



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

COLEGIO DE INGENIERÍA EN MATERIALES

**“EVALUACIÓN DE RESIDUOS DEL DESTILADO DE
ACEITE USADO DE MOTOR COMO MATERIAL
ADSORBENTE”**

TESIS

Para obtener el título de:

INGENIERO EN MATERIALES

PRESENTA:

JOCELYN ITZEL SOTO GONZÁLEZ

ASESOR:

DR. MANUEL SÁNCHEZ CANTÚ

CO-ASESOR:

DRA. JUANA DEISY SANTAMARIA JUÁREZ

FECHA: 12 ENERO DE 2023

AGRADECIMIENTOS

Antes que nada, le agradezco a la vida y a Dios por permitirme concluir esta etapa, por darme la sabiduría y guiarme a través de los años, por llenarme de bendiciones, experiencias, logros y fracasos que han contribuido a mi formación.

Le agradezco inmensamente a mi madre por todo el apoyo, amor y motivación que me ha brindado en esta etapa y durante toda mi vida. Mamita chula nunca terminaré de pagarte y agradecerte todo lo que has hecho por mí, gracias a ti soy la mujer que soy. Has llenado mi vida de confianza y seguridad, siempre apoyaste e impulsaste cada uno de mis proyectos, metas y anhelos. Hoy te entrego mi tesis, un logro que es por ti y para ti mamita. Este solo es el inicio de una nueva etapa donde buscaré crecer y mejorar profesionalmente y como persona para ser tan grande como tú, pues he tenido el mejor ejemplo de quien quiero llegar a ser. Gracias por nunca dejarme sola, por no dejarme caer y tomar mi mano en todo momento. Te amo con el alma Laura.

A mi papá, aquel hombre que me amó tanto, que siempre quiso verme bien y feliz. Gracias por cuidarme, protegerme, hacerme fuerte y alentar cada uno de mis proyectos. Dejaste en mí una gran huella, mucho de lo que soy es gracias a ti y te llevaré siempre conmigo. Estoy segura de que estaría orgulloso de donde estoy y lo que he logrado. Esté donde esté, este logro también es para él. Te amo, pa.

A mi hermana y familia, por el gran apoyo que me han dado y ser un gran sostén para concluir esta etapa. Hermana gracias por todo el amor que me has dado, por aconsejarme y guiarme a través de estos años. Llegar a ver a las güeras me levantaba de un día complicado. Los amo.

Gracias vida, por ser gran parte de este ciclo, por apoyarme, ayudarme y motivarme día con día, por recordarme lo capaz que soy y por no dejarme sola incluso en los momentos malos, pesados y difíciles. Gracias por escuchar y ser parte de cada duda, bache, avance, resultado y de cada emoción que me ha dejado este proyecto. Te amo, 7.

Dr. Manuel Sánchez Cantú, ha sido parte fundamental de mi vida como universitaria, amplió mi perspectiva y me mostró el potencial de la carrera; además de brindarme su conocimiento como profesor me ha compartido sus experiencias profesionales y consejos. Le agradezco enormemente la confianza que ha depositado en mí para desarrollar este

proyecto. Cada ocasión que cuestionó, exigió o llamó la atención me ha servido para crecer y mejorar. Gracias por ser mi guía en el principio, durante y final de este ciclo. Por seguir alentándome y apoyándome a salir, crecer y desarrollarme profesionalmente. Le tengo un gran cariño, que la vida lo siga llenando de salud y bendiciones a usted y a su familia.

A la Dra. Juana Deisy Santamaría Juárez por todo su apoyo, paciencia y disposición a través de este trabajo de investigación. Gracias por compartir conmigo sus conocimientos y por siempre darme la tranquilidad y seguridad de que todo saldrá bien.

A mis sinodales, la Mtra. Carolina Osnaya Gamboa y a la Mtra. Mayté Juárez Meneses por su tiempo, observaciones, disposición y contribución en la mejora de este proyecto. Mtra. Carolina, gracias por compartirme sus conocimiento y enseñarme a trabajar mejor en el laboratorio. Mtra. Mayte, gracias por todo el apoyo y disposición que me brindó para trabajar en el laboratorio.

A Fede, por ser un gran guía, por compartir conmigo sus conocimientos y experiencias que fueron fundamentales para desarrollar este trabajo de investigación. Gracias Fede por escucharme, aconsejarme y ayudarme a no repetir todos mis experimentos.

A mis compañeros del laboratorio, Claudia, Ulises, Levi y Jorge, con ustedes compartí muchos buenos momentos y risas. Hicieron que aquellos días cansados o pesados fueran mejores. Claudia, gracias por el apoyo que me diste, por compartir aquellos conocimientos que me aportaron durante este proyecto, por las risas y las grandes pláticas.

A mis amigos que han sido un gran soporte en lo académico y personal, que me han llenado de alegrías, felicidad, cariño y apoyo. Le agradezco a la vida por haberlos puesto en mi camino.

Finalmente, le agradezco a la facultad por su formación, por darme las herramientas y conocimientos para desarrollarme profesionalmente.

ÍNDICE TEMÁTICO

AGRADECIMIENTOS	2
RESUMEN	8
INTRODUCCIÓN	9
CAPÍTULO I ANTECEDENTES	11
1.1 LUBRICANTES	12
<i>1.1.1 Propiedades de los aceites lubricantes.</i>	13
<i>1.1.2 Clasificación de los aceites lubricantes.</i>	14
<i>1.1.2.1 API</i>	14
<i>1.1.2.2 SAE</i>	14
1.2 ACEITES USADOS	16
<i>1.2.1 Efectos de los aceites usados.</i>	17
<i>1.2.1.1 Influencia de aceites usados en aguas.</i>	17
<i>1.2.1.2 Influencia de aceites usados en suelos.</i>	18
<i>1.2.1.3 Influencia de aceites usados en el aire.</i>	18
<i>1.2.1.4 Efectos del aceite usado sobre la salud.</i>	18
1.2.2 RECUPERACIÓN Y RECICLADO DE LOS ACEITES USADOS	19
<i>1.2.2.2 Reacondicionamiento</i>	20
<i>1.2.2.3 Regeneración</i>	20
<i>1.2.2.4 Destilación</i>	24
1.3 COLORANTES	26
<i>1.3.1 Clasificación de los colorantes</i>	26
<i>1.3.1.1 Clasificación tintórea</i>	26
<i>1.3.1.2 Clasificación química de los colorantes</i>	27
<i>1.3.1.3 Índigo</i>	29
<i>1.3.1.4 Índigo Carmín</i>	29
<i>1.3.2 Métodos de tratamiento para la remoción de colorantes</i>	30
<i>1.3.2.1 Adsorción</i>	34
1.4 Bibliografía	35
CAPÍTULO II. METODOLOGÍA	39
2.1 Reactivos, materiales y equipos	40
<i>2.1.2 Producción del residuo</i>	41
<i>2.1.3 Preparación del residuo</i>	42
<i>2.1.4 Preparación del colorante índigo carmín</i>	43
2.2 Caracterización del residuo	43



2.2.1	<i>Análisis elemental</i>	44
2.2.2	<i>Difracción de Rayos X</i>	44
2.2.3	<i>Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)</i>	44
2.2.4	<i>Adsorción-desorción de Nitrógeno</i>	44
2.3	Evaluación del residuo	44
2.4	Bibliografía	45
CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN		48
3.1	<i>Resultados de la destilación de aceite usado de motor</i>	48
3.2	Análisis Elemental (EDS)	50
3.3	Difracción de Rayos X (DRX)	53
3.4	Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	55
3.5	Adsorción-desorción de nitrógeno	56
3.6	Caracterización del azul índigo carmín	57
3.7	Espectros UV/Vis de los residuos sólidos generados.....	58
3.8	Remoción del índigo carmín	62
3.9	Efecto del pH.....	64
3.10	Mecanismo de decoloración.....	65
3.11	Bibliografía	66
Capítulo IV. Conclusiones		69
Anexos		72

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo I. Antecedentes

Figura 1.1 Estructura molecular del colorante índigo	29
Figura 1.2 Estructura molecular del colorante índigo carmín	30

Capítulo II. Metodología

Figura 2.1 400 g de aceite usado de motor recuperado	41
Figura 2.2 Sistema de destilación simple	42
Figura 2.3 Residuo generado, a) recién recuperado, b) después de moler.	42
Figura 2.4 Solución del colorante índigo carmín a 50 ppm	43

Capítulo III. Resultados y discusión

Figura 3.1 Residuos sólidos generados. a) RAMU0, b) RAMU1, c) RAMU3, d) RAMU5.....	49
Figura 3.2 Espectros de análisis para a)RAMU0, b) RAMU1, c) RAMU3 y d) RAMU5.....	51
Figura 3.3 Espectros de difracción presentados e identificados para cada residuo sólido generado	53
Figura 3.4 Espectros de difracción extraídos de las fichas JCPDS correspondientes a: a) $\text{Ca}(\text{OH})_2$, b) CaO , c) $\text{Ca}(\text{CO}_3)$, d) $\text{Ca}(\text{SO}_4)$, e) $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$, f) ZnO , g) $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$	54
Figura 3.5 Microscopías Electrónicas de Barrido de los residuos sólidos a)RAMU0, b)RAMU1, c)RAMU3, d)RAMU5	56
Figura 3.6 Espectro UV/Visible del azul índigo carmín	58
Figura 3.7 Espectro de absorción del leuco índigo carmín	59
Figura 3.8 Espectros UV/Vis generados para los residuos sólidos generados y el óxido de calcio en solución de índigo carmín. a) RAMU0, b) RAMU1, c) RAMU3, d) RAMU5 y e) $\text{Ca}(\text{OH})_2$..	61
Figura 3.9 Porcentaje de remoción vs tiempo de la solución de índigo carmín en presencia de los diferentes residuos sólidos	62
Figura 3.10 Fotografías del cambio de color para cada residuo a)RAMU0, b) RAMU1,c) RAMU3, d) RAMU, e) $\text{Ca}(\text{OH})_2$	63
Figura 3.11 Evaluación de pH de los residuos generación a diferentes concentración de CaO respecto al tiempo.....	64
Figura 3.12. Mecanismo de decoloración del índigo carmín en presencia del residuo sólido y óxido de calcio	65
Anexos	
Figura a.1 Curva de calibración a altas concentraciones	73
Figura a.2 Curva de calibración a bajas concentraciones	74



ÍNDICE DE TABLAS

Capítulo I. Antecedentes

Tabla 1.1	Sistema de clasificación API para aceites de motor. “S”, Spark combustion.....	15
Tabla 1.2	Sistema de clasificación API para aceites de motor. “C”, Combustion by compresion..	15
Tabla 1.3	Límites contaminantes de aceites usados	17
Tabla 1.4	Tipos de procesos de regeneración de aceites usados.	23
Tabla 1.5	Clasificación de los colorantes de acuerdo con su método de aplicación.	26
Tabla 1.6	Clasificación química de los colorantes	28
Tabla 1.7	Tratamientos químicos, físicos y biológicos empleados para la remoción de colorantes.	31

Capítulo III. Resultados y Discusión

Tabla 3.1	Balance de materia para el destilado de aceite usado de motor a diferentes concentraciones de CaO	49
Tabla 3.2	Composición elemental de los residuos sólidos variando su concentración de CaO	52
Tabla 3.3	Área específica de los residuos generados	57

RESUMEN

En este trabajo de investigación se llevó a cabo la destilación del aceite usado de motor como proceso de refinamiento, incorporando el óxido de calcio como aditivo ya que favorece en la eliminación de humedad y la disminución del contenido de azufre presente. A raíz de esto se obtuvieron subproductos con alto contenido de carbono y algunos metales pesados que hasta el día de hoy han sido considerados residuos.

Por lo anterior, y teniendo un enfoque total en los residuos sólidos y, variando las concentraciones de óxido de calcio teniendo muestras al 0, 1, 3 y 5% de este, se realizó su caracterización mediante el uso de técnicas como análisis elemental (EDS), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Difracción de Rayos X (DRX) y adsorción-desorción de nitrógeno a -196°C , para posteriormente evaluarlos como material adsorbente.

La composición química obtenida mediante EDS mostró un material con alto contenido de carbono para el residuo obtenido de la destilación del aceite usado de motor sin aditivo, por otro lado, los residuos resultantes de las destilaciones variando la concentración de óxido de calcio presentaron la formación de nuevos compuestos.

Los resultados por DRX evidencio una mezcla de fases constituida por la presencia de óxido de calcio (CaO), hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), fosfato de calcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), carbonato de calcio en su fase calcita ($\text{Ca}(\text{CO}_3)$), óxido de zinc (ZnO), etc.

Las microscopias obtenidas mediante SEM permitieron observar la morfología y calcular el tamaño promedio de partícula, demostrando que posee características morfológicas similares al negro de carbón generado a partir de los procesos de combustión de hidrocarburos. La adsorción-desorción de nitrógeno determino áreas específicas por debajo de los carbones activados comerciales, no obstante, se corroboró la influencia del tamaño promedio de partícula respecto al área superficial específica.

Los espectros de UV/Vis determinaron que la banda principal del colorante índigo carmín perteneciente al grupo cromóforo localizada a 610 nm disminuyó en los cuatro residuos, con la diferencia de que el residuo sólido sin óxido de calcio presentó la adsorción del colorante, de lo contrario, los otros tres residuos provocaron la decoloración por la ruptura del grupo cromóforo y la generación de una nueva banda correspondiente al Leuco índigo carmín a 375 nm.

Finalmente, los resultados de las pruebas de pH demostraron que la decoloración del azul índigo carmín gracias a la ruptura del grupo cromóforo y la formación del intermediario se debió al cambio ocasionado por el óxido de calcio en el pH de los residuos evaluados.

INTRODUCCIÓN

Actualmente se necesitan materiales derivados del petróleo para evitar la fricción en las piezas del equipo o maquinaria industrial, así como en sistemas hidráulicos, tales como la gasolina, el diesel y los aceites de motor, los cuales suelen ser desechados al terminar su vida útil.

Por lo anterior, se estima que en México cada año se generan más de 325 millones de litros de aceites usados, que han sido contaminados con grandes concentraciones de metales pesados como el Cobre, Aluminio, Níquel, Cromo, Plomo, Molibdeno, Manganeso y Estaño, lo que los hace potencialmente peligroso para el ambiente.

Debido al gran índice de contaminación por aceites usados de motor se han desarrollado e implementado alternativas y tecnologías en el reciclado y reutilización para su disminución. Dentro de estas alternativas, la regeneración o refinamiento se destaca ya que permite eliminar los contaminantes presentes en la muestra obteniendo un producto con alta pureza. Así mismo, la destilación que es un método de refinamiento del aceite usado de motor es mayormente aplicada gracias a la efectividad de separación del agua y elementos metálicos presentes, además de alcanzar un producto combustible relativamente puro y con características similares a la gasolina y el diésel.

Hoy en día se busca constantemente que el producto refinado tenga las mejores características, y, para ello se hace uso de aditivos, en particular el óxido de calcio que gracias al artículo de Aydin e Ilkilc se ha demostrado que favorece en la eliminación de humedad y la disminución del contenido de azufre. Sin embargo, se ha ignorado que, dada la composición de este derivado del petróleo y al finalizar el proceso de destilación se obtiene un subproducto con alto contenido de carbono y con algunos elementos metálicos en su composición. Ahora bien, dado que no existen estudios anteriores acerca del aprovechamiento de este material, en la mayoría de los casos son desechados sin estudiar sus posibles áreas de oportunidad y, considerando la gran cantidad de aceite usado de motor que



se genera día a día en nuestro país, este residuo podría representar una cantidad significativa para su estudio.

Por tal motivo, en este trabajo de investigación se llevó a cabo la recuperación del residuo sólido generado tras la destilación del aceite usado de motor variando la concentración del óxido de calcio con el objetivo de obtener distintos tipos de residuos de acuerdo con la concentración de aditivo. Además, buscando generar conocimiento nuevo acerca de este subproducto, se analizó e identificó cada uno mediante técnicas de caracterización y, finalmente, con base en la caracterización se evaluaron como material adsorbente en la remoción del colorante índigo carmín, donde la concentración de óxido de calcio es una variable que influye en su capacidad de remoción.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

“Nada en la vida es para ser temido, es solo para ser comprendido. Ahora es el momento de entender más, de modo que podamos temer menos”

Marie Curie.

1.1 LUBRICANTES

Dentro de todo sistema mecánico existe el contacto directo entre dos o más cuerpos sólidos que interfieren entre sí provocando una gran cantidad de energía en calor y en desgaste. Para la protección de las superficies que están en contacto es necesaria la presencia de una sustancia que evite el desgaste por la fricción que se produce tras el rozamiento, de ahí surge la necesidad de un “lubricante” que prolongue la vida de la máquina [1].

Un aceite lubricante se define como aquellas sustancias derivadas del petróleo, generalmente provenientes de una mezcla de diversos tipos de hidrocarburos con el objetivo de disminuir la fricción de piezas rodantes y/o rodantes, proteger contra la corrosión, enfriar y limpiar los sistemas, etc. En otras palabras, son sustancias con una combinación de aceites como base que le confieren sus características lubricantes, y, aditivos que mejoran su rendimiento, tiempo de vida útil y eficiencia. Los aceites base están compuestos por hidrocarburos entre el 75% y el 85% de la composición total [2].

Como se menciona, los aceites lubricantes están constituidos por una base lubricante la cual provee las características lubricantes primarias. Actualmente se utilizan como bases lubricantes tres tipos o clases de aceites que se diferencian entre sí por su origen: aceites minerales, son aquellos que proceden de la destilación fraccionada del petróleo crudo, y son elaborados a través de múltiples procesos en refinerías; aceites sintéticos, son productos que no proceden del petróleo, son creados por subproductos petrolíferos combinados en procesos de laboratorio, mediante una síntesis con complejas reacciones químicas para modificar la estructura molecular de sus componentes; y semisintéticos que resultan de la combinación de aceites vegetales en procesos de síntesis.

El aceite base debe estar acompañado de aditivos o se degradará rápidamente, los aditivos son compuestos químicos que se adicionan a la base para otorgarle propiedades específicas. Algunos aditivos le confieren propiedades nuevas y útiles a un lubricante. Sin embargo, pueden tener efectos colaterales negativos, especialmente si su dosis es excesiva o si se presentan reacciones secundarias entre estos. Los aditivos se incorporan a los aceites en diversas proporciones, desde partes por millón, hasta el 20% en peso de algunos aceites de motor. Fundamentalmente, los aditivos tienen como objetivo: limitar el deterioro del

lubrificante a causa de fenómenos químicos ocasionados por su actividad o entorno, proteger la superficie lubricada de la agresión de ciertos contaminantes y mejorar las propiedades físico-químicas del lubricante [3].

1.1.1 Propiedades de los aceites lubricantes.

Existe una amplia variedad de propiedades en los aceites lubricantes, sin embargo, cada una de estas es específica de acuerdo con el tipo de lubricante que se tiene, aunque se pueden identificar propiedades generales como, el color, densidad, viscosidad, punto de inflamación, estabilidad química, etc. [4].

El color se asocia directamente con el estado del aceite, donde el color indica la degradación o contaminación a la que ha sido sometido el lubricante a lo largo de su función en el motor. En el caso de un aceite lubricante nuevo, los colores oscuros o turbios indican una defectuosa o mala purificación durante el proceso de refinación.

La densidad se relaciona con la naturaleza del aceite lubricante, origen del crudo y el punto de destilación. Esta propiedad oscila entre los 0.8 – 0.9 siendo menores que la unidad.

La viscosidad es de las propiedades más importantes para un lubricante, ya que es la resistencia de un líquido a fluir, dependiendo de las fuerzas intermoleculares que ahondan dentro de este. Esta se ve afectada por condiciones ambientales, como la temperatura, la presión y la presencia de aditivos que componen a la sustancia.

El punto de inflamación se determina a la mínima temperatura a la cual los vapores inflamables se desprenden y tienen acción en presencia de llama o punto incandescente. Considerando que los aceites lubricantes trabajan a altas temperaturas al estar en contacto con el motor, este valor debe ser lo más alto posible. De la misma manera, es importante determinar el punto de combustión ya que, si se sobrepasa el punto de inflamación, el aceite se incendiará de modo permanente y ardora por un corto tiempo.

Por último, y de las propiedades más importantes dentro de un aceite lubricante se encuentra su estabilidad química, al ser una sustancia en movimiento constante, arrastra aquellas partículas formadas por el propio desgaste de las piezas en contacto y se contamina de partículas de polvo, agua, metales pesados, combustible, etc. por esta razón debe tener una

gran estabilidad química para resistir la degradación y formación de subproductos sin que se generen reacciones secundarias adversas [5].

1.1.2 Clasificación de los aceites lubricantes.

Existen diversas clasificaciones de este tipo de lubricantes, la más común es de acuerdo con su composición, aceites lubricantes minerales, vegetales, sintéticos y semisintéticos. También existen otras clasificaciones en base a ciertas normas vigentes, pero dentro de las clasificaciones más utilizadas actualmente se encuentran según su viscosidad (SAE) y según sus requerimientos industriales (API).

1.1.2.1 API

Para establecer un sistema de clasificación según la calidad y tipo del servicio para el que son aptos, el American Petroleum Institute ha diseñado una nomenclatura según el tipo de motor al que se le va a aplicar el lubricante. Esta clasificación se presenta en la tabla 1 y consta de dos letras: la primera letra determina el tipo de combustible del motor para el que fue diseñado el aceite, utilizándose una “S” para motores a gasolina y una “C” para motores diésel. La segunda letra determina la calidad del aceite, donde para mayor letra del alfabeto mejor es la calidad del aceite. Con la letra “C, Comercial” que son para motores diésel y una segunda letra que se refiere al año, al tipo de operación y al diseño. También se encuentran los aceites lubricantes de transmisión y diferenciales identificados con las letras “GL” [5].

1.1.2.2 SAE

La Sociedad de Ingenieros Automotrices (SAE) clasifica los aceites según su grado de viscosidad y se conoce mundialmente como la norma SAE J300. Esta clasificación se presenta en la tabla 2 y se definen dos grupos de viscosidades: “unigrados” y “multigrados”; o bien, 6 grados de viscosidad a bajas temperaturas o grados de invierno que están seguidos por la letra W y 5 grados de viscosidad de alta temperatura o grados de verano, y son identificados con un número solo. Dentro de esta no interviene ninguna consideración de calidad, composición química o aditivos [6].

Tabla 1.1 Sistema de clasificación API para aceites de motor. “S”, Spark combustion

SÍMBOLO	DESCRIPCIÓN
SA	Antigüedad para servicios de motos a gasolina Diésel
SB	Para servicio en motores a gasolina de trabajo ligero
SC	Para servicio de mantenimiento por garantía en motores a gasolina modelo 1968
SD	Para servicio de mantenimiento por garantía en motores a gasolina modelo 1970
SE	Para servicio de mantenimiento por garantía en motores a gasolina modelo 1972
SF	Para servicio de mantenimiento por garantía en motores a gasolina modelo 1980
SG	Para servicio de mantenimiento por garantía en motores a gasolina modelo 1989
SH	Para servicio de mantenimiento por garantía en motores a gasolina modelo 1993

Tabla 1.2 Sistema de clasificación API para aceites de motor. “C”, Combustion by compresion

SÍMBOLO	DESCRIPCIÓN
CA	Para servicio de motores diésel de trabajo ligero, combustible de alta calidad
CB	Para servicio de motores diésel de trabajo ligero, combustible de alta calidad
CC	Para servicio de motores diésel y gasolina
CD	Para servicio de motores diésel
CDII	Para servicio de motores diésel de 2 tiempos
CE	Para servicio de motores diésel de trabajo pesado
CF-4	Para servicio de motores diésel de trabajo pesado de 4 tiempos
CF	Para servicio típico de motores diésel de 4 tiempos de inyección
CF2	Para servicio de motores diésel de 2 tiempos

CG-4	Para servicio de motores diésel 4 tiempos de alta velocidad
-------------	---

1.2 ACEITES USADOS.

Según la Orden 28 de 1989, BOE 57- Art.2, el aceite usado es “cualquier aceite industrial de base mineral o sintética, que se hayan tornado inadecuados para el uso que se les asignó originalmente, y en particular, los aceites usados de los motores de combustión y de los sistemas de transmisión, así como los aceites minerales lubricantes, aceites para turbinas y sistemas hidráulicos [7, 8].

A través del uso, el aceite adquiere concentraciones elevadas de metales pesados, producto principalmente del desgaste del motor o maquinaria que lubricó, al igual que el contacto con combustibles. También, suelen tener solventes clorados debido al proceso de refinación del petróleo, estos solventes aunados a las altas concentraciones de metales pesados es la mayor preocupación de este tipo de aceites [1].

Es importante conocer e identificar que aceites lubricantes son considerados aceites usados, dentro de estos se encuentran: [1]

- Aceite sintético (generalmente derivado del carbón o de algún material con una base polimérica)
- Aceite de motor (típicamente aceites de cárter de los motores a gasolina y diésel, y aceite para pistones de camiones, barcos, aviones, automóviles y maquinaria pesada.
- Líquido para transmisión
- Aceite de refrigeración
- Aceites y fluidos en industrias metalúrgicas
- Aceite para compresores
- Aceites para laminar
- Líquidos hidráulicos industriales
- Soluciones para el proceso de trefilado de cobre y aluminio
- Aceite de aislamiento eléctrico
- Aceites utilizados como medio de flotación
- Aceites de procesos industriales

A pesar de que este tipo de aceite lubricante ya es catalogado como “usado”, es importante que cumpla con características y regulaciones establecidas por la EPA e indicadas en la tabla 1.3, ya que puede ser considerado como un desecho peligroso [9].

Tabla 1.3 Límites contaminantes de aceites usados

Propiedad/ Elemento	Nivel aceptado máximo
Arsénico	5 ppm
Cadmio	2 ppm
Cromo	10 ppm
Plomo	100 ppm
Total, de halógenos	4000 ppm

1.2.1 Efectos de los aceites usados.

Actualmente existe una gran problemática acerca de la gestión de aceites usados, ya que estos tanto de procedencia industrial como de uso en automoción, han sido clasificados de acuerdo con la normativa internacional y nacional como un residuo tóxico y/o peligroso debido a sus características toxicológicas, su baja biodegradabilidad y su contenido de metales pesados, que presentan un alto grado de afectación ambiental como consecuencia a su mala disposición, generando contaminación en afluentes, contaminación del aire por combustiones ilegales y contaminación en el suelo [10].

Los factores contaminantes principales son aquellos relacionados con el agua, el suelo, el aire y la salud.

1.2.1.1 Influencia de aceites usados en aguas.

Partiendo del caso más general, un galón de aceite usado proveniente de un vehículo contamina un millón de galones de agua, causando que se inservible para el consumo humano. Además, los aceites que entran en contacto con las aguas se propagan rápidamente formando una película de 0.2 a 1 mm de grosor, esta es una película impermeable que separa la fases entre el agua y el aire, impidiendo que el oxígeno de la atmosfera se disuelva en el cuerpo hídrico, lo que provoca la muerte de organismos aeróbicos, y a su vez obstaculiza la entrada de ratos UV reduciendo notablemente la fotosíntesis [11].

1.2.1.2 *Influencia de aceites usados en suelos.*

Al ser vertido en el suelo, el aceite usado se acumula en la superficie provocando infertilidad debido a que contiene hidrocarburos que producen la muerte del suelo y transforma la vegetación en inerte, impidiendo la libre germinación de las plantas debido a la eliminación de oxígeno gracias a la formación de una película impermeable.

También, modifican la composición de las plantas sobrevivientes, aumentando su contenido de metales que inhiben la mineralización del carbono, azufre y fósforo; y las transformaciones de nitrógeno

Además, a través del suelo se pueden causar efectos nocivos en el agua, ya que este al estar en contacto con la luz solar y en presencia del aire comienza a emanar compuestos tóxicos, permitiendo que estos sean filtrados a través del suelo penetrando hasta las aguas subterráneas [12].

1.2.1.3 *Influencia de aceites usados en el aire.*

Un camino “fácil” que toman los talleres, industrias e incluso las personas es la quema del aceite usado. Sin embargo, la quema de este lubricante sin tratamiento previo trae consigo la emisión de gases altamente tóxicos debido a la presencia de cloro, fosforo, azufre y plomo.

En este sentido, se estima que un galón de aceite quemado mediante practicas no adecuadas, contamina alrededor de 1,000.000 m³ de aire, que es lo que una persona respira durante tres años [13].

1.2.1.4 *Efectos del aceite usado sobre la salud.*

Disponer el aceite usado y materiales contaminados en alcantarillas o suelos no resulta una solución adecuada, además de contaminar directamente el suelo, agua y aire, en algún momento todos aquellos componentes tóxicos emitidos producen un efecto sobre la salud humana.

Entre los efectos directos a la salud se destacan: irritaciones del tejido respiratorio por la presencia de gases que contienen aldehídos, cetonas, compuestos aromáticos, etc.; afectación en las vías respiratorias superiores y tejidos pulmonares como bronquitis debido

a la presencia de elementos químicos como cloro, dióxido de nitrógeno, ácido sulfhídrico, cromo, níquel, cobre, etc. [11].

Actualmente se ignora o desconoce el gran riesgo al que se expone la población respecto a los aceites usados. Según un estudio realizado por la Agencia de Protección Ambiental (EPA) acerca de las alternativas de reglamentación de los aceites lubricantes usados se afirmó que la quema de estos aceites trae como resultado más de 3,000 tipos de cáncer como consecuencia de la absorción de cromo. En este sentido y considerando que también existen aceites contaminados con bifenilos policlorados (PCB), bajo condiciones no controladas pueden generar emisiones de furanos y dioxinas consideradas cancerígenas [14].

1.2.2 RECUPERACIÓN Y RECICLADO DE LOS ACEITES USADOS.

Actualmente se ha buscado minimizar los efectos del aceite usado de motor en el ambiente y para ello se han implementado métodos y técnicas que se describen a continuación y resumidos en la tabla 1.4 y 1.5 respectivamente.

- Reutilización en otros usos
- Reacondicionamiento
- Regeneración, re-refinación
- Valoración energética
- Incineración

Es importante recalcar que el aceite usado recuperado se debe emplear para condiciones de servicio menos críticas que aquellas para las que estaban destinados originalmente. Es necesario conocer su composición química antes de seleccionar a que método de recuperación se someterá.

1.2.2.1 Reutilización en otros usos.

Cabe recalcar que este proceso depende totalmente de la calidad del aceite usado. Si este tiene una calidad adecuada este puede utilizarse principalmente como combustible en calderas gracias a su gran poder calorífico, también como aceite de maquinaria de corte o en sistemas hidráulicos. También ha sido utilizado como materia prima en procesos industriales

como en la fabricación de membranas impermeables, ya que, posee propiedades hidrófobas para construir y fabricar pinturas asfálticas [2].

Para la reutilización, los procesos más utilizados usualmente son los de centrifugación y filtración [8].

1.2.2.2 Reacondicionamiento

Al hablar de un reacondicionamiento se hace referencia a la extracción de impurezas, partículas en suspensión y compuestos presentes en el aceite usado. Entre los métodos utilizados para reacondicionar el aceite se destacan: [15]

- **Filtración:** El objetivo del filtrado es la separación de los sólidos suspendidos en el aceite. Para este proceso es importante considerar la temperatura, ya que, en aumento de esta, el fluido disminuye su viscosidad, facilitando el proceso de filtración. De igual manera, es necesario seleccionar adecuadamente el medio filtrante, este se selecciona de manera específica o con afinidad al medio que se requiera separar.
- **Deshidratación en vacío:** Este proceso se realiza mediante destilación en vacío, donde se busca separar el agua, solventes, gases disueltos e impurezas del aceite.
- **Separación magnética:** Para este proceso se utilizan dos tipos de extractores magnéticos, puede ser un cilindro con rejilla, o con un cilindro rotatorio. Este es utilizado para la extracción de partículas metálicas del aceite usado.
- **Separación centrifuga:** El aceite usado es sometido a una fuerza centrífuga con el objetivo de precipitar de manera rápida y efectiva los sólidos suspendido, esto se logra gracias al aumento de la aceleración.

1.2.2.3 Regeneración.

Es el procedimiento mediante el cual se obtiene un nuevo aceite base comerciable a partir de los aceites usados, y para ello, se requiere separar todos aquellos contaminantes como agua, asfaltos, aditivos y metales que se han acumulado en el aceite durante su utilización.

El refinamiento o regeneración es empleado cuando existe una mayor presencia de contaminantes en el aceite y por ello los procesos de reacondicionamiento no son los ideales. Este consta de tres fases:

- 1. *Pretratamiento:*** En esta primera fase se elimina una parte importante de los contaminantes del aceite usado como son el agua, lodos, partículas gruesas, etc. y para cada proceso se emplea un método determinado o una combinación de estos. Estos pueden ser: la decantación, centrifugación, destilación atmosférica, filtración, tratamiento químico, deshidratación, etc.
- 2. *Regeneración:*** Se eliminan los aditivos, fangos asfálticos y metales pesados presentes. De la misma manera, cada proceso emplea un método y es aquí donde se encuentra la mayor diferencia entre ella. Algunos emplean procedimientos químicos, extracción con disolventes; otros métodos físicos como la destilación al vacío o ultrafiltración con membranas.
Este es el paso principal de cada método, en cada uno de estos se obtiene un aceite libre de contaminantes.
- 3. *Acabado:*** Todos los procesos empleados en el re-refinamiento obtienen un aceite libre de contaminantes, sin embargo, este tiene una fuerte coloración haciéndolo poco comerciable.
Es aquí donde se emplea la etapa final de acabado y como en etapas anteriores, cada proceso utiliza un método diferente, algunos emplean hidrotratamiento catalítico seguido de destilaciones, tratamiento con zeolitas, tierras decolorantes o destilación al vacío [16].

Entre los diferentes métodos de re-refinación se encuentran:

- ***Proceso convencional ácido-arcilla:***

El aceite usado es sometido a una evaporación de productos ligeros como agua e hidrocarburos del intervalo de la gasolina. Posteriormente, la muestra se trata con ácido sulfúrico obteniéndose un rendimiento de 85% aproximadamente en relación

con el producto tratado. El resto es desecho aceitoso y ácido. Este producto es filtrado con arcilla y cal, para mejorar su color y acidez, en esta etapa se obtiene un desecho del 3-4% constituido por una mezcla de aceite ácido y arcilla. Finalmente, el aceite se fracciona para separar destilados livianos y así obtener la base lubricante. El proceso tiene un rendimiento global de 70% en peso [16].

- ***Proceso selecto propano ácido-arcilla:***

Esta es una modificación del proceso convencional ácido-arcilla, en este se incluyen nuevas unidades con el objetivo de reducir el consumo de ácido sulfúrico y por consiguiente la producción de desechos. El rendimiento del procedimiento es de 79.5% en peso, y el volumen de residuos se limita a un solo 5% [16].

- ***Proceso Meinken:***

El aceite usado es previamente deshidratado con el objetivo de eliminar el agua y otros contaminantes de bajo punto de ebullición presentes. Posteriormente el aceite pasa por una unidad de termocracking que permite reducir los desechos; gracias a la eficiencia de esta unidad se obtiene un destilado que aunado al producto de la unidad de vacío formaran el “spindleoil”. El producto saliente de la unidad de termocracking se bombea a una unidad de tratamiento ácido donde entra en contacto con ácido sulfúrico, obteniendo un aceite y desecho ácido, el cual representa el 10.5% en peso en relación con la carga de entrada.

Para poder eliminar la fracción de gas oil se lleva a una unidad de vacío y finalmente se trata mediante filtración-neutralización, donde se obtiene un producto básico de alta calidad.

Este proceso tiene un rendimiento de 70% en peso, además de un 12% de gas oil obtenido como producto secundario.

- ***Proceso Berk:***

Como primer paso se deshidrata para eliminar el agua y los hidrocarburos livianos, seguido de una precipitación de lodos que implementa el uso del solvente 2-propanol-metilcetona-1-butanol con una relación de aceite 3:1. Con este paso se provee una recuperación promedio de 95% en peso de la base y una reducción del 75% de cenizas.

Como etapa de acabado, el aceite extraído con solvente se pasa a través de una arcilla para mejorar el color y olor. Finalmente, se lleva a cabo un hidrotratamiento con la ventaja de generar un mínimo de subproductos, aunque, este paso es el más complejo y costoso.

- **Extracción por solvente.**

Este es de los procesos más económicos y eficientes ya que reemplaza el proceso ácido-arcilla produciendo un lodo orgánico útil en lugar de uno tóxico.

El proceso consiste en mezclar el aceite usado con el solvente en proporciones adecuadas para asegurar una completa miscibilidad de la base lubricante en el solvente. La finalidad del solvente es retener las impurezas orgánicas y aditivos que floculan y sedimentan gracias a la gravedad. Este solvente es recuperado por destilación.

El aceite usado es guardado en un tanque de fondo cónico para permitir la sedimentación de partículas grandes, posteriormente se homogeniza la mezcla de aceite usado y solvente. Finalmente se realiza un lavado de lodos donde se remueve un 95% del aceite intersticial presente en los lodos. Este proceso es capaz de remover entre 10 y 14% del aceite usado como contaminante, lo que corresponde a la cantidad de aditivos e impurezas que se encuentran en normalmente en este [16].

No obstante, los procesos descritos anteriormente no son los únicos empleados, en la tabla 1.4 se describen de manera general los procesos y tecnologías aplicadas para la refinación de los aceites usados de motor.

Tabla 1.4 Tipos de procesos de regeneración de aceites usados [16].

Procesos	Tecnologías empleadas
MEIKEN	Cracking térmico, sistema ácido/ tierras y destilación fraccionada
Selectos propanos	Extracción con propano y tratamiento ácido con decoloración e hidrogenación.

DOE BERK RUPP TEXACO	Extracción con otros disolventes diferentes de propano, destilación y decoloración con tierras activadas o hidrogenación
MOHAWK	Destilación a vacío e hidrogenación catalítica
KTILUBREX	Hidrogenación catalítica y destilación en evaporadores especiales de flujo descendente
VAXON	Destilación al vacío y posteriormente, tratamiento final con reactivos
INTERLINE	Extracción con propano, destilación a vacío y tratamiento con tierras

1.2.2.4 Destilación

Dentro de los procesos de refinamiento se encuentra la destilación que es una operación de la ingeniería química que tiene como objetivo separar mezclas líquidas de sustancias, para ello, se suministra energía, modificando la fase de una fracción de la mezcla. En este proceso la nueva fase se crea por evaporación o condensación a partir de la solución original a diferencia de los procesos de absorción o desorción de gases donde se introduce una nueva sustancia en la mezcla [17].

Este proceso consiste en la separación de soluciones en donde todos los componentes son apreciablemente volátiles mediante una adecuada manipulación de las fases, o mediante evaporaciones y condensaciones repetidas, obteniendo una recuperación tan completa como se requiera [18].

1.2.2.4.1 Mecanismo general del proceso de separación por destilación

Mediante la creación de dos o más zonas que coexisten y tienen diferencias de temperatura, composición, fase y presión es que se logra una separación de sustancias. Cada especie molecular presente en la mezcla y que se requiera separar, reaccionará de modo único ante los diversos ambientes presentes en esas zonas, por consecuencia, cada especie establece una concentración diferente para cada una, llevando a cabo la separación entre las especies.

En la destilación se utilizan fases de vapor y líquido, a la misma temperatura y presión para las zonas coexistentes y puede efectuarse de acuerdo con dos métodos [18]:

1. El primer método se basa en la producción de vapor mediante la ebullición de la mezcla líquida que se desea separar y la condensación de los vapores sin permitir el retorno del líquido, es decir, sin reflujo.
2. El segundo método se basa en el retorno de una parte del condensado a la columna, en condiciones donde el líquido que retorna se pone en contacto con los vapores que ascienden hacia el condensador.

La destilación uno de los métodos mayormente empleados para la reutilización del aceite usado de motor, en este, el agua se elimina y los contaminantes se separan por destilación para posteriormente purificar el aceite para un nuevo uso [16].

En este caso en particular, usualmente se utiliza un sistema de destilación a vacío para el aceite de motor, esto con la finalidad de reducir el tiempo y la temperatura a la cual comienza la separación de los contaminantes del aceite, sin embargo, es posible realizar el proceso con un sistema de destilación simple a presión atmosférica donde la temperatura promedio utilizada en este proceso es de 390 a 400°C (19). Además, gracias a artículos existentes, se ha corroborado que la adición de aditivos como el óxido de calcio utilizado en un estudio realizado por Aydin e Ilkilc favorece la eliminación de la humedad y disminuye la cantidad de azufre presentes y, por lo tanto, es posible obtener un producto destilado de alta pureza [20].

Como en muchos otros procesos, durante el destilado de aceite usado de motor existe la generación de subproductos que son depositados en el fondo [17], estos son denominados “residuos”, que, dada la composición de este derivado del petróleo es un material con alto contenido de carbono y con algunos elementos metálicos.

En relación con esto, no existen grandes datos en cuanto al residuo del aceite usado de motor, sin embargo, para el caso de la pirolisis de llanta se encuentra reportada la generación de residuos denominados “negro de humo” o “negro de carbón” [20]. Donde el destilado es destinado a otras aplicaciones y el negro de carbón o negro de humo es utilizado como aislante en diferentes aplicaciones de caucho, en revestimientos, tóner, etc.

1.3 COLORANTES

Se denomina colorante a una sustancia orgánica o inorgánica coloreada que confiere o cede su color a otras sustancias, células o tejidos, ya sea con o sin modificaciones en su estructura química, lo que permite distinguir detalles estructurales invisibles o poco visibles al microscopio, dando matices de intensidad variable [21]. Los colorantes hacen parte de reacciones químicas específicas y en su estructura química los colorantes están constituidos por un grupo funcional denominado “cromóforo” y un “auxocromo”. En un colorante, el cromóforo es un grupo funcional que cuenta con una alta densidad electrónica, por lo tanto, podemos clasificarlos como: enlaces dobles y triples carbono-carbono, anillos aromáticos, grupos carbonilos, imino y nitro.

Por otra parte, los auxocromos, son sustituyentes del grupo cromóforo y alteran los valores de las longitudes de onda en las que se presentan las absorciones de la luz [22].

1.3.1 Clasificación de los colorantes

Actualmente, existe una gran cantidad de colorantes comerciales disponibles, y al ser una gran variedad, existen diversas clasificaciones, la más general es en colorantes naturales, siendo aquellos que son extraídos de plantas o animales, y colorantes artificiales, los que se extraen de minerales y son procesados en el laboratorio [23].

Además de esta clasificación general, se consideran tres enfoques principales para otras categorías:

1. Uso y/o los materiales a los cuales están destinados
2. Los métodos de aplicación en el teñido de fibras: clasificación tintórea
3. La composición química del colorante: clasificación química

1.3.1.1 Clasificación tintórea

Esta clasificación surge ya que en la industria textil existen diversos tipos de fibras, como la lana, el algodón, el poliéster, el nylon, etc. donde a cada una de ellas se le aplican diferentes métodos de teñido de acuerdo con su capacidad y grado de fijación de los colorantes. En la tabla 6 se presenta la clasificación de los tipos de colorantes de acuerdo con el método de aplicación al que están sujetos.

Tabla 1.5 Clasificación de los colorantes de acuerdo con su método de aplicación.

Colorante	Fibras	Método de aplicación	Grupos cromóforos
Ácidos	Nylon, lana, seda, papel, tintas y piel	Usualmente en baños de tinte neutros a ácidos	Azo, antraquinona, trifenilmetano, nitro y nitroso
Básicos	Poliacrilonitrilos, nylon, papel, seda y poliéster	Para baños de tintura básicos	Azo, trimetilmetano, antraquinona

Directos	Piel, nylon, rayón y algodón	Inmersión de la fibra en un baño en presencia de un electrolito. Se forman enlaces de hidrógeno	Azo
Dispersos	Acetato, acrílico, plásticos, poliéster y poliamida	En forma de presión coloidal con temperaturas y presión altas. La unión del colorante se lleva a cabo por interacciones dipolares	Azo, antraquinona y nitro
Mordaz	Piel, lana y algodón	Aplicado en conjunto con sales de Cromo	Azo y antraquinona
Reactivos	Lana, seda, algodón y nylon	Los grupos reactivos del colorante reaccionan con los grupos funcionales de la fibra para enlazarse covalentemente bajo la influencia de la temperatura y el pH	Azo y antraquinona
Al azufre	Algodón y rayón		Estructuras indeterminadas
A la tina	Lana, rayón y algodón	Reducción con hidrosulfito de sodio, después de la impregnación se oxida.	Antraquinona e índigos

1.3.1.2 Clasificación química de los colorantes

Los colorantes pueden clasificarse de acuerdo con su estructura química, esta es utilizada normalmente por quienes desarrollan colorantes, ya que permite identificar fácilmente a los colorantes que pertenecen a un grupo con propiedades características. Esta clasificación toma en cuenta el grupo cromóforo como se muestra en la tabla 7 y en aquellos que poseen más de un grupo cromofórico prevalece el más frecuente encontrado en los colorantes [23].

Tabla 1.6 Clasificación química de los colorantes

Familia	Grupo cromóforo	Familia	Grupo cromóforo
Azo		Xantenos	
Antraquinona		Tiazol	
Ftalocianina		Indigoide	
Quinoneiminas		Nitro	
Ion arilcarbonio		Nitroso	

1.3.1.3 Índigo

El color índigo (2,2'-bis-índigo), también conocido como índigo tina, con fórmula química $C_{12}H_{10}O_2N_2$ y de estructura química como se muestra en la figura 1. Es un polvo cristalino azul oscuro con un alto punto de fusión de 390-392°C, es insoluble en agua, alcohol o éter debido a sus fuerzas intermoleculares fuertes causadas por los puentes de hidrógeno; es soluble en nitrobenceno, ácido sulfúrico concentrado y cloroformo. Su principal aplicación es en la industria textil específicamente en el teñido de pantalones y otros productos del Denim azul.

A través de los años, se han sintetizado una gran cantidad de derivados del índigo mediante la adición de grupos funcionales como el índigo carmín. Gracias a estas sustituciones se logra que la molécula del colorante sea soluble en agua, lo que representa una gran ventaja durante el teñido de fibras [24].

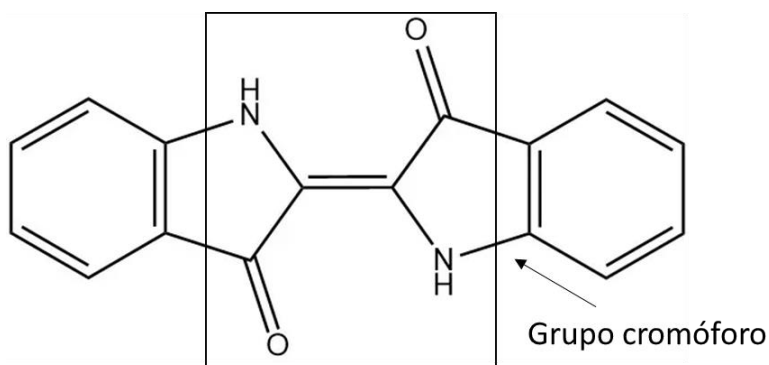


Figura 1.1 Estructura molecular del colorante índigo

1.3.1.4 Índigo Carmín

La sulfonación del índigo con ácido sulfúrico conduce al ácido índigo, cuya sal disódica recibe el nombre de índigo carmín o azul ácido 74. Este es un polvo soluble en agua de color azul oscuro de peso molecular de 466.36 g/mol, con estructura química $C_{16}H_8O_8N_2S_2Na_2$, su estructura molecular representada en la figura 2 presenta dos grupos fundamentales $NaSO_3$, y un sistema conjugado de doble enlace carbono-carbono que es reemplazado por dos grupos N-H y dos grupos C=O, lo que le confiere su color característico [25].

El índigo carmín es un colorante de tina que se utiliza mayormente y desde la antigüedad en la industria textil para el teñido de fibras de poliéster y denim. Además, es utilizado en la industria alimentaria, en la industria de los cosméticos, como indicador redox en la química analítica y como mancha microscópica en la biología.

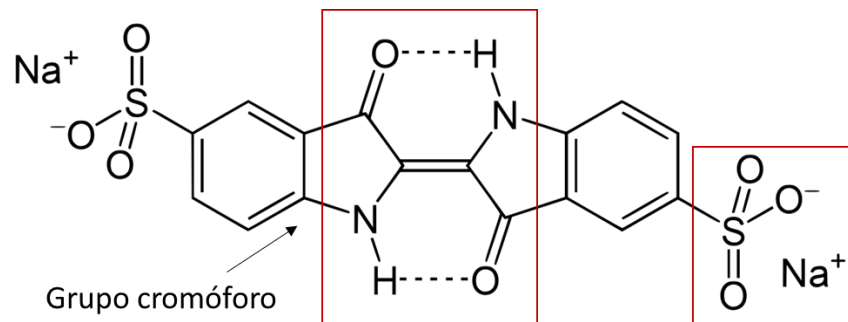


Figura 1.2 Estructura molecular del colorante índigo carmín

Sin embargo, y, conociendo que es utilizado frecuentemente para consumo o interacción humana, este es un colorante indigoide altamente tóxico que puede causar irritaciones de la piel y de los ojos en los seres humanos, puede dañar la córnea y es cancerígeno, además, de ser consumido puede conducir a la reproducción, desarrollo y toxicidad aguda.

El índigo carmín es persistente en el ambiente, además, las oxidaciones y reducciones parciales de su molécula pueden generar productos secundarios tóxicos, también es resistente a la acción de agentes químicos, luz, calor y es poco degradable [25].

1.3.2 Métodos de tratamiento para la remoción de colorantes

La remoción de los colorantes en aguas residuales es muy importante para preservar el ambiente, ya que la presencia de colorantes en el agua, incluso en pequeñas cantidades puede resultar tóxico y nocivo para la vida acuática y humana. Por lo anterior y debido a las grandes cantidades de aguas residuales provenientes de industrias textiles, las cuales utilizan una gran cantidad de colorantes para el teñido de sus fibras, la eliminación de estos tintos se ha convertido en un desafío, y es necesario implementar un proceso que actúe de manera eficiente [26].

Actualmente se han desarrollado diferentes técnicas para la remoción de colorantes en los efluentes, estos pueden ser removidos por métodos físicos, fisicoquímicos, químicos o biológicos.

Los tratamientos biológicos son aquellos que mediante el uso de microorganismos como hongos y bacterias pueden degradar compuestos tóxicos a compuestos de menor o cero toxicidad, dentro de estos tratamientos también se ha empleado la producción y preparación de biocatalizadores o enzimas.

En los tratamientos químicos se presenta la alteración de las propiedades químicas de los contaminantes, por lo tanto, se llevan a cabo reacciones de oxidación o reducción para su conversión. Sin embargo, la principal desventaja de este tipo de tratamientos se encuentra en la posible formación de compuestos tóxicos a consecuencia de las reacciones formadas.

Otro tipo de tratamientos utilizados son los físicos, en estos se aprovechan las propiedades físicas de los contaminantes y del medio donde se encuentran, como el tamaño, la densidad, la temperatura de ebullición o su polaridad para poder eliminar estos del entorno a tratar. A diferencia de los tratamientos químicos y biológicos, estos no alteran la composición química de los contaminantes ya que solo los retiran del medio, además de que evitan la generación de subproductos no deseados [27].

Actualmente existe una gran variedad de tratamientos para la remoción de colorantes como los presentados en la tabla 8, cada uno de estos posee ventajas y desventajas para su aplicación, dependiendo el colorante o medio que se tenga, así como considerando el aspecto económico ya que algunos de estos métodos suelen ser altamente costosos y, por lo tanto, poco viables a nivel industrial; se elegirá el mejor tratamiento.

Tabla 1.7 *Tratamientos químicos, físicos y biológicos empleados para la remoción de colorantes.*

Método	Desventajas	Ventajas
Tratamientos químicos		
Ozonización	Presenta una vida media corta de 20 minutos, por lo tanto, no es un método adecuado para la remoción	El ozono puede ser aplicado en su estado gaseoso, evitando el incremento del

	de colorantes de tipo azo y dispersos, ya que son propensos a una reacción lenta, además, su estabilidad se ve afectada por variaciones de temperatura y pH.	volumen de lodos y aguas residuales.
Proceso oxidativo	Hace uso de agentes H_2O_2 para la activación en algunos medios.	Simplicidad en su aplicación.
Fotoquímico	Se forman subproductos.	No produce lodos, además de que reduce el mal olor del medio.
Hipoclorito de sodio	Existe la liberación de aminas aromáticas.	Inicia y acelera la división del enlace en el grupo cromóforo azo.
Destrucción electroquímica	Si se aplica en flujos relativamente altos puede provocar la disminución en la remoción del colorante.	No hay consumo de productos químicos, además de que no existe la acumulación de lodos.
Tratamientos físicos		
Adsorción con carbón activado	Es un método costoso, además de que presenta dificultad en la regeneración de los adsorbentes.	Es aplicado en la remoción de una amplia variedad de colorantes.
Intercambio iónico	Es efectivo solo para ciertos colorantes.	Presenta una regeneración sin pérdida de adsorbente.
Filtración por membrana	Existe la producción de lodo y la membrana se ensucia.	Elimina todo tipo de colorantes, se opera bajo condiciones moderadas de

		temperatura sin cambio de fase.
Coagulación electrocinética	Provoca una alta producción de lodos.	Es un método viable económicamente.
Irradiación	Se requiere de una alta cantidad de oxígeno disuelto.	Presenta una oxidación eficaz a escala laboratorio.
Tratamientos biológicos		
Adsorción por biomasa microbiana viva/muerta	No es efectivo para todos los colorantes.	Ciertos colorantes tienen afinidad particular por la unión con especies microbianas.
Decoloración por hongos de podredumbre blanca	Existe una producción de enzimas que se ha demostrado ser poco fiable.	Este tipo de hongos son capaces de degradar colorantes utilizando enzimas.
Sistema de biorremediación anaeróbicos	La descomposición anaeróbica produce metano e hidrosulfuro.	Permite decolorizar colorantes de tipo azo y otros solubles en agua.

Específicamente, para el tratamiento de aguas residuales industriales contaminadas con colorantes tipo tina como el azul índigo carmín se han ido implementando pretratamientos o tratamientos primarios empleando floculantes y coagulantes como son el alumbre, sulfato ferroso, los polielectrolitos y la cal [28]. No obstante, actualmente se siguen desarrollando métodos más efectivos que no alteren la estructura química del colorante y resulte en la formación de compuestos más tóxicos que los primarios [29].

Dentro de los métodos investigados y evaluados se encuentra la técnica fotoelectrocatalítica estudiada por Guaraldo en 2011, esta consiste en preparar electrodos de Ti/TiO₂ nano particulados por sol-gel empleando tetraisopropóxido (Ti(OPri)₄), logrando una

remoción completa a 15 min transcurridos, afirmando que el uso de estos electrodos bajo irradiación UV y controlando su densidad de corriente es una alternativa de eliminación [30].

Otra técnica ampliamente utilizada es la electro-coagulación, donde se generan coagulantes in situ por oxidación electrolítica del ánodo al aplicar una corriente continua, con este proceso se elimina el contaminante principalmente mediante la coagulación, precipitación, floculación y la adsorción [31].

También se ha estudiado la eliminación del colorante índigo carmín por métodos biológicos mediante la biosorción, empleando biomasa muerta del hongo *Aspergillus Níger* tratado con HCl, en este caso, la biomasa fúngica es capaz de eliminar un 95% del colorante en soluciones acuosas en concentraciones de 50 ppm, un resultado similar al obtenido con el uso de carbones activados comerciales [32].

1.3.2.1 Adsorción

Los métodos de adsorción para la remoción de color se basan en la alta afinidad de una gran variedad de tintes para adsorber materiales. La adsorción consiste en la retención de uno o más componentes de un líquido o gas sobre la superficie de un sólido. A este sólido se le denomina adsorbente y a las moléculas que son adsorbidas en la superficie del sólido, con mayor concentración que en la fase fluida se conocen como adsorbato. La adsorción se establece debido a las fuerzas de atracción entre las moléculas del fluido y la superficie sólida [33].

Este es uno de los métodos de los tratamientos físicos. Actualmente, es uno de los procesos más eficaces en el tratamiento de aguas residuales empleado por las industrias para reducir y/o eliminar los contaminantes peligrosos, tanto orgánicos como inorgánicos [34]. Este método es ampliamente utilizado ya que posee ventajas como su simplicidad de aplicación, fácil operación, no genera subproductos, la eliminación casi completa de las impurezas, posibilidad de operar a concentraciones muy bajas y la obtención de un producto de alta calidad [35].

La decoloración por este método se encuentra influenciada por parámetros físico-químicos como la interacción tinte-adsorbente, el tamaño de partícula y área superficial del adsorbente, la temperatura, el pH y el tiempo de contacto [36].

Por lo anterior, la selección de un adsorbente adecuado es fundamental para la eficiencia de este proceso, dentro de las propiedades que un adsorbente debe tener se encuentra un volumen de poros accesible para las moléculas del adsorbato, alta superficie específica, estabilidad térmica, baja reactividad ácido/base y fácil regeneración [33].

Actualmente, la mayoría de las industrias textiles utilizan carbón activado comercial para el tratamiento de aguas residuales con colorantes, sin embargo, hablamos de un adsorbente costoso y de regeneración lenta. Por otro lado, este no es el único material adsorbente disponible. Existen materiales adsorbentes de bajo costo y renovables que pueden ser utilizados; se han investigado y desarrollado alternativas de carbones activados utilizando materiales naturales, residuos sólidos industriales, subproductos agrícolas y biosorbentes como precursores, ya que, la mayoría de esto so materiales orgánicos ricos en carbono [34].

1.4 Bibliografía

1. Dirección de Desarrollo Sectorial Sostenible. Manual técnico para el manejo de aceites lubricantes usados. Ministerio ambiente vivienda y desarrollo territorial. 2006.
2. Ojeda Burbano Eduardo Orlando, Robayo Avellana María del Carmen. Manual técnico para el manejo de aceites lubricantes industriales de origen automotor e industrial. Bogotá, Colombia; 2014.
3. Sergio Israel Jorge. Derivados del petróleo. Lubricantes para motores de combustión interna. 2013.
4. Comisión Nacional para el Uso Eficiente de la Energía. Aceites lubricantes; principios básicos. CDMX; 2018.
5. Albarracín Aguillón Pedro Ramón. Tribología y lubricación industrial y automotriz. 5a Ed. Medellín, Litocha; 2015.
6. Caines Arthur J., Haycock Roger F. Automotive lubricants reference book. Second Edition. Society of Automotive Engineering; 2004.
7. Ministerio de Obras Públicas y Urbanismo. Orden de 28 de febrero de 1989: Gestión de aceites usados. Boletín Oficial del Estado. Num. 57 1989. 6514–6507 p.

8. Mendoza Haro, Edgar Italo. Recuperación de aceites usados. Revista Ciencia Unemi. 2008; vol. 1:16–21 p.
9. Office of the Federal Register NA and RA. 40 CFR 279-Standards for the management of used oil. Office of the Federal Register, National Archives and Records Administration. 2002.
10. Environmental Protection Agency. How to setup a local program to recycle used oil. Washington, DC; 1989.
11. Muñoz Ciro E, Montoya Escobar D, Muñoz Rivera A. Planteamiento y solución de la problemática de los aceites usados de motor en Colombia. Revista Ambiental Éolo. 2019.
12. Becker DA, Comerford JJ. Recycled oil program: Phase I-test procedures for recycled oil used as burner fuel. Washington, DC; 1979.
13. Suntaxi Beltrán J. L. Propuesta para el manejo de fluidos contaminantes de un taller automotriz en el sector sur del Distrito Metropolitano de Quito. 2012.
14. Environmental Protection Agency. Office of solid waste and emergency response. 2015.
15. Sotelo JL, Aguado J, Serrano DP, van Grieken R. Reciclado químico de plásticos y aceites lubricantes usados mediante catalizadores zeolíticos. Ciencia y tecnología para el desarrollo (CYTED). 2001.
16. Corporación Oikos. Estudio de factibilidad para el Re-refinamiento de aceites usados en Cuenca. Cuenca, Ecuador; 1998.
17. Hengstebeck R. J. Destilación: principios y métodos de diseño. Compañía Editorial Continental, editor. 1964.
18. Susial Badajoz Pedro. Fundamentos y método de la destilación. Determinación experimental del E.L.V. Fundación Universitaria Sical SA. 1994.
19. Riesco Ávila José M., Bernal Ramírez Aranza, Donjuan Martínez Karla, Lona Fonseca Itzel, Nava Sosa Denilson, Fonseca Yopez Cristina, et al. Caracterización del proceso de pirolisis de aceite usado de motor. XXVI Verano de la Ciencia. 10.

20. Aydın H, İlkılıç C. Optimization of fuel production from waste vehicle tires by pyrolysis and resembling to diesel fuel by various desulfurization methods. *Fuel*. 2012; vol. 102:605–612 p.
21. Society of dyers and colourist (SDC). *The color index*. 3ra edición. Bradford: The society of dyers and colourist. 1971
22. Capilla Pascual, Artigas J. M, Pujol Jaume. Fundamentos de colorimetría. En: *tecnología del color*. Universitat de Valencia, editor. España; 2002. 15–25 p.
23. Zaruma Arias Pablo Esteban, Proal Nájera José Bernardo, Chires Hernández Isaías, Salas Ayala Heberto Iván. Los colorantes textiles industriales y tratamientos óptimos de sus efluentes de agua residual: una breve revisión. *Revista de la Facultad de Ciencias Químicas*. 2018.
24. Balfour-Paul Jenny. *Indigo*. London, UK: British Museum Press; 1998.
25. Secula Marius Sebastian, Cretescu Igor, Petrescu Stelian. An experimental study of indigo carmine removal from aqueous solution by electrocoagulation. *Desalination* . 2011; vol. 277:227–235 p.
26. Barajas Juanita, Cano Maribel, Castorena José H., Santiago Victor, Díaz Joel. Remoción de colorantes por medio de curcubitáceas. *Avances en Ciencias e Ingeniería* . 2016.
27. Quintero-Rendón, Cardona Gallo. Tecnologías para la decoloración de tintes índigo e índigo carmín. *Revistas electrónicas UN Dyna*. 2010.
28. Flox Cristina, Ammar Salah, Arias Conchita, Brillas Enric, Vargas Zavala Aida Viridiana. Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous medium. *Appl Catal B Environ*. 2006.
29. Carneiro Patricia A., Osugi Marly E., Fugivara Cecílio S., Boralle Nivaldo, Furlan Maysa, B. Zanoni Maria Valnice. Evaluation of different electrochemical methods on the oxidation and degradation of Reactive Blue 4 in aqueous solution. *Chemosphere*. 2005.

30. Tasso Guaraldo T, Pulcinelli SH, Zanoni M. Influence of particle size on the photoactivity of Ti/TiO₂ thin film electrodes, and enhanced photoelectrocatalytic degradation of indigo carmine dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-chemistry* - J PHOTOCHEM PHOTOBIOLOG A-CHEM. 2011; vol. 217:259–266 p.
31. Cañizares Pablo, Martínez Fabiola, Jiménez Carlos, Lobato Justo, Rodrigo Manuel A. Coagulation and electrocoagulation of wastes polluted with dyes. *Environ Sci Technol*. 2006;6418–6424 p.
32. Oliveira Chaves Karina, Lopes Monteiro Carlo Rannyêr, Rodrigues Muniz Celli, Bemvindo Gomes Raimundo, de Brito Buarque Hugo Leonardo. Adsorção de índigo carmin em biomassas mortas de *Aspergillus Niger*. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*. 2008; vol. 4:351–355.
33. Noble Richard D., Terry Patricia A. Adsorption. En: *Principles of chemical separations with environmental applications*. Cambridge University Press; 2004.
34. Yagub Mustafa, Kanti Sen Tushar, Afroze Sharmeen, Ang H. M. Dye, and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Advances in colloid and interface science*. 2014.
35. Lakshmi Uma R., Srivastava Vimal Chandra, Mall Indra Dco, Lataye Dilip H. Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye. *Journal of Environmental Management*. 2008; vol. 90:710–720 p.
36. Anjaneyulu Y, Sreedhara Chary N, Samuel Suman Raj D. Decolorization of Industrial Effluents – Available Methods and Emerging Technologies – A Review. *Rev Environ Sci Biotechnol*. 2005.
37. Sigma-Aldrich. Safety data sheet. Indigo carmine. MilliporeSigma. 2021.



CAPÍTULO II.

METODOLOGÍA

La ciencia es la aceptación de aquello que funciona y el rechazo de aquello que no. Para eso se necesita más coraje que lo que uno piensa.

Jacob Bronowski

En el presente capítulo se describe el uso de reactivos, la preparación de los materiales y los equipos empleados, así como la metodología seguida en este trabajo de investigación y las técnicas de caracterización aplicadas.

Esta parte experimental consta de tres etapas fundamentales, la primera etapa consistió en la producción de los residuos a partir de la destilación del aceite usado de motor con diferentes concentraciones de óxido de calcio (CaO), seguido de la caracterización de este por análisis elemental, Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido y determinación de área específica.

Finalmente, los residuos obtenidos fueron evaluados bajo las mismas condiciones a las diferentes concentraciones de CaO para la remoción del colorante índigo carmín.

2.1 Reactivos, materiales y equipos

El aceite usado de motor fue recuperado de talleres locales de la ciudad de Puebla y se utilizó tal como fue recibido, es decir, sin realizarle ningún tratamiento previo. El óxido de calcio (CaO) fue obtenido “Calidra” y adicionado sin tratamiento previo. El colorante índigo carmín ($C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$) utilizado en la preparación de soluciones fue marca Sigma Aldrich grado analítico con una pureza del 85% y empleado tal cual como fue recibido [1]. Dentro de toda la parte experimental se utilizó agua desionizada proporcionada por el laboratorio de operaciones unitarias de la Facultad de Ingeniería Química de esta institución para la preparación de soluciones del colorante índigo carmín.

Todo el equipo utilizado fue proporcionado por el laboratorio de biocombustibles de la Facultad de Ingeniería Química y el Centro Universitario de Vinculación y Transferencia de Tecnología (CUVyTT). Los equipos manejados durante los experimentos fueron: sistema de destilación simple, mantilla de calentamiento marca ECOSHEL, parrilla de calentamiento y agitación magnética PCA marca Prendo modelo PCA-2100, estufa de calentamiento marca Binder, espectrofotómetro marca JENWAY modelo 7305 Spectrophotometer, potenciómetro marca Fisher Science modelo AB15, centrifugadora marca ELECTROQUIM, recirculador marca PolyScience, espectrofotómetro UV/VIS marca PerkinElmer modelo Lambda 25 y un equipo de fisisorción para la determinación de área específica marca Micromeritics modelo ChemiSorb 2720.

2.1.2 Producción del residuo

Para la generación del residuo deseado se preparó el aceite de motor usado mostrado en la figura 2.1, utilizando 400 g de este en un matraz de vidrio de boca con entrada 24/40 de 1000 mL al cual se le adicionó un porcentaje de óxido de calcio [2] específico (1, 3 y 5%). A cada lote de residuos generados se les denominó RAMU0, 1, 3 y 5, donde el número indica el porcentaje de óxido de calcio. Una vez lista la muestra, el matraz se colocó en una mantilla de calentamiento el cual fue recubierto con papel aluminio al igual que la unión esmerilada del sistema de destilación simple presentado en la figura 2.3, con el objetivo de homogenizar la temperatura. Una vez montado el sistema, se llevó a cabo un proceso de destilación simple incrementando la temperatura a un intervalo de 370-400°C según lo reportado por Riesco Ávila [3].

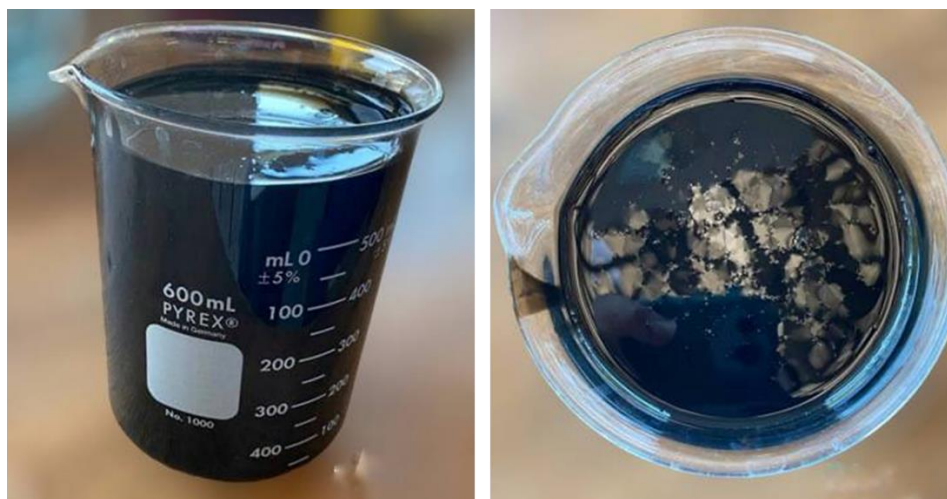


Figura 2.1 400 g de aceite usado de motor recuperado

La destilación total del aceite usado de motor se completó en un tiempo de 3 horas aproximadamente considerando el enfriamiento del equipo. Una vez terminada la destilación y enfriado el equipo, se desmontó el sistema incluyendo el retiro del papel aluminio. Teniendo el matraz a una temperatura ambiente se procedió a la recuperación del sólido con ayuda de una espátula y escobillón para el desprendimiento y almacenamiento total de este.

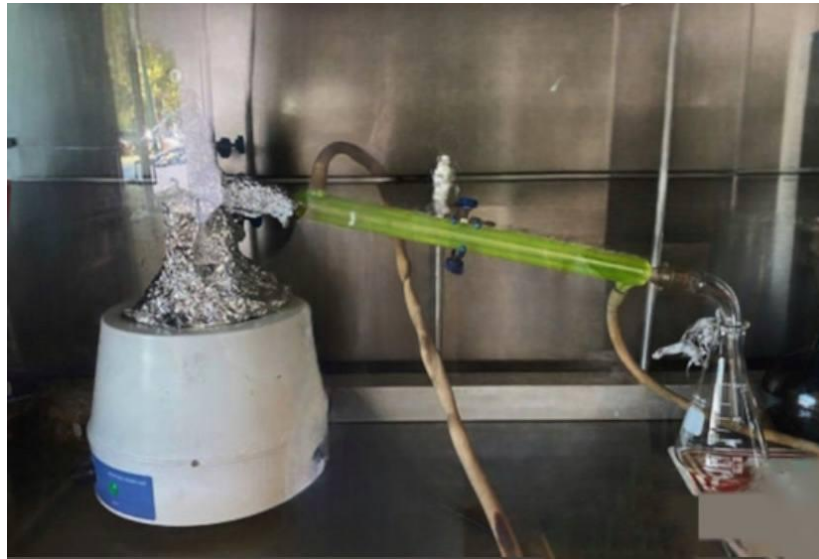


Figura 2.2 Sistema de destilación simple

2.1.3 Preparación del residuo

Tras la destilación del aceite usado de motor se obtuvo el residuo sólido presentado en la figura 2.3 (a), el cual se trituró en un mortero y posteriormente se tamizó en un intervalo de 841 micrones a 250 micrones con el objetivo de homogeneizar el tamaño del residuo.

Terminado el tamizado, cada tipo de residuo según su concentración de CaO se secó llevándolo a la estufa por 2 horas a una temperatura de 120°C, con el objetivo de eliminar la humedad adsorbida durante la manipulación. Finalmente, al terminar el tiempo necesario, el residuo se almacenó e identificó en frascos debidamente cerrados y se mantuvieron en un desecador.

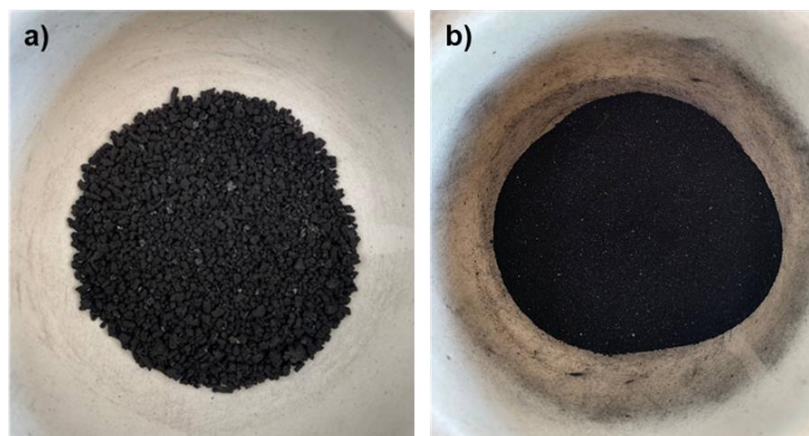


Figura 2.3 Residuo generado, a) recién recuperado, b) después de moler.

2.1.4 Preparación del colorante índigo carmín

Se utilizó el colorante índigo carmín ($C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$) adquirido de Sigma-Aldrich (3) para la preparación de soluciones con el objetivo de construir curvas de calibración. Se preparó una solución madre-acuosa de 50 ppm en un matraz de 250 mL, utilizando 0.0125 g del colorante; a partir de esta solución se realizó una serie de soluciones a altas concentraciones (10, 20, 30, 40 y 50 ppm), concentraciones medias (1, 3 y 5 ppm) y concentraciones bajas (0.1, 0.3, 0.5 y 0.7 ppm) para la preparación de las curvas de calibración.

Además, para evaluar el carbón se preparó una solución acuosa de 50 ppm en un matraz de 500 mL como se presenta en la figura 2.5 para la cual se utilizaron 0.025 g del colorante índigo carmín, la solución se recubrió completamente con papel aluminio para evitar el paso de la luz, ya que está degradada la solución. (37).

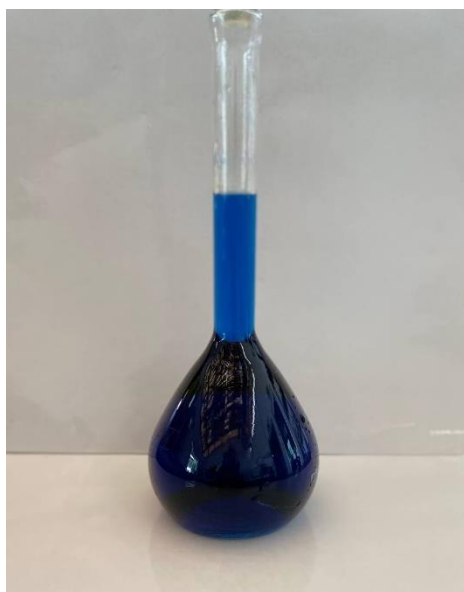


Figura 2.4 Solución del colorante índigo carmín a 50 ppm

2.2 Caracterización del residuo

El residuo sólido obtenido tras la destilación del aceite usado de motor (carbón) fue caracterizado mediante una serie de técnicas como: análisis elemental (EDS), Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopia de Ultravioleta-visible y Fisisorción de Nitrógeno.

2.2.1 Análisis elemental

El análisis elemental por Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS) se aplicó para determinar la composición química del residuo por medio de un detector. Para dichos análisis se empleó el microscopio electrónico de barrido marco JEOL modelo JSM-560LV.

2.2.2 Difracción de Rayos X

Esta técnica se empleó para determinar e identificar las fases cristalinas o compuestos presentes en el residuo. El patrón de difracción se midió en un difractómetro D8 Bruker Discover que cuenta con un filamento de cobre con una longitud de onda de 1.5406 Å en un intervalo de 5 a 70° de 2-theta, con un tamaño de paso de 0.04° y un tiempo de paso de 0.05 segundos. La identificación de las fases cristalinas presentes se realizó utilizando y comparando los difractogramas presentados en las fichas JCPDS (Joint Comitee on Powder Diffraction Standars).

2.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Esta técnica se utilizó para analizar la morfología y determinar el tamaño, distribución y forma de las partículas del residuo. Para dichos análisis se empleó el microscopio electrónico de barrido marco JEOL modelo JSM-560LV.

2.2.4 Adsorción-desorción de Nitrógeno

Se empleó el proceso de fisisorción de nitrógeno a -196°C por el método BET [4] a un solo punto para la medición del área específica del residuo sólido. Para este análisis se utilizó el equipo ChemiSorb 2750 de la marca Micromeritics.

Para poder realizar las mediciones, se utilizaron cada uno de los residuos secados previamente en la estufa marca Binder. Posteriormente se incorporó una muestra de entre 0.2 y 0.3 g de residuo, la cual fue degasificada bajo flujo constante de 15 mL/min de Nitrógeno gaseoso (N₂) a una temperatura de 120°C durante 1 hora.

2.3 Evaluación del residuo

Primero se preparó una solución de colorante índigo carmín a una concentración de 50 ppm de la cual se tomaron 50 mL y se le adicionaron 0.25 g del residuo sólido a 0% CaO. Esta solución se colocó en un reactor enchaquetado y cubierto con aluminio para evitar el

paso de la luz el cual se mantuvo a una temperatura de 25°C con ayuda de un recirculador marca PolyScience y agitación constante alcanzada con una parrilla.

Se realizó un experimento por separado para cada tiempo de evaluación los cuales fueron 5, 10, 15, 20, 30, 35, 40 y 60 min, se filtraron a través de papel filtro de filtración rápida para separar el residuo sólido, las soluciones filtradas fueron evaluadas en un espectrofotómetro JENWAY a una longitud de onda de 610 nm para la medición de su absorción.

Se realizó el mismo procedimiento para cada tipo de residuo, con 0, 1, 3 y 5% en peso de CaO. Adicional a estos experimentos, se realizó la evaluación del comportamiento del hidróxido de calcio en presencia de la solución de colorante índigo carmín a 50 ppm, a las mismas condiciones de los experimentos con el residuo; sin embargo, para este caso, se adicionaron 0.0385 g de óxido de calcio en 50 mL del colorante. A diferencia de los experimentos con el residuo sólido, la separación del hidróxido de calcio se realizó en una centrífuga marca ELECTROQUIM durante un minuto a 4000 rpm, ya que realizando una filtración no se logró la separación de este.

Además de realizar esta evaluación en el espectrofotómetro JENWAY, se analizó el residuo sólido a 1% en peso de CaO y del hidróxido de calcio en un espectrofotómetro UV/Vis modelo Lambda 25 a 5, 30, 60 y 120 min con el objetivo de observar el comportamiento de estos en un intervalo de longitud de onda de 200 a 700 nm y la posible formación de intermediarios.

Como parte experimental complementaria, se realizó la medición del pH a cada experimento realizado para un tiempo determinado. Este se llevó a cabo posterior a la filtración y simultaneo a la medición de absorción, Para este fin se empleó un potenciómetro modelo AB15, marca Fisher Scientific.

2.4 Bibliografía

1. Aydın H, İlkılıç C. Optimization of fuel production from waste vehicle tires by pyrolysis and resembling to diesel fuel by various desulfurization methods. Fuel. 2012 Dec; 102:605–12.



2. Riesco Ávila José M., Bernal Ramírez Aranza, Donjuan Martínez Karla, Lona Fonseca Itzel, Nava Sosa Denilson, Fonseca Yopez Cristina, et al. Caracterización del proceso de pirolisis de aceite usado de motor. XXVI Verano de la Ciencia. 10.
3. Sigma-Aldrich. Safety data sheet. Indigo carmine. MilliporeSigma. 2021.



CAPÍTULO III.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La sensación de asombro que nos puede brindar la ciencia es una de las experiencias más formidables que puede experimentar la psique humana.

Richard Dawkins

En el presente capítulo se exhiben los resultados obtenidos tras la destilación del aceite usado de motor, así como los datos de la generación de residuos alcanzados utilizando diferentes concentraciones de óxido de calcio; su caracterización mediante diversas técnicas y, finalmente su evaluación como material adsorbente en solución de colorante azul índigo carmín.

En primera instancia se muestran los resultados visuales y de producción de los residuos sólidos generados tras cada destilación. Posteriormente, se expone toda aquella información analizada e interpretada a partir de técnicas de caracterización aplicadas como análisis elemental (EDS), Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y adsorción-desorción de nitrógeno, que permite identificar cada residuo.

Finalmente, se presentan los resultados obtenidos de las pruebas de adsorción de colorante índigo carmín en solución acuosa, donde se determinó la influencia de la concentración de óxido de calcio.

3.1 Resultados de la destilación de aceite usado de motor

En esta sección se presentan los resultados de la cantidad de residuos sólidos obtenidos durante la destilación del aceite usado de motor, lo cual es fundamental para visualizar claramente la cantidad generada. Lo anterior ha impactado de manera directa para proponer un uso más adelante.

Tras realizar las destilaciones de las cuatro muestras propuestas se presentaron cambios visuales en los residuos generados. A partir de la figura 3.1 se observa que el sólido producido sin la adición de óxido de calcio (RAMU0) presenta una coloración negro brillante. Por otro lado, al incrementar la cantidad de aditivo, los sólidos generados van perdiendo su coloración negro intenso hasta presentar un color grisáceo para el caso del residuo con el 5% en peso de CaO (RAMU5).

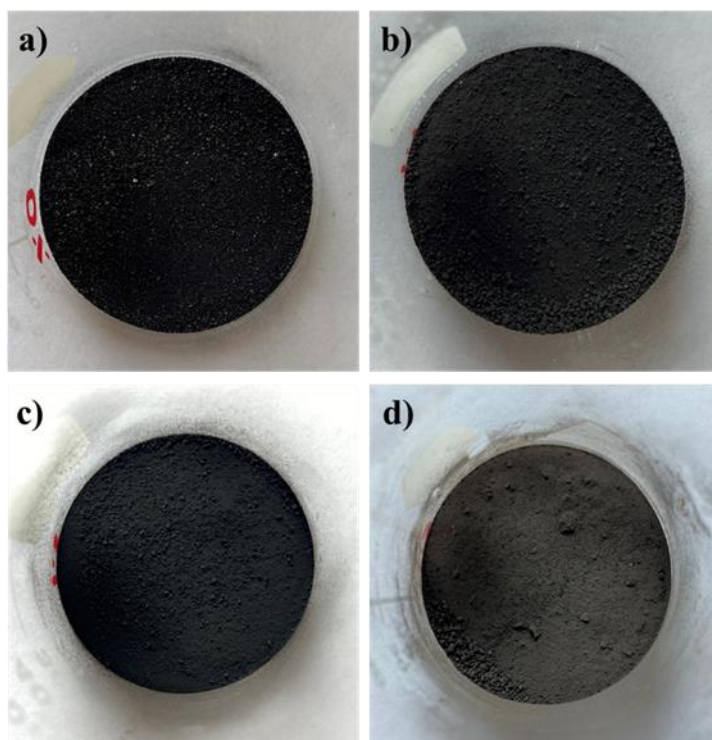


Figura 3.1 Residuos sólidos generados. a) RAMU0, b) RAMU1, c) RAMU3, d) RAMU5

Un balance de materia de cada lote de aceite usado de motor destilado permitió tener un panorama más exacto acerca de la cantidad de destilado obtenido, las pérdidas durante el proceso y lo fundamental para este caso, que cantidad de residuos sólidos es generada.

De acuerdo con la tabla 3.1, la cantidad de residuo sólido generado aumenta de manera proporcional al incremento en la concentración de óxido de calcio, esto debido a que el óxido de calcio actúa como aditivo en la destilación.

Tabla 3.1 Balance de materia para el destilado de aceite usado de motor a diferentes concentraciones de CaO

Muestra	Aceite usado entrante (%)	Producto de la destilación (%)	Residuo sólido generado (g)	Porcentaje de residuo generado (%)
RAMU0	100	92	11	3
RAMU1	100	88	18	4
RAMU3	100	83	21	5
RAMU5	100	81	27	6

Debido a que no existen datos experimentales previos sobre este residuo específico proveniente del destilado de aceite de motor y, con el objetivo de comparar los resultados obtenidos a partir de este trabajo, se han utilizado los valores experimentales obtenidos acerca de la pirolisis de un aceite lubricante 20W50 [1], utilizando temperaturas en el intervalo de 390 a 420°C. Dicho proceso trajo consigo la generación de productos sólidos, obteniendo entre el 1 y 3% de residuos.

A partir de los datos ya mencionados, se ha obtenido un comportamiento similar tras la destilación del aceite usado de motor, ya que la destilación sin aditivo genera un 3% de residuos sólidos. Por otro lado, se presentó el incremento en el porcentaje de formación de los residuos, teniendo un 4, 5 y 6% debido a la adición de mayor concentración de óxido de calcio.

Gracias a la tabla 3.1 se ha observado que a medida que se incrementa el óxido de calcio como aditivo, existen un mayor porcentaje de pérdidas debido a que el óxido de calcio favorece la formación de butano, propano y metano, que a las temperaturas trabajadas en este caso no lo logran condensarse.

Si se considera utilizar el 1% de CaO como aditivo debido a que este muestra el mejor rendimiento del aceite destilado y teniendo menor pérdidas durante el proceso, se ha obtenido un 3% de residuos sólidos y, como se ha planteado al inicio de este trabajo de investigación, en México, se generan más de 325 millones de litros de aceite usado de motor [2]. Si se plantea refinar el total de aceite usado, se estaría obteniendo una cantidad de 7.995 toneladas de residuos sólidos, lo que resulta significativo para su aprovechamiento.

3.2 Análisis Elemental (EDS)

Una vez determinadas las cantidades de residuos sólidos producidos, se procedió a realizar un análisis elemental de las muestras, lo cual es de gran importancia ya que este análisis permite identificar los elementos químicos que conforman el material y a su vez, dependiendo el tipo y cantidad de elementos que lo compongan este podría ser clasificado como un residuo peligroso.

A partir de esta técnica, la cual se realizó en tres diferentes zonas de cada uno de los residuos generados, se obtuvo la composición representada en la figura 3.2.

En la tabla 3.2 se presentan los resultados del análisis elemental de las muestras con y sin adición del óxido de calcio. En donde puede apreciarse para todas las muestras, que a medida que se incrementa la concentración de óxido de calcio, disminuye la concentración de carbono y, a su vez un incremento de oxígeno. Lo anterior se debe a la formación de otros compuestos como el carbonato de calcio (CaCO_3), sulfato de calcio (CaSO_4), hidróxido de calcio (Ca(OH)_2), etc. que están depositados en la superficie del carbono. Además, al formar dichos compuestos se incrementa el contenido de oxígeno, y, a su vez, durante el proceso de destilación y el incremento de la temperatura a 400°C donde la temperatura de sublimación del carbono es de 300°C , entonces comienza a formarse dióxido de carbono (CO_2) el cual termina siendo parte de la atmósfera [3].

De la misma manera, en todas las muestras se observa una disminución en el contenido de magnesio, fósforo, hierro y zinc, los cuales originalmente se encuentran en disolución, una vez que se comienza a eliminar la porción orgánica del destilado, las partículas del carbono sirven como centros de nucleación para la formación de compuestos a base de estos elementos.

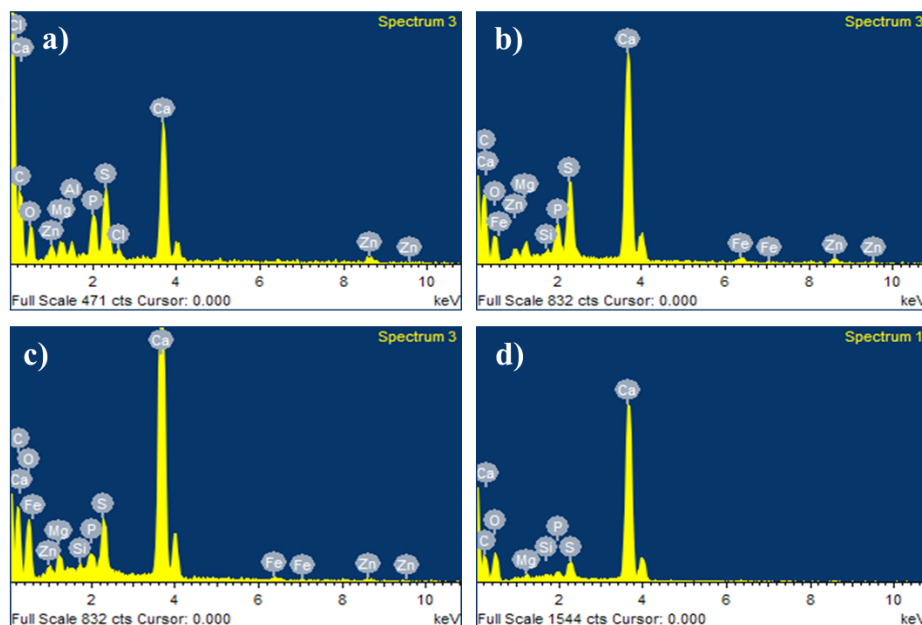


Figura 3.2. Espectros de análisis para a) RAMU0, b) RAMU1, c) RAMU3 y d) RAMU5

Finalmente, un aspecto importante a analizar es el contenido de azufre, donde a partir de la adición del aditivo en el RAMU1 se observa la disminución constante de este elemento;

corroborando que la adición del óxido de calcio favorece en la disminución del contenido de azufre [4]. El azufre presente se atribuye a la reacción de este con otros elementos, resultando en la formación de otros compuestos como el sulfato de calcio presentes en el residuo, y otra porción contenida en el producto destilado.

Tabla 3.2 Composición elemental de los residuos sólidos variando su concentración de CaO

Muestra	C	O	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ca	Fe	Zn
RAMU0	47.6±2.1	26.2±0.5	1.6±0.3	1.1±0.03		3.0±0.6	5.0±0.3	0.6±0.2	11.7±1.7		3.4±1.1
RAMU1	46.4±5.6	27.0±2.8	1.4±0.4		0.3±0.03	2.0±0.6	4.1±1.4		16.3±4.9	0.7±0.3	1.8±1.0
RAMU3	25.3±3.8	38.0±1.6	1.4±0.2		0.4±0.1	1.1±0.2	2.7±0.7		30.7±3.3	0.5	0.6
RAMU5	22.0±0.9	41.0±0.4	0.7±0.1		0.3±0.02	0.9±0.1	2.2±0.1		32.6±0.9	0.4	0.5

Los elementos presentes identificados mediante esta técnica se deben a la composición química de los aceites usados de motor. La presencia de aluminio puede provenir del desgaste de algunas piezas de motor como, pistones, cojinetes, bujes, válvulas, tornillos [5]. El hierro también se debe al deterioro de cilindros, camisas, tren de válvulas y herrumbre según su aplicación, de igual manera, puede estar relacionado con la oxidación (corrosión) de las piezas del motor debido a los periodos prolongados de uso [6]. El silicio se atribuye a fallas en la estanqueidad del sistema lubricante y/o a la cristalización de las empaquetaduras [7]. El calcio presente en la muestra sin aditivo se debe a los detergentes utilizados, los cuales neutralizan los ácidos ayudándolo a mantenerse limpio, y, el incremento de este elemento corresponde a la concentración de óxido de calcio adicionada. Además de estos elementos, el fósforo, el zinc y el azufre se adicionan como aditivos metálicos para mejorar las propiedades del aceite, cumpliendo funciones de anti-desgaste [5]. Finalmente, la presencia de cloro usualmente se debe a la contaminación durante su uso, donde se llevan a cabo reacciones del aceite con compuestos halogenados presentes en los aditivos [8].

Por otro lado, no se encontraron elementos como el arsénico, cromo, cadmio y plomo lo que podría haber clasificado a los residuos como material peligroso [9]. No obstante, la presencia de estos elementos no puede ser descartada ya que el análisis elemental obtenido por esta técnica tiene ciertos limitantes, y, para poder descartar totalmente la existencia de estos se tendrían que aplicar otras técnicas como la espectrometría de absorción atómica (AAS) [10].

3.3 Difracción de Rayos X (DRX)

Además de conocer que elementos componen a los residuos sólidos es importante determinar cuáles son las fases cristalinas presentes en cada uno ya que al evaluarlos como material adsorbente se debe identificar a que compuesto se le atribuye esta propiedad; además, en el caso de algunos compuestos como el óxido de calcio estos pueden reaccionar durante el proceso, obteniendo compuestos diferentes. Lo anterior se ha logrado mediante la técnica de difracción de rayos X, y, las fases cristalinas se identificaron utilizando las fichas cristalográficas JCPDS (Joint Comitee on Powder Diffraction Standards).

En la figura 3.3 se presentan los patrones de difracción de los residuos sólidos a diferentes concentraciones de óxido de calcio, así como los espectros pertenecientes a las fichas cristalográficas expuestos en la figura 3.4.

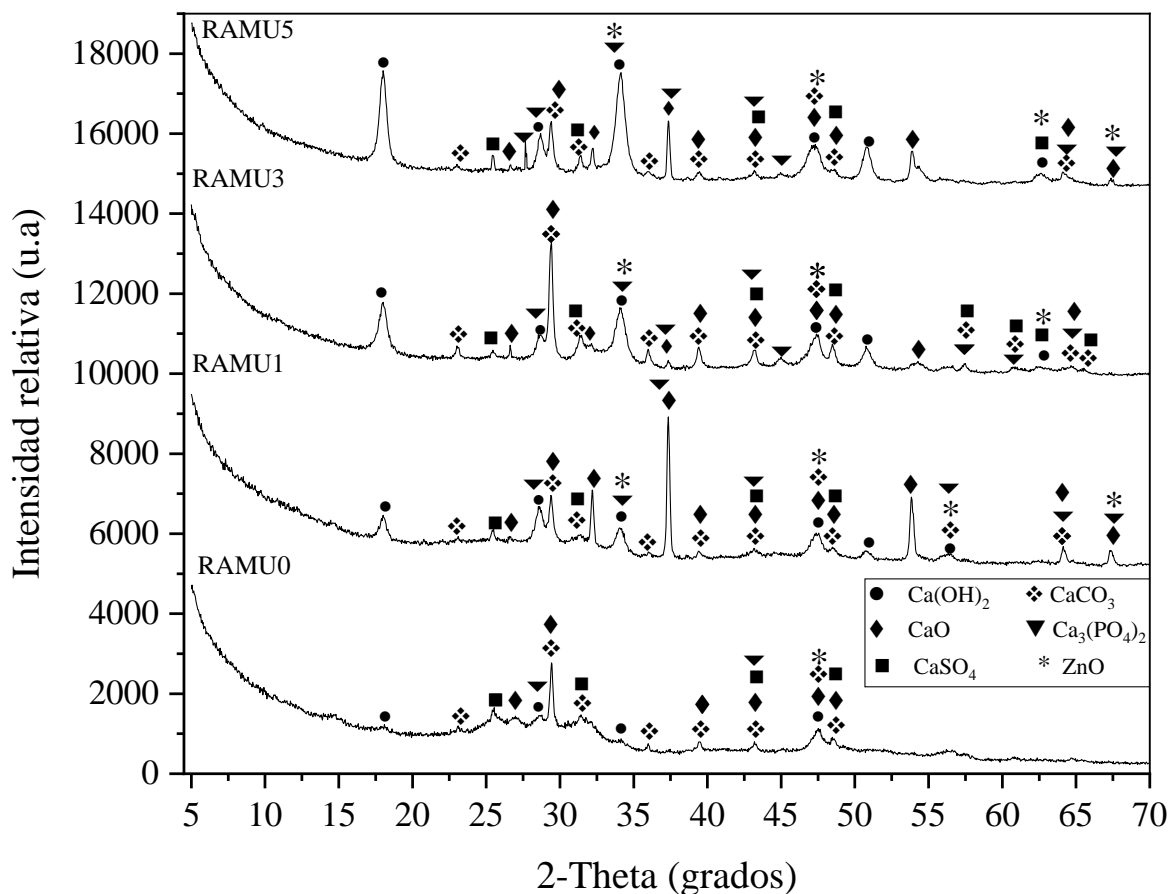


Figura 3.3 Espectros de difracción presentados e identificados para cada residuo sólido generado

Analizando las señales reportadas para el RAMU0 cuyas señales con mayor intensidad corresponden, al sulfato de calcio (CaSO_4), Anhidrita ($\text{Ca}(\text{SO}_4)$) correspondiente a

la ficha #86-2270; al carbonato de calcio ($\text{Ca}(\text{CO}_3)$) en fase Calcita y ficha #86-0174; y al hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) correspondiente a la ficha 72-0156. Además, se encuentran señales pertenecientes al óxido de calcio (CaO) con ficha #77-2376. Sin embargo, existe una variedad de compuestos presentes en el residuo como: fosfato de calcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) con la ficha #88-1585, sulfato de óxido de zinc ($\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$) correspondiente a la ficha #71-2475 y sulfato de calcio ($\text{Ca}(\text{SO}_4)$) con ficha #86-2270. Los compuestos anteriores se encuentran traslapados entre sí, determinando que los residuos presentan una mezcla de fases. Lo anterior se debe a la interacción de todos los elementos contenidos en el aceite usado de motor, trayendo consigo reacciones químicas rompiendo y formando enlaces entre los átomos.

Interpretando los residuos RAMU1 y RAMU3, se ha determinado que contienen las mismas señales y, por lo tanto, las fases existentes en el RAMU0, sin embargo, estos presentan un compuesto extra, el óxido de zinc (ZnO) correspondiente a la ficha #89-1397.

En el RAMU5 prevalecen las mismas señales identificadas en los residuos sólidos anteriores, no obstante, se ha identificado una señal nueva a 27.65 de 2θ , correspondiente al fosfato de calcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$).

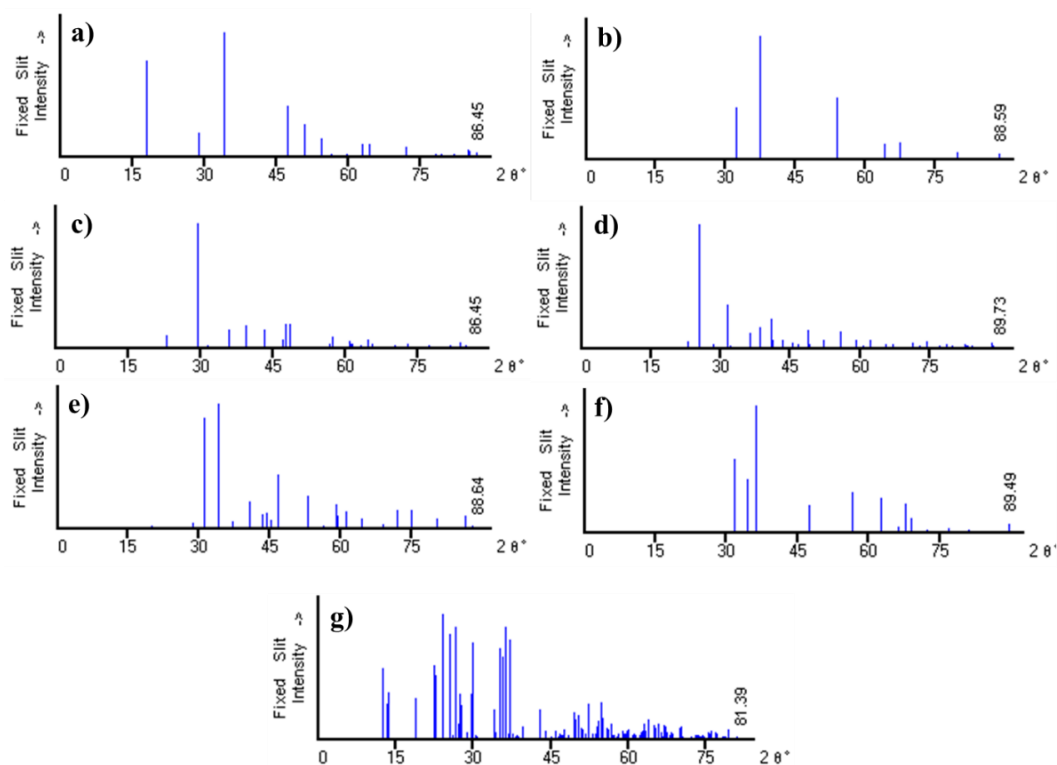


Figura 3.4 Espectros de difracción extraídos de las fichas JCPDS correspondientes a: a) $\text{Ca}(\text{OH})_2$, b) CaO , c) $\text{Ca}(\text{CO}_3)$, d) $\text{Ca}(\text{SO}_4)$, e) $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$, f) ZnO , g) $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$

3.4 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopia electrónica de barrido se realizó con el objetivo de observar y verificar la morfología y el tamaño de partícula de los residuos obtenidos, ya que estas influyen directamente en su área específica, la cual se abordará más adelante. A partir de estos datos se puede determinar si los residuos podrán comportarse como material adsorbente.

Las microscopias presentadas en la figura 3.5 para las cuatro muestras analizadas presentan una morfología similar con partículas semiesferoidales compactadas entre ellas, además se observa un crecimiento constante de estas.

El residuo sólido sin adición de óxido de calcio (figura 3.5 (a)), posee un tamaño de partícula de $0.4 \mu\text{m}$. A partir del RAMU1 (figura 3.5 (b)), se observa un incremento del tamaño de partícula, mismo que aumenta para el RAMU3 (figura 3.5, (c)), y RAMU5 (figura 3.5, (d)) teniendo un tamaño promedio de 0.7, 0.9 y $1.2 \mu\text{m}$, respectivamente.

El crecimiento de las partículas es evidente, esto se debe al aumento en la concentración de óxido de calcio que fue añadido, lo anterior es corroborado con los espectros de difracción presentados en la figura 3.3, donde se observa el incremento de las bandas correspondientes al hidróxido y óxido de calcio.

Gracias a este análisis, se ha podido comparar la morfología presentada por los cuatro residuos y el negro de carbón obtenido a partir de otros procesos como la pirolisis, el cual se emite originalmente como pequeñas esferas que poseen un intervalo de 0.001 a $0.005 \mu\text{m}$ las cuales suelen aglomerarse para formar partículas más grandes de 0.1 a $1 \mu\text{m}$. Por lo anterior se ha determinado que los residuos sólidos presentan una morfología similar a la del negro de carbón reportada por John G. Watson [11].

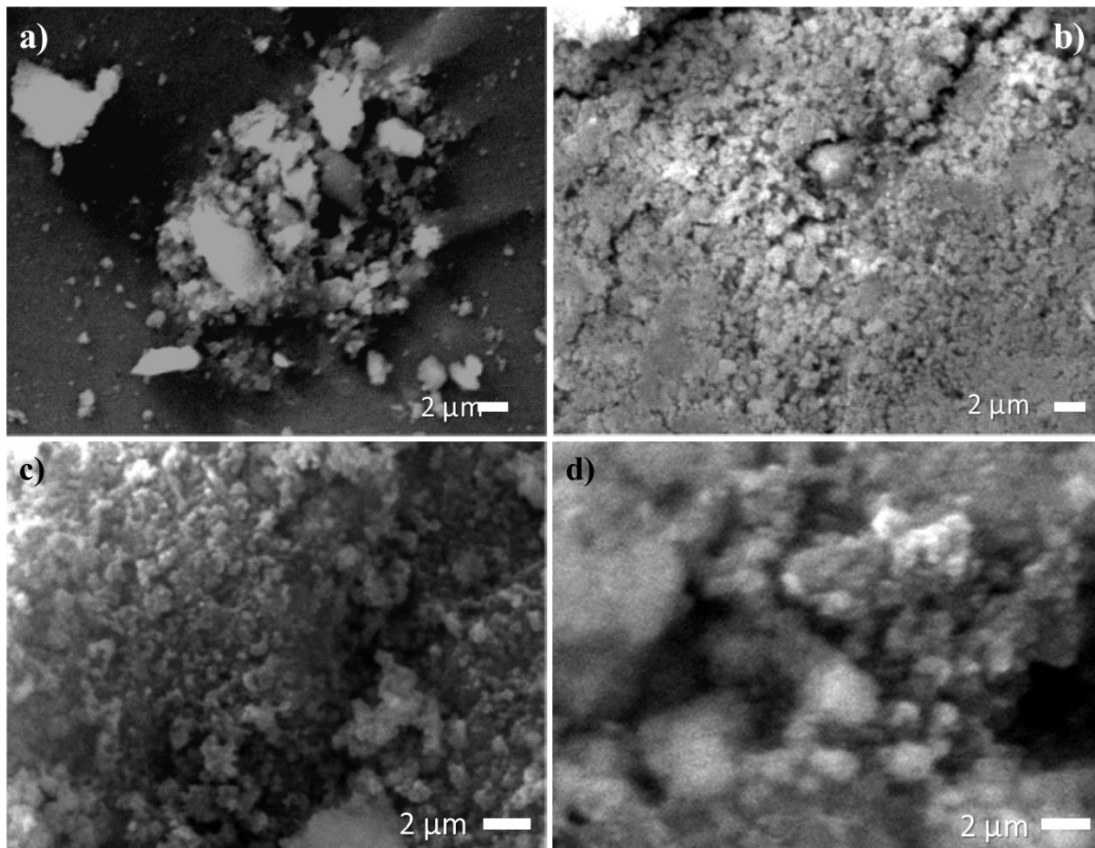


Figura 3.5 Microscopías Electrónicas de Barrido de los residuos sólidos a)RAMU0, b)RAMU1, c)RAMU3, d)RAMU5

3.5 Adsorción-desorción de nitrógeno

Finalmente, se realizó la medición de las áreas específicas para cada residuo generado. Determinar el área específica de los residuos sólidos nos permite conocer su área y a su vez asociar un posible comportamiento de adsorción. Para ello se utilizó la técnica de adsorción-desorción de nitrógeno a -196°C , mediante el método BET (Brunauer-Emmet-Teller).

Los datos recopilados se presentan en la tabla 3.5 donde se muestra que el RAMU0 y el RAMU1 no poseen cambios significativos, ya que su área específica es de 27 y $28\text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente. Posteriormente, se observa un máximo para el RAMU3 con $69\text{ m}^2/\text{g}$ de área y, finalmente una disminución del área para el RAMU5, siendo de $54\text{ m}^2/\text{g}$.

En este contexto el área específica depende no solamente del tamaño de partícula, en donde según lo reportado en bibliografía a medida que el tamaño de partícula aumenta, el

área disminuye y viceversa [12]; lo cual no aplica, ya que, de acuerdo con las microscopias presentadas en la figura 3.5, el RAMU0 y RAMU1 presentan las partículas más pequeñas. En este sentido, el área específica también depende de la porosidad, el tamaño y volumen de los poros, su grado de cristalización, así como el grado de compactación de las partículas [13]. Por lo anterior, se considera que las muestras RAMU0 y RAMU1 poseen partículas sin porosidad muy similares a las presentadas por el negro de carbón [11]. Por otro lado, como se ha observado gracias a los espectros de difracción y las microscopias obtenidas, la formación de diferentes fases cristalinas influye en el área, alcanzando un máximo en el RAMU3, donde posiblemente se encuentren los tamaños más pequeños de partícula para el óxido de calcio e hidróxido de calcio que por sí solos presentan cierta porosidad [14].

Tabla 3.3 Área específica de los residuos generados

MUESTRA	Área específica (m ² /g)
(Ca(OH) ₂)	12
RAMU0	27
RAMU1	28
RAMU3	69
RAMU5	54

3.6 Caracterización del azul índigo carmín

Inicialmente se realizó un análisis al índigo carmín en solución acuosa a 50 ppm representado en el espectro UV/Visible de la figura 3.6, donde se ha determinado la longitud de onda para la máxima absorbancia a 610 nm que corresponde al enlace C=C del grupo cromóforo del colorante debido a la transición del orbital π no enlazante al orbital π anti enlazante [15]. Además, se encuentra una banda en la región de onda corta del UV a 340 nm que corresponde al enlace C=C, C=O, anillo aromático y Na^+SO_3^- .

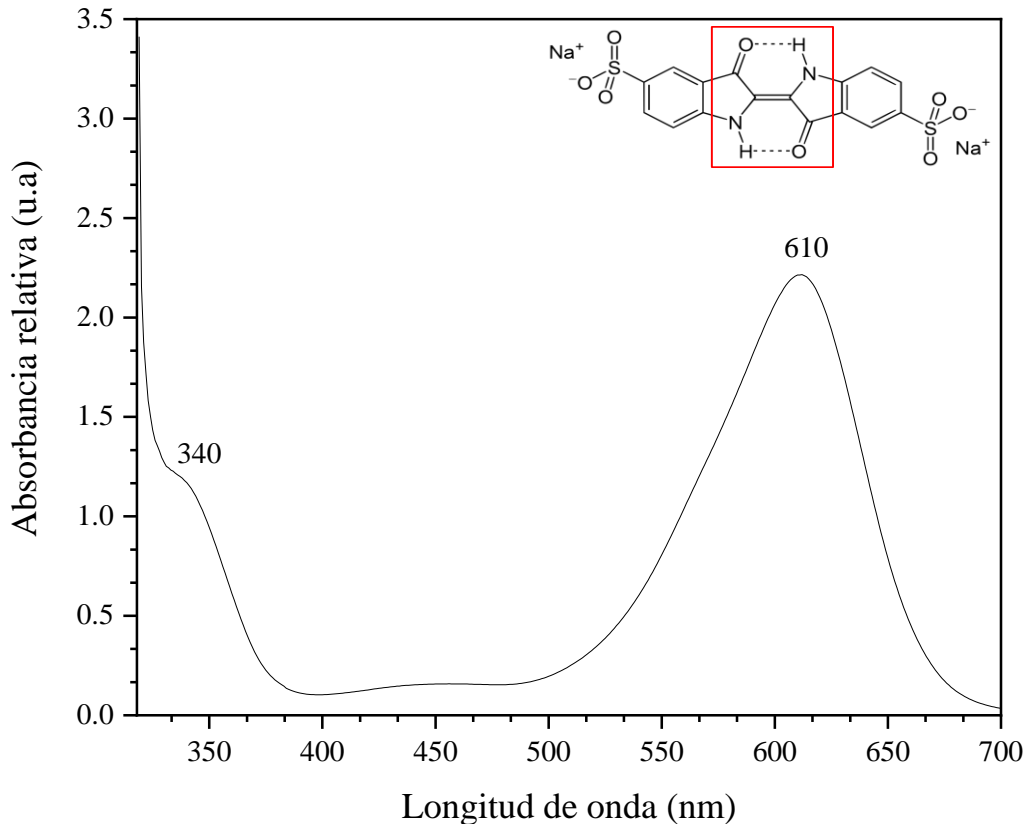


Figura 3.6 Espectro UV/Visible del azul índigo carmín

3.7 Espectros UV/Vis de los residuos sólidos generados

A continuación, se presentan los resultados obtenidos de la evaluación de cada residuo sólido en función del tiempo, estos se compararon con las dos bandas de absorbancia características del índigo carmín determinadas en la figura 3.6.

En primera instancia se exhiben los espectros realizados mediante UV/Visible en la figura 3.8. Al analizar el comportamiento del RAMU0 (a) se ha determinado que el residuo sólido por sí solo tiene la capacidad de adsorber ya que muestra una disminución de las bandas características a 610 y 340 nm [16], sin embargo, esto no ocurre rápidamente, tras transcurrir 120 min la coloración no presenta un gran cambio visible y esto se exhibe en la figura 3.10, a).

Posteriormente, el espectro generado para el RAMU1 presenta una rápida disminución de la banda de absorbancia principal a 610 nm, después de 5 min de evaluación la absorbancia en el pico máximo se reduce significativamente a más de la mitad, sin

embargo, ha dado lugar a la generación de una nueva banda localizada a 375 nm lo que representa la formación de intermediarios y, a su vez la generación de compuestos distintos al índigo carmín, al realizar una búsqueda bibliográfica se asignó esta nueva banda al Leuco Índigo Carmín [17], cuyo espectro de absorción se muestra en la figura 3.7 [18]. Finalmente, a los 60 min transcurridos la banda principal decrece hasta 0.0165, dando como resultado la decoloración visualmente expuesta en la figura 3.10, b). Cabe mencionar que a partir de este punto no se apreciaron cambios significativos en ninguna de las dos bandas características.

A partir de la figura 3.8 (c), se observa el RAMU3 donde la banda correspondiente al pico máximo de absorbancia decrece demasiado rápido, tan solo a los 5 minutos transcurridos se muestra una absorbancia de 0.0159 presentando un cambio drástico en su coloración expuesto en la figura 3.10, c). Se ha determinado que la decoloración total se lleva a cabo al llegar a los 30 min, aumentando la velocidad de remoción a comparación del residuo sin óxido de calcio. Además, se ha presentado la formación de la misma banda del Leuco Índigo Carmín.

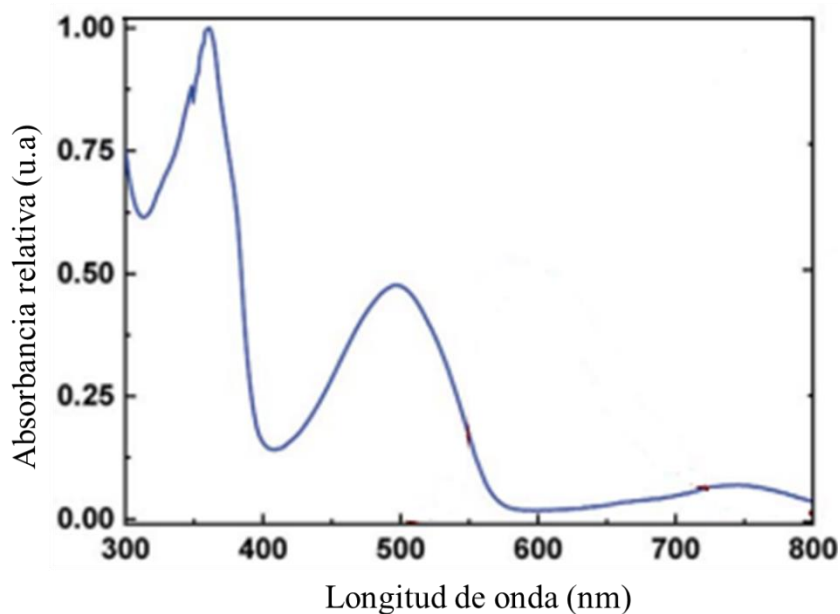


Figura 3.7 Espectro de absorción del leuco índigo carmín

Como última evaluación de residuos, el espectro generado para el RAMU5 exhibe una alta velocidad de decoloración, ya que a tan solo 5 min se determinó una absorbancia de 0.0369, perdiendo visualmente el color característico del índigo carmín. Al transcurrir el

tiempo de evaluación ya no se muestran cambios significativos. De igual manera como en los residuos sólido con óxido de calcio, prevalece la formación de intermediarios.

Por otro lado, y para determinar a qué se debe el comportamiento observado de los residuos sólidos, se evaluó el hidróxido de calcio por sí solo generando el espectro presentando en la figura 3.8, e). Los resultados indican una rápida disminución de la banda a 610 nm, obteniendo una decoloración a los 60 min de evaluación. Además, con este compuesto se genera la banda localizada a 375 nm, siendo el óxido de calcio el componente formador de intermediarios en el material obtenido.

A partir de los espectros UV/Vis generados para las cinco muestras se ha concluido que la adición del óxido de calcio es base fundamental en la mejora de la capacidad de adsorción, maximizando la velocidad de decoloración del residuo en función de la concentración de este aditivo. Es importante recalcar, que el mecanismo de reacción del residuo sin óxido de calcio se basa totalmente en la adsorción del colorante; por otro lado, los residuos con la incorporación del aditivo decoloran; la diferencia entre ambos mecanismos radica en que la adsorción implica únicamente la transferencia de las moléculas sobre la superficie de un adsorbente [19], y, una decoloración trae consigo la ruptura del grupo cromóforo del colorante, modificando la molécula original [20].

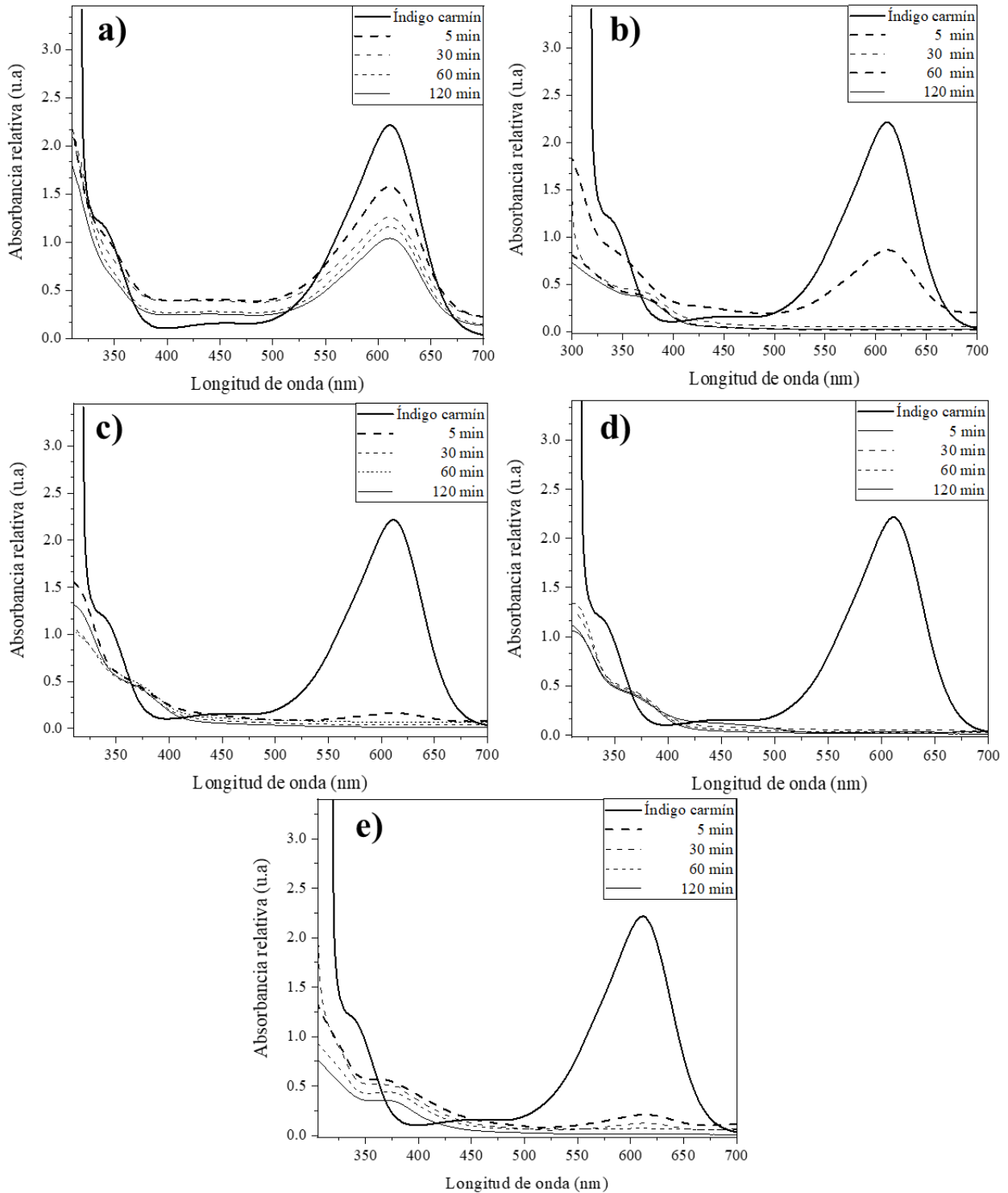


Figura 3.8 Espectros UV/Vis generados para los residuos sólidos generados y el óxido de calcio en solución de índigo carmín. a) RAMU0, b) RAMU1, c) RAMU3, d) RAMU5 y e) Ca(OH)₂

3.8 Remoción del índigo carmín

Para corroborar lo observado mediante los espectros UV/Vis generados, se graficó el porcentaje de remoción obtenido tras la evaluación de los residuos sólidos y el hidróxido de calcio.

Analizando los gráficos presentados en la figura 3.9, se puede observar que en el residuo sólido sin óxido de calcio se apreció una remoción máxima del 50%.

Por otro lado, al evaluar los residuos sólidos con óxido de calcio (CaO) a diferentes concentraciones, se observa la disminución del valor de la absorbancia obteniendo porcentajes de remoción de hasta el 99% para el RAMU1 y un 100% para el RAMU3 y RAMU5. Gracias a esto se ha podido determinar que la remoción del color se ve favorecida por la adición del óxido de calcio al material. No obstante, no existe una diferencia significativa entre los tres residuos con el aditivo, ya que, al incrementar su concentración solo disminuye el tiempo de remoción. Asimismo, al evaluar el comportamiento del hidróxido de calcio por sí solo, se observa una remoción de color gradual.

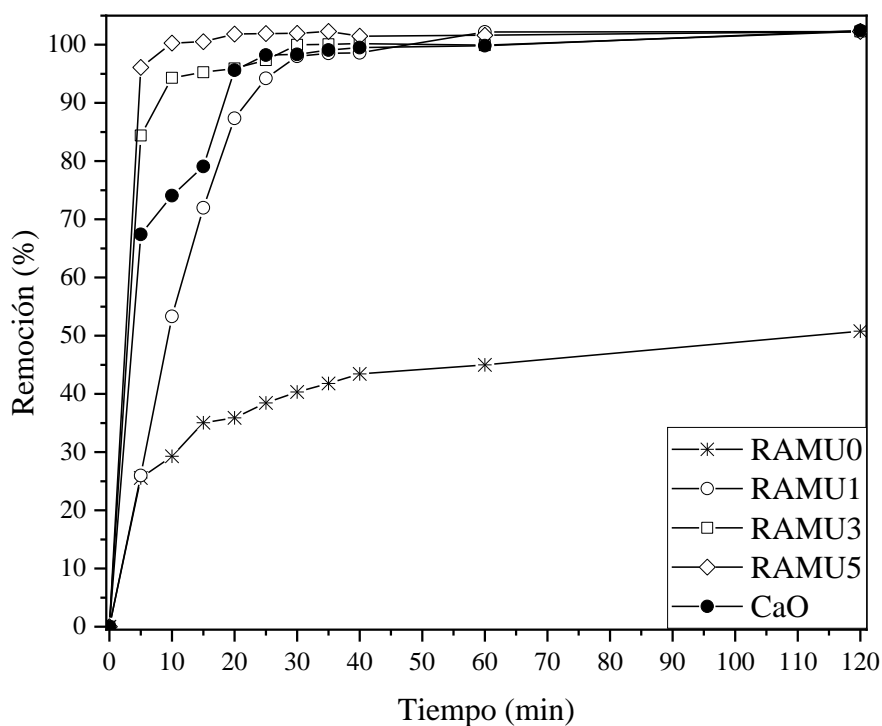


Figura 3.9 Porcentaje de remoción vs tiempo de la solución de índigo carmín en presencia de los diferentes residuos sólidos

Además, en la figura 3.10 se ha recopilado una serie de fotografías donde se puede observar el cambio de color en la solución de azul índigo carmín evaluado para cada residuo sólido.

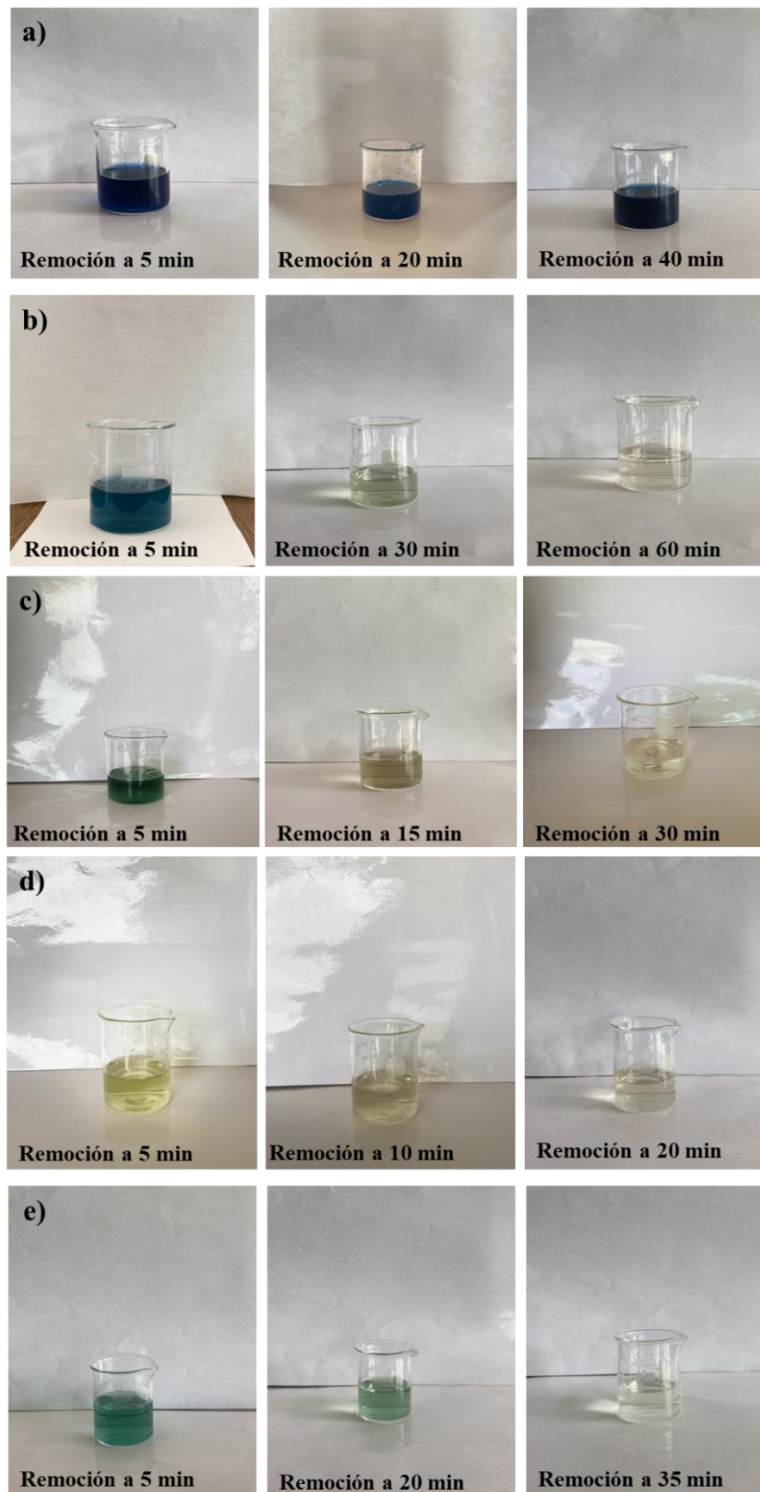


Figura 3.10 Fotografías del cambio de color para cada residuo a)RAMU0, b) RAMU1,c) RAMU3, d) RAMU, e) $Ca(OH)_2$

3.9 Efecto del pH

Realizar una medición del pH durante las pruebas de evaluación es importante debido a que este podría ser un parámetro que influya en el proceso de adsorción-remoción ya que el óxido de calcio modifica el pH de manera natural.

Graficando los datos obtenidos durante la medición simultánea del pH representados en la figura 3.8, se observa que el residuo sin aditivo no presenta un cambio significativo de pH, manteniéndose en valores de entre 8.6 a 9.3. No obstante, al adicionar el 1% en peso de CaO, se presenta un cambio significativo de pH incrementando de 8.6 a 10.5, llegando hasta valores de 12.6. Para el caso del residuo con 3% de CaO, se presenta un incremento mayor del pH inicial a 11.2 en 5 min; no obstante, a diferencia del residuo anterior a partir de los 25 min se presenta una disminución del pH de 12.6 a 12.5. Por último y como se suponía, al incrementar el contenido de CaO a un 5% en peso, este incrementa el valor de pH de 8.6 a 12.4 en 5 min, manteniendo un incremento constante en este.

Como se ha observado en el RAMU1, RAMU3 y RAMU5 existe un aumento del valor del pH en la solución, debido a la incorporación de óxido de calcio y, asimismo, gracias a este cambio en el pH de la solución es que se atribuye la generación de intermediarios. Lo anterior se debe a que el colorante índigo carmín se vuelve inestable en medios alcalinos por arriba del valor de 11.4 [21].

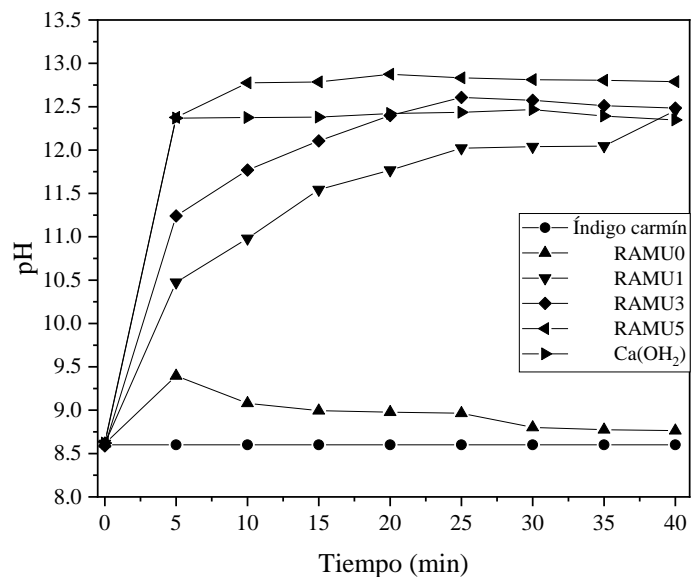


Figura 3.11 Evaluación de pH de los residuos generación a diferentes concentración de CaO respecto al tiempo

3.10 Mecanismo de decoloración

Por último y gracias al análisis y evaluación de los residuos sólidos utilizados, donde se ha determinado que logran remover la coloración característica del colorante pero, además, existe la formación de intermediarios; se supone que el mecanismo de decoloración de la solución de azul índigo carmín con la incorporación del óxido de calcio presentado en la figura 3.9 se debe principalmente a la transformación química de la molécula del índigo carmín que se atribuye a la reducción del enlace C=C y C=O, asimismo a la formación de enlaces C-H, generando su forma leuco del colorante como intermediario [22, 23].

No obstante, a pesar de la formación de intermediarios, estos se van degradando con el transcurso del tiempo, lo cual se pudo observar a partir de la figura 3.8 para las muestras con la adición de óxido de calcio. Además, el leuco índigo carmín no resulta más peligroso o tóxico que su forma neutra [24].

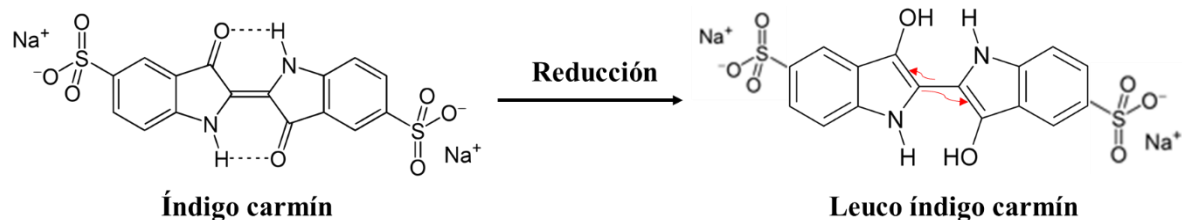


Figura 3.12 Mecanismo de decoloración del índigo carmín en presencia del residuo sólido y óxido de calcio

3.11 Bibliografía

1. Riesco Ávila José M., Bernal Ramírez Aranza, Donjuan Martínez Karla, Lona Fonseca Itzel, Nava Sosa Denilson, Fonseca Yopez Cristina, et al. Caracterización del proceso de pirolisis de aceite usado de motor. XXVI Verano de la Ciencia. 10.
2. Puente Salas Carlos A. Ley de aprovechamiento de aceites usados automotrices. Estados Unidos Mexicanos; 2008.
3. Mirghiasi Zahra, Bakhtiari Fereshteh, Darezereshki Esmael, Esmaeilzadeh Esmat. Preparation and characterization of CaO nanoparticles from Ca(OH)₂ by direct thermal decomposition method. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2014; vol. 20: 113–117 p.
4. Aydın H, İlkılıç C. Optimization of fuel production from waste vehicle tires by pyrolysis and resembling to diesel fuel by various desulfurization methods. Fuel. 2012; vol. 102: 605–612 p.
5. Fong Silva Waldyr, Quiñonez Bolaños Edgar, Tejada Tovar Candelaria. Physical-chemical characterization of spent engine oils for its recycling. Prospectiva. 2017; vol. 15: 135–144 p.
6. Pignalosa Gustavo, Mantero Carlos, della Mea Leonardo, Mosquera Ricardo. Mantenimiento proactivo en base al análisis de aceite lubricante. 2004.
7. Pignalosa Gustavo, Knochen Moisés. Determination of wear metals in lubricating oils using flow injection AAS. At Spectrosc. 2001.
8. De Vita Yiovanina. Aditivos para lubricantes para motores a gasolina. 1995.
9. Office of the Federal Register NA and RA. 40 CFR 279-Standards for the management of used oil. Office of the Federal Register, National Archives and Records Administration. 2002.
10. Skoog Douglas A., Holler F. James, Crouch Stanley R. Principios de análisis instrumental. Sexta edición. CENGAGE Learning, editor. 2001. 219–317 p.

11. Watson John G., Chow Judith C., Chen Antony L.-W. Summary of organic and elemental carbon/black carbon analysis methods and intercomparisons. *Aerosol Air Qual Res.* 2005; vol. 5.
12. Anicua Sánchez Rosa, Gutiérrez Castorena Ma. del Carmen, Sánchez García Prometeo, Ortiz Solorio Carlos, Volke Halle Victor H., Rubiños Panta Juan Enrique. Tamaño de partícula y relación micromorfológica en propiedades físicas de perlita y zeolita. *Agricultura Técnica en México.* 2009; vol. 35: 147–156 p.
13. Gregg S. J, Sing K. S. W. Adsorption, surface area and porosity. Second Edition. Academic Press; 1982. 11–31 p.
14. Galván Ruiz Miguel, Velázquez Castillo Rodrigo. Cal, un antiguo material como una renovada opción para la construcción. *Ingeniería, investigación y tecnología.* 2011;12:93–102.
15. Lelong Anthony, Sakli Akram, Zeinert Andreas, Lejeune Michael. Carbon copper thin films for discoloration of indigo carmine. *Vacuum.* 2018; vol. 148: 136–190 p.
16. Roberts Eric L., Burguieres Sarah, Warner Isiah M. Spectroscopic studies of indigo carmine dye in organized media. *Appl Spectrosc.* 1998; vol.52: 1305–1313 p .
17. Hernández Gordillo Agileo, Rodríguez González Vicente, Oros Ruiz Socorro, Gómez Ricardo. Photodegradation of indigo carmine dye by CdS nanostructures under blue-light irradiation emitted by LEDs. *Catal Today.* 2016; vol. 266: 27–35 p.
18. De Miguel Gustavo, Garzón-Ruiz Andrés, Navarro Amparo, García-Frutos Eva M. Synthesis and photophysical studies of an indigo derivative: N-octyl-7,7'-diazaindigo. Royal Society of Chemistry. 2020.
19. Artioli Y. Adsorption. *Earth Systems and Environmental Sciences*, editor. *Encyclopedia of Ecology.* Elsevier; 2008. 60–65 p.
20. Bhakta Jatindra N. Technological approach of bioremediation using microbial tools: bacteria fungi and algae. *Handbook of Research on Inventive Bioremediation Techniques.* 2017. 134–154 p.



21. Sigma-Aldrich. Safety data sheet. Indigo carmine. MilliporeSigma. 2021.
22. Srividya N., Paramasivan G., Seetharaman K., Ramamurthy P. Two-step reduction of indigo carmine by dithionite: a stopped-flow study. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1994; vol. 90: 2525–2530 p.
23. Bond Alan M., Marken Frank, Hill Emma, Compton Richard G., Hügel Helmut. The electrochemical reduction of indigo dissolved in organic solvents and as a solid mechanically attached to a basal plane pyrolytic graphite electrode immersed in aqueous electrolyte solution. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. 1997; vol. 9:1735–1742 p.
24. Rondão Raquel, Seixas de Melo J. Sérgio, Voss Gundula. Characterization of the excited states of Indigo derivatives in their reduced forms. *ChemPhysChem*. 2010.

CAPÍTULO IV.

CONCLUSIONES

Si he sido capaz de ver más lejos, es porque me he parado sobre los hombros de gigantes.

Isaac Newton

Con base en los resultados alcanzados en este trabajo de investigación, se concluye lo siguiente:

1. Se obtuvo un residuo sólido con carbono como componente principal a partir de la destilación del aceite usado de motor, lo cual fue corroborado por análisis elemental (EDS).
2. A partir del análisis elemental se corroboró que la incorporación del óxido de calcio como aditivo favorece en la disminución del contenido de azufre presente en los residuos.
3. Se obtuvieron distintos residuos sólidos incorporando el óxido de calcio, formando compuestos como el óxido de calcio (CaO), hidróxido de calcio (Ca(OH)_2), carbonato de calcio en su fase calcita (CaCO_3), sulfato de calcio ($\text{Ca(SO}_4\text{)}$), fosfato de calcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ y óxido de zinc (ZnO); identificados por difracción de rayos x (DRX).
4. Las imágenes obtenidas por SEM permitieron observar la morfología y calcular el tamaño promedio de partícula, presentando forma semiesferoidal y un tamaño promedio de partícula en el intervalo de 0.4 a 1.2 μm , características morfológicas similares al negro de carbón.
5. El área específica de los residuos se encontró en el intervalo de lo reportado para el negro de carbón, corroborando que el área específica no depende totalmente del tamaño de partícula, sino también del tamaño de poro y compactación de las partículas.
6. El RAMU3 presenta el área específica mayor debido a la presencia de partículas de menor tamaño para el óxido e hidróxido de calcio, mientras que el RAMU0 y RAMU1 poseen partículas semi sólidas, poco porosas.
7. Utilizando la espectroscopía UV/Vis se determinó que el RAMU0 fue el único material que adsorbe el colorante. El RAMU1, RAMU3 y RAMU5 decoloraron la solución de azul índigo carmín debido a la ruptura del grupo cromóforo, dando lugar a la formación de leuco índigo carmín como intermediario.
8. Al evaluar el RAMU0 se determinó que posee la capacidad de adsorción, sin embargo, esta se presenta a baja velocidad, mostrando cambios poco significativos en su absorbancia.

9. La evaluación del RAMU1, RAMU3 y RAMU5 demostró que la adición del óxido de calcio favorece en la velocidad de decoloración. Siendo el RAMU5 el que presenta el menor tiempo de decoloración teniendo una pérdida total de color a los 20 min.
10. A partir de los gráficos de remoción se determinó que no existe una gran diferencia entre los resultados obtenidos para los tres residuos con óxido de calcio evaluados, ya que estos llegan a remover hasta un 100% en periodos de tiempo cortos.
11. El valor del pH fue un parámetro influyente en la adsorción-remoción del colorante, ya que a valores por debajo de 11.4 no se encontró la formación de intermediarios corroborado con el RAMU0, sin embargo, al obtener valores de pH por encima de lo este, como el del RAMU1, RAMU3 y RAMU5 existe la formación de intermediarios por la inestabilidad de la molécula en pH alcalino.
12. La decoloración de la solución de azul índigo carmín con óxido de calcio se debe principalmente a la degradación de la molécula del colorante y en una menor proporción a la adsorción de este sobre la superficie del residuo.
13. A partir de este trabajo de investigación se pudo obtener información acerca de los residuos generados tras la destilación del aceite usado de motor, ya que no existe información considerable.

ANEXOS



a) Curva de calibración de índigo carmín

Se realizaron dos curvas de calibración a diferentes concentraciones para determinar la concentración y porcentaje de remoción del colorante índigo carmín después de las pruebas de evaluación. En la figura 1 se presenta la curva realizada a bajas concentraciones en el intervalo de 1 a 5 ppm. En la figura 2 se muestra una curva en un intervalo de 10 a 50 ppm que representa concentraciones altas.

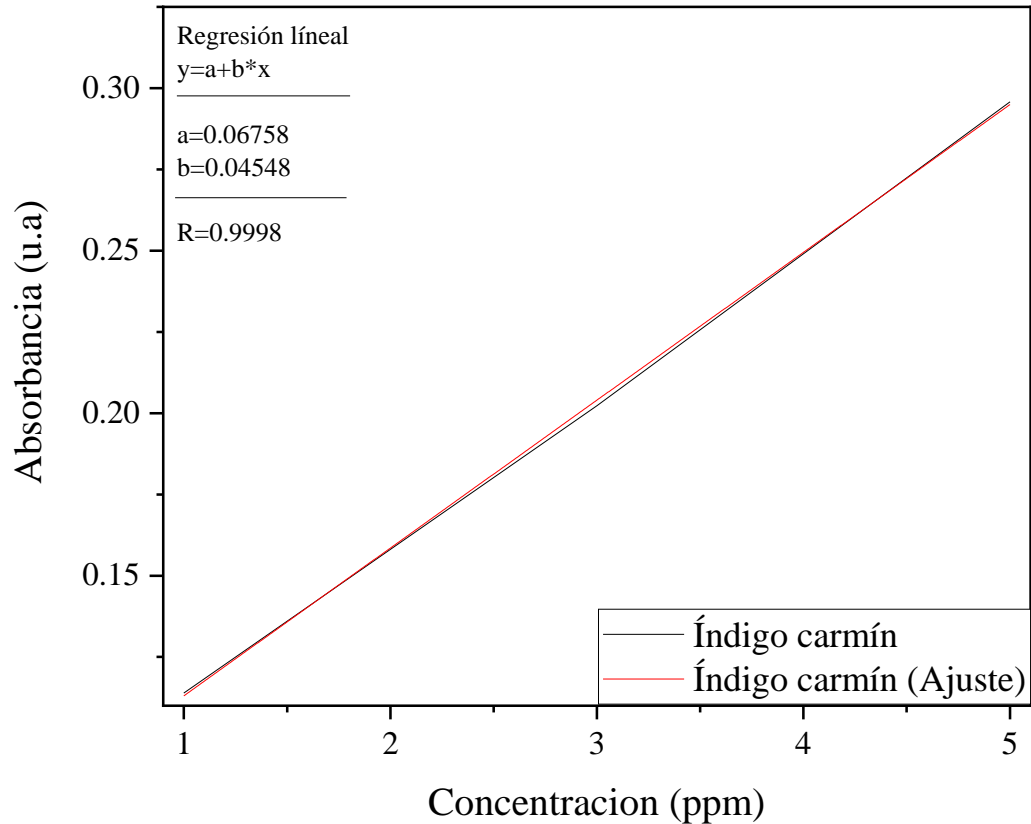


Figura a.1 Curva de calibración a altas concentraciones

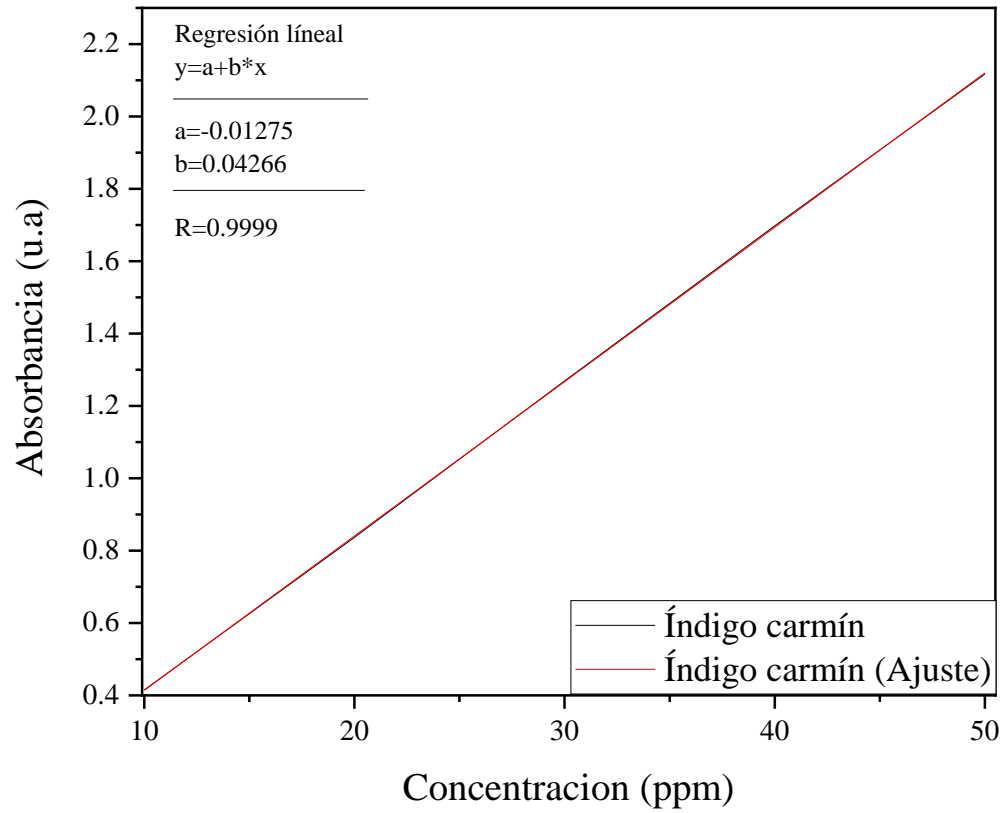


Figura a.2 Curva de calibración a bajas concentraciones