

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingenierías

Estudio de la capacidad de adsorción de materiales orgánicos para la remoción de aceites y combustibles presentes en aguas

Artículo Académico

Luis Gustavo Cárdenas Murillo

Ingeniería Química

Trabajo de titulación presentado como requisito
para la obtención del título de
Ingeniero Químico

Quito, 2 de mayo de 2017

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ
COLEGIO DE CIENCIAS E INGENIERÍAS

**HOJA DE CALIFICACIÓN
DE TRABAJO DE TITULACIÓN**

**Estudio de la capacidad de adsorción de materiales orgánicos para la
remoción de aceites y combustibles presentes en aguas**

Luis Gustavo Cárdenas Murillo

Calificación:

Nombre del profesor, Título académico

Jose Ramón Mora, Ph.D.

Firma del profesor

Quito, 2 de mayo de 2017

Derechos de Autor

Por medio del presente documento certifico que he leído todas las Políticas y Manuales de la Universidad San Francisco de Quito USFQ, incluyendo la Política de Propiedad Intelectual USFQ, y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo quedan sujetos a lo dispuesto en esas Políticas.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Firma del estudiante: _____

Nombres y apellidos: Luis Gustavo Cárdenas Murillo

Código: 00100940

Cédula de Identidad: 1725818924

Lugar y fecha: Quito, 2 de mayo de 2017

Resumen

En el presente estudio se propone la reutilización de las cascarillas de diferentes productos agrícolas del Ecuador como adsorbentes de hidrocarburos, siendo estos: cáscara de cacao, cáscara de banano y cascarilla de arroz, además de ceniza de cascarilla de arroz y arcilla bentonita. La capacidad de adsorción de los diferentes materiales fueron evaluados mediante la aplicación del método internacional estandarizado ASTM F726-12, el cual establece una serie de parámetros y condiciones a cumplir por distintos materiales para poder ser utilizados como adsorbentes. En las pruebas realizadas se determinaron: capacidad de adsorción de hidrocarburos de corta duración (30 min), aumento o disminución de propiedades hidrofílicas y oleofílicas mediante la aplicación de tratamientos ácidos, básicos y funcionalización. De los resultados obtenidos, los materiales funcionalizados, siendo estos la cascarilla de arroz y la ceniza de cascarilla de arroz, cumplieron las condiciones establecidas por la norma ASTM F726-12, con un rendimiento de 3,893 [g aceite/g adsorbente], 1,420 [g diésel/g adsorbente], 0,707 [g agua/g adsorbente] para la cascarilla y 1,833 [g aceite/g adsorbente], 1,427 [g diésel/g adsorbente], 1,007 [g agua/g adsorbente] para la ceniza de cascarilla.

Palabras clave: Adsorbente, normativa, hidrocarburos, hidrofóbica, oleofílica.

Abstract

A wide variety of hydrocarbon adsorbents are available in the world market, which help to clean the environment in case of spills. The study proposes the reuse of the husks of different agricultural products of Ecuador, being these: cocoa shell, banana peel and rice husk, as well as rice husk ash and bentonite clay. The adsorption capacity of the different materials were evaluated using the international standardized method ASTM F726-12, which establishes a series of parameters and conditions to be met by different materials so they can be used as adsorbents. The following tests were carried out: determination of the capacity of adsorption of hydrocarbons of short duration (30 min), increase or decrease of hydrophilic and oleophilic properties by the application of acid and basic and functionalization. From the results obtained only the functionalized materials, being these the rice husk and the rice husk ash, fulfilled the conditions established by the norm ASTM F726-12, with a yield of 3,893 [g oil/g adsorbent], 1,420 [g diesel/g adsorbent], 0,707 [g water/g adsorbent] for rice husk and 1,833 [g oil/g adsorbent], 1,427 [g diesel/g adsorbent], 1,007 [g water/g adsorbent] for rice husk ash.

Key words: Adsorbent, normative, hydrocarbons, hydrophobic, oleophilic.

TABLA DE CONTENIDOS

1. – Introducción.....	7
2. – Metodología.....	9
2.1. – Materiales.....	9
2.2. – Equipos.....	9
2.3. – Preparación de materia prima.....	9
2.3.1. – Tratamiento primario.....	9
2.3.2. – Tratamiento ácido, básico y neutro.....	9
2.3.3. – Funcionalización.....	10
2.4. – Método 1 – Análisis de DQO.....	10
2.5. – Método 2 – Análisis por normativa ASTM.....	10
2.6. – Composición Química.....	11
2.6.1. – Análisis porcentual de celulosa.....	11
2.6.2. – Análisis porcentual de lignina.....	12
2.6.3. – Análisis porcentual de cenizas.....	12
2.6.4. – Determinación de carbono.....	13
3. – Resultados y discusiones.....	14
3.1. – Pruebas dinámicas en materiales adsorbentes.....	14
3.1.1 – Pruebas con cascarilla de arroz.....	14
3.1.2 – Pruebas con ceniza cascarilla de arroz.....	18
3.1.3 – Pruebas con arcilla de bentonita.....	20
3.1.4 – Pruebas con cáscara de banano.....	21
3.1.5 – Pruebas con cáscara de cacao.....	22
3.2. – Composición química.....	23
4. – Conclusiones.....	25
5. – Referencias.....	25

1. Introducción

El medio ambiente ha sido uno de los más perjudicados a causa de derrames y contaminación de diferentes compuestos utilizados en la industria, tales como: hidrocarburos, colorantes, metales pesados, entre otros [1]. Por este motivo es de vital importancia el uso y desarrollo de materiales capaces de retener sustancias que alteren el ecosistema [2]. Los materiales adsorbentes son aquellos materiales capaces de retener sustancias en su superficie e impedir el aumento de concentración de un determinado componente disuelto en una solución [3,4]. Existen varios tipos de materiales adsorbentes en la industria, entre ellos se encuentran el algodón, carbón activado, polímeros, materias orgánicas, arcillas, entre otros [5], capaces de remover diferentes sustancias de efluentes contaminados. El Ecuador al ser un país que basa su economía principalmente en la agricultura, genera grandes cantidades de desechos a causa de las cáscaras de muchos de sus productos, entre los principales se encuentran banano y cacao, los cuales se produjeron aproximadamente 2 millones de toneladas en 2015 de banano [6] y 185 mil toneladas de cacao en 2013 [7]. Es por este motivo que se debe encontrar nuevos usos para los residuos dejados por estos frutos, tales como el uso como adsorbentes de hidrocarburos. Para que un material sea considerado como adsorbente, especialmente en aguas, este debe cumplir una serie de parámetros, tales como la flotabilidad, turbidez y ser afín con los distintos componentes [8,9]; por este motivo se han diseñado pruebas internacionales normalizadas, entre ellas la norma ASTM F726-12 [10], con la finalidad de determinar si un material es apto para ser utilizado como adsorbente. La normativa detalla los diferentes tipos de materiales, entre ellos se encuentran materiales de Tipo I, II, III y IV. Los materiales a utilizar durante la experimentación del presente trabajo son de Tipo II, los cuales son materiales sueltos, particulados y no consolidados que pueden ser manipulados con palas o equipo dispersante [10,11]. Mediante el método estándar, se podrá determinar el rendimiento de adsorción de diferentes materiales frente a varios tipos de hidrocarburos, siendo estos ligeros (1- 10 cP), medianos (200 – 400 cP), pesados (1500 – 2500 cP) y emulsificados (8000 – 10000 cP) [12]. La capacidad de adsorción de los materiales, no solo va a depender de su afinidad con el compuesto a remediar, sino que también va a depender mucho del área de contacto de cada partícula y su porosidad [13], los cuales ayudarán a mejorar el rendimiento de cada uno de los materiales. Existen varios tratamientos aplicables que ayudan al aumento de la porosidad, como: tratamientos térmicos, ácidos, básicos y otros más especializados como la funcionalización. Mediante

la aplicación de tratamientos ácidos o básicos se puede eliminar lignina o celulosa, los cuales son parte de la composición de la pared celular en plantas. La lignina es un tipo de polímero orgánico insoluble en ácidos y muy soluble en bases fuertes, la cual es parte principal del tejido de soporte en plantas. La lignina es un polímero natural complejo de estructura amorfa y elevado peso molecular, que aumenta de manera evidente en la pared celular durante el proceso de maduración de la planta [14]. Este compuesto es resistente a la degradación bacteriana, y su alto contenido en fibra reduce la digestibilidad de los polisacáridos fibrosos [15]. Por otra parte al aplicar tratamientos básicos se elimina celulosa. La celulosa es un tipo de biopolímero insoluble en agua que constituye una parte de la pared celular de las células vegetales [16]. La celulosa es la molécula más abundante en la biomasa terrestre. Esta biomolécula tiene una estructura lineal, formada por la unión de moléculas de β -D-glucosa mediante enlaces β -1,4-O-glucosídico [17]. Este compuesto es principalmente usado como materia prima en la industria del papel y los tejidos de fibras naturales. Un estudio realizado por Norizan, A. et al. [18] se enfocó en el uso de fibra de Kapok, bagazo de caña de azúcar, cascarilla de arroz y adsorbente sintético para la adsorción de agua, diésel, crudo, aceite de motor nuevo y aceite de motor usado, utilizando la norma ASTM F726-12 citada anteriormente, encontrando como resultados de adsorción en cascarilla de arroz de 2.60 [g diésel/g adsorbente] de diésel, 2.86 [g crudo/g adsorbente] de crudo, 9.26 [g aceite nuevo/g adsorbente] de aceite para motor nuevo, 7.59 [g aceite usado/g adsorbente] de aceite para motor usado y 3.44 [g agua/g adsorbente] de agua, los resultados obtenidos en este estudio demostraron que la cascarilla de arroz obtuvo el menor rendimiento a comparación de los otros materiales antes mencionados. En el estudio se demostró que el mejor material adsorbente fue la fibra Kapok, la cual presento una muy alta capacidad de retención de aceites (> 20 [g/g]) y una baja retención de agua (0.30 [g/g]). De igual manera en otro estudio realizado por Méndez, M. et al. [11] enfocado en la adsorción de aceites, mediante la aplicación de la normativa antes mencionada, se utilizó tres tipos de musgo, bagazo de caña y lirio acuático, donde se demostró que únicamente un tipo de musgo cumplió con los parámetros establecidos por la normativa pero no es apto de ser utilizado en derrames sobre agua debido a su elevada capacidad de adsorción de agua. La idea de utilizar residuos agroindustriales como adsorbentes de hidrocarburos resulta atractivo debido a su bajo costo y es la razón por la cual en el presente estudio se propone el desarrollo y la optimización de nuevos materiales orgánicos para ser aplicados como adsorbentes.

2. Metodología

2.1. Materiales

Cascarilla de arroz, cáscara de cacao, cáscara de banano, ceniza de cascarilla de arroz, arcilla de bentonita, agua, aceite para motor nuevo, diésel, ácido clorhídrico (HCl) 65% v/v, hidróxido de sodio (NaOH) 99% pureza, ácido acético (CH₃COOH) 80% v/v, ácido sulfúrico (H₂SO₄) 98% v/v, ácido nítrico (HNO₃) 68% v/v, sacarosa (C₁₂H₂₂O₁₁) 99% pureza, alcohol estearílico (C₁₈H₃₈O), alcohol potable (C₂H₅OH) 96% v/v, hexano (C₆H₆) 96% v/v, agua destilada.

2.2. Equipos

Equipo de destilación, equipo soxhlet, malla de calentamiento, horno, mufla, balones de aforo, pipeta, piceta.

2.3. Preparación de materia prima

2.3.1. Tratamiento primario

Para el tratamiento primario se colocaron 100 g de material adsorbente, siendo estos: cascarilla de arroz, ceniza de cascarilla, cáscara de banano, cáscara de cacao o arcilla de bentonita, en 2 litros de agua destilada con agitación constante y a una temperatura de 80 °C por 30 minutos. Seguidamente se filtran y se secan los materiales en un horno por aproximadamente 2 horas a 100 °C o hasta encontrar el material bien seco.

2.3.2. Tratamiento ácido, básico y neutro

Para el tratamiento ácido, básico y neutro se colocan 50 g de material adsorbente, siendo estos: cascarilla de arroz, ceniza de cascarilla, cáscara de banano, cáscara de cacao o arcilla de bentonita, en 500 mL de una solución 0.1M de ácido clorhídrico (HCl) por 30 minutos. Posteriormente se filtra y se lleva a secar en una estufa a 100°C por 2 horas o hasta encontrar el material completamente seco. El mismo procedimiento antes descrito se realiza para el tratamiento básico aplicando una solución 0.1M de hidróxido de sodio (NaOH) y para el tratamiento neutro aplicando agua destilada.

2.3.3. Funcionalización

El tratamiento de funcionalización se realizó únicamente a tres de los materiales, siendo estos: cascarilla de arroz, ceniza de cascarilla de arroz y arcilla de bentonita, se coloca 3 g de material y 3 g de alcohol estearílico en un horno a 150 °C por 2 horas, después se mezclan los componentes y se colocan en un horno a 150 °C por 24 horas. Después de las 24 horas se retiró el material del horno y se lo lava con una cantidad suficiente de alcohol potable. Finalmente se seca el material a 100 °C por 30 minutos.

2.4. Método 1 – Análisis de DQO

El método por medio del análisis de DQO se lo siguió de acuerdo al procedimiento descrito en el Manual de Procedimientos y Seguridad del Laboratorio de para el Desarrollo de Energías Alternativas (LaDEA) de la Universidad San Francisco de Quito [19]. Se colocan 5 g del material en 50 mL de agua sintética con agitación constante a 400 rpm por un tiempo de 30 minutos. Seguidamente se filtraron las muestras. Se prosiguió a realizar diluciones 1:100 y 1:200 al agua tratada al encontrarse muy concentrada, para su medición. Para la digestión se toman 2.5 mL de la muestra diluidas y se colocan en viales previamente preparados con 3.5 mL de H₂SO₄ (96% v/v) y 1.5 mL de K₂Cr₂O₇, se tapan los viales y se los coloca en un digestor a 150 °C previamente calentado por 2 horas. Después los viales son retirados y enfriados hasta temperatura ambiente. Finalmente se midió su concentración mediante el uso de un colorímetro.

2.5. Método 2 – Análisis por normativa ASTM

La metodología se llevó a cabo, mediante la aplicación de la normativa estandarizada internacional ASTM F726-12 para pruebas de adsorción de corta duración (30 minutos) [10]. Para la realización de las pruebas se deben cumplir con las condiciones ambientales establecidas en la norma por un mínimo de 24 horas antes del inicio las pruebas. Las condiciones para que los materiales sean aceptados como adsorbentes, es que su porcentaje de flotabilidad en agua debe ser superior al 90%, de igual manera deben tener altas propiedades oleofílicas y bajas propiedades hidrofílicas.

Para determinar la capacidad de adsorción de hidrocarburos, se calcula aplicando las siguientes ecuaciones:

$$\text{Adsorción hidrocarburo} = S_s/S_0 \quad (1)$$

Donde:

S_0 es la masa inicial del adsorbente seco en [g].

S_S es la cantidad neta de hidrocarburo retenido en [g], la cual es obtenida de la siguiente ecuación:

$$S_S = S_{ST}/S_0 \quad (2)$$

Donde:

S_{ST} es la masa del adsorbente al final de la prueba dinámica de adsorción de hidrocarburo en [g].

De igual manera para determinar la cantidad de agua retenida por los materiales se utiliza las siguientes ecuaciones:

$$\text{Adsorción de agua} = S_W/S_0 \quad (3)$$

Donde:

S_0 es la masa del adsorbente en seco en [g].

S_W es la cantidad neta de agua adsorbida por el material en [g] y se la determina a partir de la siguiente ecuación.

$$S_W = S_{WT}/S_0 \quad (4)$$

Donde:

S_{WT} es la masa del adsorbente al final de la prueba dinámica de agua en [g].

2.6. Composición Química

El análisis químico para la determinación de lignina, celulosa y cenizas, se realiza siguiendo el procedimiento implementado en la tesis de Heredia, S. de la Escuela Superior del Litoral [20].

2.6.1. Análisis porcentual de celulosa

Se coloca 1 g de muestra en un balón de vidrio, seguidamente se añadió 15 mL de CH_3COOH (80% v/v) y 1.5 mL de HNO_3 (68% v/v). La mezcla se la lleva a reflujo por 20 minutos. Después la muestra se filtra y se lava con una cantidad suficiente de etanol (96% v/v). La muestra es secada a 105 °C y pesada (materia A). Finalmente se lleva a

calcinación a 540 °C por una hora. La muestra se deja enfriar en un desecador y se pesa (materia B) [20]. El cálculo del porcentaje de celulosa se hace aplicando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ celulosa} = \frac{\text{materia A} - \text{materia B}}{\text{Peso inicial de la muestra}} * 100 \quad (5)$$

2.6.2. Análisis porcentual de lignina

Para el proceso de extracción de lignina de las muestras se colocaron en un vaso de precipitación 1 g de material y 15 mL de H₂SO₄ (72% v/v). La mezcla se agita por 2 horas a 400 rpm. Después la mezcla se la coloca a reflujo con 300 mL de agua destilada por 4 horas. Finalmente al residuo se lava con 500 mL de agua destilada caliente y se seca a 105 °C por 3 [20]. Para la determinación del porcentaje de lignina se lo realizó aplicando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ lignina} = \frac{M_f}{M_i} * 100 \quad (6)$$

Donde:

M_i es la masa inicial sin grasa en [g]

M_f es la masa final seca al término del experimento en [g].

2.6.3. Análisis porcentual de cenizas

La ceniza es producto de la calcinación de un material, y está compuesta por sustancias inorgánicas no combustibles. En plantas, las cenizas están compuestas principalmente de potasio, calcio, magnesio y otros minerales esenciales para ellas. Entre sus aplicaciones, puede ser utilizada como fertilizante si no contiene metales pesados.

Para determinar el porcentaje de ceniza en las muestras, se colocó 1 g de muestra seca en un crisol previamente pesado, después se llevó a calcinar a 600 °C por dos horas. Finalmente, se deja enfriar y se mantiene en un horno a 105 °C [20]. El porcentaje de ceniza en las muestras se la determina a partir de la siguiente ecuación:

$$\% \text{ ceniza} = \frac{M_2 - M}{M_1 - M} * 100 \quad (7)$$

Donde:

M es la masa del crisol vacío [g].

M_1 es la masa crisol con la masa de la muestra [g].

M_2 es masa crisol con cenizas [g].

2.6.4. Determinación de carbono

El análisis de carbono se lo realizó siguiendo el método aplicado por Mora, J. [21]. Se prepara una solución 0.17M de dicromato de potasio y una solución de sacarosa, pesando 5.983 g y disolviendo en 50 mL de agua destilada, dando como resultado una concentración de 50.3 mg/mL. A esta solución se realiza 5 diluciones a concentraciones 0, 10, 20, 30, 40 mg/mL. Seguidamente se prosigue a realizar la digestión, donde se coloca primeramente 0.5 mL de las soluciones estándares, 5 mL de la solución de dicromato y finalmente 10 mL de ácido sulfúrico (96% v/v). Se deja reposar la mezcla por 30 minutos y se agrega 35 mL de agua destilada. La mezcla final se la deja en reposo por una hora y se prosigue a medir en un espectrofotómetro, el cual es un equipo utilizado para medir la concentración de una muestra por su coloración a una longitud de onda específica, a 650 nm. Con los resultados obtenidos de absorbancia, presentados en la Tabla 1, se realiza la curva de calibración para la determinación de carbono.

Tabla 1. Datos obtenidos para determinación de carbono

Absorbancia	Concentración [mg/mL]
0.0	0.0
0.109	10.0
0.222	20.0
0.318	30.0
0.420	40.0

En la Figura 1 se muestra la curva de calibración obtenida para la determinación de carbono en las muestras funcionalizadas y sin funcionalizar.

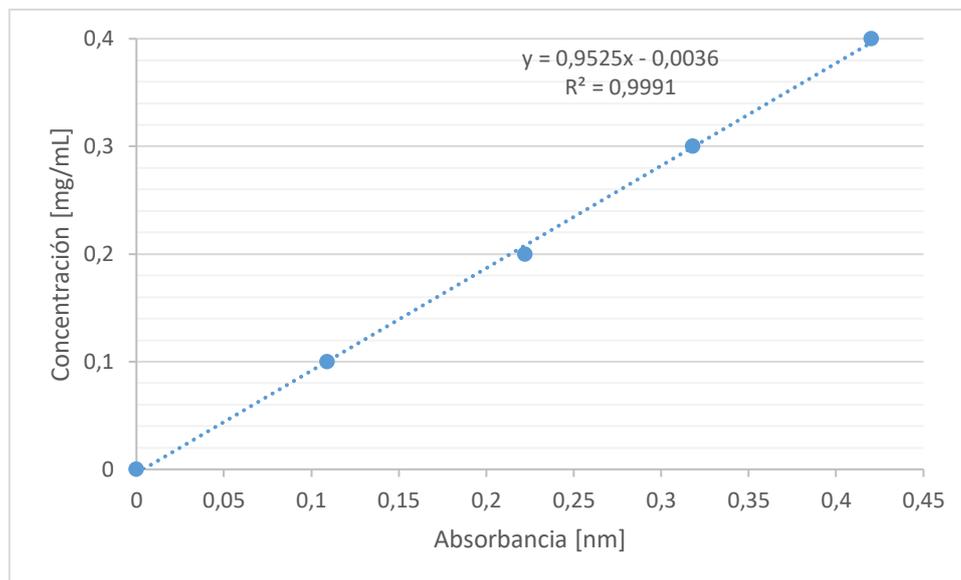


Figura 1. Curva de calibración para determinación de carbono

A continuación se presenta la ecuación obtenida, con la cual se determina la cantidad de carbono en las muestras.

$$y = 0.9525x - 0.0036 \quad (8)$$

Donde:

x es la absorbancia obtenida [nm].

y es la concentración de carbono en [mg/mL].

3. Resultados y discusiones

Los resultados se obtuvieron a partir del procedimiento descrito en la normativa internacional ASTM F726-12, anteriormente mencionada. A partir de este procedimiento se obtuvieron los siguientes resultados para las pruebas dinámicas en aceite, diésel y agua, además de la composición química de los diferentes materiales.

3.1. Pruebas dinámicas en materiales adsorbentes

3.1.1. Pruebas con cascarilla de arroz

Los resultados obtenidos en las pruebas dinámicas de adsorción con cascarilla de arroz, tuvieron diferentes variaciones por los diferentes tratamientos aplicados. En la Tabla 2 presentada a continuación se muestran los resultados de adsorción para agua, aceite y diésel con cascarilla de arroz sometida a diferentes tratamientos.

Tabla 2. Cantidad adsorbida de agua, aceite y diésel con cascarilla de arroz

Tratamiento	Cantidad adsorbida de aceite			Cantidad adsorbida de diésel			Cantidad adsorbida de agua		
	[g _{aceite} /g _{material}]			[g _{diesel} /g _{material}]			[g _{agua} /g _{material}]		
HCl	4,46	±	0,26	1,42	±	0,16	2,71	±	0,40
NaOH	3,77	±	0,26	2,07	±	0,06	5,31	±	0,30
H₂O	3,53	±	0,22	2,00	±	0,08	3,99	±	0,08
Funcionalizado	3,86	±	0,70	1,42	±	0,26	0,71	±	0,30

Como se puede observar en la pruebas en aceite, la cascarilla aplicada en un tratamiento ácido tuvo un mejor rendimiento con una cantidad adsorbida de 4.46 ± 0.26 [g_{aceite}/g_{material}] en comparación con el resto de tratamientos. Los resultados pueden ser comparados con un estudio realizado por Norizan, A. et al. [18] donde se demuestra que para un tratamiento neutro se obtuvo que la capacidad de adsorción de la cascarilla de arroz es de 3.44 [g/g] de agua, 9.26 [g/g] de aceite y 2.20 [g/g] de diésel, siendo estos valores muy similares a los obtenidos. La única variación existente se pudo observar en el aceite, donde existe una mayor capacidad de adsorción, lo cual va a depender de las condiciones del experimento y de la variedad de cascarilla usada. En la Figura 2 presentada a continuación se demuestra la variación de la capacidad de adsorción del material a distintos tratamientos.

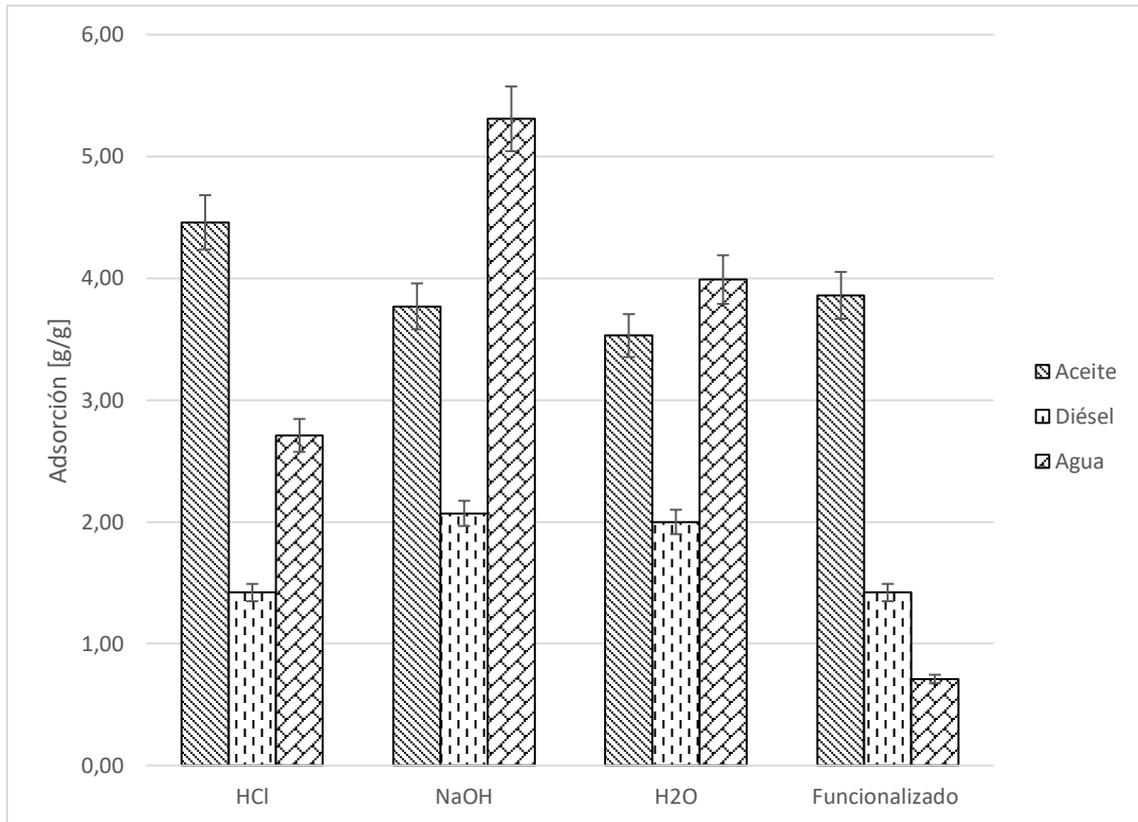


Figura 2. Capacidad de adsorción de cascarilla

Ciertamente los resultados demuestran que al aplicar un tratamiento ácido y básico a la cascarilla mejoran la capacidad de retención tanto de aceite y diésel con respecto al tratamiento neutro, resultado que se puede deber a un aumento en la porosidad del material al eliminar celulosa o lignina. De los tratamientos ácidos, básico y neutro a pesar de tener una gran capacidad de adsorción, ninguno cumple con el parámetro de flotabilidad ($\geq 90\%$) como se lo demuestra en la Figura 3.



Figura 3. Prueba de flotabilidad para cascarilla de arroz

Al no cumplir con la normativa los materiales quedan descartados como adsorbente según la norma utilizada en este trabajo. Sin embargo, el material funcionalizado, a pesar de tener una menor capacidad de adsorción en comparación con los otros tratamientos realizados a la cascarilla, este material obtuvo un 100% de flotabilidad en agua, como se demuestra en la Figura 4, por este motivo lo hace un material apto para ser utilizado como adsorbente en efluentes contaminados.



Funcionalización

Figura 4. Prueba de flotabilidad para cascarilla de arroz funcionalizada

Además mediante la funcionalización, el material tuvo una mayor afinidad a retener hidrocarburos y disminuyó su capacidad de captación de agua en un 80% a diferencia del resto de tratamientos realizados. Ciertamente con la funcionalización, el material tiende a aumentar su cantidad de carbonos presentes en su estructura. Mediante el uso de curva de calibración para determinación de carbonos presentada en la Figura 1, mediante la cual a partir de la absorbancia obtenida de cada una de las muestras, se pudo obtener el porcentaje de carbonos presentes en la cascarilla antes y después de la funcionalización, donde se obtuvo como resultado que el porcentaje de carbono aumento de un 20% a un 23%, respectivamente. Este resultado nos demuestra que al modificar la superficie de un material y el alto contenido de sílice [22], son las causas para aumento de la capacidad de adsorción del material y el incremento en sus propiedades oleofílicas. Este material fue sometido a pruebas en mezclas de agua/aceite y agua/diésel, donde se obtuvo un porcentaje de remoción de hidrocarburo de 80% para ambos casos.

3.1.2. Pruebas con ceniza de cascarilla de arroz

Los resultados obtenidos con respecto a la ceniza de cascarilla de arroz, fueron similares a la cascarilla de arroz. Tanto en la ceniza como en la cascarilla se puede observar que tuvieron una mayor aceptación a la retención de aceite, como se lo demuestra a continuación en la Tabla 3.

Tabla 3. Cantidad adsorbida de agua, aceite y diésel con cenia de cascarilla

Tratamiento	Cantidad adsorbida de aceite [g _{aceite} /g _{material}]		Cantidad adsorbida de diésel [g _{diésel} /g _{material}]		Cantidad adsorbida de agua [g _{agua} /g _{material}]	
HCl	2,97	± 0,08	2,37	± 0,08	3,82	± 0,10
NaOH	3,12	± 0,18	2,17	± 0,06	3,17	± 0,06
H ₂ O	3,13	± 0,46	2,42	± 0,06	3,01	± 0,14
Funcionalizado	1,83	± 0,08	1,43	± 0,10	1,01	± 0,04

Se puede observar que la mayor adsorción de hidrocarburo por parte de la ceniza fue aplicando el tratamiento neutro, con un cantidad adsorbida de aceite de 3.13 ± 0.46 [g_{aceite}/g_{material}] y 2.42 ± 0.06 [g_{diésel}/g_{material}], mientras que la funcionalización no tuvo un mejor rendimiento como se lo puede observar a continuación en la Figura 5.

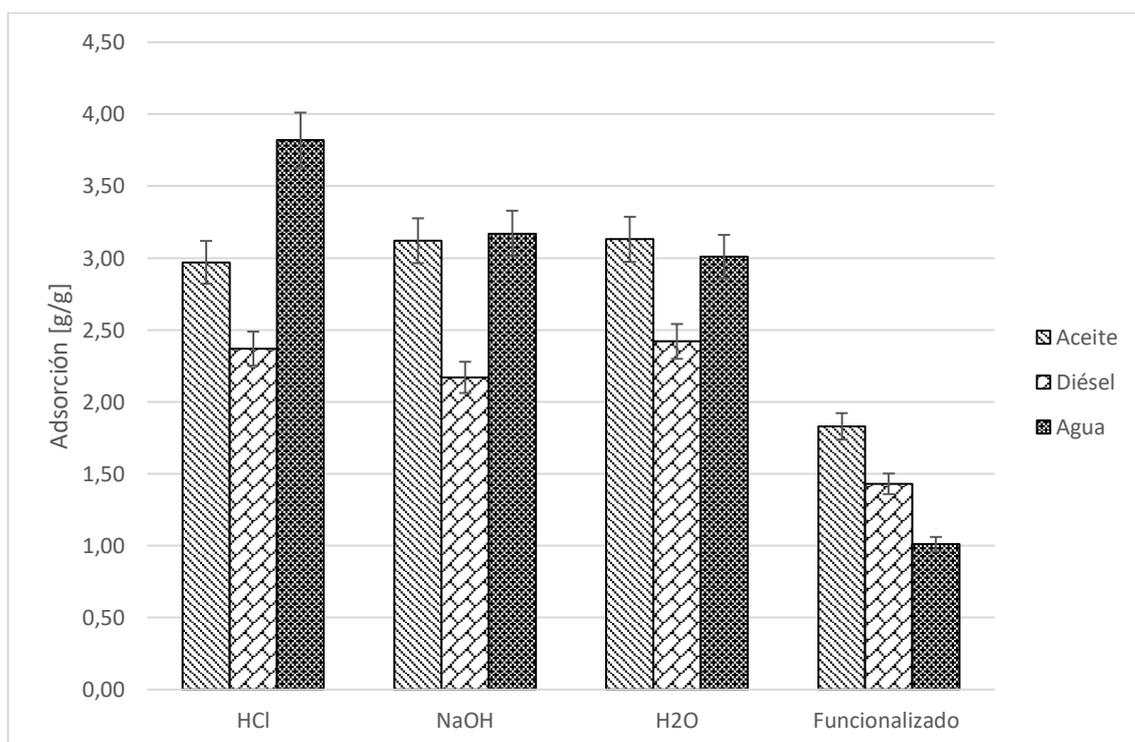
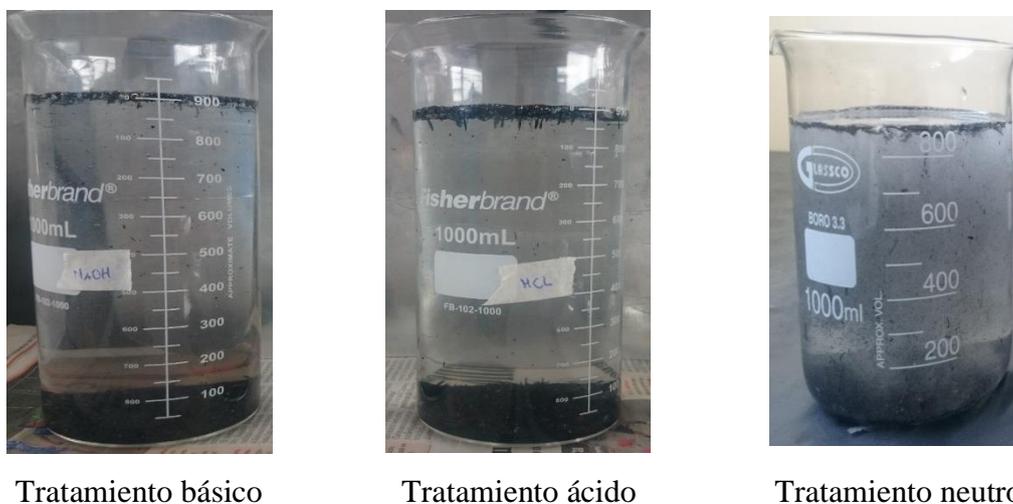


Figura 5. Capacidad de adsorción de ceniza de cascarilla

Así mismo durante las pruebas de agua para la determinar la flotabilidad e hidrofobicidad del material, ningún material superó el 90 % de flotabilidad mínima en agua que se requiere para ser aceptado por normativa estandarizada, de la misma manera hubo un cambio en la turbidez del agua, como se lo puede observar en la Figura 6.



Tratamiento básico

Tratamiento ácido

Tratamiento neutro

Figura 6. Prueba de flotabilidad para ceniza de cascarilla

Al igual que en el caso de la cascarilla de arroz, el material funcionalizado cumple con las condiciones de flotabilidad, turbidez, hidrofóbicas y oleofílicas necesarias para ser utilizado como adsorbente, como se lo demuestra en la Figura 7.



Funcionalización

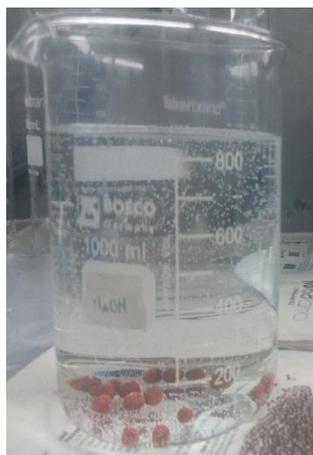
Figura 7. Prueba de flotabilidad para ceniza de cascarilla funcionalizada

Al cumplir con la normativa internacional, la ceniza funcionalizada fue sometida a pruebas con mezcla de agua/aceite y agua/diésel donde finalmente se obtuvo un

porcentaje de remoción del 70% para ambos casos, teniendo 10% menor rendimiento que la cascarilla de arroz funcionalizada.

3.1.3. Pruebas con arcilla de bentonita

Los resultados obtenidos de adsorción con la arcilla de bentonita fueron insatisfactorios y en ningún caso aprobó los parámetros establecidos por la normativa ASTM F726-12, debido al gran peso de las esferas sólidas y al gran tamaño de los poros del material, como se muestra en la Figura 8.



Tratamiento básico

Figura 8. Pruebas de flotabilidad con arcilla de bentonita

Por esta razón su flotabilidad fue nula y su capacidad de retención de hidrocarburos muy baja para todos los casos, como se lo presenta en la Tabla 4 a continuación.

Tabla 4. Cantidad adsorbida de agua, aceite y diésel con arcilla de bentonita

Tratamiento	Cantidad adsorbida de aceite			Cantidad adsorbida de diésel			Cantidad adsorbida de agua		
	[g _{aceite} /g _{material}]			[g _{diésel} /g _{material}]			[g _{agua} /g _{material}]		
HCl	0,21	±	0,04	0,29	±	0,04	0,31	±	0,08
NaOH	0,15	±	0,04	0,31	±	0,04	0,46	±	0,06
H₂O	0,27	±	0,04	0,23	±	0,02	0,59	±	0,04
Funcionalizado	0,52	±	0,06	0,49	±	0,04	0,73	±	0,04

Como se puede observar, la cantidad de masa retenida es casi un 90% menor en comparación con el resto de materiales, donde el mejor rendimiento obtenido fue por parte del material funcionalizado. En la Figura 9 se muestra el rendimiento del material a diferentes tratamientos.

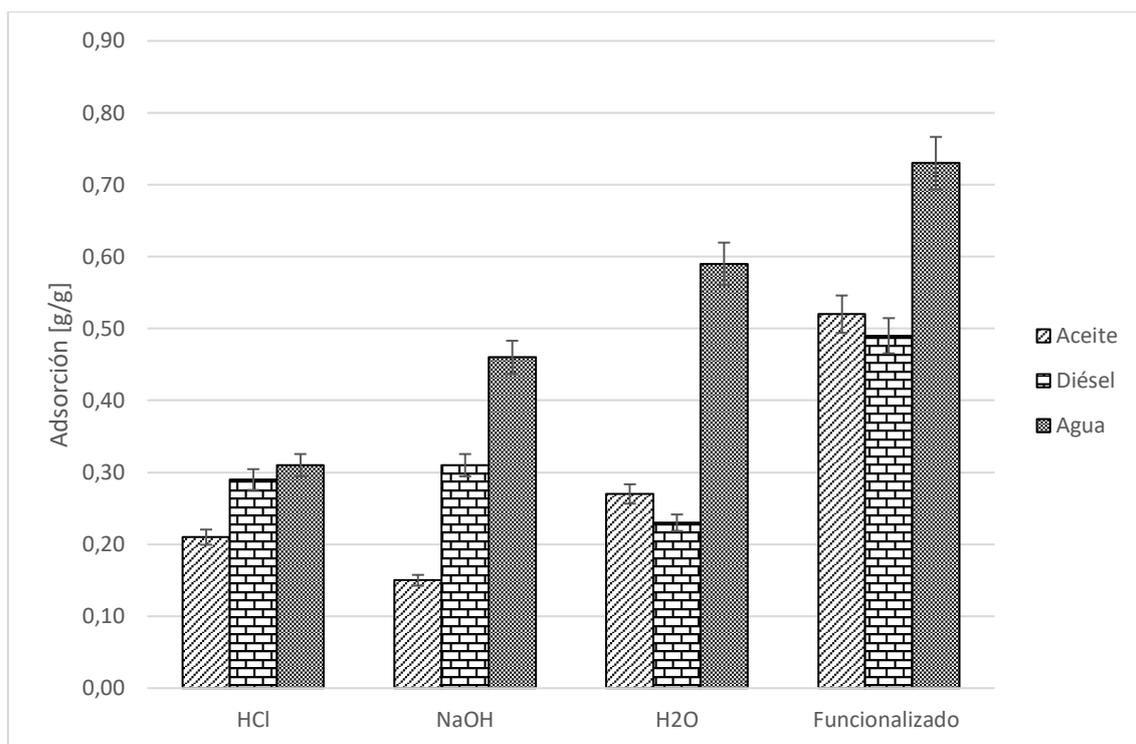


Figura 9. Capacidad de adsorción con arcilla de bentonita

3.1.4. Pruebas con cáscara de banana

La cáscara de banana tuvo un rendimiento bajo en la retención de hidrocarburos y alta tendencia a captar agua en sus fibras. Mediante los tratamientos ácido y básico se logró incrementar la porosidad del material tras la eliminación de lignina y celulosa, tras protonar al material con un ácido y base fuerte, este tuvo una mayor tendencia al aumento de las propiedades hidrofílicas del material, como se lo demuestra a continuación en la Tabla 5.

Tabla 5. Capacidad de adsorción de agua, aceite y diésel con cascara de banana

Tratamiento	Cantidad adsorbida de aceite [g _{aceite} /g _{material}]			Cantidad adsorbida de diésel [g _{diesel} /g _{material}]			Cantidad adsorbida de agua [g _{agua} /g _{material}]		
HCl	2,08	±	0,04	1,47	±	0,14	3,82	±	0,10
NaOH	2,19	±	0,04	1,34	±	0,12	4,14	±	0,04
H₂O	1,87	±	0,06	1,38	±	0,10	4,01	±	0,04

Al tener una tendencia a retener mayor cantidad de agua, provoca que el material no sea apto para ser aplicado como un material adsorbente de hidrocarburos. En la Figura 10 se

puede observar la capacidad de adsorción del material aplicado a tratamiento ácido, básico y neutro.

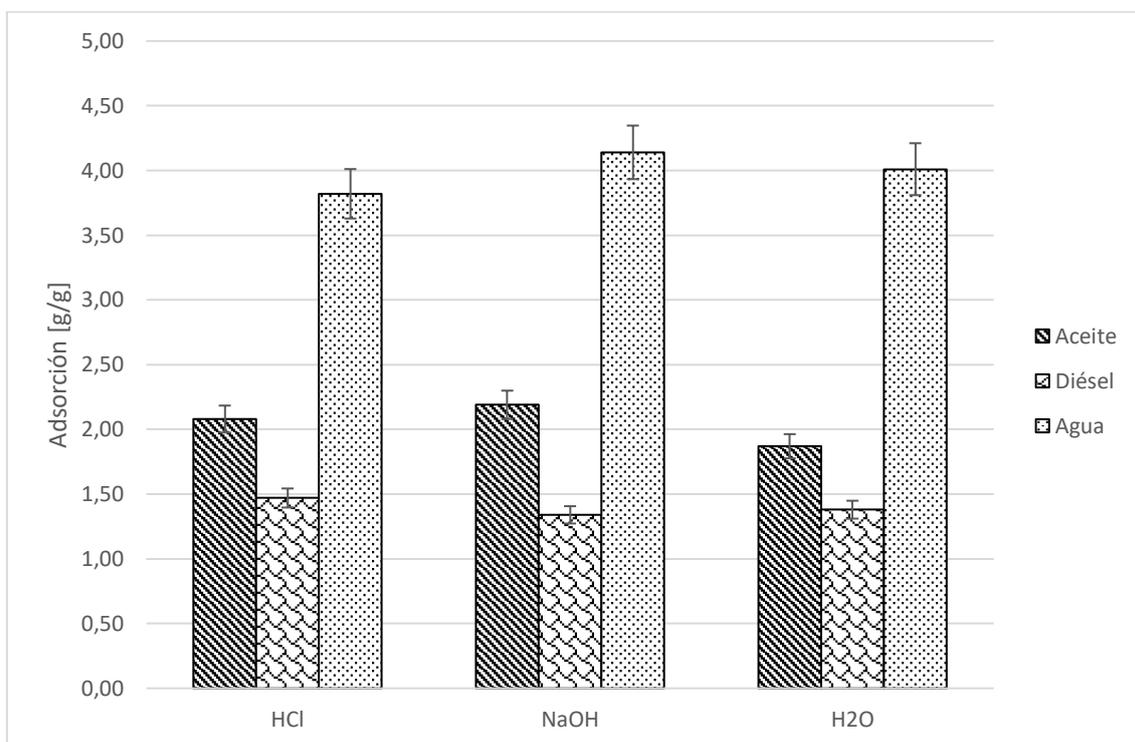


Figura 10. Capacidad de adsorción con cascara de banano

Al tener una alta capacidad de retención de agua, esto tiene como consecuencia un aumento del peso del material de esta forma evitando que el mismo flote. Además a causa de los tratamientos realizados al material provoca la liberación de los pigmentos naturales de las frutas, dando como consecuencia el cambio de turbidez del agua. Esto es un factor para que la cáscara de banano sea rechazado para ser aplicada como adsorbente de hidrocarburos.

3.1.5. Pruebas con cáscara de cacao

La cáscara de cacao tuvo un comportamiento similar al de la cáscara de banano, donde el material tuvo una tendencia mayor a la retención de agua, teniendo los mismos efectos antes mencionados. En la Tabla 6 se pueden observar los resultados obtenidos con este material.

Tabla 6. Capacidad de adsorción de agua, aceite y diésel con cascara de cacao

Tratamiento	Cantidad adsorbida de aceite [$\text{g}_{\text{aceite}}/\text{g}_{\text{material}}$]			Cantidad adsorbida de diésel [$\text{g}_{\text{diésel}}/\text{g}_{\text{material}}$]			Cantidad adsorbida de agua [$\text{g}_{\text{agua}}/\text{g}_{\text{material}}$]		
HCl	1,40	±	0,06	0,69	±	0,02	1,81	±	0,26
NaOH	1,19	±	0,04	0,83	±	0,10	2,81	±	0,26
H ₂ O	1,17	±	0,06	0,93	±	0,04	2,67	±	0,22

Para tener una mayor noción de los resultados obtenidos en la Figura 11 se muestra la variación de la capacidad de adsorción para la cáscara de cacao.

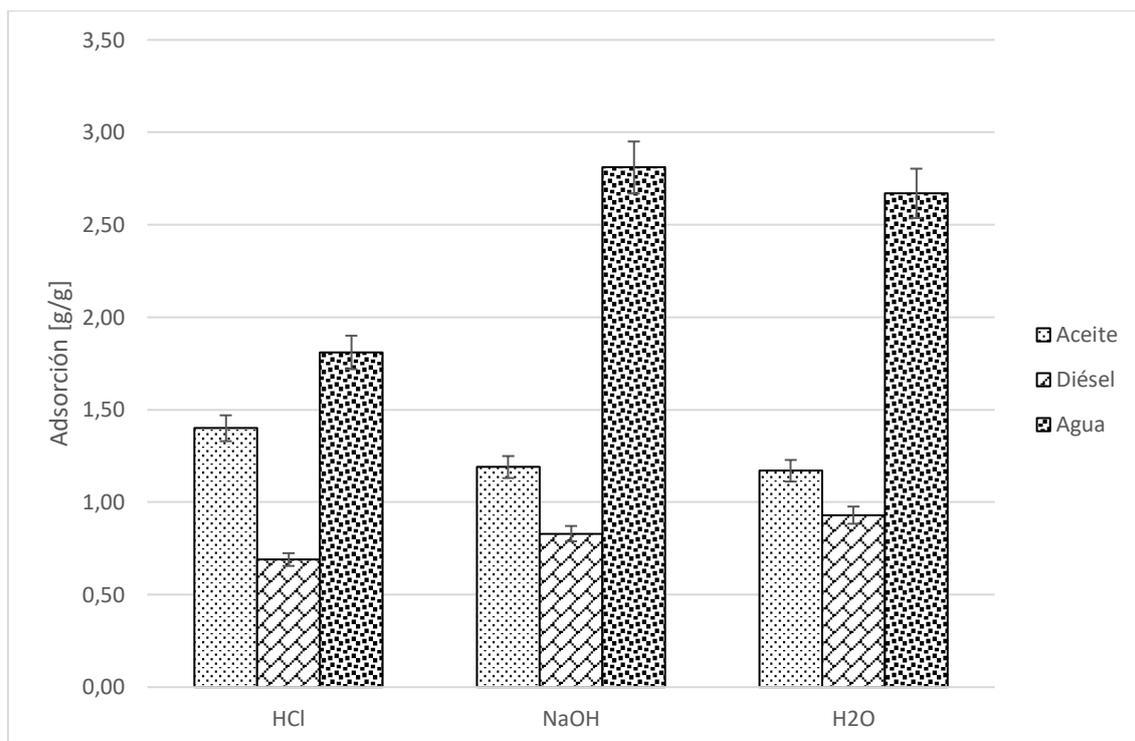


Figura 11. Capacidad de adsorción con cascara de cacao

Ciertamente este material incumple con los parámetros de flotabilidad, turbidez e hidrofobicidad, lo cual hace a este material poco apto para ser aplicado como adsorbente de hidrocarburos.

3.2. Composición química

Los resultados de la composición química de los materiales, en cierta forma se pueden demostrar las razones del aumento de la flotabilidad, porosidad o capacidad de adsorción de los materiales. En la Tabla 7 se puede observar la composición porcentual de lignina, celulosa y cenizas para la cascarilla de arroz, cáscara de banano y cáscara de cacao.

Tabla 7. Composición química de materiales

	Cascarilla	Banano	Cacao
Celulosa	40,41%	34,48%	73,19%
Lignina	32,76%	28,59%	21,55%
Ceniza	18,89%	5,74%	0,89%

En la tabla anterior se puede observar que los materiales ligno-celulósicos conforman aproximadamente el 70 % de la composición de la cáscaras de cada uno de los materiales, pero tanto la suma de lignina, celulosa y cenizas no conforman el 100% de las cascarillas de los materiales como se presenta en la Figura 12.

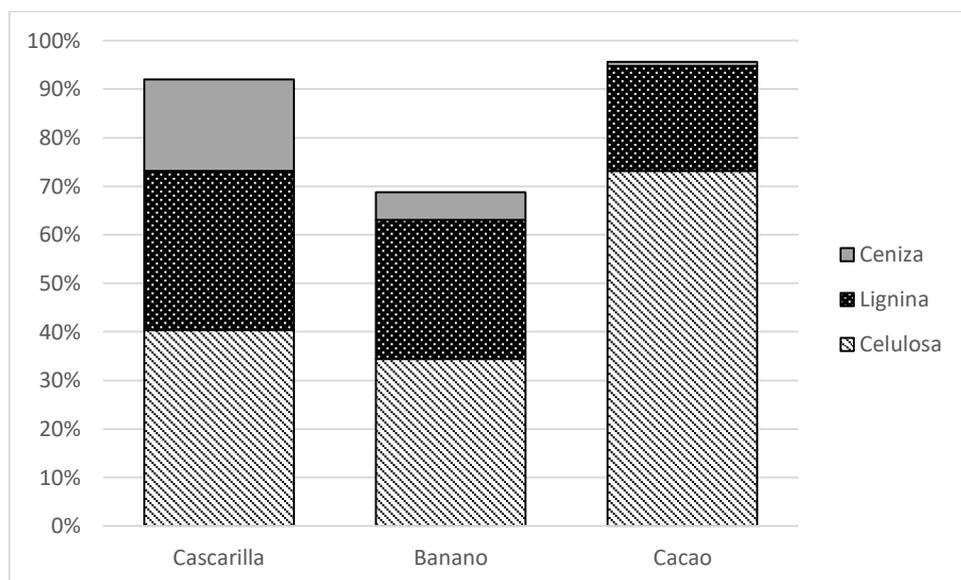


Figura 12. Composición química de materiales

Para el caso de la cascarilla el 10% restante se estima que sea parte de silicio que compone a la cascarilla de este material, el cual se encuentra en cantidades desde 10% al 40% [23], dependiendo de la variedad de arroz. En el caso de las cáscaras de cacao y banano, el porcentaje faltante puede representar materiales como: hemicelulosa, grasa, proteínas, entre otros, contenidas en estos materiales. Los resultados demuestran, que al eliminar estos componentes primarios de las capas de la cascarilla generan cavidades que son ocupadas por los contaminantes a remediar o cualquier compuesto a que sea compatible con el material utilizado.

4. Conclusiones

La búsqueda y desarrollo de materiales orgánicos, para su implementación como adsorbente tuvo un gran éxito. Como se puede observar en los resultados, tanto la cascarilla de arroz y la ceniza de cascarilla de arroz aplicadas a un tratamiento de funcionalización cumplieron con los parámetros establecidos por la normativa ASTM F726-12, teniendo una capacidad de adsorción un de $3,893 \pm 0,700$ [g aceite/g adsorbente], $1,420 \pm 0,260$ [g diésel/g adsorbente], $0,707 \pm 0,300$ [g agua/g adsorbente] para la cascarilla y $1,833 \pm 0,080$ [g aceite/g adsorbente], $1,427 \pm 0,100$ [g diésel/g adsorbente], $1,007 \pm 0,040$ [g agua/g adsorbente] para la ceniza de cascarilla. Además se obtuvo un porcentaje de flotabilidad del 100% y 0% de turbidez en agua, haciéndolos materiales aptos para ser aplicados como adsorbentes de hidrocarburos. Si ciertamente los cinco materiales de estudio aplicados a tratamientos ácidos, básicos y neutros presentaron una capacidad mayor de adsorción que los materiales funcionalizados, no superaron el 90% mínimo de flotabilidad establecido por la normativa. La cáscara de banano y cáscara de cacao después de los tratamientos ácido y básico, se pudo observar un incremento significativo en la capacidad de retención de agua, haciéndolos incapaces de ser aplicados en efluentes contaminados por hidrocarburos. El estudio presentó resultados positivos para ser aplicado en el campo de adsorbentes y abrió el paso a un nuevo estudio en el tratamiento de funcionalización, mediante el cual ayuda a un material a mejorar las propiedades hidrofóbicas y oleófilas de los materiales.

5. Referencias

- [1] I. The International Tanker Owner Pollution Federation Limited, “Uso de materiales adsorbentes en la respuesta a derrames de hidrocarburos,” *Doc. Inf. técnica*, vol. 8, pp. 1, 12, 2011.
- [2] A. Bayat, S. F. Aghamiri, A. Moheb, and G. R. Vakili-Nezhaad, “Oil spill cleanup from sea water by sorbent materials,” *Chem. Eng. Technol.*, vol. 28, no. 12, pp. 1525–1528, 2005.
- [3] M. Mateos, “Estudio De Materiales Adsorbentes Para El Tratamiento De Aguas Contaminadas Con Colorantes,” p. 311, 2012.
- [4] M. O. Adebajo, R. L. Frost, J. T. Klopogge, O. Carmody, and S. Kokot, “Porous Materials for Oil Spill Cleanup : A Review of Synthesis,” *J. Porous Mater.*, vol.

- 10, no. 10, pp. 159–170, 2003.
- [5] V. Singh, S. Jinka, K. Hake, S. Parameswaran, R. J. Kendall, and S. Ramkumar, “Novel natural sorbent for oil spill cleanup,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 30, pp. 11954–11961, 2014.
- [6] L. Sectorial, “Proec_As2016_Banano,” 2016.
- [7] ProEcuador, “Análisis del Sector Cacao y elaborados,” p. 42, 2013.
- [8] H. M. Choi and R. M. Cloud, “Natural sorbents in oil spill cleanup,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 26, no. 4, pp. 772–776, 1992.
- [9] M. Martínez, F. Cortés, and C. Franco, “Tratamiento de agua basado en la adsorción de crudo en nanopartículas polares y no polares,” *Inf. Técnico*, vol. 77, no. 1, pp. 59–68, 2013.
- [10] S. Equipment and M. Products, “Standard Test Method for Performance of Griddles 1,” *Annu. B. ASTM Stand.*, vol. 5, no. Reapproved 2004, pp. 1–17, 2005.
- [11] M. Méndez Tobar, J. A. Machado Soberanes, and R. Guerra Sánchez, “Estudio comparativo de la capacidad de adsorción de hidrocarburos sobre cinco materiales adsorbentes tipo II utilizando un método estandarizado internacional Comparative study of hydrocarbons adsorption capacity for five adsorbent materials type II using,” *Tecnol. Ciencia, Educ.*, vol. 27, p. 7, 2012.
- [12] C. Beal, “The Viscosity of Air, Water, Natural Gas, Crude Oil and Its Associated Gases at Oil Field Temperatures and Pressures,” *Trans. AIME*, vol. 165, no. 1, pp. 94–115, Dec. 1946.
- [13] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, and H. W. Salzberg, “Adsorption Surface Area and Porosity,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 114, no. 11, p. 279C, 1967.
- [14] A. Björkman, “Studies on finely divided wood. Part 1. Extraction of lignin with neutral solvents,” *Sven. papperstidning*, vol. 59, no. 13, pp. 477–485, 1956.
- [15] M. Tien and T. K. Kirk, “SCIENCE Lignin-Degrading Enzyme from the Hymenomycete *Phanerochaete chrysosporium* Burds,” *Repr. Ser.*, vol. 12, no. 221, pp. 661–663, 1983.
- [16] J. I. Morán, V. A. Alvarez, V. P. Cyras, and A. Vázquez, “Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers,” *Cellulose*, vol. 15, no. 1, pp. 149–159, Feb. 2008.
- [17] S. Ouajai and R. A. Shanks, “Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 89, no. 2,

- pp. 327–335, 2005.
- [18] N. Ali, M. El-Harbawi, A. A. Jabal, and C. Y. Yin, “Characteristics and oil sorption effectiveness of kapok fibre, sugarcane bagasse and rice husks: Oil removal suitability matrix,” *Environ. Technol.*, vol. 33, no. 4, pp. 481–486, 2012.
- [19] “UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO Laboratorio para el Desarrollo de Energías Alternativas,” 2016.
- [20] S. Heredia, “Estudio del efecto de las condiciones de los tratamientos químicos en el proceso de obtención de andamios porosos para aplicaciones biomédicas,” 2013.
- [21] J. R. Mora, “Informe Mensual de Avances 1,” Guayaquil, 2015.
- [22] D. Angelova, I. Uzunov, S. Uzunova, A. Gigova, and L. Minchev, “Kinetics of oil and oil products adsorption by carbonized rice husks,” *Chem. Eng. J.*, vol. 172, no. 1, pp. 306–311, 2011.
- [23] T. G. Chuah, A. Jumariah, I. Azni, S. Katayon, and S. Y. Thomas Choong, “Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: An overview,” *Desalination*, vol. 175, no. 3, pp. 305–316, 2005.