acarreador. La muestra fue calentada de temperatura ambiente hasta 500°C a presión atmosférica y la velocidad de calentamiento utilizada en la experimentación fue de 10 °C/min.



Figura No. 13. Equipo empleado para el análisis termogravimétrico.

III.2.2.3 Densidad aparente

En un recipiente cilíndrico estandarizado de volumen conocido se adicionó una muestra del material vegetal con la ayuda de un embudo hasta alcanzar la línea de llenado.

Se retiró el exceso de muestra empleando una espátula y se aseguró que la superficie esté enrasada con el recipiente, luego se golpeó levemente el recipiente para permitir el asentamiento del material. Finalmente se calculó la densidad aparente o gravimétrica empleando la relación masa/volumen, donde la masa está representada por la diferencia de peso del recipiente cilíndrico vacío y el del recipiente más la

muestra. Este procedimiento fue realizado por triplicado para los tres materiales celulósicos.

III.2.2.4 Test de inflamabilidad

Esta prueba fue realizada según el test de inflamabilidad establecido en el método 1030 de la EPA aplicado a residuos sólidos (US EPA, 1996).

III.2.2.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La SEM es una técnica empleada comúnmente para el análisis microscópico de fibras, es por ello que se realizó este análisis a todos los materiales celulósicos a emplear con la finalidad de observar la estructura interna de los mismos así como también los aspectos anatómicos y estructurales.

III.3 DISEÑO DE EXPERIMENTOS PARA DETERMINAR LA CAPACIDAD DE SORCIÓN DE LOS MATERIALES ORGÁNICOS NATURALES A UTILIZAR

La capacidad de sorción de los materiales celulósicos a emplear fue evaluada mediante un diseño de experimentos por cargas, en el cual se tomó en consideración las siguientes variables:

- Material sorbente (tipo de material vegetal)
- Tipo de hidrocarburo
- Tipo de agua

La metodología empleada para determinar la capacidad de sorción máxima es una adaptación de la utilizada por Ortiz *et al.* (2004) en su trabajo de investigación. La Figura No. 14 muestra la metodología seguida para cada ensayo el cual se realizó por triplicado para cada material celulósico.

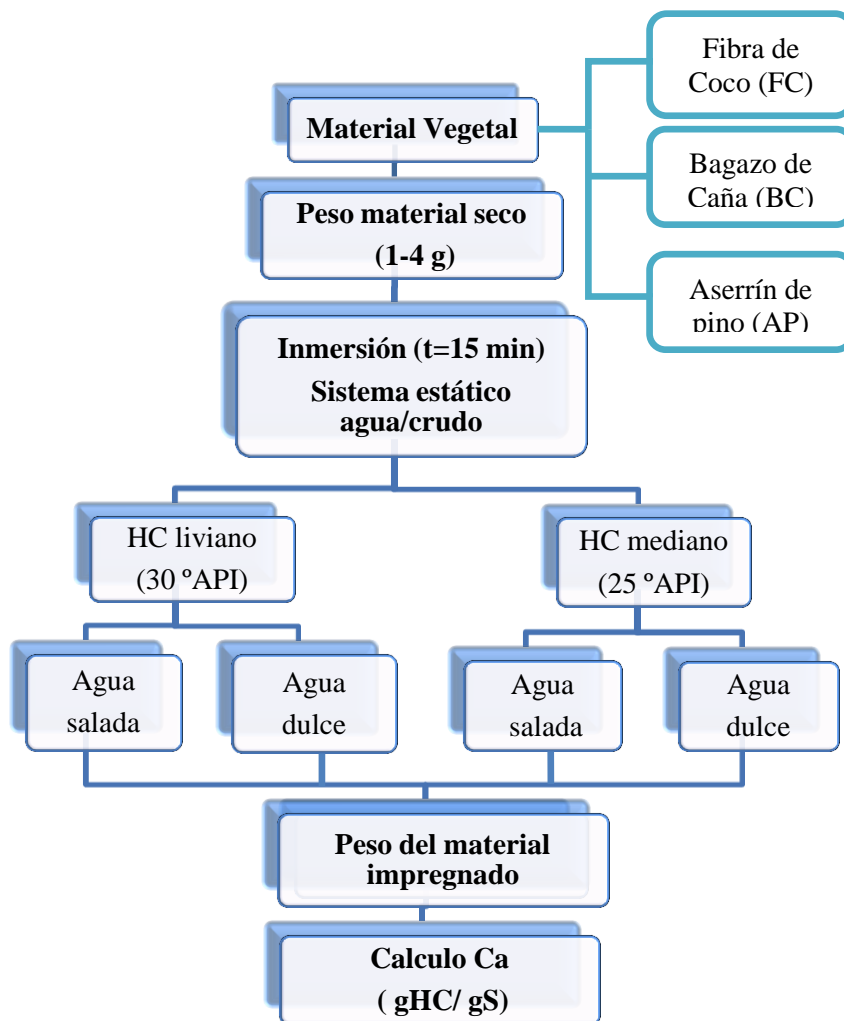


Figura No 14. Esquema de la metodología seguida para determinar la capacidad de sorción máxima

La mezcla sorbente/hidrocarburo estará constituida por las fibras vegetales antes mencionadas así como también por dos tipos de crudos: *Mesa* (30 °API), de tipo liviano, proveniente de la Cuenca de Oriente, y *Sinco* (25 °API), de tipo mediano proveniente de la Cuenca Barinas-Apure.

El *agua salada* empleada para los ensayos de sorción fue recolectada en las playas de la localidad de Puerto Cabello. Edo Carabobo. El *agua dulce* se tomó directamente del suministro de agua corriente del Laboratorio de Química Ambiental de la Universidad Simón Bolívar, sede Sartenejas.

III.3.1 Análisis de datos

La comparación de las replicas de cada ensayo o las diferencias estadísticas entre el efecto de las variables: tipo de fibra vegetal, tipo de crudo y tipo de agua fueron evaluados mediante análisis ANOVA y el test de comparación de medias Tukey, con un nivel de significancia del 95% ($p \leq 0,05$) empleando el paquete estadístico STATGRAPHICS Centurion XV.

III.4 DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD MÁXIMA DE SORCIÓN

Para llevar a cabo los diferentes ensayos que permiten calcular la capacidad de sorción máxima de los materiales celulósicos según la metodología antes nombrada se siguió el siguiente procedimiento:

En primer lugar se procedió a preparar la mezcla agua/ hidrocarburo, para lo cual se vertieron 200 mL de agua en un recipiente de 400 mL adaptado a un sistema de drenaje. Se añadieron 10 mL de hidrocarburo y se agitó la mezcla en una plancha de agitación magnética durante 5 minutos (Figura No 15).

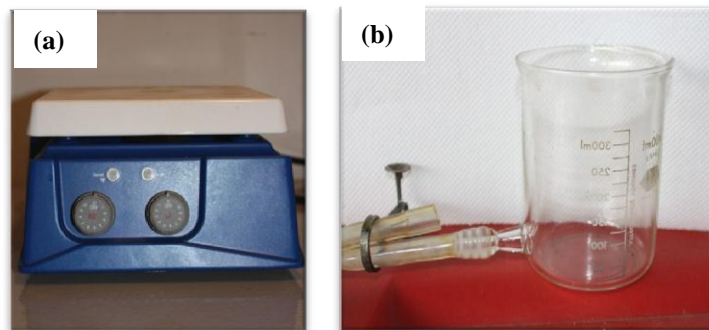


Figura No 15. (a) Plancha de agitación magnética (b) Recipiente con drenaje (Fuente: Propia, s.f)

Posteriormente, se dejó reposar la mezcla agua/hidrocarburo y se agregaron 1-4 g del material vegetal hasta cubrir toda la superficie del crudo vertido. Seguidamente se dejó el sistema en condición estática a presión atmosférica y temperatura ambiente, es decir en reposo, sin perturbación ni movimiento en el medio por un lapso de 15 minutos.

Transcurrido el tiempo de contacto se procedió al drenaje del sistema por un lapso de tiempo de 1 minuto, retirándose luego el material vegetal impregnado de crudo con la ayuda de un escurridor. El procedimiento descrito anteriormente se utilizó también para determinar la capacidad de sorción del material comercial (Figura No 16) empleado actualmente para la contención de derrames de hidrocarburo sobre cuerpos de agua. Este material fue adquirido de forma confidencial para fines netamente académicos por lo que su marca y características técnicas no pueden ser reveladas. Comercialmente, se encuentra en forma de cordón en varias presentaciones de largo y ancho.



Figura No 16. Material comercial sorbente utilizado en derrames de hidrocarburos.
(Fuente: Propia, s.f)

Finalmente, se realizó un balance de masa por componentes y se determinó la capacidad de sorción máxima para cada tipo de fibra vegetal. Para ello, se procedió a cuantificar el hidrocarburo sorbido en los diferentes ensayos experimentales mediante la ecuación No. 1 citada en el capítulo de fundamentos de la investigación.

III.4.1 Procedimiento para cuantificar el porcentaje de humedad de la mezcla sorbente/hidrocarburo

Se tomó una muestra representativa de la mezcla sorbente/hidrocarburo en estudio, la cual fue colocada en un recipiente previamente pesado y se procedió a pesar el conjunto muestra-recipiente.

Luego se colocó el conjunto dentro de una estufa durante 24 horas, a una temperatura de 110 ± 5 °C. Transcurrido dicho tiempo se determinó el peso del recipiente con la

muestra seca. Finalmente, por método gravimétrico se calculó el porcentaje de humedad, dado por la diferencia de peso entre la muestra antes y después del proceso de secado.

III.4.2 Procedimiento para cuantificar los hidrocarburos totales de petróleo (HTP)

La extracción de los hidrocarburos contenidos en la mezcla fue realizada utilizando el método de extracción acelerada con disolventes empleando la norma 3545A de la US EPA (2007) y el equipo extractor acelerado Dionex mostrado en Figura No. 17. La extracción fue realizada empleando Diclorometano grado HPLC como solvente de extracción a 180 °C, con un tiempo estático de operación de 5 min.



Figura No 17. Extractor Acelerado Dionex ASE 350. (Fuente: Propia, s.f)

Culminado el proceso, se evaporó el solvente de los extractos en una campana de ventilación hasta la obtención de peso constante. Las pérdidas asociadas a la volatilización de ciertas fracciones de hidrocarburos fueron eliminadas mediante la estabilización de los crudos antes de su uso en los ensayos, para ello se colocó el crudo por 48 horas el crudo a temperatura ambiente, bajo una campana de ventilación con la finalidad de permitir que los componentes volátiles del mismo se evaporen. El peso final del extracto representa la cantidad de hidrocarburo sorbido por la fibra vegetal empleada en el ensayo.

III.5 MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE LAS FIBRAS VEGETALES PARA MEJORAR EL PROCESO DE SORCIÓN DE HIDROCARBUROS. LIVIANOS-MEDIANOS

Los materiales vegetales por separado fueron sometidos a un proceso de modificación térmica con la finalidad de extraer los compuestos volátiles hidrofílicos y de esta manera aumentar la naturaleza hidrofóbica de las fibras vegetales en estudio.

Esta modificación se llevó a cabo sometiendo el material vegetal a un proceso de calentamiento en una mufla a una temperatura entre 280-300°C (Figura No.18) Dicha temperatura fue seleccionada a partir de los resultados del análisis termogravimétrico.



**Figura No 18. Mufla empleada para la modificación térmica del material vegetal.
(Fuente: Propia, s.f).**

Posteriormente se siguió la metodología mostrada en la Figura No 14 y el procedimiento descrito en la sección *III.4 referente a la determinación de la capacidad de sorción máxima* de cada fibra vegetal.

III.6 IDENTIFICACIÓN DE LA FIBRA VEGETAL Y CONDICIONES DE APLICACIÓN MÁS EFICIENTE

En primer lugar, se realizó una comparación entre las fibras vegetales en cuanto a su empleo y manejo en los experimentos de sorción, tomando en consideración los siguientes criterios: (a) Cantidad de material celulósico empleado, (b) Afinidad con el

sorbato utilizado (hidrocarburo) y (c) Facilidad de recolección luego de ser impregnado.

Aunado a esto, se comparó la capacidad de sorción de cada fibra vegetal de acuerdo al procedimiento descrito en la *sección III.4* tomando en consideración los ensayos experimentales realizados con el material celulósico sin y con modificación térmica. De esta manera se identificaron las condiciones de aplicación más apropiadas (tipo de agua e hidrocarburo) para el mejor desempeño de la fibra vegetal empleada como medio sorbente en derrames de hidrocarburos liviano/mediano.

De igual forma se procedió a contrastar la capacidad de sorción del material vegetal más eficiente con la del material comercial.

III.7 EVALUACIÓN DE LA CAPACIDAD DE SORCIÓN (Ca) DEL MATERIAL CELULÓSICO SELECCIONADO EN UN SISTEMA CONTÍNUO

Ya que se trata de derrames de crudo sobre cuerpos de agua es conveniente evaluar el desempeño del material vegetal seleccionado en el paso anterior en un sistema continuo, es decir bajo condiciones de flujo. Para ello se realizó una segunda determinación de la capacidad de sorción de la fibra vegetal siguiendo el mismo procedimiento antes descrito pero utilizando un sistema continuo que permita simular las condiciones reales de un cuerpo de agua.

El cuerpo hídrico simulado (CHS) estuvo conformado por un canal corrugado dispuesto en forma ovalada y equipado con una bomba peristáltica de manera que se simula una corriente mediante el flujo constante de agua dentro del sistema. Dicho sistema es mostrado a continuación en la Figura No. 19.



Figura No 19. Cuerpo hídrico simulado (CHS). (Fuente: Propia, s.f).

El CHS fue llenado con 3 L de agua y se hizo circular 30 mL de crudo por un lapso de 30 minutos. En un extremo del sistema se colocó el material vegetal, a lo ancho del canal para asegurar el contacto con el flujo de crudo vertido. Para ello, la fibra vegetal fue empaquetada en forma de cordón utilizando el mismo material textil procedente del producto comercial.

Finalmente, se recogió el cordón y se dejó escurrir por 3 minutos para luego ser pesado y poder determinar la capacidad de sorción empleando el mismo procedimiento explicado para el sistema estático (*sección III.4*).

III.8 DETERMINACIÓN DEL CALOR DE COMBUSTIÓN DE LA MEZCLA SORBENTE/HIDROCARBURO

La capacidad calorífica o calor de combustión de la mezcla sorbente/hidrocarburo más eficiente fue medida en la bomba adiabática calorimétrica, marca EARR[®], la cual es un recipiente de acero que se llena con oxígeno a 25 atm de presión y mide la máxima cantidad de calor que se puede obtener de la mezcla sorbente/hidrocarburo (combustible) cuando la misma se quema en forma completa y sus productos son enfriados hasta la temperatura original de la mezcla aire-combustible (Figura No. 20).

Esta medición fue realizada con la finalidad de evaluar el empleo de la mezcla sorbente/hidrocarburo como combustible y de esta manera ofrecer una alternativa de disposición final del material vegetal (sorbente) ya impregnado.

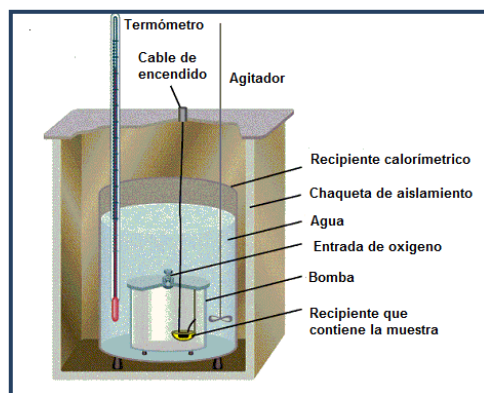


Figura No 20. Diagrama de una bomba calorimétrica de volumen constante.
(Fuente: Bertrand, 2002).

Con la ayuda de una prensa se fabricó una pastilla de la mezcla sorbente/hidrocarburo empleando 1 g de la misma, y se colocó en el portamuestra de la bomba calorimétrica. Seguidamente, se procedió a llenar con 2 L de agua destilada el recipiente del calorímetro, por otra parte se cortó un trozo de alambre de ignición y se ató firmemente a los electrodos de la bomba calorimétrica, cerciorándose que los mismos toquen la muestra.

Posteriormente, se cerró la bomba, la cual se presurizó con oxígeno a 25 atm de presión para luego ser introducida dentro del recipiente de agua, el cual se encuentra dentro de una camisa adiabática.

Se tomó nota de la temperatura del agua en la bomba una vez alcanzado el equilibrio térmico entre los distintos componentes del sistema. Luego se presionó el interruptor de ignición para dar comienzo al proceso de combustión de la mezcla sorbente/hidrocarburo.

Luego de que la temperatura del agua dentro del sistema se estabilizó se procedió nuevamente a tomar nota de la temperatura registrada, y con ello finalmente, se determinó la capacidad calorífica de la mezcla mediante un balance de energía. De esta manera se pudo evaluar la factibilidad de uso de la mezcla sorbente/hidrocarburo como combustible en hornos de cemento.

El calor de combustión se determinó mediante la ecuación No. 3:

$$Hg = \frac{t \cdot W - e_1 - e_2 - e_3}{m} \quad (Ec.3)$$

Donde:

Hg = Calor de combustión (cal/g).

t = variación de temperatura (°C).

W = Energía equivalente (cal/ °C).

e_1, e_2, e_3 = correcciones termoquímicas (cal/ g).

m = masa (g).

III.9 PREPARACION DE MICROCOSMOS PARA EL PROCESO DE BIORREMEDIACIÓN DEL RESIDUO SORBENTE-HIDROCARBURO

El proceso de biotratamiento o biorremediación aplicado a la mezcla sorbente-hidrocarburo empleando el material vegetal más eficiente como medio sorbente siguió el procedimiento descrito por León *et al.* (1998), el cual emplea la técnica de biorremediación por bioestimulación bajo los parámetros de control de humedad y aireación.

Para ello, se prepararon microcosmos de 200 g con una concentración de crudo del 10% m/m, los cuales están constituidos por una mezcla de 17 g de sorbente-hidrocarburo y 153 g de suelo franco-arenoso seco, proveniente de los terrenos de la Fundación Instituto de Estudios Avanzados (IDEA). De igual manera se adicionó 0,91 g de úrea y 0,09 g de fosfato de potasio (K_2HPO_4) para lograr relaciones de C/N= 60 y C/P= 800 y de esta manera permitir la bioestimulación de las comunidades microbianas autóctonas del suelo. Seguidamente se agregó materia orgánica (hojarasca de arboles tropicales) triturada en una proporción de un 15% en peso, equivalente a una masa de 30 g, y agua destilada en una relación de 20% en peso aproximadamente.

Este procedimiento se realizó por triplicado empleando la mezcla sorbente/hidrocarburo más eficiente obtenida de los ensayos de sorción utilizando los dos tipos de agua: salada y dulce. Los microcosmos fueron colocados en bandejas plásticas, tal como se observa en la Figura No 21.



Figura No 21. Bandejas o composteros utilizados en el proceso de biorremediación.
(Fuente: Propia, s.f)

Los composteros fueron incubados por un periodo de 90 días a temperatura ambiente, manteniendo la humedad y la aireación en el sistema. Para ello se compensó la pérdida de humedad adicionando agua destilada y para la aireación se removió la mezcla cada 2 días con un rastrillo de jardinería, después de la irrigación.

III.9.1 Evaluación de proceso de biotratamiento mediante la cuantificación de los hidrocarburos totales de petróleo (HTP)

La tasa de biodegradación en los composteros fue monitoreada mediante la extracción de los HTP cada 30 días durante el período de tratamiento. De igual manera, dicha extracción fue realizada por triplicado, siguiendo el procedimiento explicado en la sección *III.4.2* mediante la aplicación del método de la US EPA 3545A (2007), en el cual se procesó una muestra de 5 g de suelo contaminado, empleando diclorometano como solvente de extracción.

III.10 DETERMINACIÓN DE LA TOXICIDAD EN LOS MICROCOSMOS DURANTE EL PROCESO DE BIORREMEDIACIÓN

Los bioensayos de toxicidad aplicados durante el proceso de biotratamiento fueron desarrollados mediante la metodología descrita en la norma 600/3-88-029 de la US EPA (1989) bajo la modalidad del elutriado del suelo contaminado, la cual consiste en emplear semillas de lechuga *Lactuca sativa* L. para evaluar la toxicidad aguda y crónica de suelos petrolizados.

Los bioensayos fueron llevados a cabo cada 30 días, empleando una muestra de los composteros de 15 g de suelo contaminado. Las muestras recolectadas fueron mezcladas con agua mineral en proporción (1:4) y puestas en agitación constante a temperatura ambiente durante 48 horas con el objeto de transferir a la fracción acuosa todos los compuestos solubles presentes en la misma. Este extracto es conocido como elutriado y fue la fracción empleada para el desarrollo de las prueba de toxicidad. El elutriado obtenido se dejó decantar para luego ser filtrado y diluirlo con agua mineral a diferentes concentraciones. Posteriormente, las semillas de lechuga se dejaron en contacto con el elutriado diluido a diferentes concentraciones (0%, 25%, 50% y 100% p/p) durante 120 h a 20 °C, bajo condiciones de oscuridad, tal como lo explica la norma. Para ello, se colocó 5 mL de la muestra acuosa en capsula de Pietri seguido de un papel de filtro, luego se colocaron 20 semillas distribuidas homogéneamente sobre el papel de filtro, y finalmente se incubó por el período de tiempo antes descrito.

Para las diluciones del elutriado se utilizó agua corriente embotellada. Además se preparó un control negativo (suelo no contaminado), como referencia para determinar el efecto del crudo sobre el desarrollo de las plántulas y para evaluar el estado de las semillas empleadas. De igual manera, los bioensayos fueron realizados por triplicado y sus resultados fueron evaluados mediante análisis ANOVA y el test de comparación de medias Tukey con un nivel de significancia del 95% empleando el paquete estadístico STATGRAPHICS Centurion XV

Ahora bien, los efectos fitotóxicos de la muestra se determinaron al medir la inhibición en la germinación (efectos letales o agudos), es decir se estimó si existe

concentración letal media (CL₅₀) a la cual muere el 50% de las semillas empleadas, y al evaluar la inhibición en la elongación del hipocótilo de la semilla de lechuga en sus primeros días de crecimiento (efectos subletales o crónicos), para ello se estimó la concentración efecto media (CE₅₀) mediante la ecuación No. 4:

$$\% \text{ Inhibición} = \frac{\bar{H}_{control} - \bar{H}_M}{\bar{H}_{control}} \times 100 \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde:

$\bar{H}_{control}$ = promedio de la longitud del hipocotilo en el control.

\bar{H}_M = promedio de la longitud del hipocotilo en la muestra.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos.

IV.1 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL VEGETAL EMPLEADO

A continuación se presentan los resultados obtenidos con relación a las propiedades físicas y estructurales de los materiales celulósicos empleados.

IV.1.1 Caracterización física

En la tabla No. 1 se muestran los valores de densidad aparente del material celulósico:

Tabla N° 1. Densidad aparente del material celulósico.

Material	Densidad (g/mL)
Fibra de coco	0,297
Bagazo de caña de azúcar	0,097
Aserrín de pino	0,245
Comercial	0,112

Se puede observar que el bagazo de caña de azúcar refleja la menor densidad aparente en relación a los otros materiales celulósicos, lo cual lo hace un material ligero y representa una ventaja para su aplicación en cuerpos de agua. Al emplearlos como sorbentes, se tiene que a menor densidad aparente mayor volumen ocupado por menor cantidad de material celulósico empleado, lo cual aumenta la capacidad de Sorción y mejora su eficiencia.

Con relación a las pruebas de flotabilidad y flamabilidad realizadas a los materiales celulósicos en estudio, se obtuvieron los resultados mostrados a continuación.

Tabla N° 2. Test de flotabilidad y flamabilidad del material celulósico.

Material	Flotabilidad	Flamabilidad
Fibra de coco	Si	No
Bagazo de caña de azúcar	Si	No
Aserrín de pino	Si	No
Comercial	Si	No

Tal como se puede observar en la Tabla N°2, los materiales evaluados no presentan riesgo de inflamabilidad en condiciones normales de almacenamiento, disposición o transporte, ya que al estar expuestos a una fuente de ignición no se observa una llama latente. De igual manera, se observó un resultado favorable con relación a las pruebas de flotabilidad, ya que los materiales celulósicos evaluados presentaron la capacidad de permanecer suspendidos en la superficie de agua, es decir, tienden a flotar tanto en agua salada como en agua dulce. Este hecho permite su evaluación sobre cuerpos de agua, garantizando así que permanezcan en la superficie en caso de ser empleados en un derrame de crudo.

IV.1.2 Caracterización estructural

En la Figura No 20 se puede observar la estructura física de la fibra de coco, la cual presenta una superficie externa lisa con apariencia agrietada, a su vez muestra una red de fibrillas cuyo diámetro varía ampliamente.

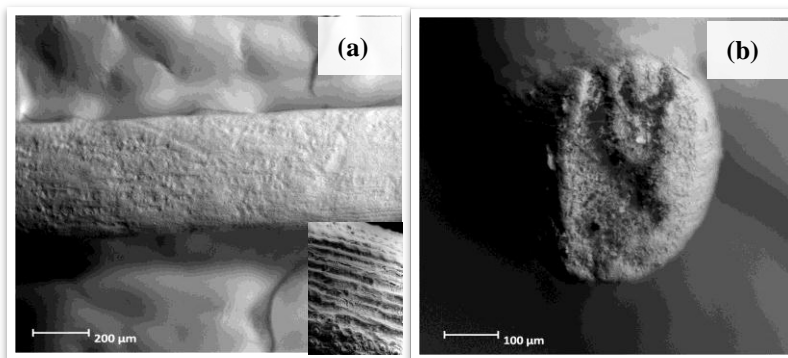


Figura No 20. Microscopía electrónica de la fibra de coco: (a) Corte longitudinal, (b) Corte transversal.

Respecto al bagazo de caña, se observa en la figura No. 21 la presencia de haces conductores como pequeños tubos, los cuales pueden ser responsables del flujo del hidrocarburo por capilaridad y para su retención por adsorción.

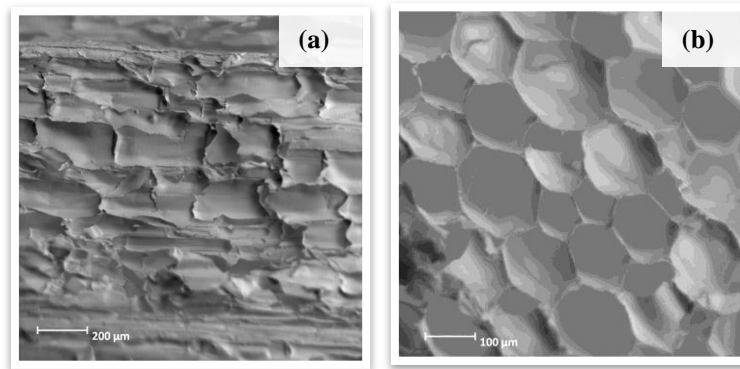


Figura No 21. Microscopía electrónica del bagazo de caña: (a) Corte longitudinal, (b) Corte transversal.

Por su parte, el aserrín de pino (Figura No 22) presenta similitudes estructurales a las del bagazo de caña, con haces de tubos conductores pero de menor diámetro. A pesar de las similitudes con el bagazo de caña de azúcar, este tipo de fibra presenta una estructura más ordenada y linealmente mejor distribuida.

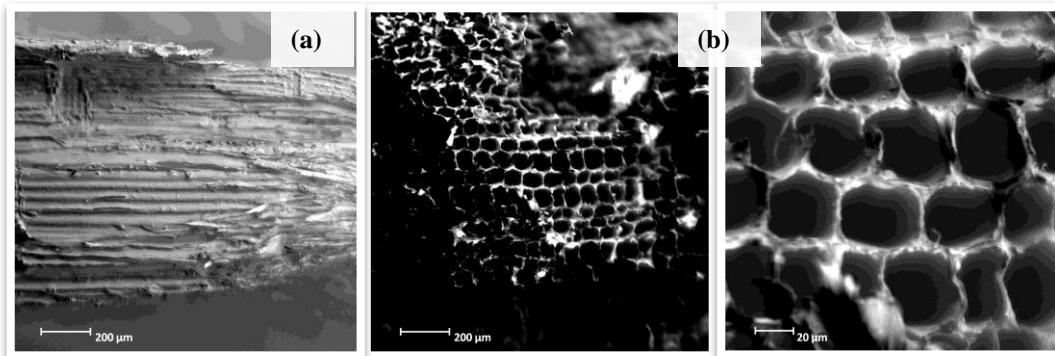


Figura No 22. Microscopía electrónica del aserrín de pino: (a) Corte longitudinal, (b) Corte transversal.

IV.2 DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE SORCIÓN MÁXIMA

IV.2.1 Capacidad de sorción máxima del material vegetal natural.

La tabla No 3 muestra las abreviaturas utilizadas en las gráficas correspondientes al análisis de los resultados de los ensayos de sorción.

Tabla N° 3 Abreviaturas

Abreviatura	Material
FC	Fibra de Coco
BC	Bagazo de Caña de Azúcar
AP	Aserrín de Pino
COM	Sorbente comercial
HC	Hidrocarburo
SI	Sinco (25 °API)
ME	Mesa (30 °API)
AD	Agua dulce
AS	Agua Salada

Los resultados obtenidos con relación a la capacidad de sorción de crudo luego de 15 minutos de contacto con el material vegetal en el sistema, son presentados en las figuras No. 23 y 24.

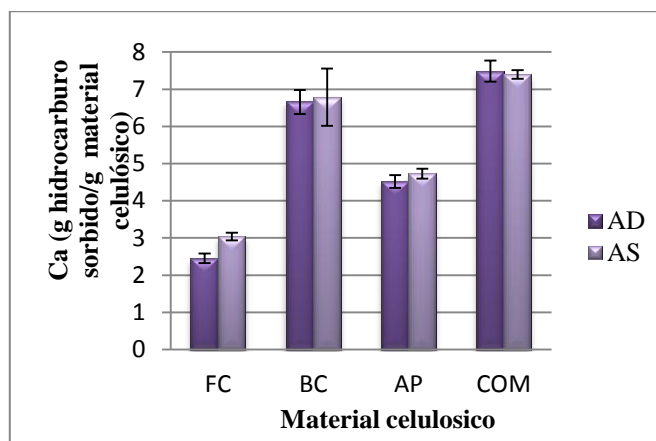


Figura No 23. Capacidad de sorción de hidrocarburo liviano (30 °API) con materiales celulósicos ($p \leq 0,05$).

En la figura No 23, se puede observar el bagazo de caña de azúcar presenta la mayor capacidad de sorción del crudo Mesa con respecto a la fibra de coco y el aserrín pino, presentando una capacidad de 6,7 veces su peso (g HC/ g BC seco) en sistemas de agua dulce, y 6,8 (g HC/ g BC seco) en sistemas de agua salada.

La fibra de coco presentó la menor capacidad de sorción entre los materiales evaluados en los dos tipos de agua, arrojando una capacidad de 2,5 veces su peso en agua dulce y 3,0 (g HC/ g FC) en agua salada, seguida del aserrín de pino con 4,5 gramos de hidrocarburo por gramo de material, en sistemas de agua dulce, y en el caso de mezclas con agua salada 4,7 veces su peso.

Para cada material evaluado no existen diferencias significativas en cuanto a la capacidad de sorción de Mesa tanto en sistemas de agua dulce como en agua salada, por lo tanto, según los resultados obtenidos, se puede decir que cada material celulósico evaluado presenta el mismo comportamiento de sorción independientemente del medio en que ocurra el derrame de crudo con características similares a Mesa. Por otra parte, el producto comercial arrojó una capacidad máxima de 7,5 y 7,4 gramos de hidrocarburos por gramo de material empleado, en agua dulce y salada respectivamente.

Por otra parte, la figura No. 24 presentada a continuación muestra los resultados de sorción del crudo Sinco para cada material vegetal, en ambos medios de agua.

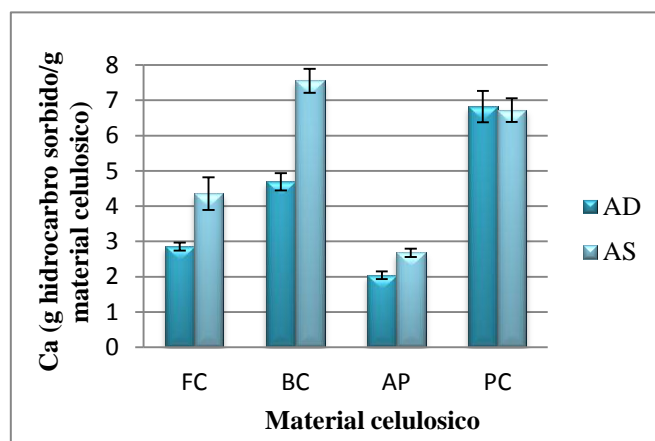


Figura N° 24. Capacidad de sorción de hidrocarburo mediano (25 °API) con materiales celulósicos ($p \leq 0,05$).

También en este caso, el bagazo de caña de azúcar presentó el mejor desempeño en comparación con el resto del material celulósico evaluado, ofreciendo una capacidad máxima de sorción de 7,6 g HC/g material en medio salino y 4,2 veces su peso en sistemas de agua dulce.

El aserrín de pino registró la menor capacidad de sorción, siendo ésta 2,0 veces su peso en agua dulce y 2,7 g de hidrocarburo sorbido por gramo de material seco en agua salada.

Tanto la fibra de coco como el bagazo de caña de azúcar presentaron diferencias estadísticamente significativas en cuanto a su comportamiento de sorción en ambos medios, reflejando un menor desempeño (Ca) cuando se utilizan en cuerpos de agua dulce. No obstante, tanto en el material comercial como en el aserrín de pino no se evidencia ninguna diferencia en relación a su capacidad de sorción si se emplea en medio de agua salada o dulce.

En el caso particular del BC, se observó un comportamiento ligeramente superior con respecto al sorbente comercial evaluado cuando es aplicado en sistemas de agua salada.

Los materiales sorbentes trabajan mediante dos principios, la adsorción donde las moléculas de hidrocarburo se adhieren a la superficie y/o la absorción que permite acumular y retener hidrocarburo en los espacios capilares característicos de las estructuras de los materiales (Lee et al., 1999).

En este orden de ideas, los haces conductores presentes en la estructura del bagazo de caña de azúcar permite la sorción de hidrocarburo tanto por capilaridad como por adsorción, reflejando así una mayor capacidad de sorción. En contraste, en la fibra de coco prevalece la sorción del hidrocarburo por absorción a través de las fibrillas que conforman su estructura, permitiendo que el fluido ingrese sólo por la parte inferior y superior de las mismas y no de manera transversal debido a que su superficie es lisa y posee pocas aberturas. Con relación al aserrín de pino, tal como se pudo evidenciar en la Figura No. 22 expuesta anteriormente, su estructura es similar a la presentada por

el bagazo de caña de azúcar, sin embargo el aserrín de pino presenta aberturas de menor diámetro que permite que el hidrocarburo ingrese por capilaridad y su rapidez dependerá de la viscosidad del hidrocarburo, por otra parte la superficie externa del aserrín de pino, la cual presenta canales irregulares favorece a la retención del crudo.

A continuación, se presentan los resultados de capacidad de sorción del material vegetal evaluado, en función del medio de aplicación (agua dulce y salada) con la finalidad de comparar el desempeño del material sorbente en ambos crudos (Sinco y Mesa).

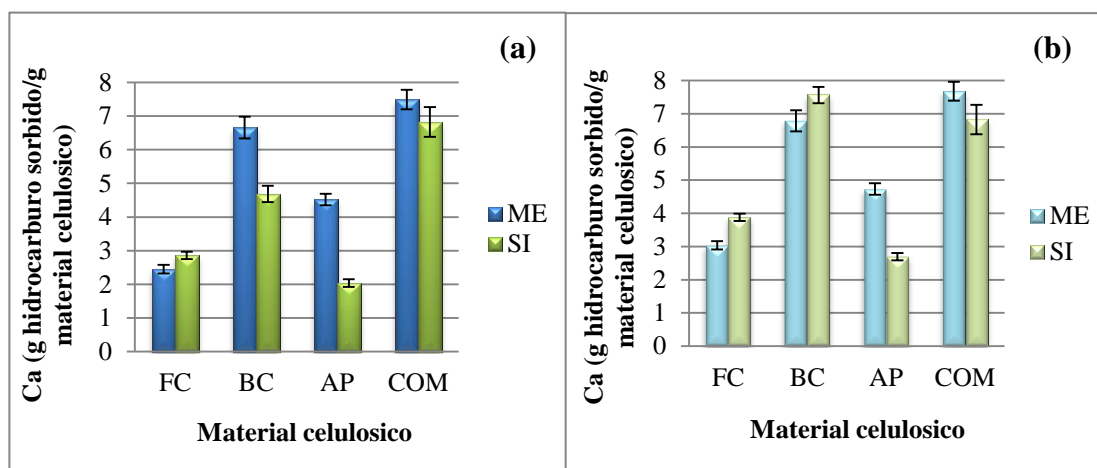


Figura No 25. Capacidad de sorción de hidrocarburos mediano-liviano con materiales celulósicos. (a) En Agua dulce. (b) En Agua salada. ($p \leq 0,05$).

En la figura No. 25, inciso (a) y (b) se observa una notable diferencia respecto a la capacidad de sorción de ambos crudos, entre el producto comercial y las fibras vegetales: fibra de coco y el aserrín de pino.

Sin embargo, según el análisis estadístico realizado para un nivel de confianza del 95%, el BC presentó un comportamiento de sorción análogo al registrado por el producto comercial en ambos crudos cuando se emplea en agua salada, tal como se observa en el inciso (b), mientras que en los ensayos con agua dulce solo es comparable en el caso de la sorción del crudo Mesa, inciso (a).

Adicionalmente, en el inciso (a) de la Figura 25 se observa que la capacidad de sorción del crudo Mesa fue mayor que la presentada por el crudo Sinco tanto para el

BC como para el AP. Caso contrario es observado en la FC, donde la sorción del crudo Sinco fue ligeramente mayor con respecto a Mesa aunque desde el punto de vista estadístico, esta variación no resulto ser significativa.

Respecto a la capacidad de sorción del AP, tanto en agua dulce como en agua salada, la Figura No 25 indica que este material vegetal ofrece la menor Ca en los ensayos realizados con crudo Sinco. Por otra parte, la capacidad de sorción de la FC es estadísticamente la misma, independientemente del tipo de crudo (Sinco, Mesa) y el medio acuático.

IV.2.2 Modificación térmica del material vegetal empleado.

La modificación del material vegetal fue llevada a cabo mediante un tratamiento térmico posterior al análisis termogravimétrico correspondiente. Dicho procedimiento fue realizado con la intención de evaluar mejoras en la capacidad de sorción de hidrocarburos de los materiales lignocelulósicos por medio de la promoción de cambios significativos en su estructura como lo son: la generación de macroporos al perderse material volátil y cambios en la hidrofobicidad, todo ello sin llegar a la fase de carbonización.

Según el análisis termogravimétrico realizado a los materiales vegetales, mostrado en la figura No. 26, se observa variaciones en la pérdida de masa en función del incremento de la temperatura. En este sentido, en los tres materiales celulósicos, el primer cambio de masa se inicia a partir de los 100 °C y se mantiene constante hasta los 200° C, este cambio está asociado principalmente a la pérdida de agua retenida y al desprendimiento de los componentes volátiles de bajo peso molecular de las fibras (Ortiz et al., 2004). Entre 250-380 °C, este cambio se hace más brusco evidenciando una pérdida significativa de peso en los tres materiales evaluados. En este sentido, los autores Hussein, Amer y Sawsan (2008) reportan que, en primer lugar ocurre la degradación de la hemicelulosa en un rango de 200-260°C, seguida de la celulosa entre 250-340 °C y por último ocurre la descomposición de la lignina a 280-500 °C.

Ya que la caída de masa ocurre aproximadamente a 300 °C en el caso del bagazo de caña y aserrín de pino y para la fibra de coco ocurre a 280 °C, el tratamiento térmico se llevó a cabo a estas temperaturas.

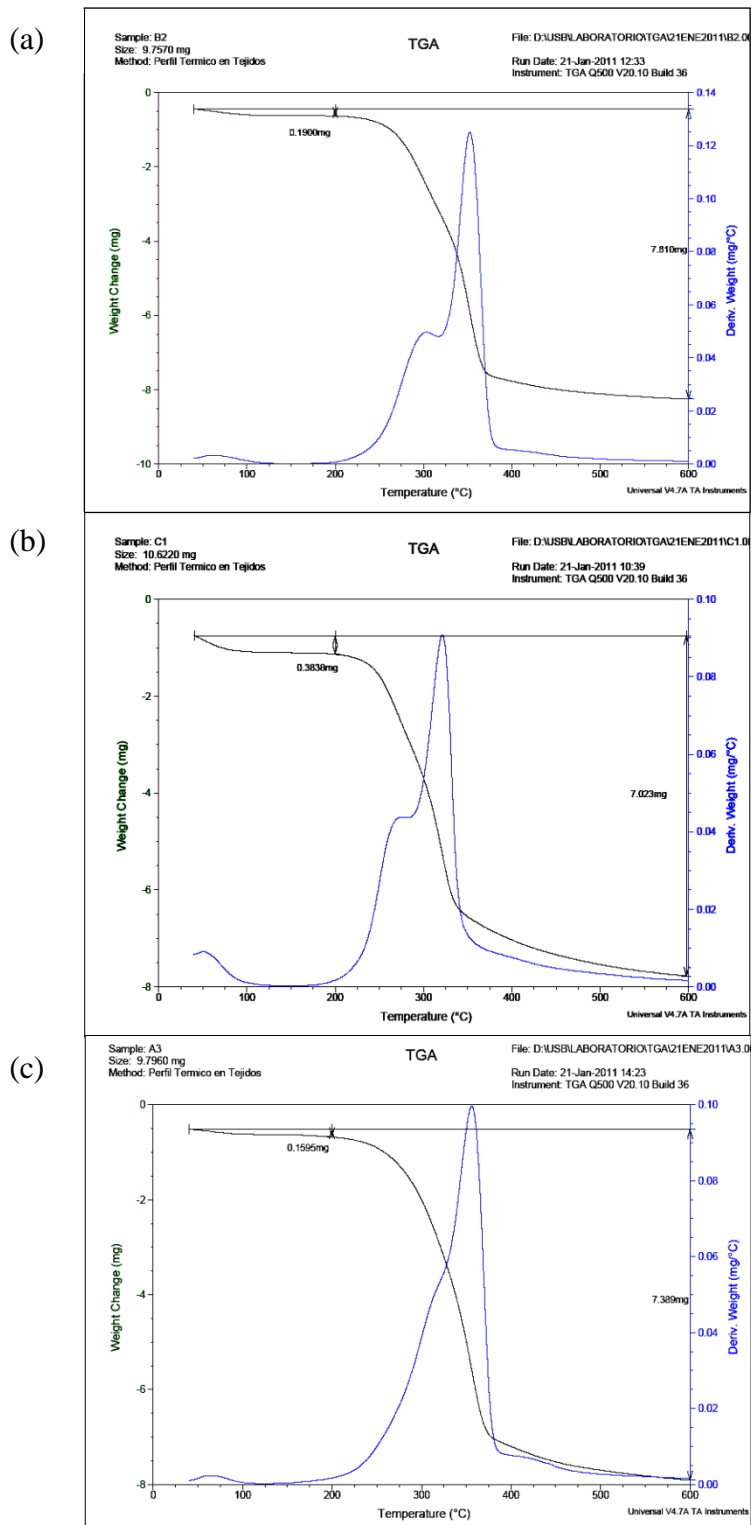


Figura No. 26 Análisis termogravimétrico de los materiales celulósicos. (a) Bagazo de caña de azúcar, (b) Fibra de coco, (c) Aserrín de pino.

En la Figura N° 27, se observa el material vegetal antes y después de ser sometido a un proceso de modificación térmica a 280-300 °C durante cinco minutos.



Figura No. 27. Materiales celulósicos antes y después del tratamiento térmico: (a) Fibra de Coco, (b) Bagazo de caña de azúcar y (c) Aserrín de pino. (Fuente: Propia, s.f)

Las diferencias observadas en las coloraciones de los materiales antes y después del tratamiento térmico se atribuyen a cambios en su estructura debido al efecto de la temperatura sobre la degradación de sus componentes. Según Coyne (2000), la tonalidad marrón del material vegetal evaluado después de ser sometido a un calentamiento gradual, se atribuye a la oxidación del grupo fenol constituyente de la lignina, la cual es el componente después de la celulosa más abundante en la estructura de las fibras vegetales.

En este caso, la diferencia en las tonalidades del material vegetal se relaciona con la variación de lignina en la composición del mismo. De esta manera, la coloración más intensa observada en la figura No 27 corresponde tanto al aserrín de pino como a la fibra de coco, debido a que son los materiales con mayor contenido de lignina.

IV.2.3 Capacidad de sorción del material vegetal modificado.

Una vez realizada la modificación térmica de los materiales en estudio, se procedió a evaluar la capacidad de sorción máxima de los hidrocarburos Sinco y Mesa, bajo las mismas condiciones experimentales empleadas para los ensayos realizados con los materiales celulósicos no modificados.

En la figura N° 28, se presentan los resultados obtenidos para las tres fibras modificadas junto a los de sin modificación, tanto en medio de agua dulce como en agua salada.

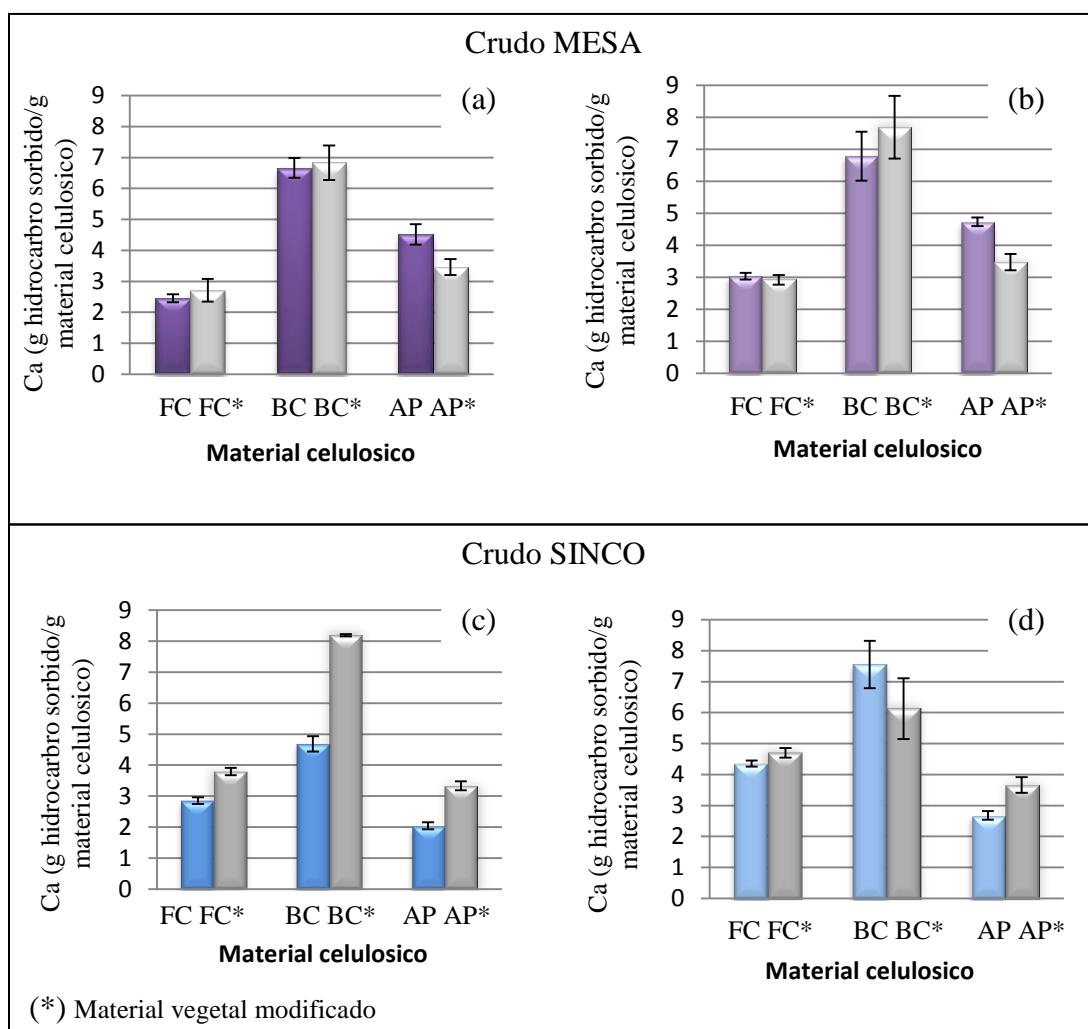


Figura No. 28 Capacidad de sorción de hidrocarburo mediano-liviano con materiales celulósicos con y sin modificación ($p \leq 0,05$): (a) y (c) Agua dulce. (b) y (d) Agua salada

En el caso de la capacidad de sorción del crudo Mesa en agua dulce y salada, se puede observar que el material vegetal modificado no presenta una variación estadísticamente significativa, comparado con el comportamiento observado en las fibras sin tratar, inciso (a) y (b) de la figura No. 28. De manera particular para el aserrín de pino, aunque las medias obtenidas para el material con y sin modificación muestran cierta variación numérica, el análisis estadístico aplicado reporta que esta diferencia no es significativa.

Con relación al crudo Sinco, el material vegetal modificado presentó un aumento en la capacidad de sorción con respecto al material sin modificar en ambos tipos de agua, exceptuando para el bagazo de caña en medio de agua salada.

De acuerdo a estos resultados, la modificación de los tres materiales celulósicos mediante el tratamiento térmico solo resultó ser favorable para la sorción del crudo mediano Sinco en sistemas de agua dulce.

Como se mencionó anteriormente, durante el tratamiento térmico ocurren cambios en la estructura del material vegetal. En este caso, a 300°C se lleva a cabo la pérdida de agua, la degradación parcial de la hemicelulosa y parte de la celulosa y lignina, mejorando así la naturaleza hidrofóbica del material.

Según Ribeiro, Rubio y Smith (2003) la sorción ocurre por dos mecanismos: absorción y adsorción. Al tratarse de crudos medianos, tal es el caso del hidrocarburo Sinco, la retención del mismo en las fibras vegetales puede ocurrir tanto por absorción como por adsorción; los cuales dependen de la hidrofobicidad, el área superficial, la porosidad, la estructura molecular y el volumen del material vegetal empleado como sorbente.

A diferencia de esto, en los crudos livianos, se presume que el proceso de sorción ocurre predominante por absorción, donde la difusión del hidrocarburo se da a través de un movimiento capilar dentro del material vegetal. En este caso, al aumentar la hidrofobicidad del material se favorece el proceso de adsorción, haciendo que la capacidad de sorción de crudos medianos mejore en relación a la de los crudos

livianos. Es por ello, que las fibras modificadas presentaron una mayor capacidad de sorción del crudo Sinco (25° API) con respecto a Mesa (30° API).

IV.3 DEFINICIÓN DE LAS CONDICIONES DE APLICACIÓN Y MATERIAL SORBENTE MÁS EFICIENTE

Las condiciones más idóneas de aplicación y la selección del material más eficiente, vienen dadas por la consideración de varios aspectos, mostrados en la tabla No. 4, los cuales permiten establecer que el uso del material vegetal como medio sorbente en derrames de hidrocarburos livianos-medianos sea económico, de rápida y fácil aplicación y con un alto rendimiento.

Tabla N° 4. Selección del material vegetal por criterio de aplicación y eficiencia

<i>Crterios</i>	<i>FC</i>	<i>BC</i>	<i>AP</i>
Cantidad de material empleado		☑	
Afinidad con el hidrocarburo		☑	
Facilidad de recolección	☑		
Capacidad de Sorción		☑	

De acuerdo con los resultados obtenidos anteriormente en los ensayos de sorción, el bagazo de caña de azúcar fue el material sorbente que presentó la mejor capacidad de sorción en comparación al resto del material vegetal. De igual manera, tomando en consideración la cantidad de material vegetal empleado, el bagazo de caña resultó ser el material que presentó la menor relación masa-volumen, es decir; de manera general se utilizó en promedio 1-2,5 g de BC por 10 mL de hidrocarburo vertido, arrojando una relación promedio de 0,2 gramos de material vegetal por mililitro de crudo derramado.

Por otro lado, se presume que la caracterización estructural del bagazo de caña permitió una mayor interacción sorbente/crudo, en comparación al resto del material vegetal. Tal como se explicó en las secciones anteriores, el BC de caña posee haces

conductores de mayor diámetro distribuidos de forma irregular, lo cual posiblemente faciliten el mecanismo de sorción del hidrocarburo.

Tal como se evidencia en la tabla No.4 la fibra de coco fue el material que brindó la mejor disposición al momento de retirar la mezcla sorbente/hidrocarburo del sistema agua/crudo/sorbente. Gracias a que este material está constituido por fibrillas largas, duras y resistentes, las mismas se entrelazan entre sí formando una capa firme que permite la sorción del crudo no solo por el movimiento capilar sino también por la retención del mismo en los espacios libres entre filamentos, lo cual lo hace fácil de retirar sin dejar residuos adheridos en las paredes del beacker.

Con relación a lo mencionado, los tres materiales orgánicos naturales utilizados en esta investigación forman parte de los residuos generados en la agroindustria, siendo el bagazo de caña un desecho importante de la industria azucarera, considerado como un material lignocelulósico de gran potencial, alta disponibilidad y bajo costo.

Ahora bien, En la tabla No. 5 se presenta un resumen comparativo del comportamiento del BC en las diferentes condiciones evaluadas en el presente trabajo y su comparación con respecto al producto comercial. Los valores sombreados representan los mejores resultados para el uso de este material vegetal como sorbente seleccionado en el control de derrames de hidrocarburos sobre cuerpos de agua.

Tabla N° 5. Resumen comparativo del comportamiento del bagazo de caña y producto comercial como medio sorbente en relación a la capacidad de sorción (g HC/ g Material)

<i>Sistema Agua/HC</i>	<i>Sin modificación</i>	<i>Con modificación</i>	<i>Producto Comercial</i>
Dulce/ Sinco	4,7 ± 0,2	8,2± 0,4	6,8 ± 0,4
Dulce/Mesa*	6,7 ± 0,3	6,8 ± 0,6	7,4 ± 0,1
Salada/Sinco	7,6 ± 0,2	6,1 ± 0,2	6,7 ± 0,3
Salada/Mesa	6,8 ± 0,8	7,7 ± 0,3	7,5 ± 0,3

*Estadísticamente no existen diferencias significativas

IV.4 DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE SORCIÓN DEL MATERIAL VEGETAL SELECCIONADO, EN UN SISTEMA CONTINUO

Luego de seleccionar el material vegetal más eficiente como medio sorbente y definir las condiciones óptimas de aplicación, se procedió a evaluar la capacidad de sorción bajo condiciones dinámicas, para ello se dispuso de un sistema continuo, donde el movimiento de agua ocasionaba condiciones de turbulencia en el sistema.

En la figura No. 29 se observa el cuerpo hídrico empleado para simular condiciones reales de un derrame y de esta manera estudiar el efecto del movimiento del agua en el rendimiento del material sorbente como medio de contención.

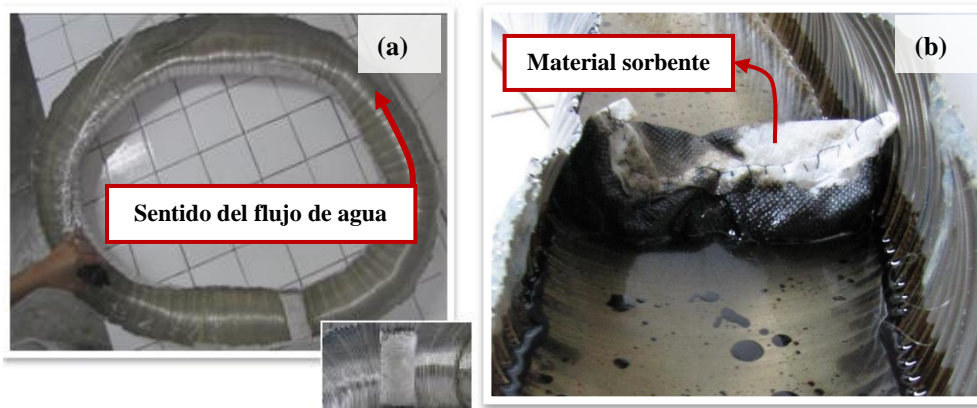


Figura No. 29 Cuerpo hídrico simulado (CHS): (a) Antes del vertimiento de crudo, (b) Material sorbente impregnado (después de 5 minutos). (Fuente: Propia, s.f)

El material vegetal se utilizó de la misma forma que para las pruebas de sorción en condiciones estáticas, con la diferencia de que el mismo fue colocado dentro de un cordón elaborado del mismo material textil del producto comercial, tal como se observa en la figura No. 29.

A causa de no disponer de suficiente cantidad de crudos evaluados solo se realizó un ensayo de sorción empleando bagazo de caña modificado y crudo Mesa en agua salada, cuyo resultado se reporta en la tabla No. 6:

Tabla No. 6 Capacidad de sorción del bagazo de caña de azúcar en diferentes condiciones hidrodinámicas

<i>Sistema estático</i>	<i>Sistema dinámico</i>
7,69 gHC/gBC	6,53 gHC/gBC

La eficiencia del material sorbente en medio acuático no solo depende del tipo de crudo derramado sino también de las condiciones del derrame y características del entorno. En este sentido ECOPETROL (1996) señala que factores como: el tipo de cuerpo de agua, la velocidad de las corrientes así como la velocidad y dirección del viento afectan el comportamiento de un derrame de hidrocarburos y por ende su proceso de recolección y contención.

Sin embargo, el resultado presentado en la tabla No. 6 evidencia que la aplicación de este material sorbente en condiciones de turbulencia no afecta significativamente su rendimiento en comparación al obtenido en condiciones estáticas.

IV.5 CUANTIFICACIÓN DEL CALOR DE COMBUSTIÓN DE LA MEZCLA SORBENTE/HIDROCARBURO MAS EFICIENTE

La cuantificación del calor de combustión de la mezcla sorbente/hidrocarburo fue realizada con la finalidad de evaluar su uso como combustible, a propósito de darle una disposición final al desecho originado durante la fase de contención.

Para ello, se realizó la medición del poder calorífico de la mezcla BC/Sinco, la cual resulto ser la mezcla global más eficiente según el análisis comparativo realizado en la sección anterior. Esta medición representa el calor desprendido por la combustión completa de una unidad de masa, siendo éste la característica principal de un combustible (Colás y Alabern, 2003).

Con respecto a lo mencionado, en la Tabla No 7 se presentan algunos ejemplos de poderes caloríficos de sustancias combustibles, así como también el calor de combustión de la mezcla en estudio (BC/Sinco), a fin de realizar una comparación y determinar su desempeño como combustible:

Tabla N° 7. Capacidades caloríficas de sustancias combustibles. (Kurt y González, 2006)

Combustible	Capacidad calorífica (Kcal/Kg)
Gas Natural	12800
Gasolina	11000
Gas oil	10200
Fuel oil	9600
Coque	7800
Hulla	4000
Mezcla BC/Sinco	11382

En base a los valores reportados en la tabla N° 7, la mezcla sorbente/hidrocarburo presenta un alto poder calorífico, semejante al reportado para la gasolina. En este sentido, es importante mencionar que tanto el contenido de crudo como el tipo de material vegetal influyen en el calor de combustión de la mezcla.

En este caso, el bagazo de caña de azúcar aporta un alto valor energético, gracias a sus características y composición química. Según Rosa y Martínez (2007) el calor específico de combustión del bagazo depende principalmente del contenido de humedad, cenizas y azúcar.

De acuerdo con los resultados obtenidos, la mezcla BC/Sinco proporciona un alto poder calorífico, por consiguiente la misma podría ser utilizada o dispuesta en base a su calor de combustión, por ejemplo, en hornos de cemento.

IV.6 EVALUACIÓN DEL PROCESO DE BIOTRATAMIENTO

IV.6.1 Cuantificación de los hidrocarburos totales de petróleo (HTP) durante el proceso de biorremediación.

Los composteros elaborados para estudiar la biodegradación del residuo generado en el proceso de sorción evaluado en esta investigación, fueron preparados empleando suelo y bagazo de caña de azúcar (sin modificar) impregnado de crudo Sinco, como

mezcla sorbente/hidrocarburo, obtenida de los ensayos de sorción con agua dulce (Ensayo No. 1) y salada (Ensayo No. 2) bajo condiciones estáticas.

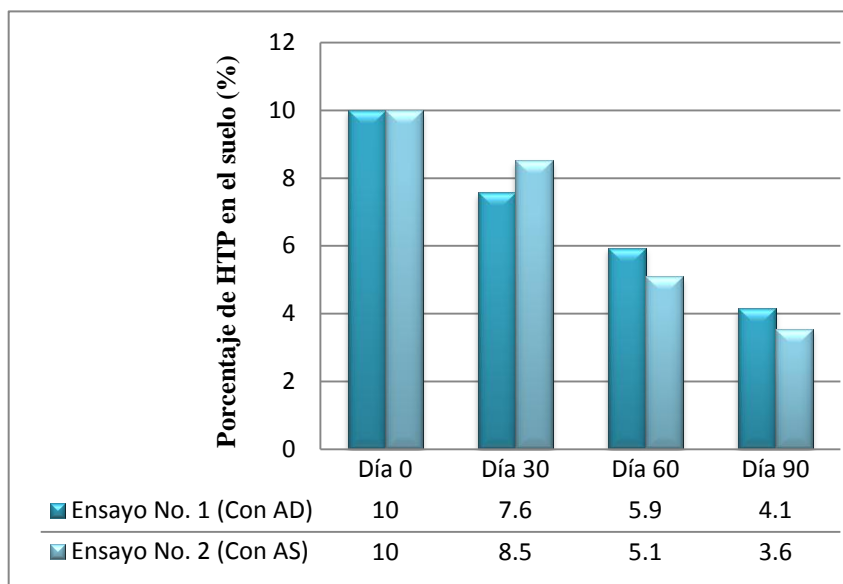


Figura No. 30 Porcentaje de HTP en el suelo durante el proceso de biotratamiento (90 días).

En la figura No.30 se muestran los porcentajes de HTP presentes en el suelo durante el proceso de biotratamiento. Se observa una disminución del contenido de HTP a medida que transcurre el proceso de biodegradación, comportamiento que se repite en ambos ensayos.

Esta tendencia permanece durante todo el proceso de biotratamiento alcanzándose una disminución en el contenido de HTP hasta un 4,1% con respecto a un 10% de contenido inicial, para el ensayo No. 1 (agua dulce) y hasta un 3,6% para el ensayo No.2 (agua salada).

Este comportamiento se correlaciona con los resultados obtenidos con respecto al porcentaje de biodegradación, mostrada en la figura No. 31, en la cual se puede apreciar un aumento paulatino a medida que transcurre los días de tratamiento en ambos ensayos.

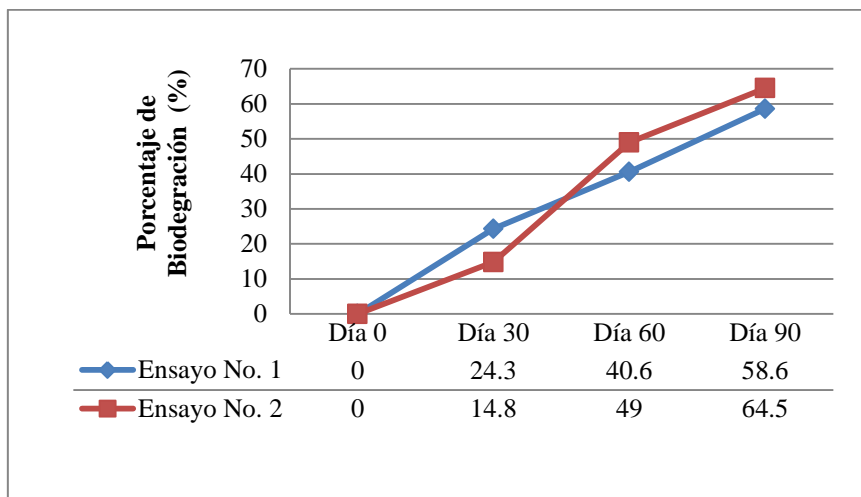


Figura No. 31 Porcentaje de biodegradación del proceso de biotratamiento para cada ensayo.

La tendencia observada en ambas figuras es coherente con lo reportado en algunas investigaciones. Los crudos livianos-medianos, como el Sinco, sufren biodegradación a diferencia de los pesados y extrapesados, resultado obtenido por los autores Greenwood, Wibrow, George y Tibbett (2008), los cuales estudiaron la degradación de diferentes crudos, concluyendo que la biodegradabilidad guarda una dependencia lineal con respecto a la gravedad API.

Por otra parte, Minai-Tehrani (2007) encontraron que el porcentaje de biodegradación de un crudo con °API similar a Sinco dependía de las condiciones de acondicionamiento del sustrato donde se llevó a cabo los ensayos de biorremediación (nutrientes, aditivos, entre otros). De igual manera expone que el proceso de biodegradación no solo depende del crudo, sino también de las condiciones en que se desarrolle, factores como: la temperatura, humedad, accesibilidad de oxígeno, y los nutrientes influyen en la tasa de biodegradación del crudo en el suelo. En este caso, ambos ensayos fueron llevados a cabo bajo las mismas condiciones de adición de nutrientes, porcentaje de humedad y tipo suelo. Los resultados obtenidos para los ensayos con agua dulce y salada son similares.

IV.7 DETERMINACIÓN DE LA TOXICIDAD DURANTE EL PROCESO DE BIOTRATAMIENTO

IV.7.1 Evaluación de toxicidad al inicio del proceso de biorremediación

En primer lugar, es necesario evaluar si la muestra petrolizada con una concentración de crudo Sinco del 10% en peso llega a ser potencialmente tóxica frente a la germinación de las semillas de lechuga *L. Sativa*. Para ello, se evaluó la medición de la longitud del hipocotilo en las diferentes diluciones del elutriado obtenido en el bioensayo, con la finalidad de estudiar si la muestra presenta toxicidad en función de un efecto medio letal (CL_{50}) y subletal (CE_{50}).

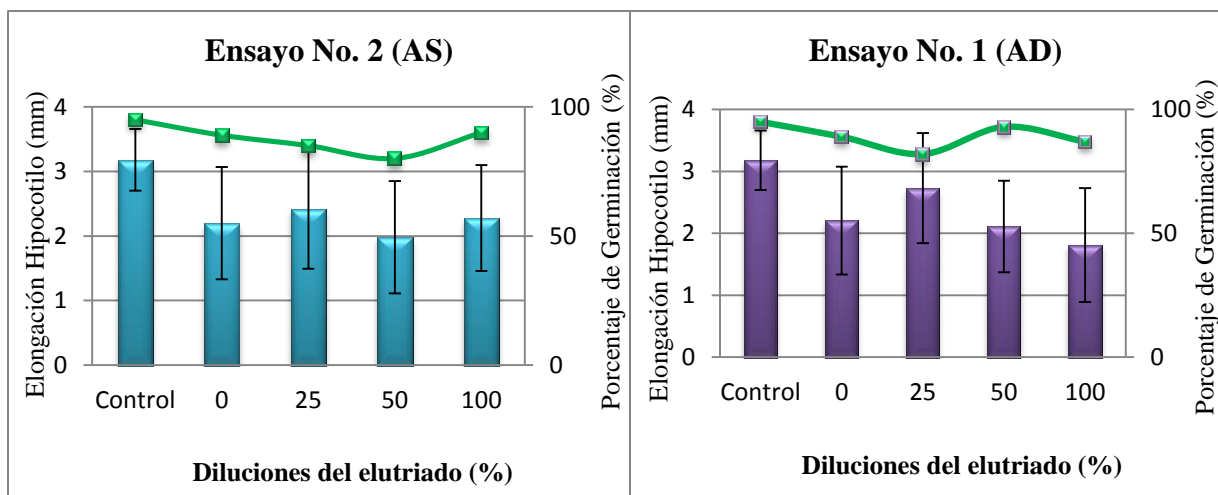


Figura No. 32 Elongación del hipocotilo en mm (promedio por réplica) a diferentes concentraciones de elutriado de la muestra contaminada al 10% en peso de crudo Sinco. ($p \leq 0,05$).

En la figura No. 32, se presenta el promedio de la longitud del hipocotilo de las réplicas evaluadas para cada dilución de elutriado, tanto para el ensayo No 1, correspondiente al desecho evaluado en medio de agua dulce, como para el ensayo No.2, evaluado en medio de agua salada. Así como también se refleja el porcentaje de germinación por concentración.

En dicha figura se puede observar que existe una inhibición en el crecimiento del hipocotilo en todas las diluciones, en comparación con el control (suelo no

contaminado). En este sentido, investigaciones previas realizadas en el laboratorio de Química Ambiental de la USB, encontraron que suelos petrolizados contaminados hasta con un 10 % m/m de crudo no inhibe significativamente la germinación de las semillas de lechuga pero si produce una alteración en la forma de germinación, especialmente en la elongación del hipocotilo (Ramirez, Ehrmann e Infante 2008), lo cual coincide con lo observado en la figura No. 32.

Las variaciones observadas en el crecimiento del hipocotilo en cada dilución de elutriado, no resultó ser estadísticamente significativa. Sin embargo, el comportamiento observado para ambos ensayos, determinó que entre las diluciones evaluadas no existe una concentración efecto medio (CE_{50}), ya que no se presentó una inhibición de hipocotilo menor a la mitad de la elongación promedio de las semillas germinadas en el control, por lo tanto las muestras evaluadas (ensayo No.1 y 2) no presentaron efecto tóxico subletal.

De igual manera, los resultados arrojaron que ninguna de las concentraciones evaluadas para ambos ensayos, resultó ser potencialmente tóxica, ya que se observó una germinación del mas del 50% de las semillas empleadas, lo que conlleva a decir que en las muestras no existe una concentración letal media (CL_{50}) o efecto tóxico agudo.

IV.8 Evaluación de la toxicidad durante el proceso de biorremediación

La toxicidad durante el proceso de biorremediación de ambos ensayos fue monitoreada mediante la medición de la elongación del hipocótilo, dado que el mismo resultó ser más sensible a la presencia de contaminantes según lo reportado por Ramírez et al. (2008).

Los resultados de toxicidad obtenidos son expresados en porcentajes de inhibición del hipocótilo, calculados por medio de la ecuación No. 4, presentada en la sección *III.10 de la metodología*, dicho porcentaje compara el crecimiento de la plántula en función de la elongación del hipocótilo con el respecto al control (suelo no contaminado).

Debido a que el análisis estadístico aplicado anteriormente a los valores promedio de la elongación del hipocótilo en cada concentración de elutriado evaluada por ensayo, no presentaron diferencias significativas con respecto a las diluciones, los cálculos fueron realizados en base al 100% de elutriado de la muestra (suelo contaminado). Dicha dilución es considerada la concentración más crítica evaluada, en la cual se asume que se encuentran todos los compuestos tóxicos solubles del crudo, que afectan al crecimiento del hipocotilo.

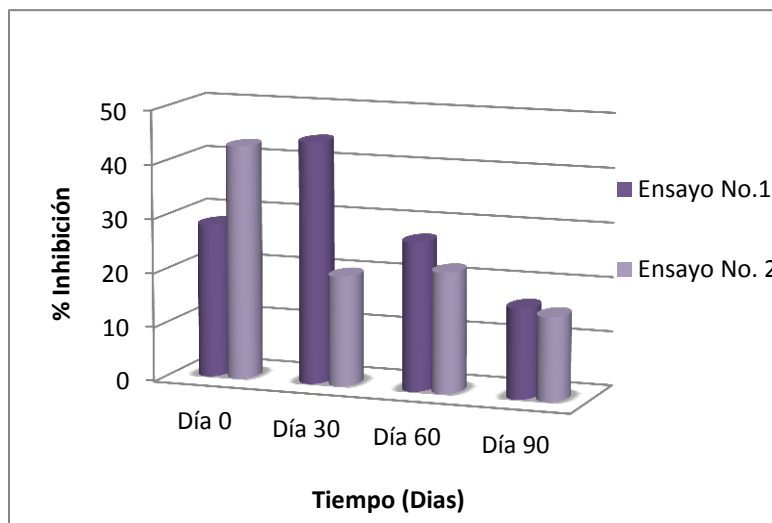


Figura No. 33 Porcentaje de inhibición del hipocótilo para los dos ensayos durante el proceso de biorremediación.

En la figura No.33 se muestra el porcentaje de inhibición en función de los días de tratamiento, estos resultados permiten apreciar que el porcentaje de inhibición disminuye al final del proceso de biorremediación en ambos ensayos y por ende también disminuye la toxicidad de los mismos, lo cual es lo esperado en todo proceso de remediación.

Sin embargo, para el ensayo No.1 se observa un aumento de toxicidad en los primeros treinta días de tratamiento con respecto al día inicial y luego disminuye a medida que transcurre la biodegradación. Efecto contrario a lo observado para el ensayo No. 2, en el cual la toxicidad disminuye en los primeros días del proceso y luego experimenta un leve aumento a los sesenta días, finalizando con una toxicidad menor a la presentada al inicio de la biorremediación.

Según investigaciones realizadas en el estudio de los efectos fitotóxicos sobre suelos petrolizados, el aumento de la toxicidad durante el proceso de biodegradación se atribuye a la formación de metabolitos intermedios a causa de la degradación incompleta del contaminante (Phillips, Seech, Lee y Trevors, 2000; Ramirez et al., 2008; Mutairi, Bufarsan y Al-Rukaibi, 2008).

De forma general, se concluye que tanto al inicio como al final del proceso de biotratamiento, los bioensayos no alcanzaron concentración de efecto medio (CE_{50}); es decir no se observó una alteración en el 50% de las semillas estudiadas, con relación al crecimiento del hipocótilo respecto al grupo control, por lo tanto los ensayos evaluados no presentan toxicidad crónica o efecto subletal.

Sin embargo, según los resultados obtenidos del proceso de biorremediación aplicado en esta investigación, se puede inferir que no existe una correlación directa entre la toxicidad y la degradación del crudo Sinco, es decir; la disminución del contenido de HTP en el suelo contaminado no implica necesariamente una reducción de la toxicidad del mismo.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En este capítulo se presentan las conclusiones y recomendaciones establecidas por los resultados obtenidos.

V.1 CONCLUSIONES

- Se encontró que todos los materiales celulósicos evaluados pueden ser usados eficientemente, como sorbentes en la mitigación y limpieza de derrames de hidrocarburos sobre cuerpos de agua.
- El bagazo de caña de azúcar ofrece la mayor capacidad de sorción de hidrocarburos, en relación a la fibra de coco y el aserrín de pino. Por consiguiente, se considera como el material sorbente más eficiente según los criterios evaluados en esta investigación.
- De forma general, la eficiencia del bagazo de caña de azúcar como material sorbente resultó ser comparable con el desempeño del producto comercial evaluado.
- En general, los materiales estudiados presentaron un mejor desempeño en la sorción del hidrocarburo mediano (25 °API) en comparación con el liviano (30 °API).
- El tratamiento térmico aplicado en la modificación de los materiales celulósicos empleados, solo resultó ser significativo para el bagazo de caña de azúcar, mejorando su capacidad de sorción de crudos.
- La mezcla bagazo de caña de azúcar/ crudo Sinco puede ser dispuesta aprovechando su capacidad como combustible en hornos de cemento.
- El proceso de biotratamiento de la mezcla bagazo de caña de azúcar/ crudo Sinco logró disminuir el contenido de HTP en más del 50% en un periodo de

90 días. Adicionalmente, los resultados de los bioensayos no registraron toxicidad aguda ni efectos subletales sobre las semillas de lechuga por lo que el biotratamiento también representa una alternativa de disposición final para este residuo.

V.2 RECOMENDACIONES

- Realizar pruebas de microscopía electrónica de barrido a los materiales vegetales modificados térmicamente con el fin de estudiar cambios significativos en su estructura que puedan ser correlacionados con su capacidad de sorción de hidrocarburos.
- Evaluar la capacidad de sorción de crudos con gravedad API diferentes a los evaluados para identificar posibles tendencias en el comportamiento de las fibras como material sorbente.
- Realizar el estudio de biodegradación para la mezcla sorbente/hidrocarburo usando crudo Mesa con el objeto de evaluar la factibilidad de biodegradación como alternativa de disposición final de este residuo.

BIBLIOGRAFÍA

1. Alexander, M. (1999). **Biodegradation and Bioremediation** (2da ed.). USA: Academic Press San Diego CA.
2. Alvarez et al. (2009). **Manejo y disposición integral de residuos sólidos y suelos contaminados por hidrocarburos de una refinería**. Ciudad de la Habana, Cuba: CUPET.
3. Alvarez, D. (2008). **Caracterización físico-mecánica de morteros fibrorreforzados de matriz cementicia y fibra de coco**. Tesis , Universidad de San Carlos de Guatemala, Ingeniería Civil, Guatemala.
4. Barba, C. (2002). **Síntesis de carboximetilcelulosa (CMC) a partir de pastas de plantas anuales**. Trabajo especial de grado para optar al grado de Doctor de Ingeniería Química, Universidad Rovira I Virgili, Tarragona. [Publicación en línea]. Disponible en: http://www.tdr.cesca.es/TESIS_URV/AVAILABLE/TDX-0812102-093854/ [Consulta 2010, Mayo 10]
5. Basanta, R., García, M., Cervantes, J., Mata, H., Bustos, G. (2007). **Sostenibilidad del reciclaje de residuos de la agroindustria azucarera: una revisión**. Ciencia y Tecnología Alimentaria , 5 (4), 293-305.
6. Bertrand, G. (2002). Bomba calorimétrica. Un experimento simulado.
7. Betancourt, S., Gañan, P., Jimenez, A., Cruz, L. (2009). **Degradación térmica de fibras naturales procedentes de la calceta de plátano(estudio cinético)**. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (1), 215-219.
8. Bledzki, A., Gassan, J. (1999). **Composites reinforced with cellulose based fibres**. Progress in Polymer Science , 24 (54).
9. Bohórquez, S. (s.f). **La reparación del daño. Aspectos técnicos: Remediación y restauración**.

10. Botello, A., (2005). **Golfo de México: contaminación e impacto ambiental : diagnóstico y tendencias** (2da edición ed.). (U. J. Tabasco, Ed.) Mexico.
11. Cabezas, R. (2009). **Diseño de un sistema de compactación de biomasa de cascarilla de arroz y serrin, en la producción de bloques sólidos combustibles (BSC)**. Trabajo de grado para optar por el título de Ingeniero Químico, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Facultad de Ciencias. Escuela de Ing. Química, Ecuador.
12. Camps, M., Martín, F. (2008). **Los Biocombustibles** (2da ed.). Madrid, España: Ediciones Mundi-Prensa. 350 p. [Libro en línea]. Disponible en: http://books.google.co.ve/books?id=gEe9CoLXn_4C&pg=PA102&dq=celulosa+hemicelulosa+y+lignina. [Consulta 2010, Mayo 03]
13. Carrero, O., Andrade, V., Orlandoni, G., Cubage, F. (2008). **Predicción del consumo aparente per capita de madera rolliza en Venezuela mediante el uso de modelos Arima**. Revista Forestal Venezolana , 52 (2), 227-237.
14. Casey, J. (1991). **Pulpa y papel: química y tecnología química** (Primera edición ed., Vol. 1). México: Ed. por Limusa. 187 p.
15. Castro, C., Palencia, A. (2006). **Evaluación de la influencia de diferentes condiciones de tratamientos superficiales sobre el comportamiento de fibras de fique**. Universidad Pontificia Bolivariana. Medellín, Colombia: Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico.
16. CETMAR. (2006). **Técnicas de estabilización y eliminación de hidrocarburos**. España: Organización Centro Tecnológico del Mar.
17. Chaves, M. (2001). **Estimación de la cantidad de residuos y derivados producidos por la agroindustria azucarera costarricense**. Development of Environmentally Compatible Polymers from Biowaste .
18. Colás, C., Alabern, X. (2003). **Instalaciones de gas domésticas y comerciales**. Editorial OUC.

19. Coyne, M. (2000). **Microbiología del suelo: un enfoque exploratorio**. Paraninfo.
20. Drummond, A., Drummond, L. (1996). **Pyrolysis of sugar cane bagasse in a wire-mesh reactor**. Ind. Ing. Chem. Res. , 4 (35), 1263-1268.
21. Echarri, L. (1998). **Ciencias de la tierra y dle medio ambiente**. Madrid: Editorial Teide.
22. ECOPETROL. (1995). **Plan Nacional de Contigencia, sistema de equipos y expertos en control de derrames y escapes de hidrocarburos**. Tomo I. Descripciones Básicas.
23. ECOPETROL. (1996). **Plan Nacional de Contigencia. Procedimientos en casos de accidentes ambientales relacionados a vertidos de sustancias en el agua**. Caracas.
24. ECOSORB. (s.f). **Industrial sorbents**. Markleen. Disponible: <http://www.markleen.com/brochures/esp/Absorbentes%20navales.pdf>. [Consulta: 2010, febrero 23]
25. Environment Canada. (1998). **Guidance document on application and interpretation of single-species test in environmental toxicology, method development and application section**. Environmental Technology Centre .
26. Escobar, E. (2005). **Caracterización química de la madera del primer raleo de pino Caribe (Pinus caribaea (Morelet) var. hondurensis (Barret y Golfari))**. Trabajo de Grado para optar por el título de Ing. Químico, Universidad de San Carlos de Guatemala, Guatemala.
27. ESTRUCPLAN. (2007). **Impactos Ambientales. Derrames de hidrocarburos**. Argentina: Estructplan consultora S.A.
28. FAO. (2004). **Consulta sobre fibras naturales**. Disponible en: <http://www.fao.org/es/>. [Consulta: 2010, Abril 16]

29. FAO. (2009). **Descubra las fibras naturales:** Disponible en: <http://www.naturalfibres2009.org/es/aifn/recursos.html>. [Consulta: 2010, febrero 12]
30. Fingas, M. (2000). **The basics of oil spill cleanup** (2da edición ed.). New York: Lewis. 357 p.
31. Garcés, R. V., Martínez, S. (2007). **Estudio del poder calorífico del bagazo de caña de azúcar en la industria azucarera de la zona risaralda.**
32. Gary, J y Handwerk, G (2001). **Petroleum refining: technology and economics**, 4ta edición. USA: Marcel Dekker Inc.455 p.
33. Gómez, F. (1995). **El cultivo de la caña de azúcar.** México: editorial Cromotip.
34. Gómez, J., Jarones, C., Gañán, P. (2001). **Refuerzos naturales para materiales plásticos.** Revista Plásticos Modernos , 81, 183.
35. Greenwood, P., Wibrow, S., George, S., Tibbett, M. (2008). **Sequential hydrocarbon biodegradation in a soil from arid coastal Australia, treated with oil under laboratory controlled conditions.** Organic Geochemistry , 39, 1336-1346.
36. Guerrero, A. (1999). **Cultivos herbáceos extensivos** (6ta ed.). Ediciones Mundi-Prensa libros. 352 p. [Libro en línea]. Disponible en: http://books.google.co.ve/books?id=ImiIbpnsKr0C&dq=la+ca%C3%B1a+de+azucar&source=gbs_navlinks_s [Consulta: 2010, Marzo 15]
37. Gustavson, Sonsthagen, Crunkilton, Harkin. (2000). **Groundwater toxicity assessment using bioassay, chemical, and toxicity identification evaluation analysis.** Environmental Toxicology , 15, 421-430.
38. Gutiérrez, J. (2000). **Ciencia bromatologica-principios generales.** Madrid.España: Ediciones Díaz de Santos. 280 p. [Libro en línea]. Disponible en: <http://books.google.co.ve/books?id=94BiLLKBJ6UC&pg=PA90&dq=celulosa+en+la+fibras+vegetales&hl=es&ei=jt>[Consulta 2010, Mayo 03]

39. Hidalgo, J. (2009). **Efectos de los derrames de petroleo sobre los habitats marinos**. Rev. Ciencia Ahora , 12 (24), 22-30.
40. Huamán Pino, G. A. (2005). **Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde(Cocos nucifera)**. Trabajo Especial de Grado para maestria en Ingenieria Metalurgica y de Materiales, Pontifícia Universidad Católica de Rio de Janeiro, Departamento de ciencias de los materiales y metalurgia, Rio de Janeiro.
41. Hussein, Amer, & Sawsan. (2008). **Oil spill sorption using carbonized pith bagasse: trial for practical application**. Int. J. Environ. Sci. Tech , 5 (2), 233-242.
42. Infante et al., (2010). **Hydrocarbon bioremediation and phytoremediation in tropical soils: Venezuelan study case**. Trends in Bioremediation and Phytoremediation (págs. 429-451).
43. Infoagro. (s.f). **Frutas Tropicales**. [Publicación en línea]. Disponible en: http://www.infoagro.com/frutas/frutas_tropicales/coco.htm [Consulta: 2010, Marzo 19]
44. INIA. (s.f). **Producción de caña de azúcar: tradición agrícola en Venezuela**. Disponible en: http://www.inia.gob.ve/index.php?option=com_content&task=788&Itemid=145. [Consulta: 2010. Marzo 08].
45. Kurt, C y Gonzalez, V (2006). **Termodinámica**. [Libro en línea]. Pearson Educación. Disponible en: http://books.google.es/books?id=1rIBBXQhmCwC#reviews_anchor. [Consulta: 2009, Mayo 15]
46. Lee, B.-G., Han, J., Rowell, R. (1999). **Kenaf Properties: Processing and Products**. AgBio Engineering (35), 423-433.
47. León, N., Infante, M., Arias, M., Marquez, Gorrín, S., Smart. (1998). **Biodegradability of Venezuelan Crude Oils**. Caracas: Safety and Environment Oil and Gas Expploration and Production held in Caracas.

48. Lindorf, H., Rodríguez, P. (2006). **Botánica: clasificación, estructura, reproducción** (2da ed.). Caracas, Venezuela: Ediciones de la Biblioteca de la Universidad Central de Venezuela.
49. López (2006). **Bioremediación de suelos contaminados con hidrocarburos derivados del petróleo**. Nova- Publicacion Cientifica , 4 (5), 82-90.
50. López, J., Soto, N., Rutiaga, O., Medrano, H., Arévalo, K. (2009). **Optimización del proceso de obtención enzimática de azúcares fermentables a partir de aserrín de pino**. Rev. In. Contam. Ambiental , 25 (2), 95-102.
51. Madera, T., Aguilar, M., Vázquez, F. (2000). **Potencial de las Fibras Naturales para su Uso Industrial**. Ciencia Ergo Sum , VII (3), 259-265.
52. Maldonado et al. (2010). **Efectos de la rizosfera, microorganismos y fertilizacion en la biorremediacion y fitorremediacion de suelos con petroleo crudo e intemperizado**. Universidad y Ciencia , 2 (26), 121-136.
53. Mancera, M., Esparza, F., Chavez, B., Rodriguez, R., Saucedo, G., Barrera, J. (2008). **Bioremediation o fan aged hydrocarbon-contaminated soil by a combined system of biostimulation-bioaugmentation with filamentus fungi**. International Biodeterioration& Biodegradation , 61, 151-160.
54. Maneira Dos Santos, A. (2006). **Estudo de compositos híbridos polipropileno/fibras de vidrio e coco para aplicacoes em ingenharia**. Curitiba.
55. Marquez, S. (2009). **Características de la contaminación por hidrocarburos en la zona costera y marítima del Ecuador**. Escuela Superior Politécnica del Litoral, Facultad de Ingeniería Marítima y Ciencias del Mar, Ecuador.
56. Martinez, P., et al. (2009). **Factibilidad de aplicación de materiales sorbentes en la limpieza de aguas oleosas**. Revista Cubana de Química , 21 (11), 30-37.
57. Minai-Tehrani, D. (2007). **Biodegradation of Aliphatic and Aromatic Fractions of Heavy Crude Oils-Contaminated Soil: A Pilot Study**. Bioremediation Journal , 11, 71-76.

58. Miranda, D. (2002). **Los derrames de petróleo en ecosistemas tropicales. Impactos, consecuencias y prevención.** Colombia: ECOPETROL S.A.
59. Moya, M. (2001). **Producción y aprovechamiento de desechos agroindustriales en América Latina.** Development of Environmentally Compatible Polymers from Biowaste .
60. Mutairi, N., Bufarsan, A., Al-Rukaibi, F. (2008). **Ecorisk evaluation and treatability potencial of soils contaminated with petroleum hydrocarbon-based fuels.** Chemosphere , 74, 142-148.
61. Mwaikambo, L., Ansell, M. (2002). **Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization.** Journal of Applied Polymer Science , 84 (12).
62. Nava, S., (2004). **Metodología de actuación ante un vertido de fuel-oil en la costa Austuriana.** Proyecto Industrial en el área de Ing. Química, Universidad de Oviedo, España.
63. **Normas para el control de la recuperación de materiales peligrosos y el manejo de los desechos peligrosos** (Decreto N° 2.635). (1998, Julio 22). Gaceta Oficial de la República de Venezuela, N° 5.245 (Extraordinario), Agosto 3, 1998.
64. Olguín, E., Hernández, M., Sánchez, G. (2007). **Contaminación de manglares por hidrocarburos y estrategias de biorremediación, fitorremediación y restauración.** Rev. Int.Contam. Ambient , 23 (3), 139-154.
65. Olvera, P. (2003). **Aislamiento de levaduras que tengan la capacidad para degradar lignina y búsqueda de algunos genes implicados en dicha degradación.** Tesis para Maestría en Biotecnología, Universidad de las Ámericas Puebla, Departamento de Química y Biología. [Publicación en línea]. Disponible en:http://caterina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/mbt/olvera_a_p/capitulo_5.html[Consulta: 2010, Junio 02]
66. Organización Internacional Marítima. (2005). **Manual sobre la contaminación ocasionada por hidrocarburos, Parte 4** (2da ed.). IMO Publishing. 56p.

67. Ortiz, D., et al. (2004). **Biomateriales sorbentes para la limpieza de derrames de hidrocarburos en suelos y cuerpos de agua.** Trabajo Especial de Grado, Universidad Nacional de Colombia, Colombia.
68. Osorio, J., Varón, F., Herrera, A. (2007). **Comportamiento mecánico del concreto reforzado con fibras de bagazo de caña de azúcar.** Revista Dyna , 74 (153), 69-79.
69. Pacific L.A. (2010). **Oil spill response.** Pacific L.A Marine Terminal LLC. Disponible: <http://www.pacificenergypier400.com/index2.php?id=50> [Consulta: 2010, abril 13]
70. Pellini, L. (2006). **Biorremediación estimulada por efluentes cloacales tratados de suelos contaminados con hidrocarburos.** Argentina.
71. Phillips, T. L., Seech, A., Lee, H., Trevors, J. (2000). **Monitoring bioremediation in creosote-contaminated soils using chemical analysis and toxicity tests.** J. Ind. Microbiol. Biot , 24, 132-139.
72. Plaza, G., Nalecz- Jawecki, G., Ulfig, K., Brigmon, R. (2005). **The application of bioassays as indicators of petroleum-contaminated soil remediation.** Chemosphere , 59 (2), 289-296.
73. Ramirez, L., Ehrmann, U., Infante, C. (2008). **Comparación de dos métodos de bioensayos para evaluar la toxicidad en suelo contaminado con hidrocarburos.** Memorias del IX Congreso Latinoamericano de Geoquímica Orgánica, Isla de Margarita, Venezuela.
74. Reyes, J., Aldrete, A., Cetina, V., López, J. (2005). **Producción de plántulas de Pinus Pseudostrobus var. Apulcensis en sustratos a base de aserrín.** Chapingo. Serie ciencias forestales y del ambiente , 11 (2), 105-110.
75. Ribeiro, T., Rubio, J., Smith, R. (2003). **A dried hydrophobic aquaphyte as an oil filter for oil/water emulsions.** Spill Sciencie& Technology Bulletin , 8 (5-6), 483-489.

76. Richardson, M., et al. (1998). **Nature Fibre Composites: The potential for Asia Markets**. Progress in Rubber and Plastic Technology , 14 (3), 174-188.
77. Riser-Roberts, E. (1998). **Remediation of Petroleum Contaminated Soil: Biological, Physical and Chemical Processes**. Lewis Publishers.
78. Roja, F., Ortíz, E. (1991). **Pino Caribe: Pinus caribaea Morelet var. hondurensis (Barret y Golfari) : especie de árbol de uso múltiple en América Central**. Editorial CATIE.
79. Romero, J. (2006). **Descripción de la técnica de teñido en lana con grana cochinilla: hacia un sistema de producción alternativo del diseño textil en Teotilán del Valle, Oaxaca**. Tesis para obtener el título de Ingeniero en Diseño. México, Universidad Tecnológica de la Mixteca. Disponible en: http://jupiter.utm.mx/~tesis_dig/9951.pdf. [consulta: 2010, Diciembre 10]
80. Ronco, M., Diaz, M., Pica, Y. (2004). **Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas**. IDRC , 17-22.
81. Rosa, G., Martinez, S. (2007). **Estudio del poder calorífico del bagazo de caña de azucar en la industria azucarera de la zona de Risaralda**. Colombia.
82. Rout, J. (2001). **Scanning electron microscopy study of chemically modified coir fibers**. Journal of Applied Polymer Science , 79 (7).
83. Rutiaga, J., Hernández, J., Vargas, J. d., Sanjuan, R. (2002). **Propiedades de resistencia de una pulpa Kraft de pino mezclada con médula de bagazo de caña de azúcar**. Revista Madera y Bosques , 8 (2), 17-26.
84. Sánchez, T., Aldrete, A., Cetina, V., López, J. (2008). **Caracterización de medios de crecimiento compuestos por corteza de pino y aserrín**. Madera y Bosques , 14 (2), 41-49.
85. Sanjuan, R. (1997). **Obtención de pulpas y propiedades de las fibras de papel**. México.

86. Scharader, E. (1991). **Remediation or floating, open water Oil spills: Comparative efficacy or commercially available polypropylene sorbent booms.** Environ. Geol. Water Science , 17 (2), 156-166.
87. Sellers, K. (1999). **Fundamentals of Hazardous Waste Site Remediation** (Vol. 1). Lewis Publishers.
88. Senanurakwarkul, C. (2005). **A comparative study of the efficiency of oil adsorption between pulp and polypropylene.** Tesis de maestría en Higiene y Seguridad Industrial, Universidad de Mahidol, Tailandia.
89. Silva, H. (2009). **El Delta, gente sobre el agua.** Caracas.
90. Sosa, M. (1998). **Uso de materias primas vegetales para la producción de materiales de construcción.** Ed J. Valderrama. Información Tecnológica , 9 (2), 378-380.
91. Soto, E. (2000). **El cultivo del cocotero, producción e importancia.** FONAIAP (68), 34-37.
92. Torres, M., Miranda, R. (2001). **Estudio cinético por termogravimetría del bagazo de caña de azúcar. Trabajo de investigación.** UANL, Facultad de Ciencias Químicas, Mexico.
93. Urpi, J. (2008). **Tecnología y margen de refinado del petróleo.** Ediciones Díaz de Santos. Disponible en: http://books.google.co.ve/books?id=p7OOXBSKtewC&printsec=gbs_ge_summary_r&cad=0#v [Consulta: 2010, febrero 16].
94. US EPA. (1989). **Protocols for short term toxicity screening of hazardous waste sites.** US EPA 600/3-88/029, Corvallis.
95. US EPA. (1996). **Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods. Ignitability of solids .**

96. US EPA, E. P. (2001). **Treatment technologies for site cleanup: Annual Status Report.** [Publicación en línea]. Disponible en: www.epa.gov/superfund/sites [Consulta: 2010, Octubre 19].
97. US EPA 3545A (1994). **Accelerated Solvent Extraction.** [Publicación en línea]. Disponible en: <http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3545A.pdf>. [Consulta: 2011, Enero 19].
98. Valles, D. (2002). **Mano Palmitera.** Mexico. [Publicación en línea]. Disponible en: <http://www.damianvalles.com/manopalmitera.pdf>. [Consulta: 2010, abril 22].
99. Vega-Baudrit, J., Delgado, K., María, S., Alvarado, P. (2008). **Materiales polimericos compuestos obtenidos a partir de los residuos generados por la agroindustria de la caña de azucar. Una alternativa adicional II.** Iberoamericana de Polímeros , 9 (4).
100. Villareal, A. (2005). **Fibras Naturales. Alternativa para el desarrollo nacional.** [Revista en línea]. Disponible en: <http://www.infoagro.net/shared/docs/a5/cfibras1.pdf>. [Consulta: 2010, febrero 16]
101. Wei, Q., et al. (2003). **Evaluation of nonwoven polypropylene oil sorbents in marine oil-spill recovery.** Marine Pollution Bulletin , 46 (6), 780-783.