

**Estudio de los pretratamientos de deslignificación y superhidrofobicidad en aserrín usado como adsorbente efectivo en la contención de petróleo crudo en ambientes acuáticos**

**Oscar Mauricio Ardila Flórez, Nicolle Viviana Villamizar Carreño**

**Trabajo de Grado para Optar el título de Ingeniero Químico**

**Director**

**Ramiro Martínez Rey**

**Doctor en Ingeniería Química**

**Codirectora:**

**Diana Paola Duarte Duarte**

**Doctora en Ingeniería Química**

**Universidad Industrial de Santander**

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas**

**Escuela de Ingeniería Química**

**Bucaramanga**

**2020**

## DEDICATORIAS

*La vida me permite sonreír ante mis logros y al culminar esta etapa quiero agradecer profundamente a Dios por darme día a día la sabiduría y fortaleza para afrontar las adversidades y crecer como persona y profesional*

*A mis papás Hugo y Sandra que son el pilar de mi vida y me brindan su apoyo y amor incondicional. Por enseñarme desde el ejemplo a esforzarme y perseverar para lograr lo que me propongo. La mujer y profesional en que me he convertido es gracias a ustedes.*

*A mis hermanos Hugo y Pamela por ser parte de mi fortaleza y felicidad, por apoyarme y ser mi mejor compañía todos los días.*

*A mi nona Teresa por su amor infinito, por cuidarme y estar dispuesta siempre a reconfortar mi alma.*

*A Fredy por acompañarme y apoyarme en cada momento, por alentarme a creer en mí y llenar mis días de sonrisas y alegría.*

*A mis amigos y compañeros que me brindaron su ayuda y apoyo a lo largo de la carrera.*

*Por último, quiero agradecerle a Oscar por ser mi compañero en este proyecto, por su dedicación, paciencia y las infaltables carcajadas.*

***Nicolle Viviana.***

*Finalmente se llega el tan anhelado momento en el cual mi vida se llena de satisfacción por este logro tan grande, primeramente dedicarle y agradecerle por este título a Dios, por darme fortaleza, nunca abandonarme y sobre todo, darme sabiduría en cada momento de formación académica y personal en este periodo de tiempo.*

*A Dorita y Marquitos, mis papás. Este logro más que mío, ha sido de ellos, por ser mi motivación, mi apoyo, por sus consejos y su comprensión. Por su altruismo, por incitarme a luchar en los momentos más difíciles, por su amor y su paciencia. Sin ellos no sería quien soy y más que llenarme de orgullo por lo que he alcanzado estoy orgulloso de lo maravillosos que son, gracias papás.*

*A doña Elvia, mi abuelita. Por darme paz y calma, por transmitirme serenidad, por darme los consejos más acertados en los momentos de más tensión, por darme fuerzas a seguir adelante simplemente con una mirada, por las sonrisas, por las historias y por ser el pilar de toda una familia, por nunca dejar de ser mamá incluso con hijos que no son propios.*

*A María, Viviana y Jhon, mis hermanos. Su apoyo y comprensión durante toda esta etapa fue crucial para este logro, además siempre pude contar con sus buenos apuntes y su alegría.*

*A Daniella, mi novia. Gracias por apoyarme, escucharme, ayudarme, compartir conmigo alegrías y tristezas a lo largo de casi toda la carrera, en todo el proceso que conllevo la realización de este proyecto, en todos los aspectos de mi vida. Química III, fue posiblemente la mejor materia por obvias razones. Mil gracias y te amo.*

*A Nicolle, mi compañera de proyecto, pero más que eso mi hermana del alma. Gracias por todas las enseñanzas en este proyecto. Por estar siempre dispuesta a escucharme, planear los itinerarios y lograr acuerdos entre los dos. Fue un gran honor compartir esta etapa con usted.*

*Al personal de UISALUD; Damaris, Glorita, Leidy, Mayerly, Jefe Lili, Marthica, auxiliares y demás administrativos. Indirectamente su apoyo fue muy valioso para la culminación de esta etapa en mi vida y estaré enormemente agradecido con ustedes. Gracias por las enseñanzas, las risas, los compartir, la responsabilidad y confianza delegada en mí.*

*A mis compañeros y amigos en la carrera. Gracias por la contribución a formarme como persona e ingeniero, gracias por las enseñanzas, explicaciones, por las risas, las preocupaciones y el apoyo. Yayis, colega, no se va a deshacer tan fácil de mí.*

**Oscar.**

## AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Ramiro Martínez Rey por permitirnos desarrollar este proyecto.

A la Dra. Diana Paola Duarte Duarte por ser nuestra guía durante este camino y apoyarnos incondicionalmente brindándonos siempre grandes enseñanzas.

Al centro de investigación en catálisis (CICAT) por permitirnos llevar a cabo pruebas necesarias para el desarrollo de este proyecto.

A los técnicos de laboratorio de la escuela de ingeniería química Eduardo y Wilson por la disposición y el apoyo durante el desarrollo del proyecto.

Al profesor Geoffrey Viviescas por la disposición para compartir sus conocimientos y su experiencia en el sector petrolero y académico. Sus consejos desde la distancia siempre fueron bien recibidos e iluminaron algunas decisiones que tomar.

Al ingeniero Guillermo y a Joaquín por su constante colaboración

**TABLA DE CONTENIDO**

INTRODUCCIÓN .....	15
1. OBJETIVOS .....	22
1.1) General.....	22
1.2) Específicos.....	22
2. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA .....	23
2.1) Modificación del material.....	23
2.1.1) <i>Reducción de tamaño</i> .....	24
2.1.2) <i>Deslignificación</i> .....	24
2.1.3) <i>Superhidrofobicidad</i> .....	24
2.2) Caracterización del material .....	25
2.2.1) <i>Lignina Klason</i> .....	25
2.2.2) <i>Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno</i> .....	26
2.2.3) <i>Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	27
2.2.3) <i>Microscopia electrónica de barrido (SEM)</i> .....	27
2.2.4) <i>Pruebas de ángulo de contacto</i> .....	27
2.3) Pruebas de adsorción de crudo .....	27
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	28
3.1) Prueba lignina Klason.....	28
3.2) Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno.....	29

3.3) Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	31
3.4) Microscopia electrónica de barrido (SEM) .....	33
3.5) Pruebas de ángulo de contacto.....	34
3.6) Pruebas de adsorción de crudo .....	37
4. CONCLUSIONES .....	42
5. RECOMENDACIONES .....	43
BIBLIOGRAFÍA .....	44
ANEXOS .....	49

**LISTA DE TABLAS**

Tabla 1. Resultados de la prueba lignina Klason para los tres tipos de aserrín antes y después del proceso de deslignificación .....	28
Tabla 2. Resultados de área superficial y volumen de poro para las muestras de aserrín antes y después del proceso de deslignificación .....	29
Tabla 3. Resumen de los valores de ángulo de contacto determinados para cada tipo de aserrín.....	37
Tabla 4. Resultados de las pruebas de adsorción para las muestras de aserrín naturales, deslignificadas y superhidrofóbicas .....	38
Tabla 5. Resultados pruebas de adsorción para aserrín comercial superhidrofóbico sin el proceso de deslignificación.....	40

**LISTA DE FIGURAS**

Figura 1 Esquema de la metodología implementada para obtener aserrín deslignificado y superhidrofóbico. ....	23
Figura 2. Espectro FTIR para las muestras de aserrín de madera comercial, cedro y pino en estado natural y deslignificado. ....	32
Figura 3. Micrografías SEM de las muestras de aserrín comercial, cedro y pino en su estado natural y deslignificado. ....	33
Figura 4. Micrografías SEM y diagramas de composición de las maderas de aserrín comercial, cedro y pino. ....	34
Figura 5. Imágenes de los resultados de las pruebas de ángulo de contacto para las tres clases de aserrín impregnados con 10% p/p de $\text{CuSO}_4$ y comportamiento de la superficie de aserrín con el agua. ....	35
Figura 6. Prueba de flotabilidad de los aserrines de acuerdo con la norma ASTM F726-17. ....	38

**LISTA DE ANEXOS**

Anexo A. Tabla de registro de pruebas realizadas en el desarrollo de la caracterización del material.....	49
Anexo B. Imagen de isoterma tipo III obtenida de las pruebas de adsorción y desorción de nitrógeno .....	50
Anexo C. Tablas de registro de datos obtenidos según norma ASTM F 726-17.....	51
Anexo D. Análisis estadístico ANOVA y Tukey para los tres tipos de maderas impregnadas con diferentes porcentajes de $\text{CuSO}_4$ .....	51

**RESUMEN**

**TÍTULO:** ESTUDIO DE LOS PRETRATAMIENTOS DE DESLIGNIFICACIÓN Y SUPERHIDROFOBICIDAD EN ASERRÍN USADO COMO ADSORBENTE EFECTIVO EN LA CONTENCIÓN DE PETRÓLEO CRUDO EN AMBIENTES ACUÁTICOS\*

**AUTORES:** OSCAR MAURICIO ARDILA FLÓREZ\*\*, NICOLLE VIVIANA

**VILLAMIZAR CARREÑO\*\***

**PALABRAS CLAVE:** ASERRÍN, DESLIGNIFICACIÓN, SUPERHIDROFOBICIDAD, ADSORCIÓN, DERRAMES.

**DESCRIPCIÓN:**

El potencial energético y valor económico han posicionado al petróleo como un recurso determinante para el progreso de las naciones. No obstante, esta mezcla de hidrocarburos puede generar una serie de afectaciones al medio ambiente cuando se derrama en fuentes hídricas, motivo por el cual, la comunidad científica ha investigado diversos métodos para mitigar esta problemática. Se han investigado gran cantidad de materiales para tal fin, pero las matrices lignocelulósicas alcanzaron el protagonismo por ser económicas y fácilmente modificables. En este trabajo de investigación se estudiaron tres tipos de aserrín (comercial, cedro, pino), los cuales adquirieron capacidades superhidrofóbicas luego de un proceso de deslignificación e impregnación con sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ) y dodecanotiol. Las muestras fueron deslignificadas exitosamente por medio de un proceso alcalino con hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ), y luego impregnadas con soluciones de  $\text{CuSO}_4$  de 10%, 15%, y 20% p/p. Se evaluó la capacidad de adsorción de todos los materiales siguiendo la normal ASTM F726-17. La metodología planteada para el desarrollo de esta investigación permitió obtener aserrines superhidrofóbicos con ángulos de contacto estáticos superiores a  $150^\circ$  y con una capacidad de adsorción de al menos 2,2 g adsorbato/ g adsorbente. Además, comparando el material preparado en este proyecto con un material encontrado comercialmente, se vio una mejoría de casi el 53% en la capacidad de adsorción del aserrín, mostrando viabilidad para distribuirse en el mercado como una solución a los derrames de petróleo.

\*Proyecto de grado. Modalidad Investigación

\*\*Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Dr. Ramiro Martínez Rey. Codirector: Dra. Diana Paola Duarte Duarte

**ABSTRACT**

**TITLE:** STUDY OF DESLIGNIFICATION AND SUPERHYDROPHOBICITY PRETREATMENTS IN SAWDUST USED AS AN EFFECTIVE ADSORBENT IN THE CONTAINMENT OF CRUDE OIL IN AQUATIC ENVIRONMENTS\*

**AUTHORS:** OSCAR MAURICIO ARDILA FLÓREZ\*\*, NICOLLE VIVIANA

VILLAMIZAR CARREÑO\*\*

**KEYWORDS:** SAWDUST, DESLIGNIFICATION, SUPERHYDROPHOBICITY, ADSORPTION, SPILLS.

**DESCRIPTION:**

Energy potential and economic value have positioned oil as a determining resource for the progress of nations. However, this mixture of hydrocarbons can develop a series of environmental issues when spilled into water sources, which is the reason main why the scientific community has investigated various methods to mitigate this problem. A large amount of materials have been investigated for this purpose, but lignocellulosic matrices achieved prominence because they were economic and easily modifiable. In this research, three types of sawdust (commercial, cedar, pine) were studied, which acquired superhydrophobic capacities after a delignification process and impregnation with copper sulfate ( $\text{CuSO}_4$ ) and dodecanol. The samples were successfully delignified by an alkaline process with sodium hydroxide ( $\text{NaOH}$ ), and then impregnated with  $\text{CuSO}_4$  solutions of 10%, 15%, and 20% p/p. The adsorption capacity of all materials was evaluated following the norm ASTM F726-17 standard. The methodology proposed for the development of this research allowed the production of superhydrophobic sawdust with static contact angles of more than  $150^\circ$  and with an adsorption capacity of at least 2.2 g adsorbate/ g adsorbent. In addition, by comparing the material prepared in this project with the material found commercially, an improvement of almost 53% was seen regarding the adsorption capacity of sawdust. This shows viability for it to be distributed in the market as a solution to oil spills.

\* Undergraduate Project

\*\* Physical and Chemical Engineering's Faculty. School of Chemical Engineering. Director: Ramiro Martinez Rey. Chemical Engineer, Ph.D. Co-director: Diana Paola Duarte Duarte Chemical Engineer, Ph.D

## INTRODUCCIÓN

El petróleo es uno de los recursos energéticos más importantes en el mundo y es considerado como la principal fuente de desarrollo de los países. Este recurso tiene directa influencia sobre la economía, la estabilidad política y la seguridad de un país (Chen, y otros, 2019). Su producción y distribución ha ido en aumento debido a la creciente demanda del mercado, lo cual incrementa el riesgo de derrames de hidrocarburos dentro de los procesos de explotación, transporte y almacenamiento, situaciones que afectan severamente el medio ambiente (Banerjee, Joshi, & Jayaram, 2006).

Las consecuencias más drásticas se tienen cuando los derrames de hidrocarburos, tales como parafinas, naftenos, asfáltenos, aromáticos y resinas (todos presentes en el petróleo crudo) afectan directamente a los recursos hídricos. Estos compuestos desatan una serie de complicaciones generadas por procesos como evaporación, dispersión, disolución, sedimentación y emulsificación de los hidrocarburos en el cuerpo de agua (Kenes, Yerdos, Zulkhair, & Yerlan, 2012).

Estos componentes del crudo son difícilmente biodegradables y estables a la luz, disminuyen el área de contacto entre la superficie del agua y el aire atmosférico impidiendo que haya transferencia de oxígeno, imposibilitando además que se realice la fotosíntesis dentro del cuerpo de agua. Todo lo previamente mencionado, causa que la concentración de oxígeno en el agua disminuya y favorezca el aumento de temperatura en el ecosistema (Brandáo, Souza, Ferreira, Hori, & Romanielo, 2010).

Por tanto, una actuación temprana en la que se pueda dar continuidad a la interfase aire-agua cuando se presenta un derrame de hidrocarburos es clave para evitar al máximo el impacto

sobre el ecosistema y para la contención, mitigación y reparación del mismo (Banerjee, Joshi, & Jayaram, 2006).

Existen numerosas técnicas, tanto físicas como químicas, que se usan comúnmente para la contención de los derrames de petróleo entre las cuales, *grosso modo*, se pueden mencionar los *skimmers* que facilitan la extracción de los aceites presentes en la superficie del agua, barreras de contención que impiden la propagación del aceite en el cuerpo de agua y por último, el uso de dispersantes que eliminan los contaminantes derivados del petróleo remanentes en la fuente hídrica (Al-Majed, Adebayo, & Hossain, 2012). Sin embargo, estas técnicas no tienen la capacidad para abarcar la totalidad del problema debido al amplio espectro del mismo. Con base en lo anterior, se ha intensificado la búsqueda de medidas que permitan ejercer un control más eficaz sobre las aguas contaminadas con hidrocarburos (Bhatnagar & Sillanpää, 2010).

Dentro de las herramientas estudiadas para usarse como respuesta en los derrames de petróleo en un ambiente acuático se encuentra la recuperación mecánica a través de adsorbentes o absorbentes (Annunziato, Sydenstricker, & Amico, 2005). En la adsorción la acumulación de soluto está restringida a la superficie o interfaz entre la solución y el adsorbente, mientras que en la absorción el soluto transferido de una fase a otra penetra la fase absorbente en al menos varios nanómetros (Annunziato, Sydenstricker, & Amico, 2005).

El uso de absorbentes y adsorbentes naturales para la eliminación de derrames de petróleo ha llamado la atención de la comunidad científica; estas técnicas son consideradas unas de las opciones más atractivas debido a su efectividad, compatibilidad con el medio ambiente, facultad de reutilización y alta capacidad de retención de contaminantes (Ifelebuegu, Nguyen, Ukotije-Ikwut, & Momoh, 2015).

Entre las dos categorías mencionadas, la adsorción se ha posicionado como la técnica predilecta para la recuperación de petróleo en derrames acuáticos, pues las estructuras de adsorción son fáciles de preparar, abundantes, ecológicas y de bajo costo (El-Din , Amer, Malsh, & Hussein, 2018). Dentro de los materiales investigados, se encuentran las materias primas orgánicas lignocelulósicas para apoyar la remediación de aguas contaminadas por hidrocarburos, las cuales, al ser matrices naturales son preferidas por su buena capacidad de adsorción, pues la mayoría de éstas tienen la habilidad de retener de 3 a 15 veces su peso (Speight & El-Gendy, 2018.).

Dentro de los estudios más recientes han sido investigados muchos biomateriales, tales como fibras de algodón, cáscara de coco, fibra de lana, paja de cebada, cáscara de nuez, bagazo de caña de azúcar, cascarilla de arroz, paja, aserrín, entre otros (Ifelebuegu, Nguyen, Ukotije-Ikwut, & Momoh, 2015). Comúnmente los biomateriales sufren procesos de activación y/o modificación para transformar y mejorar sus características intrínsecas. Algunos de los atributos que se buscan para los biomateriales son la oleofilicidad, con la que se pretende que el material tenga más afinidad hacia los aceites, y la hidrofobicidad la cual hace al material repelente frente al agua (Carmody, Frost, Xi, & Kokot, 2007).

Brandão *et al.* (Brandáo, Souza, Ferreira, Hori, & Romanielo, 2010) estudiaron el bagazo de caña de azúcar natural como adsorbente de gasolina y n-heptano. El fenómeno de adsorción se estudió a partir de la observación de isotermas características para cada uno de los contaminantes. Posterior a estas pruebas se obtuvo una curva que indicó una rápida adsorción de gasolina cuando se encontraba presente a bajas concentraciones en soluciones acuosas y a temperatura ambiente. Asimismo, una curva favorable para la adsorción de n-heptano se obtuvo a bajas concentraciones en solución acuosa. Los resultados del estudio llevaron a considerar el

bagazo de caña de azúcar como un buen material adsorbente de los contaminantes mencionados, pero solo en los casos con concentraciones menores al 5% de contaminante en solución. La anterior restricción se debe a que el material usado como adsorbente no tuvo ningún tipo de tratamiento, proceso o activación previa a las pruebas.

Siguiendo la tendencia de aplicar procesos que exalten las propiedades del material, Sidik *et al.* (Sidik, y otros, 2012) usaron hojas de palma de aceite modificadas con ácido láurico para adsorber petróleo del agua. La modificación aumentó significativamente la hidrofobicidad del adsorbente creando hojas de palma de aceite con mayor capacidad de adsorción de crudo. En este estudio fue determinada la tendencia del adsorbato a removerse de la fase acuosa, a una fase no polar.

Como se mencionó anteriormente, el aserrín hace parte de la extensa lista de biomateriales estudiados para la recuperación de derrames petroleros. Las partículas de madera son un biomaterial que se destaca en las investigaciones gracias a sus ventajas, entre las que recalcan su bajo costo considerando integralmente los factores de funcionalidad y rendimiento, es un material abundante, de fácil transformación, además, de no afectar la biota presente en la zona del derrame.

Castro y Pinilla (Castro Cardozo & Pinilla Pradilla , 2017) evaluaron diversos tamaños de partícula del aserrín con el fin de determinar cuál de estos era el óptimo para emplearse en adsorción de petróleo derramado en cuerpos de agua. Esta reducción de tamaño se hizo buscando mejorar la principal falencia del aserrín, su flotabilidad. Las virutas de madera son un adsorbente muy bueno, pero no presenta selectividad de la sustancia a adsorber, debido a que sus paredes celulares contienen una matriz de celulosa y lignina, además de muchos grupos hidroxilos como los taninos y otros compuestos fenólicos. Algunos de estos compuestos pueden presentar

características que favorezcan la atracción de moléculas de agua, por lo que el material se puede saturar rápidamente, incrementar su peso y posteriormente sedimentarse en los cuerpos de agua.

Al momento de emplear el aserrín natural como actor principal en la retención de sustancias contaminantes se debe tener en cuenta tanto los atributos únicos del aserrín natural, como sus falencias y limitaciones. Por tanto se hace necesario considerar tratamientos que potencialicen las propiedades que favorecen la retención (Rosales Castro , y otros, 2016).

Dentro de los numerosos estudios realizados al aserrín como adsorbente se puede destacar el realizado por Zang *et al.* (Zang, Liu, Zhang, Gao, & Wang, 2015). En dicho trabajo, el aserrín fue usado como material base para lograr un adsorbente superhidrofóbico y superoleofílico. Lo anterior se consiguió mediante la combinación de granos de SiO<sub>2</sub> en la superficie del aserrín y el autoensamblaje de monómeros de octadeciltriclorosilano (C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>Cl<sub>3</sub>Si). Con esta modificación el aserrín mostró una estructura jerárquica, con partículas de SiO<sub>2</sub> abundantes en la superficie de la fibra, lo que le proporcionó rugosidad. Esta última característica fue necesaria para la adquisición del carácter superhidrofóbico y superoleofílico. Luego de las pruebas de adsorción realizadas en emulsiones de diésel y agua, se encontró una excelente capacidad de retención del aserrín modificado de más de 13 veces su peso.

En el estudio de Fu *et al.* (Fu, Ansari , Zhou, & Berglund, 2018) hacen algunas menciones a posibles procedimientos que se pueden realizar para brindarle mejor capacidad de retención a la madera. La capacidad de retención de este material se atribuye a la porosidad tubular y la organización jerárquica del mismo, que en particular consiste en capas de microfibrillas de celulosa en una matriz de lignina y hemicelulosa. Al eliminar alguna de estas sustancias matriciales, se genera nanoporosidad en la estructura de la madera que se puede aprovechar para aumentar su capacidad de retención.

De acuerdo con lo anterior, estos investigadores obtuvieron en su estudio una madera fuerte de estructura tridimensional, mesoporosa e hidrofóbica para la separación selectiva aceite/agua. Una plantilla de madera se generó con características hidrofílicas mediante la eliminación de la lignina y posteriormente se impregnó con epóxico diglicidiléter de bisfenol A ( $C_{21}H_{24}O_4$ ) y Jeffaine D-400 polieteramina (PEA). Al finalizar las pruebas la madera mostró una adsorción de aceite de hasta 15 gramos de contaminante por gramo de madera transformada (Fu, Ansari, Zhou, & Berglund, 2018).

Un proceso similar fue realizado por Bai *et al.* (Bai, y otros, 2019), en su estudio lograron otorgar propiedades superhidrofóbicas y superolefílicas a una plantilla de madera por medio de una metodología de impregnación de cloruro de cobre al vacío para la modificación de la superficie. Con este procedimiento lograron que la madera separara emulsiones de agua en aceite con una eficiencia del 98% y que tuviera un ángulo de contacto estático con el agua superior a  $154^\circ$ , esta última característica es determinante, pues un material o superficie se considera superhidrofóbico si presenta un ángulo de contacto estático con el agua igual o superior a  $150^\circ$  (Kumar Pandit, Krishnan Tudu, Mani Mishra, & Kumar, 2020).

Acorde al tema tratado hasta el momento, se puede inferir que el aserrín es una muy buena opción dentro de los biomateriales adsorbentes y que al potencializar sus características con la modificación de su estructura se puede mejorar notablemente sus atributos para la retención de hidrocarburos.

Debido a esto, en el presente trabajo se optó por usar aserrín, estableciendo como materias primas aserrín de cedro, pino y comercial provenientes de carpinterías del municipio de San Vicente de Chucurí y Bucaramanga para ser modificados por una serie de tratamientos con los cuales se pretende mejorar las características adsorbentes de estos materiales cuando están

inmersos en emulsiones aceite/agua. Dentro de los tratamientos efectuados se encuentra un proceso de deslignificación con el que se buscó aumentar la porosidad del material y un tratamiento de superhidrofobicidad con el que se intentó modificar la selectividad del material hacia el aceite y hacerlo repelente al agua.

Con el desarrollo de este proyecto se planea resolver la siguiente pregunta de investigación: ¿Qué tan efectivos son los tratamientos de deslignificación y superhidrofobicidad aplicados al aserrín para potencializar la capacidad de adsorción de crudo en el material?

## **1. OBJETIVOS**

### **1.1) General**

Estudiar el efecto de los tratamientos de deslignificación y superhidrofobicidad aplicados al aserrín (pino, cedro y aserrín comercial) para la adsorción de crudos de petróleo en ambientes acuáticos.

### **1.2) Específicos**

Evaluar el efecto de la concentración de la solución de sulfato de cobre usada en el proceso de superhidrofobicidad, sobre la capacidad de adsorción del aserrín (pino, cedro y aserrín comercial).

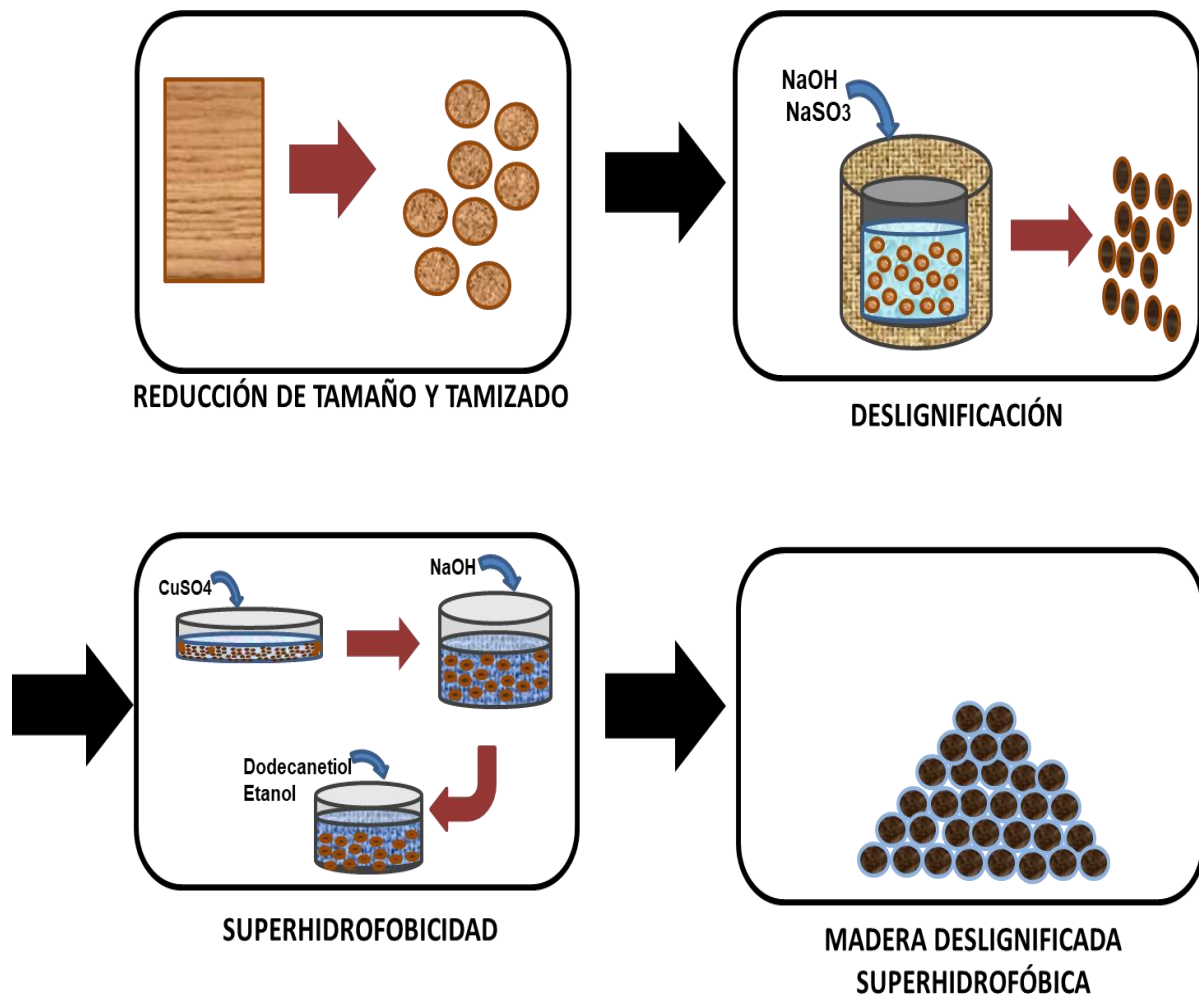
Evaluar la capacidad de adsorción del aserrín (pino, cedro y aserrín comercial) luego de los tratamientos de deslignificación y superhidrofobicidad.

Comparar la capacidad de adsorción de los materiales preparados con los procedimientos de deslignificación y superhidrofobicidad con un material que se encuentre disponible en el mercado.

## 2. DESCRIPCIÓN METODOLÓGICA

### 2.1) Modificación del material

Para el desarrollo de este proyecto se escogió aserrín de tres tipos de madera: aserrín de pino, aserrín de cedro y aserrín comercial. El procedimiento experimental general para obtener aserrín deslignificado y superhidrofóbico es descrito en la Figura 1.



*Figura 1. Esquema de la metodología implementada para obtener aserrín deslignificado y superhidrofóbico.*

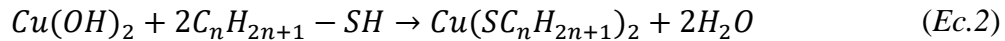
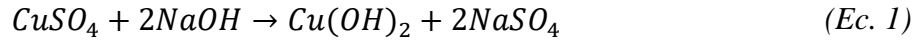
A continuación, se describe brevemente cada paso de la metodología implementada para desarrollar el aserrín deslignificado y superhidrofóbico para este proyecto.

2.1.1) *Reducción de tamaño.* Las tres clases de aserrín fueron sometidas a un proceso de reducción de tamaño en un molino de cuchillas. Posteriormente el material fue tamizado para garantizar un diámetro de 1 mm o menor a este.

2.1.2) *Deslignificación.* Para realizar la extracción de lignina a las tres clases de aserrín natural se usó un reactor Parr 4560 acoplado a un sistema de control de temperatura Parr 4848. Dentro del dispositivo se hicieron reaccionar 20 g de aserrín con 400 mL de una solución acuosa con concentraciones 2,5 M de hidróxido de sodio (NaOH) y 0,4 M de sulfito de sodio (NaSO<sub>3</sub>), a 127 °C y una presión de 1 atm durante 4 horas. Transcurrido este tiempo el aserrín fue filtrado y lavado varias veces con agua destilada para retirar los remanentes de la solución, y finalmente las muestras fueron secadas en un horno a 100 °C.

2.1.3) *Superhidrofobicidad.* Los tres tipos de aserrín deslignificado fueron impregnados usando una solución acuosa de sulfato de cobre (CuSO<sub>4</sub>). En este paso se evaluaron tres (3) concentraciones diferentes de la solución durante la impregnación húmeda incipiente: 10%, 20% y 30% p/p de CuSO<sub>4</sub> en agua. Luego, las muestras impregnadas se llevaron al horno a 120°C durante 40 minutos y posteriormente se hicieron reaccionar con 40 mL de una solución acuosa de NaOH de concentración 2,5 M por gramo de aserrín durante una hora. A continuación, las muestras fueron filtradas y lavadas con agua desionizada, después llevadas al horno a 80°C durante una hora. Finalmente, el material obtenido fue sumergido en una solución con una relación de 1:10 v/v de dodecanetiol en etanol, durante 30 min, para luego ser secado en el horno a 60°C.

Para garantizar la formación de los compuestos deseados, se recurrió a la estequiometría de las reacciones químicas involucradas con el fin de suministrar la cantidad suficiente de cada reactivo en el proceso.



Finalmente es posicionado el compuesto químico ( $\text{Cu(SC}_n\text{H}_{2n+1})_2$ ) que favorece las características superhidrofóbicas sobre la superficie del aserrín, esto a su vez hace que las virutas de madera adsorban petróleo crudo y repelan el agua, lo cual aumenta la selectividad de la sustancia a adsorber por el material.

## 2.2) Caracterización del material

Los aserrines de las tres clases de madera en su estado natural, deslignificado y superhidrofóbico fueron sometidos a diferentes análisis con el fin de conocer sus características para posteriormente realizar una comparación entre ellas.

Los análisis que se realizaron fueron:

2.2.1) *Lignina Klason*. Las pruebas de lignina Klason se realizaron a las tres clases de aserrín natural y deslignificado para cuantificar la cantidad de lignina que se redujo con el proceso de deslignificación al que fueron sometidos los materiales propuestos.

En primer lugar, las muestras de aserrín fueron sometidas a extracciones soxhlet acuosas y soxhlet orgánicas con tolueno y benceno, con lo que se buscó eliminar los diferentes compuestos solubles en cada fase. Para cada tipo de madera, las extracciones tuvieron duraciones diferentes, el proceso se daba por terminado cuando el líquido condensado dentro del extractor presentara una tonalidad completamente transparente. Al finalizar cada extracción, el cartucho de papel filtro que contenía la muestra de aserrín fue secado en el horno a 90°C y pesado

determinando así el peso de los componentes eliminados por cada medio. Cada extracción fue realizada por duplicado para cada tipo de aserrín.

Para iniciar con la prueba de Lignina Klason se pesaron 0,5 g de cada tipo de aserrín. Posterior a esto se sumergieron en una solución 24,1 N de ácido sulfúrico, se usó 1 ml de esta solución por cada 0,1 g de aserrín, se agitaron cada 20 minutos durante una hora y se procedió a diluir con agua desionizada hasta conseguir una concentración 0,84 N. Seguidamente, las muestras fueron llevadas a un autoclave, con el fin de elevar la temperatura y presión para favorecer el ataque del ácido al material lignocelulósico. Continuando con el procedimiento, el aserrín fue sometido a un proceso de filtrado al vacío y lavado con abundante agua desionizada para ser llevado al horno buscando retirar toda la humedad adquirida. Finalmente, las partículas de madera fueron pesadas para determinar el peso perdido, el cual se atribuye a la presencia de lignina en la muestra.

2.2.2) *Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno.* El área superficial de las muestras de aserrín se determinó según el método *Brunauer, Emmett y Teller* (BET) el cual indica que el área de la superficie se puede estimar a partir de la cantidad de nitrógeno adsorbido en relación con la presión a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido y a la presión atmosférica normal. El análisis de tamaño de poro se realizó según lo indica el método *Barrett, Joyner y Halenda* (BJH) evaluando las isotermas de adsorción y desorción (Anouar , Elmchaouri, Taoufik, & Rakhila, 2019).

Para comprobar si el proceso de deslignificación fue exitoso y el material en efecto tuvo algún cambio, se analizó el área superficial y la porosidad de los tres tipos de aserrín natural y deslignificado. Inicialmente las muestras fueron sometidas a una desgasificación por dos horas a 80°C y por 10 horas a 300°C a presión de vacío en un equipo Vac Prep 061 Micromeritics. El

análisis de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno se realizó a  $-196^{\circ}\text{C}$  en un equipo de caracterización de superficie 3FLEXTM de Micromeritics, en un rango de presión relativa ( $P/P_0$ ) desde 0,0025 hasta 0,95. El análisis de los datos fue realizado en el software 3FLEX V.4.03 de Micromeritics.

2.2.3) *Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)*. Los estudios de espectroscopia FTIR de las tres clases de aserrín natural y deslignificadas se llevaron a cabo en un espectrofotómetro Shimadzu IRTracer-100. Todos los espectros se registraron en la región de  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ , con 45 escaneos en cada caso, a una resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

2.2.3) *Microscopia electrónica de barrido (SEM)*. Las muestras de aserrín natural, deslignificado y superhidrofóbico fueron analizadas en un microscopio electrónico de barrido FEG (Field Emission Gun) Quanta FEG 650. Para el análisis químico de las muestras se usó un voltaje de aceleración de 15 kV, el detector es EDAX APOLO X con una resolución de 126,1 eV. Todas las muestras fueron recubiertas con oro para ser analizadas en el equipo.

2.2.4) *Pruebas de ángulo de contacto*. Para determinar el carácter superhidrofóbico del material propuesto en este estudio fue necesario conocer el ángulo que este presenta al contacto con el agua. Esta prueba se realizó con un analizador de forma de gota Krüss-DSA30R, se usó un volumen de gota de  $12 \mu\text{l}$  y un tiempo de contacto de 3 segundos para poder medir el ángulo de contacto de la gota con el aserrín superhidrofóbico.

### **2.3) Pruebas de adsorción de crudo**

Para evaluar la capacidad de adsorción de cada tipo de aserrín se usó el protocolo establecido en la norma ASTM F126-17. Todas las pruebas se hicieron por triplicado para cada tipo de aserrín. Inicialmente se evaluó la flotabilidad, para lo cual se pusieron 4 g de muestra de aserrín en 50

mL de agua desionizada a 150 rpm durante 15 minutos con ayuda de un shaker. Transcurrido este tiempo se realizó una inspección visual, si el 10% de la muestra se decantó, el material no es apto para usarse como adsorbente. Seguidamente, en un vaso de precipitado de 100 mL de volumen, se colocaron 40 mL de petróleo crudo (equivalente a los 2,5 cm de espesor señalados por la norma) como adsorbato y se introdujeron 4 gramos de aserrín como adsorbente. Se dejó adsorber durante 15 minutos, se filtró y pesó para determinar la cantidad de crudo adsorbido ( $q$ ) de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$q = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \quad (Ec.3)$$

Donde  $q$  es la cantidad adsorbida (gramos petróleo crudo /gramos aserrín),  $m_1$  es la masa inicial de aserrín (4g) y  $m_2$  es la masa final de aserrín luego de la adsorción.

### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

#### 3.1) Prueba lignina Klason

La prueba de lignina Klason realizada en esta fase, tuvo como propósito cuantificar la reducción de lignina luego del proceso de deslignificación. Los resultados obtenidos luego de desarrollar los pasos descritos en la metodología se resumen en la Tabla 1. Como se evidencia, el porcentaje de lignina en las tres muestras de madera natural fue de alrededor de 16%p/p. Los valores de las pruebas por duplicados se pueden ver detalladamente en el anexo A.

**Tabla 1.** Resultados de la prueba lignina Klason para los tres tipos de aserrín antes y después del proceso de deslignificación

TIPO DE	%LIGNINA	%LIGNINA	%REDUCCIÓN
MADERA	ASERRÍN NATURAL	ASERRÍN TRATADO	LIGNINA

	Valor prom.	Desviación	Valor prom.	Desviación	
Comercial	16,37	0,33	7,80	0,91	51,2
Cedro	16,76	1,48	7,47	0,98	55,4
Pino	16,07	1,22	15,28	0,98	4,9

Luego del proceso de deslignificación, los porcentajes de lignina promedio encontrados para el aserrín comercial, aserrín de cedro y aserrín de pino se redujeron a 7,80%, 7,47% y 15,28% respectivamente. Estos valores representan una significativa reducción de la lignina de hasta el 51% para el caso del aserrín comercial y 55% del aserrín de cedro luego del proceso de deslignificación. En el caso del aserrín de pino, solo se alcanzó una reducción de lignina de 4,9%. En general, estos datos demuestran que el proceso de deslignificación realizado es más eficiente en unas maderas con respecto a otras, lo que está directamente relacionado con la composición de las mismas.

### 3.2) Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno

En la Tabla 2 se presentan los valores determinados para el área superficial y volumen de poro de los aserrines naturales y deslignificado a partir del análisis de adsorción y desorción de nitrógeno. Las isotermas de adsorción y desorción obtenidas para los tres materiales, corresponden a isotermas tipo III según la clasificación IUPAC (Thommes, y otros, 2015). En el anexo B se puede visualizar el tipo de isoterma obtenido en este análisis.

**Tabla 2.** Resultados de área superficial y volumen de poro para las muestras de aserrín antes y después del proceso de deslignificación

MUESTRA	$A_{\text{Bet}}$ [m <sup>2</sup> /g]	VOLUMEN DE	DIÁMETRO DE
---------	--------------------------------------	------------	-------------

		PORO [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	PORO [nm]
Comercial Natural	0,47	0,0043	37
Comercial Deslignificada	0,12	0,0020	41
Cedro Natural	0,39	0,0010	20
Cedro Deslignificado	0,47	0,0039	44
Pino Natural	0,19	0,0015	47
Pino Deslignificado	0,07	0,0012	20

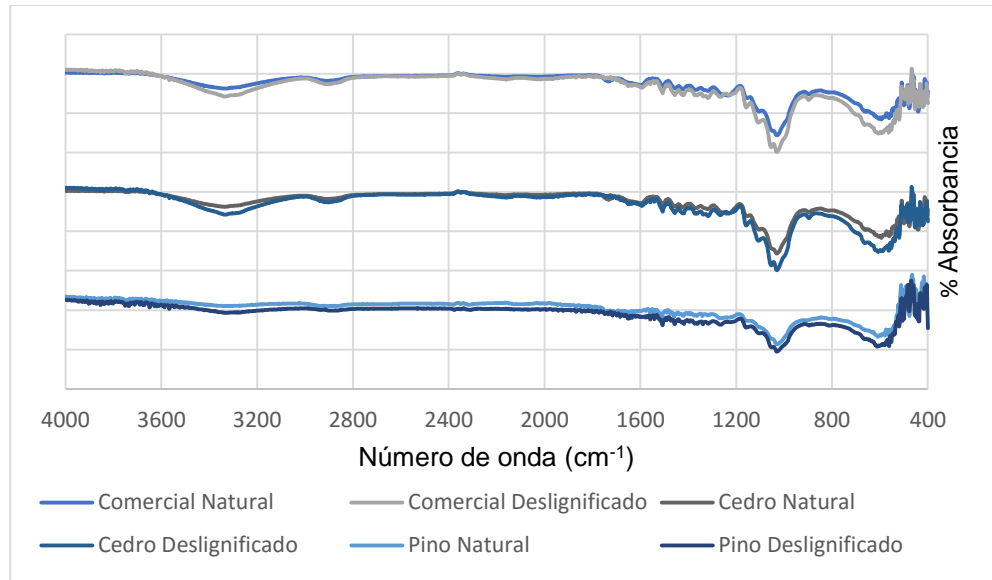
El aserrín comercial y aserrín de pino, según los resultados de la Tabla 2, experimentaron disminución en el área superficial luego del proceso de deslignificación. Este fenómeno ha sido reportado anteriormente por Jaramillo *et al.* (Torres Jaramillo , Morales Veléz, & Quintero Díaz, 2017) y es atribuido a la remoción de lignina en la madera usando NaOH; El hidróxido se adsorbe sobre la estructura de la celulosa, compuesto presente en los materiales lignocelulósicos, generando un hinchamiento de este compuesto orgánico, lo que reduce significativamente el área superficial del material.

Por otro lado, todas las muestras analizadas tienen un tamaño de poro en el rango de 20-47 nm, este valor permite asegurar que las muestras corresponden a un material mesoporoso (Thommes , y otros, 2015). El tamaño de poro aumento para el aserrín comercial y el aserrín de cedro luego del proceso de deslignificación. Esta tendencia no se pudo observar para el aserrín de pino, resaltando que este material fue el que presentó menor porcentaje de reducción de lignina. La formación de agujeros o el aumento del tamaño en los mismos puede ser atribuible al uso de NaOH en el proceso de deslignificación (González Suárez, Hernández Alfonso, & Pereda Reyes, 2019).

### 3.3) Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 2 se presenta la comparación de los espectros infrarrojos para las muestras de madera antes y después del proceso de deslignificación. Esta técnica permite determinar semicuantitativamente la estructura química de la lignina debido a que detecta las absorciones vibracionales características de ciertos grupos funcionales y estructura, y además proporciona información útil sobre los cambios estructurales experimentados por la lignina durante su modificación (Eddine El Mansouri , 2006).

Las bandas de absorción características de la lignina son:  $3400\text{ cm}^{-1}$  estiramiento O-H, las bandas entre  $3000\text{-}2842\text{ cm}^{-1}$  representan un estiramiento de C-H en grupos metilos y metileno, la banda alrededor de  $2850\text{ cm}^{-1}$  evidencia un estiramiento C-H<sub>2</sub>, el rango de bandas  $1738\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  muestra un estiramiento de C=O,  $1445\text{ cm}^{-1}$  estiramiento C-H<sub>3</sub>, las bandas  $1600\text{-}1500\text{-}1425\text{ cm}^{-1}$  representan vibraciones esqueléticas,  $1376\text{ cm}^{-1}$  muestra cambios en grupos O-H fenólicos,  $1258\text{ cm}^{-1}$  estiramiento C-O esqueletos aromáticos y las bandas  $1100\text{-}1060\text{-}1035\text{ cm}^{-1}$  deformación C-H [23,24,25]. Al tratar la lignina con un proceso alcalino, como el que se desarrolló en esta investigación, el proceso de deslignificación se deriva en la ruptura de los enlaces éter tipo  $\beta\text{-O-4}$ , el cual es el enlace principal en la lignina (Chávez-Sinfuentes & Domine, 2013) (Horikawa, y otros, 2019).

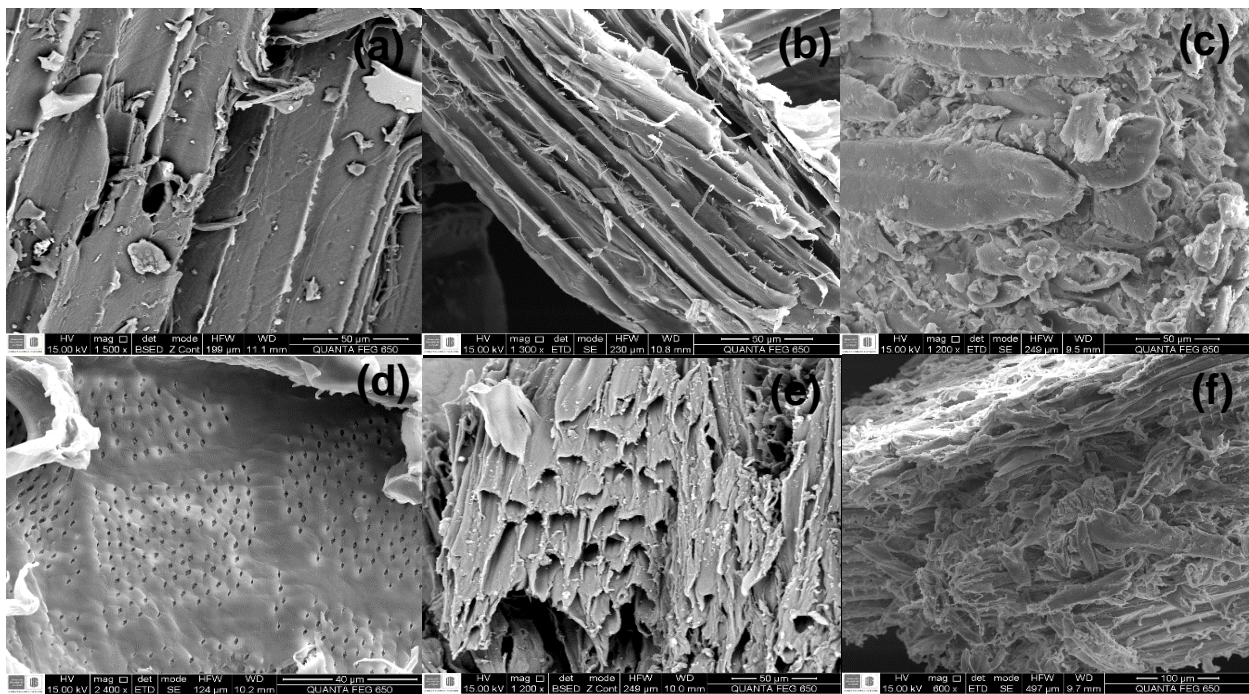


**Figura 2.** Espectro FTIR para las muestras de aserrín de madera comercial, cedro y pino en estado natural y deslignificado.

En los espectros obtenidos del análisis, no se observan cambios en la intensidad de todas las bandas características de la lignina, este hecho puede atribuirse a que la mayoría de las bandas relacionadas con este compuesto se superponen con la absorbancia de otros componentes de la pared celular de la madera, como la celulosa y la hemicelulosa (Horikawa, y otros, 2019). Las bandas en las que se aprecia un cambio de intensidad son las que presentan una longitud de onda de  $3300\text{ cm}^{-1}$ ,  $2900\text{ cm}^{-1}$  y  $1030\text{ cm}^{-1}$ , estas bandas corresponden al estiramiento O-H, estiramiento C-H y C-H en alcoholes primarios respectivamente (Eddine El Mansouri, 2006). Las bandas se muestran más intensas en el material natural con respecto al material deslignificado, lo que sugiere una variación en la lignina presente en el material deslignificado, el cambio es más evidente en las muestras de aserrín comercial y aserrín de cedro. Este hecho respalda los resultados encontrados con las pruebas de lignina Klason, los cuales evidencian variaciones en el contenido de lignina de las muestras luego de haber realizado el proceso de deslignificación.

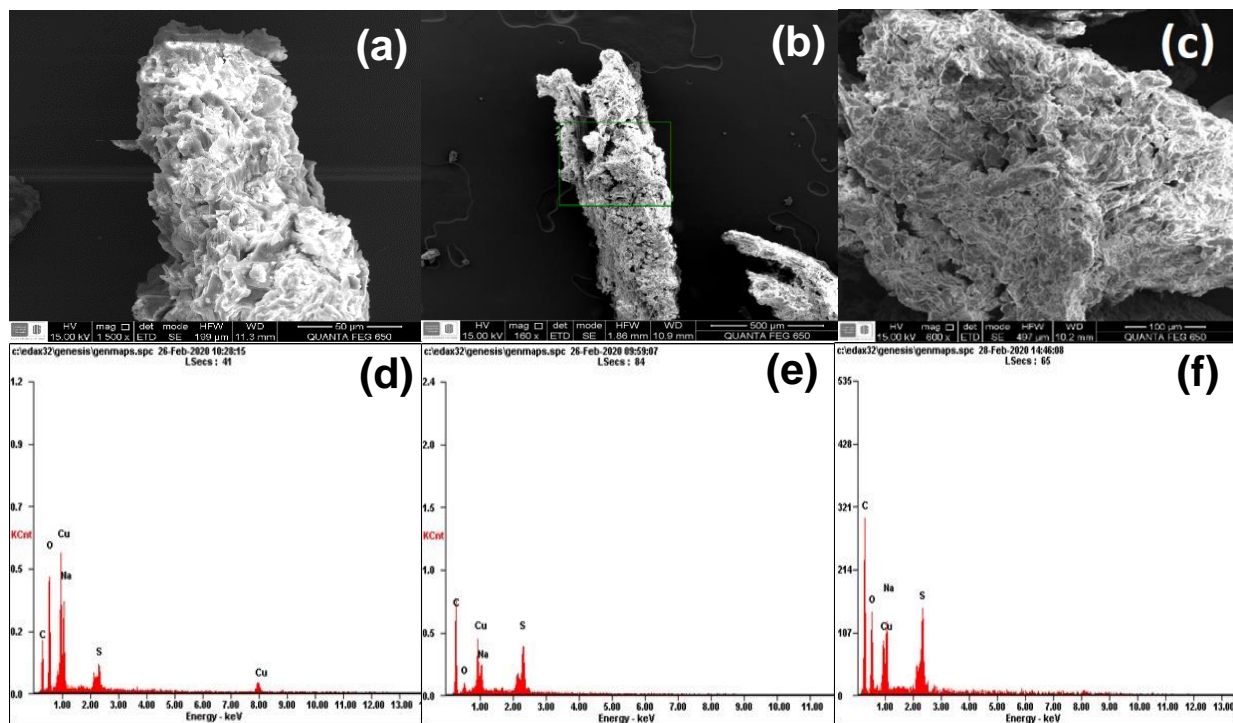
### 3.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Con las pruebas SEM se pudo observar, de manera cualitativa, el cambio en la morfología del aserrín en cada una de sus etapas a lo largo de la investigación. En la Figura 3 se muestran las micrografías obtenidas del análisis de la madera natural y deslignificada, en ellas se observó la ruptura de la estructura fibrosa del aserrín deslignificado en comparación con el aserrín natural, incluso en el caso del aserrín comercial deslignificado se evidenciaron pequeñas perforaciones en las fibras orgánicas que conforman el mismo (Figura 3, d.). Para finalizar el análisis morfológico, se observó la superficie del material superhidrofóbico (Figura 4), los cambios de esta frente a los materiales naturales y deslignificados son más evidentes, su estructura se torna mucho más rugosa y uniforme, debido a esto no es posible apreciar su estructura fibrosa característica.



**Figura 3.** Micrografías SEM de las muestras de aserrín comercial, cedro y pino en su estado natural y deslignificado (a) Imagen de la superficie del aserrín comercial en su estado natural, (b) Imagen de la superficie del aserrín de cedro en su estado natural, (c) Imagen de la superficie del aserrín de pino en su estado natural, (d) Imagen de la superficie del aserrín comercial deslignificado, (e) Imagen de la superficie del aserrín de cedro deslignificado, (f) Imagen de la superficie del aserrín de pino deslignificado.

A partir de los resultados de composición superficial obtenidos por EDS que se presentan en la Figura 4, se observa la presencia de elementos como cobre (Cu), azufre (S) y sodio (Na) en las muestras de aserrín superhidrofóbico. La existencia de estos compuestos en la superficie del material está relacionada con la etapa de impregnación para el tratamiento de superhidrofobicidad (presencia de Cu y S) y posibles remanentes que no fueron extraídos correctamente de la etapa de deslignificación (presencia de Na).

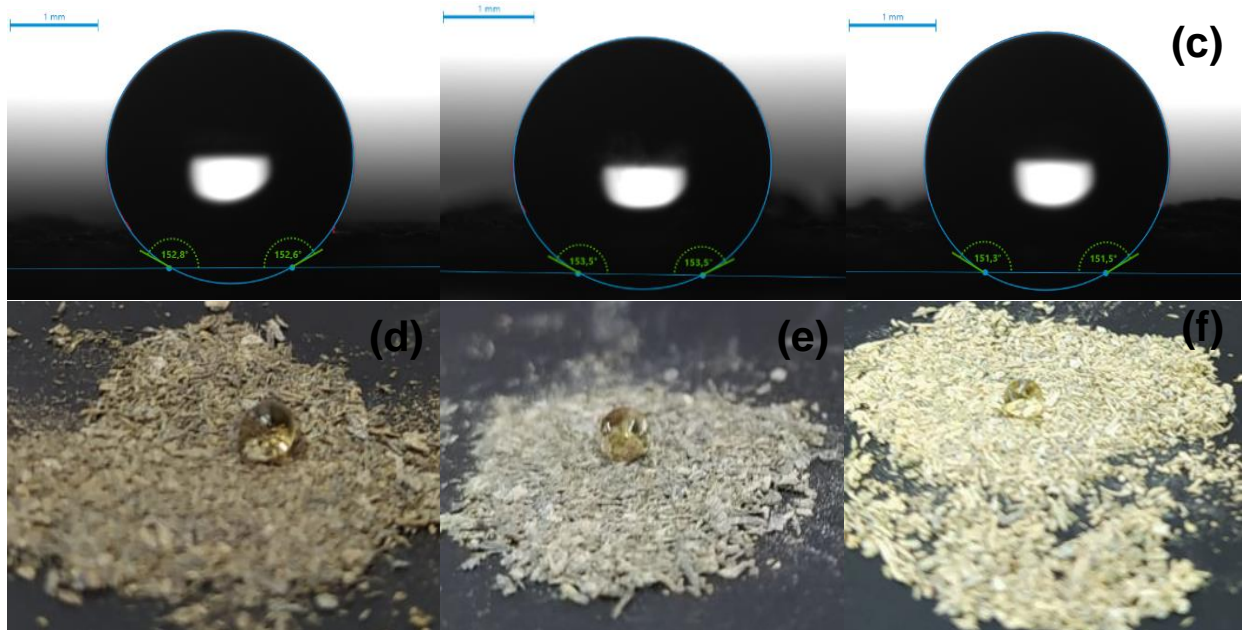


**Figura 4.** Micrografías SEM y diagramas de composición de las maderas de aserrín comercial, cedro y pino. (a) Imagen de la superficie del aserrín de madera comercial impregnado con 10% p/p de  $\text{CuSO}_4$ , (b) Imagen de la superficie del aserrín de cedro impregnado con 10% p/p de  $\text{CuSO}_4$ , (c) Imagen de la superficie del aserrín de pino impregnado con 10% p/p de  $\text{CuSO}_4$ , (d) Imagen del diagrama de la composición de la superficie del aserrín de madera comercial impregnado con 10% p/p de  $\text{CuSO}_4$ , (e) Imagen del diagrama de la composición de la superficie de cedro impregnado con 10% p/p de  $\text{CuSO}_4$ , (f) Imagen del diagrama de la composición superficie del aserrín de pino impregnado con 10% p/p de  $\text{CuSO}_4$ .

### 3.5) Pruebas de ángulo de contacto

Los ángulos de contacto fueron medidos para las muestras de aserrín natural y superhidrofóbico. Las imágenes mostradas a continuación fueron obtenidas del análisis realizado

a las muestras superhidrofóbicas, en específico, de las muestras de aserrín deslignificada e impregnadas con 10% p/p de  $\text{CuSO}_4$ . Las imágenes de los materiales en su estado natural no se presentan debido a que la gota de agua que se pone en contacto con la superficie del material se absorbe inmediatamente, por lo cual el ángulo de contacto en las muestras naturales es cero.



**Figura 5.** Imágenes de los resultados de las pruebas de ángulo de contacto para las tres clases de aserrín impregnados con 10% p/p de  $\text{CuSO}_4$  y comportamiento de la superficie de aserrín con el agua. (a) Ángulo de contacto aserrín de comercial impregnado 10%p/p  $\text{CuSO}_4$  (b) Ángulo de contacto aserrín cedro impregnado 10%p/p  $\text{CuSO}_4$  (c) Ángulo de contacto aserrín de pino impregnado 10%p/p  $\text{CuSO}_4$ , (d) Gota de agua sobre la superficie de aserrín comercial impregnado 10%p/p  $\text{CuSO}_4$ , (e) Gota de agua sobre la superficie de aserrín de cedro impregnado 10%p/p  $\text{CuSO}_4$ , (f) Gota de agua sobre la superficie de aserrín de pino impregnado 10%p/p  $\text{CuSO}_4$ .

En la Figura 5 se observa la formación de una gota casi esférica sobre la superficie del aserrín superhidrofóbico a la cual se le determinó el ángulo de contacto. Esto se produce por la deposición de determinados compuestos en una superficie cuya polaridad favorece la repulsión del líquido con el cual el material estará en contacto. Estos compuestos al no tener afinidad con dicho líquido, favorecen la formación de una micropelícula de aire la cual impide la mojabilidad del las capas externas de los sólidos (Gang, Huang , & Guo, 2019). El ángulo de contacto estático suele ser un indicador del carácter superhidrofóbico de los materiales, un material o superficie se considera superhidrofóbico si presenta un ángulo de contacto igual o superior a

150° ( $\theta > 150^\circ$ ) (Fajardo Puente , 2018). En los casos mostrados de los tres tipos de aserrín impregnados con 10% p/p de  $\text{CuSO}_4$  se observa que el ángulo de contacto es mayor a 150°, lo que indica que el tratamiento implementado en este proyecto y el uso de una concentración de 10% p/p de  $\text{CuSO}_4$  fue efectivo para la modificación del carácter hidrofóbico del aserrín.

En la Tabla 3 se resumen los valores de ángulo de contacto estático determinados para cada tipo de aserrín. Los resultados evidencian que la totalidad de muestras presentan un ángulo de contacto superior a 150°. Estos resultados corroboran que las impregnaciones con distintos porcentajes en peso de  $\text{CuSO}_4$  realizadas a los diferentes tipos de aserrín estudiados cumplieron el propósito de convertir el aserrín (con un ángulo de contacto igual a cero) en un material superhidrofóbico (ángulos de contacto mayores a 150°).

Cabe resaltar que el aserrín superhidrofóbico presenta ventaja frente al aserrín natural debido a la poca afinidad a adsorber agua del material tratado. Se pudo corroborar esta tendencia repulsiva al medir el ángulo de contacto, que además de mostrar valores muy elevados, propio de materiales superhidrofóbicos, logró mantener la gota empleada para realizar tal medición con su forma casi intacta al tocar la superficie del material, caso contrario a lo observado con el aserrín natural. Este hecho garantiza que el aserrín modificado adsorberá en mayor proporción el contaminante oleoso y es viable para ser usado como adsorbente de derrames de hidrocarburos en ambientes acuáticos.

**Tabla 3.** Resumen de los valores de ángulo de contacto determinados para cada tipo de aserrín

MUESTRA	%p/p CuSO <sub>4</sub>	ÁNGULO DE CONTACTO ESTÁTICO
Comercial	10	152,8°
	15	151,7°
	20	153,3°
Cedro	10	153,5°
	15	154,3°
	20	152,6°
Pino	10	151,5°
	15	153,9°
	20	154,9°

### 3.6) Pruebas de adsorción de crudo

La flotabilidad del material fue evaluada de manera visual de acuerdo con la norma ASTM F726-17. Es importante mencionar que los aserrines naturales y deslignificados sin el tratamiento de superhidrofobicidad, no cumplieron con los criterios de flotabilidad para ser usados como adsorbentes, en contraste con los aserrines sometidos al proceso de superhidrofobicidad que sí cumplieron con dicha prueba. Lo anterior se puede evidenciar en la Figura 6.



**Figura 6.** Prueba de flotabilidad de los aserrines de acuerdo con la norma ASTM F726-17. (a) Muestras de las tres clases de aserrín naturales y superhidrofóbicas sometidas a prueba de flotabilidad, (b) Muestras de aserrín natural sometidas a la prueba de flotabilidad, (c) Muestras de aserrín superhidrofóbico sometidas a la prueba de flotabilidad.

Los materiales naturales (0% p/p  $\text{CuSO}_4$ ) a pesar de no cumplir con la prueba de flotabilidad, fueron sometidos a la prueba de adsorción para tener un punto de referencia con el cual comparar los valores del material deslignificado y superhidrofóbico. Los resultados de estas pruebas de adsorción son presentados en la Tabla 4. Los valores por triplicado fueron reportados en el anexo C.

**Tabla 4.** Resultados de las pruebas de adsorción para las muestras de aserrín naturales, deslignificadas y superhidrofóbicas

MADERA	%CuSO <sub>4</sub>	TRATAMIENTO DESLIGNIFICACIÓN	VALOR PROM.	
			ADSORCIÓN (g crudo/ g aserrín)	DESVIACIÓN
Comercial	0	No	4,4	0,346
	10	Si	3,1	0,115
	15	Si	2,3	0,058
	20	Si	2,5	0,115
Cedro	0	No	5,9	0,603
	10	Si	3,6	1,286
	15	Si	2,3	0,100

Pino	20	Si	2,6	0,058
	0	No	2,4	0,265
	10	Si	2,5	0,173
	15	Si	2,2	0,529
	20	Si	2,3	0,265

Los resultados reflejan que todas las muestras de aserrín superhidrofóbico tienen una capacidad de adsorción de crudo de al menos 2,2 g crudo/ g aserrín. La madera que presentó mayor capacidad de adsorción en su estado natural fue el aserrín de cedro con 5,9 g crudo/g aserrín natural, este mismo, luego del proceso de deslignificación y del proceso de superhidrofobicidad con impregnación de  $\text{CuSO}_4$  de 10% p/p presentó la mayor capacidad de adsorción de todos los materiales superhidrofóbicos. Como se evidencia en la Tabla 4, los materiales naturales tienen una capacidad de adsorción mayor comparados con los materiales superhidrofóbicos, pero estos últimos poseen mayor afinidad con el petróleo y repulsión hacia el agua lo cual garantiza que la sustancia adsorbida sea únicamente el hidrocarburo. Además, la aplicación del tratamiento de superhidrofobicidad en el aserrín mejoró la flotabilidad del material.

Por otro lado, el porcentaje de  $\text{CuSO}_4$  impregnado en los tres tipos de madera influyó significativamente la adsorción de crudo. A partir de un análisis ANOVA de un solo factor con un grado de confiabilidad del 95%, realizado con ayuda del complemento de Excel Real Stat, se puede concluir que hay diferencias significativas en la adsorción de crudo en todas las maderas. Los porcentajes en los cuales se encontraron mayores diferencias fueron del 10% al 15% p/p de  $\text{CuSO}_4$  en todas las maderas, teniendo más potencial de adsorción el aserrín impregnado con

10% de  $\text{CuSO}_4$  en todos los casos; dicha afirmación es soportada por los resultados del análisis Tukey complementario a las pruebas ANOVA. El análisis estadístico se resume en tablas que se pueden ver con más detalle en el Anexo C.

Para determinar el impacto del tratamiento de deslignificación sobre la capacidad de adsorción de crudo se realizó la prueba de adsorción al aserrín comercial natural con el tratamiento de superhidrofobicidad, es decir, el material superhidrofóbico sin tratamiento de deslignificación. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.

**Tabla 5.** Resultados pruebas de adsorción para aserrín comercial superhidrofóbico sin el proceso de deslignificación

TIPO DE MADERA	%CuSO <sub>4</sub>	VALOR	
		PROM.ADSORCIÓN (g crudo/g aserrín)	DESVIACIÓN
Aserrín comercial natural	0	4,4	0,346
Aserrín comercial superhidrofóbico sin deslignificación	10	3,5	0,252
	15	3,1	0,058
	20	3,1	0,100
Aserrín comercial superhidrofóbico con deslignificación	10	3,1	0,115
	15	2,3	0,058
	20	2,5	0,115

Las muestras de aserrín superhidrofóbico sin el tratamiento de deslignificación mostraron un leve aumento en la adsorción de crudo frente a las muestras con el tratamiento de deslignificación. Esto es un indicativo de una mayor capacidad de adsorción de los materiales en los que no se realizó el tratamiento de deslignificación. Sin embargo, no se dispone de

información suficiente para determinar si el tratamiento de deslignificación afecta la selectividad en la adsorción de una emulsión aceite/agua, es decir, si el material es más selectivo para adsorber crudo o más selectivo para adsorber agua.

En resumen, los resultados mostraron que los tres tipos de madera luego de aplicar el tratamiento de superhidrofobicidad disminuyeron ligeramente su capacidad de adsorción de crudo con respecto al material natural. Sin embargo, el tratamiento de superhidrofobicidad aplicado fue efectivo para que los aserrines presentaran una fuerte repulsión hacia el agua de acuerdo con los resultados mostrados anteriormente de ángulo de contacto. Esto es una característica muy importante en el momento de la contención de un derrame de crudo, puesto que esta modificación permitirá una mayor adsorción de los hidrocarburos con respecto al agua.

Finalmente, un material orgánico comercializado para la limpieza de cuerpos de agua contaminados con crudo (cascarillas de nuez modificadas) fue sometido a una prueba de adsorción. Esto fue realizado con el fin de comparar el material que fue desarrollado en este trabajo con uno que se encuentra en el mercado. Las cascarillas de nuez fueron evaluadas según el protocolo de adsorción descrito en la metodología siguiendo la norma ASTM F726-17. El valor de adsorción promedio obtenido con este material fue en promedio de 1,77 g de petróleo/g cascarilla. Este valor fue inferior a los valores de adsorción reportados para los aserrines estudiados en este trabajo, lo cual indica el potencial de uso comercial de los materiales modificados en esta investigación para la contención de derrames de hidrocarburos en cuerpos de agua.

#### 4. CONCLUSIONES

Se afectó ligeramente la capacidad de retención del contaminante, al comparar el aserrín natural con el aserrín que fue sometido a los tratamientos de deslignificación y superhidrofobicidad para ser aplicado como adsorbente de crudo en ambientes acuáticos. El material con dichos tratamientos alcanzó valores promedio máximos de 3,6 gramos de adsorbato por gramo de adsorbente contra 5,9 gramos de adsorbato por gramo de adsorbente en el material natural. Los valores anteriores fueron reportados para el aserrín de cedro y son los más sobresalientes que se lograron obtener de las tres maderas.

Las virutas de madera sometidas a los tratamientos de deslignificación y superhidrofobicidad presentaron repulsión por el agua y afinidad por la fase oleosa. Las mediciones de ángulo de contacto entre el agua y el aserrín natural mostraron un valor de  $0^\circ$  y las mediciones del aserrín tratado superaron los  $150^\circ$ .

Se encontró diferencia significativa entre la capacidad de adsorción de los materiales deslignificados, impregnados con diferentes concentraciones de  $\text{CuSO}_4$  en el tratamiento de superhidrofobicidad. Las muestras que exhibieron mayor capacidad de adsorción fueron aquellas impregnadas con 10% p/p de sulfato de cobre en todos los tipos de madera.

Al comparar el aserrín preparado con la metodología propuesta en este trabajo, con cascarilla de nuez modificada disponible comercialmente, se encontró que el aserrín tratado con los tratamientos de deslignificación y superhidrofobicidad presenta casi un 53% de mayor capacidad de adsorción. Estos resultados muestran un alto potencial de comercialización del aserrín tratado en este trabajo.

## 5. RECOMENDACIONES

Debido a los altos impactos de los derrames de petróleo en ambientes acuáticos y la importancia de encontrar biomateriales que apoyen la contención y mitigación de los derrames se considera ampliar el estudio de los biomateriales como adsorbentes. Por lo tanto, se plantean las siguientes recomendaciones.

Realizar el proceso de deslignificación de la madera siguiendo un procedimiento que no involucre NaOH, para verificar con esto si el área superficial de la madera aumenta.

Someter todos los tipos de madera a el proceso de superhidrofobicidad sin deslignificación para comparar los valores y determinar si la deslignificación es viable.

**BIBLIOGRAFÍA**

- Abu Bakar , N., Hameed Sultan, M. T., Edyazuan Azni, M., Hariz Hazwan, M., & Hamdan Ariffin , A. (2018). Extraction and surface characterization of novel bast fibers extracted from the Pennisetum Purpureum plant for composite application. *Materialstoday proceedings*, 5, 21926-21935.
- Al-Majed, A. A., Adebayo, A. R., & Hossain, M. E. (2012). A sustainable approach to controlling oil spills . *Journal of Environmental Management* , 113(1), 213-227.
- Anunciado , T. R., Sydenstricker , T. D., & Amico, S. C. (2005). Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills. *Marine Pollution Bulletin* , 50(1), 1340-1346.
- Anouar , F., Elmchaouri, A., Taoufik, N., & Rakhila, Y. (2019). Investigation of the ion exchange effect on surface properties and porous structure of clay: Application of ascorbic acid adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7.
- Bai, X., Shen, Y., Tian, H., Yang, Y., Feng, H., & Li, J. (2019). Facile fabrication of superhydrophobic wood slice for effective water-in-oil emulsion separation. *Separation and Purification Technology*, 210(1), 402-408.
- Banerjee, S. S., Joshi, M. V., & Jayaram, R. V. (2006). Treatment of oil spill by sorption technique using fatty acid grafted sawdust. *Chemosphere*, 64(1), 1026-1031.

- Bhatnagar, A., & Sillanpää, M. (2010). Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment-A review. *Chemical Engineering Journal* , 157(1), 227-296.
- Brandão, P. C., Souza, T. C., Ferreira, C. A., Hori, C. E., & Romanielo, L. L. (2010). Removal of petroleum hydrocarbons from aqueous solution using sugarcane bagasse as adsorbent . *Journal of Hazardous Materials* , 175(1), 1106-1112.
- Carmody, O., Frost, R., Xi, Y., & Kokot, S. (2007). Adsorption of hydrocarbons on organo-clays. Implications for oil spill remediation. *Journal Of Colloid and Interface Science*, 305(1), 17-24.
- Castro Cardozo , A. F., & Pinilla Pradilla , J. S. (2017). Evaluación del rendimiento de adsorción del aserrín en diferentes tamaños de grano para contingencia de derrames de hidrocarburos en ambientes acuáticos. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander.
- Chávez-Sinfuentes , M., & Domine, M. E. (2013). Lignina, estructura y aplicaciones: Métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 4(4), 15-46.
- Chen, J., Zhang, W., Wan , Z., Li, S., Huang, T., & Fei, Y. (2019). Oil spills from global tankers:Status review and future governance. *Journal of Cleaner production*, 227(1), 20-32.
- Eddine El Mansouri , N. (2006). *Despolimerizacin de lignina para su aprovechamiento en adhesivos para producir tableros de partculas*. Tarragona : Universitat Rovira i Virgili.

- El-Din , G., Amer, A. A., Malsh, G., & Hussein, M. (2018). Study on the use of banana peels for oil spill removal . *Alexandria Engineering Journal* , 57(1), 2061-2068.
- Fajardo Puente , I. G. (2018). *Utilización de partículas modificadas de SiO<sub>2</sub>-Ag para la producción de tratamientos biocidas, superhidrofóbicos y oleofóbicos para materiales de construcción*. Puerto Real: Facultad de Ciencias y en la Facultad de Ciencias del Mar y Ambientales, Universidad de Cádiz.
- Fu, Q., Ansari , F., Zhou, Q., & Berglund, L. A. (2018). Wood Nanotechnology for strong, Mesoporous, and Hydrophobic Biocomposites for Selective Separation of Oil/Water Mixtures. *ACS Nano* .
- Gang, W., Huang , J., & Guo, Z. (2019). Energy-effective superhydrophobic nanocoating based on recycled eggshell. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* , 568(5), 20-28.
- González Suárez, A., Hernández Alfonso, G., & Pereda Reyes, I. (2019). Pretratamiento alcalino de bagazo de caña para mejorar la producción de biometano. *Centro azúcar* , 46(4).
- Horikawa, Y., Hirano, S., Mihashi, A., Kobayashi, Y., Zhai, S., & Sugiyama, J. (2019). Prediction of Lignin Contents from Infrared Spectroscopy: Chemical Digestion and Lignin/Biomass Ratios of *Cryptomeria japonica* . *Applied Biochemistry and Biotechnology*.
- Ifelebuegu, A. O., Nguyen, T. V., Ukotije-Ikwut, P., & Momoh, Z. (2015). Liquid-phase sorption characteristics of human hair as a natural oil spill sorbent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(1), 938-943.

- Kenes, K., Yerdos, O., Zulkhair, M., & Yerlan, D. (2012). Study on the effectiveness of thermally treated rice husks for petroleum adsorption . *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358(1), 2964-2969.
- Kumar Pandit, S., Krishnan Tudu, B., Mani Mishra, I., & Kumar, A. (2020). Development of stain resistant, superhydrophobic and self-cleaning coating on wood surface. *Progress in Organic Coatings*, 139.
- Rosales Castro , M., Honorato Salazar , J. A., Santos García , A. B., Pérez López , M. E., Hernández, G. C., & Sánchez Monsalvo , V. (2016). Composición química de las hojas y ramas de *Cedrela odorata* L. de dos plantaciones forestales como fuente de materia prima lignocelulósica. *Madera y Bosques* , 22(2), 131-146.
- Sidik, S. M., Jalil , A. A., Triwahyono , S., Adam , S. H., Satar, M. H., & Hameed, B. H. (2012). Modified oil palm leaves adsorbent with enhanced hydrophobicity for crude oil removal . *Chemical Engineering Journal* , 203(1), 9-18.
- Speight , J., & El-Gendy, N. ( 2018.). *Bioremediation of marine oil spills*.
- Thommes , M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *International Union of Pure and Applied Chemistry* .
- Torres Jaramillo , D., Morales Veléz, S. P., & Quintero Díaz, J. C. (2017). Evaluación de pretratamientos químicos sobre materiales lignocelulósicos. *Ingeniare. Revista Chilena de ingeniería* , 25(4).

- Tursi, A., De Vietro, N., Beneduci, A., Milella, A., Chidichimo, F., Fracassi, F., & Chidichimo, G. (2019). Low pressure plasma functionalized cellulose fiber for the remediation of petroleum hydrocarbons polluted water . *Journal of Hazardous Materials* , 373(1), 773-782.
- Zang, D., Liu, F., Zhang, M., Gao, Z., & Wang, C. (2015). Novel superhydrophobic and superoleophilic sawdust as a selective oil sorbent for oil spill cleanup . *Chemical Engineering Research and Design* , 102(1), 34-41.

## ANEXOS

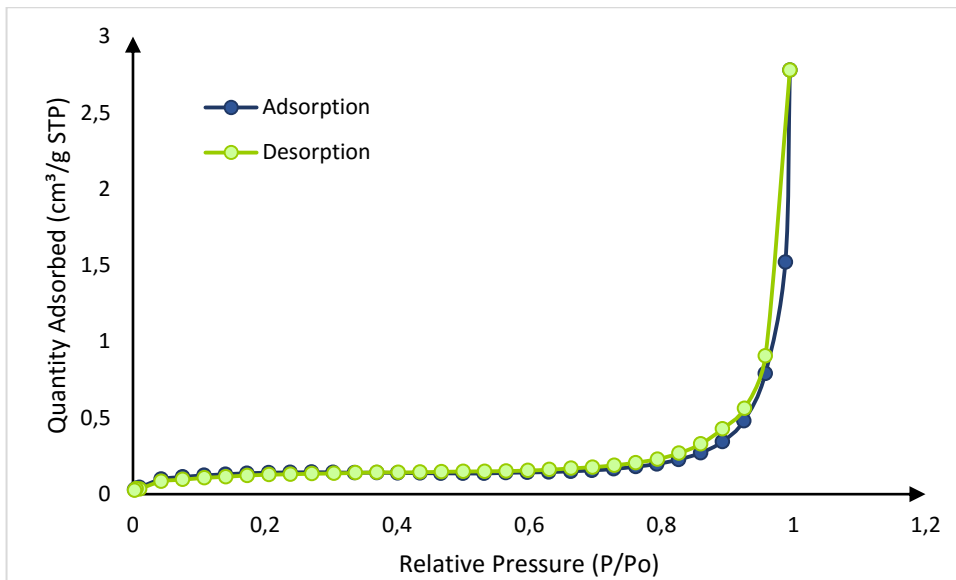
**Anexo A.** Tabla de registro de pruebas realizadas en el desarrollo de la caracterización del material

**Tabla A.1.** Resultados por duplicado de la prueba Lignina Klason.

MADERA	%LIGNINA ASERRÍN NATURAL	%LIGNINA ASERRÍN DESLIGNIFICADO
Comercial	16,14	7,34
	16,6	8,62
Cedro	17,81	8,16
	15,71	6,78
Pino	16,93	15,97
	15,21	14,59

**Anexo B.** Imagen de isoterma tipo III obtenida de las pruebas de adsorción y desorción de nitrógeno

**Figura B.1.** Imagen de isoterma de adsorción y desorción de nitrógeno de la muestra de aserrín comercial natural.



**Anexo C.** Tablas de registro de datos obtenidos según norma ASTM F 726-17**Tabla C.1.** Resultados pruebas de adsorción por triplicado para todas las muestras de aserrín natural, deslignificado y superhidrofóbico.

MADERA	%CuSO <sub>4</sub>	VALOR DE ADSORCIÓN (g petróleo/g aserrín)		
Comercial	0	4,0	4,6	4,6
	10	3	3,2	3,2
	15	2,3	2,3	2,4
	20	2,6	2,4	2,6
Cedro	0	5,3	6,5	6
	10	2,7	3,1	5,1
	15	2,3	2,2	2,4
	20	2,6	2,6	2,7
Pino	0	2,2	2,7	2,4
	10	2,4	2,4	2,7
	15	2,0	2,8	1,8
	20	2,6	2,1	2,2

**Tabla C.2.** Resultados pruebas de adsorción por triplicado para todas las muestras de aserrín comercial superhidrofóbico sin deslignificación.

MATERIAL	%CuSO <sub>4</sub>	VALOR DE ADSORCIÓN (g petróleo/g aserrín)		
Aserrín comercial superhidrofóbico	10	3,2	3,5	3,6
	15	3,2	3,1	3,1
sin deslignificación	20	3,2	3,0	3,0

**Anexo D.** Análisis estadístico ANOVA y Tukey para los tres tipos de maderas impregnadas con diferentes porcentajes de CuSO<sub>4</sub>**Tabla D.1.** Resultados análisis ANOVA para el aserrín comercial

Grupo	Suma	Media	Varianza	Alfa SS	0,05 Error estándar
COBRE 10%	6,20	3,1	0,02	0,02	0,08
COBRE 15%	4,60	2,3	0	0	0,08
COBRE 20%	5,00	2,5	0,02	0,02	0,08

## ANOVA

Fuentes	SS	df	MS	F	Valor P
Entre Grupos	0,69	2	0,35	26	0,01
Dentro de los grupos	0,04	3	0,01		
Total	0,73	5	0,15		

**Tabla D.2.** Resultados análisis Tukey para el aserrín comercial.

Grupo	media	n	ss	df	q crítico
COBRE					
10%	3,10	2	0,02		
COBRE					
15%	2,30	2	0		
COBRE					
20%	2,50	2	0,02		
Total		6	0,04	3	5,91

Grupo 1	Grupo 2	Media	Error estándar	q estadístico	Inferior	Superior	Valor P	Media crítica
COBRE	COBRE							
10%	15%	0,80	0,08	9,80	0,32	1,28	0,01	0,48
COBRE	COBRE							
10%	20%	0,60	0,08	7,35	0,12	1,08	0,03	0,48
COBRE	COBRE							
15%	20%	0,20	0,08	2,45	-0,28	0,68	0,33	0,48

**Tabla D.3.** Resultado análisis ANOVA para el aserrín de cedro

Grupo	Suma	Media	Varianza	Alpha S	0,05 Error estándar
COBR					
E 10%	8,90	2,97	0,05	0,11	0,09
COBR					
E15%	6,90	2,3	0,01	0,02	0,09
COBR					
E 20%	7,90	2,63	0,00	0,01	0,09

## ANOVA

Fuentes	SS	df	MS	F	Valor P	F crítico	RMSSE	Omega Sq
Entre Grupos	0,67	2	0,33	15	0,00	5,14	2,24	0,76
Dentro de los grupos	0,13	6	0,02					
Total	0,80	8	0,10					

**Tabla D.4.** Resultado análisis Tukey para el aserrín de cedro.

Grupo	media	n	ss	df	q crítico
COBRE 10%	2,97	3	0,11		
COBRE 15%	2,30	3	0,02		
COBRE 20%	2,63	3	0,01		
Total		9	0,13	6	4,34

Grupo 1	Grupo 2	Media	Error estándar	q estadístico	Inferior	Superior	Valor P	Media critica
COBRE 10%	COBRE 15%	0,67	0,09	7,75	0,29	1,04	0,00	0,37
COBRE 10%	COBRE 20%	0,33	0,09	3,87	-0,04	0,71	0,07	0,37
COBRE 15%	COBRE 20%	0,33	0,09	3,87	-0,04	0,71	0,07	0,37

**Tabla D.5.** Resultado análisis ANOVA para el aserrín de pino.

Grupo	Suma	Media	Varianza	SS	Alfa	Error estándar
COBRE 10%	7,50	2,5	0,03	0,06	0,05	0,11
COBRE 15%	5,60	1,87	0,01	0,03		0,11
COBRE 20%	6,90	2,3	0,07	0,14		0,11

## ANOVA

Fuentes	SS	df	MS	F	Valor P	Fcritico	RMSE	Omega
Entre Grupos	0,63	2	0,31	8,32	0,02	5,14	1,67	0,62
Dentro de los grupos	0,23	6	0,04					
Total	0,86	8	0,11					

**Tabla D.6.** Resultado análisis Tukey para el aserrín de pino.

Grupo	media	n	ss	df	q critico
COBRE 10%	2,5	3	0,06		
COBRE 15%	1,87	3	0,03		
COBRE 20%	2,3	3	0,14		
Total		9	0,23	6	4,34

<i>Grupo 1</i>	<i>Grupo 2</i>	<i>Media</i>	<i>Error estándar</i>	<i>q estadístico</i>	<i>Inferior</i>	<i>Superior</i>	<i>Valor P</i>	<i>Media crítica</i>
COBRE 10%	COBRE 15%	0,63	0,11	5,64	0,15	1,12	0,02	0,49
COBRE 10%	COBRE 20%	0,2	0,11	1,78	-0,29	0,69	0,46	0,49
COBRE 15%	COBRE 20%	0,43	0,11	3,86	-0,05	0,92	0,07	0,49