



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
COLEGIO DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“Producción y caracterización de carbón obtenido a partir de la
destilación de aceite residual para la remoción de azul de metileno
en agua”**

Tesis presentada como requisito para obtener el título:
Licenciatura en Ingeniería Química.

Presenta:

Claudia Adriana Pozos Escamilla

Directora de Tesis:

Dra. Juana Deisy Santamaría Juárez

Co-Director de Tesis:

Dr. Manuel Sánchez Cantú.

Enero 2023

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer con profundo cariño a la Dra. Juana Deisy Santamaría Juárez por haberme apoyado en todo momento en la realización de este trabajo de tesis, por su dedicación, paciencia y colaboración tanto en temas académicos como personales.

Al Dr. Manuel Sánchez Cantú porque desde que inicié este proyecto ha sido una inspiración para mí, admiro su disciplina, responsabilidad y dedicación, le agradezco por todas sus enseñanzas, por compartir sus experiencias y conocimientos y sobre todo por abrirme las puertas del laboratorio y poder sentirme como en casa cada día que estuve trabajando en esto.

A mis sinodales Dra. Esmeralda Vidal y Maestra Mayté Juárez Meneses, por sus observaciones y contribución realizada en la mejora de este trabajo de investigación. Gracias Maestra Mayté por su amabilidad, atención y consejos.

A mis compañeros de laboratorio con los cuales compartí muchas experiencias en esta etapa de mi vida y verlos cada día era una motivación más para asistir a la escuela, en este tiempo se convirtieron en personas muy importantes para mí, Les agradezco por todas las risas y memorables momentos que tuvimos, siempre estarán en mi corazón.

A mis amigos, quienes han estado para mí desde hace muchos años apoyándome en cada paso que he dado por su profundo amor y cariño y por siempre apoyarme para cumplir mis sueños y metas.

Con todo mi corazón, quiero agradecer a mi familia por apoyarme en todo momento y nunca dejarme sola. Les agradezco por su amor y sincero cariño.

Quiero agradecer desde lo más profundo de mi corazón a la persona más importante en mi vida, mi madre, Gracias mami porque sin ti, nada de esto hubiera sido posible, gracias por siempre apoyarme y estar a mi lado en cada decisión que he tomado, gracias por ser una inspiración para mí y por siempre alentarme a hacer cosas nuevas, por nunca dejarme caer y sobre todo por confiar en mí plenamente. Ni mil vidas alcanzarían para agradecerte por todo lo que has hecho por nosotras. Te amo inmensamente.

Finalmente quiero agradecer a mi compañero de vida desde hace varios años, mi novio y mejor amigo Axel Eduardo, gracias por ser un aliciente para que cumpla con todos mis sueños y metas, gracias por nunca detenerme, al contrario, impulsarme a ser mejor cada día, gracias por siempre estar para mí de manera incondicional. Por todo lo que hemos compartido hasta el momento, y por nunca dejarme caer, gracias infinitamente. Te amo con el alma.

Índice

1	Antecedentes	10
1.1	Aceite de motor	11
1.1.1	Características físicas y químicas.....	12
1.1.2	Clasificación.....	13
1.1.3	Componentes de un aceite lubricante	14
1.2	Contaminación ambiental por aceites usados de motor	15
1.2.1	Contaminación del suelo	16
1.2.2	Contaminación del aire.....	16
1.2.3	Contaminación del agua	17
1.3	Tratamientos para la reutilización del aceite usado de motor	17
1.3.1	Tratamiento biológico	17
1.3.2	Tratamiento ácido arcilla.....	18
1.3.3	Destilación.....	19
1.4	Carbón obtenido a partir de la pirólisis	19
1.4.1	Residuos y productos de los tratamientos	20
1.4.2	Usos de negro de carbón	21
1.5	Colorantes	22
1.5.1	¿Qué son?.....	22
1.5.2	Clasificación de los colorantes	22
1.5.3	Contaminación por colorantes.....	22
2	Metodología	28
2.1	Producción del carbón.	29
2.2	Caracterización del carbón	31
2.2.1	Espectroscopia de energía dispersada	31
2.2.2	Difracción de Rayos X	31
2.2.3	Determinación del área específica.....	31
2.2.4	Microscopia electrónica de Barrido.	31
2.3	Evaluación de los adsorbentes.....	31
2.3.1	Preparación de curvas de calibración	31
2.3.2	Evaluación de las muestras.....	32
2.3.3	Efecto del pH.....	32

3	Discusión de resultados	34
3.1	Cantidad de producto generado.....	35
3.2	Caracterización del material precursor.	37
3.2.1	Espectroscopia de energía dispersada	37
3.2.2	Difracción de Rayos X (DRX)	39
3.2.3	Microscopia electrónica de Barrido	40
3.2.4	Adsorción-Desorción de N ₂	41
3.3	Análisis del colorante azul de Metileno	42
3.4	Evaluación de los residuos en la adsorción de azul de metileno.....	44
3.4.1	Pruebas de adsorción.....	44
3.5	Efecto del pH.	49
3.6	Mecanismo de ruptura de azul de metileno	51
4	Conclusiones	54
5	Anexos.....	57
5.1	Curvas de calibración	58
5.2	Cálculo del balance de masa.....	59

Índice de Figuras

Figura 1.1	Molécula de azul de metileno	23
Figura 2.1	Aceite de motor sin tratar.....	29
Figura 2.2	Sistema de destilación simple	30
Figura 2.3	Destilado de aceite de motor.....	30
Figura 2.4	Muestras obtenidas (Carbón 0% CaO y 1% CaO).....	30
Figura 3.1	Identificación de fases mediante DRX	39
Figura 3.2	Microscopía electrónica de barrido a) 0% CaO b) 1% CaO	41
Figura 3.3	Espectro de UV-VIS del colorante azul de metileno	43
Figura 3.4	Prueba de adsorción 0.25 g de Carbón 0% CaO y 50 ml de azul de metileno.....	44
Figura 3.5	Prueba de adsorción 0.25g de Carbón 1% CaO y 50 ml de azul de metileno.....	45
Figura 3.6	Prueba de adsorción 0.046 g de Ca(OH) ₂ y 50 ml de azul de metileno.....	46
Figura 3.7	Prueba de adsorción 0.25 g de NaOH y 50 ml de azul de metileno.....	47
Figura 3.8	Cálculo de la remoción de colorante en ambas muestras (0% CaO y 1% CaO).....	48
Figura 3.9	Efecto del pH.	50
Figura 3.10	Mecanismo de ruptura de azul de metileno a Leuco azul de metileno ¡Error! Marcador no definido.	
Figura 5.1	Curva de calibración 1	58
Figura 5.2	Curva de calibración 2	58

Figura 5.3 Curva de calibración 4	58
Figura 5.4 Curva de calibración 3	58
Figura 5.5 Efecto de pH y carbón en agua	59
Figura 5.6 Prueba de adsorción muestra 1% CaO en contacto con el colorante azul de metileno durante 0, 60 y 120 min.....	60

Índice de Tablas

Tabla 1.1 Propiedades de azul de metileno	24
Tabla 3.1 Cantidad de carbón obtenido con 0% CaO (a) y 1% CaO (b).....	36
Tabla 3.2 . Elementos de las muestras de aceite 0 y 1% con CaO	37
Tabla 3.3 Evaluación de parámetros de red para DRX	40
Tabla 3.4 Resultados área específica.....	42
Tabla 3.5 Transiciones electrónicas presentes en azul de metileno	43
Tabla 5.1 Ecuaciones utilizadas para el cálculo de las curvas	59

RESUMEN

En este trabajo de investigación se realizó la caracterización de 2 muestras de carbón (0% CaO y 1% CaO), obtenidas a partir de la destilación de aceite residual proponiéndolos como alternativa en el tratamiento de efluentes contaminados por el colorante orgánico azul de metileno. Estas muestras se caracterizaron mediante diferentes técnicas: Análisis Elemental (EDS), Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Adsorción-Desorción de N₂ a -196°C.

Mediante DRX se identificaron las fases cristalinas presentes, en las cuales se evidenció la presencia de la adición del CaO.

Para la comprobación de la capacidad de adsorción del carbón activado obtenido se utilizó como indicador el colorante orgánico azul de metileno el cual fue utilizado a diferentes concentraciones para medir la capacidad de adsorción a temperatura constante. Para ello se construyeron curvas de calibración y se empleó un espectrofotómetro en el intervalo de 200-800 nm (UV.VIS).

Los resultados de las pruebas de pH demostraron que la decoloración de azul de metileno se llevó a cabo debido al efecto del pH de los materiales evaluados favoreciendo la decoloración por la ruptura del grupo cromóforo en la región del visible y la generación de intermediarios en la región del UV.

1. Objetivos:

Objetivo general:

Obtener el residuo de la destilación de aceite de motor usado, caracterizarlo y evaluarlo en la remoción del colorante azul de metileno.

Objetivos específicos:

- Obtener el residuo del destilado de aceite de motor tratado.
- Preparar soluciones de azul de metileno a 25 ppm para las pruebas de adsorción.
- Caracterizar el carbón mediante diferentes técnicas (Difracción de Rayos X, Espectroscopia de energía dispersada, Microscopia electrónica de barrido, determinación del área específica)
- Evaluar el residuo en la eliminación de azul de metileno mediante espectrofotómetro UV-VIS.

Hipótesis:

El residuo del aceite de motor usado tiene propiedades fisicoquímicas, que le permiten actuar como adsorbente para la remoción del colorante azul de metileno en agua.

Introducción:

El aceite mineral de motor es una sustancia que sirve para lubricar las partes metálicas de motores, disminuye la fricción en las partes móviles y, de esta manera, evita el desgaste. Cuando un motor está lubricado se reduce el gasto de combustible y aumenta la potencia. Sin embargo, a pesar de sus excelentes propiedades, la incorrecta disposición final de este residuo después de cumplir con su vida útil genera compuestos tóxicos, que contaminan el agua, suelo y el aire. Además, las aguas residuales que contienen concentraciones de 50 a 100 ppm de este residuo requieren ser sometidas a tratamientos previos, antes de ser ingresadas a las plantas de tratamiento, con el objetivo de evitar la contaminación de la infraestructura, lo que resulta en mayores costos de mantenimiento y menor eficiencia.

Por otra parte, el aceite de motor usado contiene metales, como resultado del desgaste del motor o de los cojinetes, o la inclusión de estos metales en los aditivos del aceite, hidrocarburos clorados y otros compuestos orgánicos como el benceno o el naftaleno asociados a su propia formulación.

El problema principal es que el residuo por parte del aceite de motor usado, es desechado y se vuelve muy contaminante para el medio ambiente, ya que aparte de eso a este no se le da ningún uso. Los estudios epidemiológicos muestran aumentos importantes de cáncer de riñón, estómago, cerebro, páncreas, próstata, pulmón y piel, así como leucemias hematopoyéticas y linfáticas como resultado de la exposición a los aceites, sus componentes y sus vapores. Por otra parte, si el aceite usado se quema, se emiten compuestos tóxicos nocivos a la atmósfera que dañan y contaminan el aire. La quema no controlada de aceites usados puede dar lugar a niveles significativos de emisiones peligrosas al medio ambiente. Esto puede exponer a los seres humanos, la vida silvestre y la vegetación a sustancias nocivas.

En el medio ambiente, los aceites usados se degradan muy lentamente: por ejemplo, entre el 20% y el 80% del aceite y combustibles derivados del petróleo en el suelo se degradan después de muchos años.

Por otro lado, se han presentado diversos métodos para poder reutilizar el aceite de motor. Estos tratamientos son importantes debido a que:

- 1.- Requieren menos energía en comparación con la refinación.
2. Evitan que el aceite sea desechado y contamine el medio ambiente.

En el tratamiento ácido arcilla, el aceite se mezcla con ácido sulfúrico, que extrae impurezas como las sales metálicas, compuestos aromáticos y asfaltenos. La mezcla resultante es el aceite tratado y un lodo ácido, que es separado mediante sedimentación. Al aceite tratado se le añade una arcilla para la reducción del color y la eliminación de sustancias como el mercaptano.

El tratamiento biológico consiste en la utilización de microorganismos (bacterias y/o enzimas) para la degradación del aceite, es efectivo, pero se usa con poca frecuencia en agua contaminada en la extracción de petróleo y gas. A pesar de que los requisitos regulatorios cambiantes y el mayor interés en el reciclaje y la reutilización beneficiosa han llevado a un mayor interés en el tratamiento biológico, su implementación es costosa.

Asimismo, la destilación se utiliza para separar una o más sustancias mediante la diferencia en el punto de ebullición, en el caso del aceite usado de motor se obtienen 2 productos: los aceites pesados en el destilado y en los fondos se obtiene carbón. Para remover los compuestos volátiles y agua, se pueden adicionar bases para disminuir el contenido de azufre y humedad. El destilado es un aceite de alta calidad (bajo en cenizas y contenido de azufre). Es utilizado regularmente para tratamiento de madera, combustible, fabricación de bloques de cemento y fabricación de pintura asfáltica. Sin embargo, no se han estudiado ni evaluado las propiedades ni los posibles usos del carbón obtenido de este proceso, aunque sí se han reportado usos de otros residuos similares al carbón obtenido, como la pirólisis de llantas y otros residuos. Por ejemplo: Se ha evaluado el uso de estos residuos como adsorbente, y como un reforzamiento para las llantas.

Por todo lo anterior, en el presente trabajo se propone la caracterización del carbón que se genera como residuo del producto de la destilación del aceite de motor usado tratado con CaO, ya que no están determinadas las características de este, ni la cantidad que se obtiene, su morfología, análisis elemental, composición y área superficial. Adicionalmente, se determinó su posible uso como adsorbente usando el azul de metileno como molécula modelo.

1

Antecedentes

“Sólo una cosa torna a un sueño imposible, el miedo a fracasar.”

-Paulo Coelho.

1.1 Aceite de motor

Los aceites lubricantes (LO, por sus siglas en inglés), se obtienen convencionalmente del petróleo crudo. Su composición química consta en promedio de un 80 a un 90 % de aceite base y de un 10 a un 20 % de aditivos químicos y otros compuestos. Los aceites lubricantes ayudan principalmente a reducir la fricción, el polvo, la corrosión, y la protección contra el desgaste [1]. Asimismo, este realiza muchas funciones diversas, que ayudan a proteger y prolongar la vida útil de los automóviles.

La clasificación principal de los aceites de motor es la siguiente:

En primer lugar, tenemos al aceite de motor convencional, este es un producto del petróleo crudo refinado. Es el aceite de motor más utilizado y el más asequible. En segundo lugar, tenemos el aceite de motor sintético, este tiene una estructura molecular más uniforme y contiene menos impurezas, asimismo funciona mejor en la mayoría de los automóviles y por eso es más caro. En tercer lugar, el aceite de motor de mezcla sintética es una mezcla convencional que ofrece un rendimiento superior, es bueno para vehículos de transporte, remolque y todo terreno. Por último, tenemos el aceite de alto kilometraje, este tiene una base convencional que incluye aditivos para motores antiguos [2]

De la misma forma, un lubricante realiza muchas funciones diversas, que ayudan a proteger y prolongar la vida útil del automóvil. Estos incluyen lo siguiente:

- Lubricación, esta se encarga principalmente de reducir la fricción y el desgaste, introduciendo una película lubricante entre las partes móviles mecánicas, como engranajes. Esencialmente, la presencia de una película lubricante minimiza la relación metal-metal y reduce la fuerza necesaria para mover una superficie contra la otra, reduciendo el desgaste y ahorrando energía.
- Enfriamiento (transferencia de calor): En este caso, el lubricante actúa como un disipador de calor y disipa el calor de las partes móviles críticas del equipo, disminuyendo así la posibilidad de la deformación y desgaste de los componentes de la máquina
- Limpieza y Suspensión: El lubricante facilita el buen funcionamiento del equipo al eliminar y suspender productos potencialmente dañinos, como carbón, lodo, barniz y otros materiales. Esta función lubricante es importante en operaciones que

involucran altas temperaturas de operación, como en el caso de un motor de combustión interna o una transmisión. Esto se debe a que en estas aplicaciones el lubricante se oxida para formar precursores de depósitos que pueden separarse en superficies calientes.

- **Protección:** El lubricante previene daños al metal debido a productos de oxidación y corrosión [3].

Por otro lado, los aceites de motor se clasifican por su grado y viscosidad. Cualquier aceite puede ser monogrado, con un nivel de viscosidad establecido, o multigrado en el que el aceite puede actuar a dos viscosidades diferentes dependiendo de su temperatura. Este último es el más frecuente hoy en día, para atender a los vehículos que se utilizan durante todo el año en diversas condiciones [4].

1.1.1 Características físicas y químicas

Las características más importantes de los aceites son las siguientes:

Viscosidad cinemática: El aspecto más importante de un lubricante es la viscosidad que es una característica fundamental del mismo. Esta se mide en centistokes (cSt), a una determinada temperatura que suelen ser entre 100 y 40 °C. Esta es esencial para asegurar una buena lubricación hidrodinámica.

Índice de Viscosidad (IV): Este índice tiene la capacidad de indicar a un lubricante como mantener constante su viscosidad en un amplio intervalo de temperaturas. Se determina a partir de los valores de viscosidad entre 40 y 100 °C (es una medida arbitraria de la forma en que la viscosidad varía con la temperatura y se determina por comparación con un patrón establecido). Un IV alto indica que el cambio de viscosidad con la temperatura es pequeño, mientras que un IV bajo indica que el aceite cambia mucho su viscosidad con la variación de temperatura. Regularmente se desea obtener IV alto, ya que eso significa que la lubricación de las superficies es relativamente similar a todas las temperaturas. Los valores de esta propiedad suelen ser mayores de 90 centipoise, estando su valor habitual entre 95 y 105 para las bases convencionales.

Punto de inflamación: Este valor hace referencia a la temperatura a la que una sustancia arde si se le aplica una llama por mínimo 5 segundos. Este valor limita la temperatura a la que se someterá el aceite.

Punto de congelación: Es la temperatura a la cual el producto se solidifica e indica la temperatura mínima de operación. Los aceites convencionales tienen un punto de congelación en torno a -9 °C, pero el de las sintéticas es considerablemente inferior (-20 a -60°C).

Volatilidad: Es el porcentaje de producto obtenido que, bajo determinadas condiciones de temperatura, se evapora. Calcular la viscosidad es de suma importancia para la utilización de bases que requieren de alta temperatura, como los aceites de motor. Una volatilidad demasiado alta implica una alta evaporación y con ello una variación de las propiedades físicas a lo largo de la vida del aceite, lo que es indeseable.

Azufre: El grado de refinamiento de base lubricante se mide gracias al contenido de azufre, cuanto menor es el contenido de azufre mayor es el refino. La tendencia actual es una disminución progresiva de azufre hasta su ausencia [5].

1.1.2 Clasificación

La clasificación de rendimiento a menudo la establecen organismos internacionales que desarrollan, publican y actualizan regularmente las llamadas "especificaciones" sobre la base de las necesidades de lubricación expresadas por el mercado y en línea con la evolución de la tecnología del motor.

En muchos casos, los fabricantes de vehículos y/o motores u organismos nacionales (por ejemplo: ejército, marina, etc.), elaboran sus propias especificaciones.

Las principales asociaciones internacionales (API, ACEA, ILSAC y otras), han establecido una clasificación basada en prestaciones que se integra con la de los mayores fabricantes de vehículos que a su vez establecen sus propias especificaciones.

La clasificación adoptada en los Estados Unidos y emitida por el American Petroleum Institute (API), se divide en dos grupos: "S" para motores a gasolina; "C" para motores diésel.

Estas letras van seguidas de una segunda letra que indica el rendimiento del lubricante (por ejemplo, SJ) [6].

En Europa, la Association des constructeurs Européens d'Automobiles (ACEA, por sus siglas en francés), que agrupa a los principales fabricantes europeos de automóviles, ha definido las categorías y aplicaciones de los aceites de motor para automóviles de gasolina con la letra "A", para motores diésel con la letra "B" y para vehículos comerciales diésel la letra "E". Otra categoría, definida con la letra "C", es la de productos Low SAPS o compatibilidad con filtros de partículas diésel [7].

La clasificación principal de los aceites de motor es la siguiente:

1.- Aceite de motor convencional:

Este es un producto del petróleo crudo refinado y de los aditivos químicos, es el aceite de motor más utilizado en el mercado y el más asequible.

2.- Aceite de motor sintético:

Este es un aceite que tiene una estructura molecular más uniforme y con menos impurezas. Dura más y funciona mejor en la mayoría de los automóviles, y por lo tanto es más caro.

3.- Aceite de motor de mezcla sintética:

Este aceite se encarga de equilibrar la asequibilidad ofreciendo un rendimiento superior. Es una opción indispensable para los vehículos de transporte, remolque o todoterreno.

4.- Aceite de alto kilometraje:

Este aceite tiene una base convencional, pero incluye aditivos especiales diseñados para motores más antiguos, como antioxidantes, detergentes, inhibidores de fricción y acondicionadores de sellado [8].

1.1.3 Componentes de un aceite lubricante

Los aceites lubricantes están compuestos principalmente por una base lubricante la cual provee las características lubricantes primarias. La base lubricante puede ser mineral (proveniente del petróleo crudo), sintético o vegetal; dependiendo de la utilidad.

Tipos de aceites lubricantes:

- Aceite mineral

Las bases de lubricantes de aceite mineral son refinadas del petróleo crudo y sus características están determinadas por el proceso específico de refinación

- Aceite sintético

Las bases lubricantes sintéticas son fabricadas por procesos especiales (distintos a la refinación), para realizar funciones específicas, lo cual les otorga una mayor uniformidad en sus propiedades.

Una de las ventajas principales del uso de bases sintéticas a comparación con las bases minerales son: considerar un amplio intervalo de temperaturas de operación, mayor resistencia a la oxidación, ahorro de energía, mantenimiento con menor frecuencia, y menor uso de aditivos. Los aceites sintéticos suministran aproximadamente cuatro veces el tiempo de operación a comparación del aceite mineral, mientras que su costo es aproximadamente cinco veces mayor.

- Aceite vegetal

Las bases lubricantes vegetales tienen tasas de biodegradación más altas, son usadas para producir "aceites verdes" o aceites más biodegradables que el aceite mineral. Estos aceites combinados con los aditivos correctos pueden ser biodegradables y no tóxicos [9].

1.2 Contaminación ambiental por aceites usados de motor

El aceite automotriz contiene una variedad de sustancias diferentes al mismo, que provocan su impureza y, con ello, una incorrecta lubricación para el cual fue fabricado.

Posteriormente permanecen algunas partículas y residuos provenientes de las piezas, además de posibles fuentes de contaminación interna o externa, por lo que existen impurezas en el aceite.

La falta de compromiso y dedicación por parte de talleres automotrices, lubricadoras, tecnicentros y demás localidades ha generado un incremento en el vertido incontrolado de aceite usado automotriz en dichos centros ocasionando la muerte de plantas y dañando la salud del ser humano.

Según la EPA (por sus siglas en inglés) Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos, un galón de aceite lubricante usado puede llegar a contaminar un millón de galones de agua dulce, la cual satisface las necesidades de una gran cantidad de personas por un año.

El aceite usado automotriz altera totalmente el entorno en donde es vertido o derramado, debido a la consistencia que este tiene y sus propiedades, que representan un

peligro para el ambiente y el ser humano. Al ser expuesto completamente a la luz solar y al aire es capaz de emitir una gran cantidad de compuestos tóxicos, como el plomo (Pb), Zinc (Zn) y Cromo (Cr).

El aceite usado automotriz provoca efectos negativos al entrar en contacto directo con los diferentes medios del ambiente como son la tierra, el aire y el agua [10].

1.2.1 Contaminación del suelo

Al ser derramando al suelo, el aceite provoca infertilidad debido al cambio de las propiedades químicas y físicas ya que contiene hidrocarburos que producen la muerte de los seres vivos en el ecosistema y transforma la vegetación en inerte.

Además, como se mencionó anteriormente, el aceite derramado, al entrar en contacto con la luz del sol y oxidación por el aire emana compuestos tóxicos, permitiendo de esta manera que estos compuestos permeen a través del suelo y contaminen el mismo.

Un problema en los centros de cambio de aceites como lo son los tecnicentros, mecánicas, y lubricadoras, es que no disponen de un plan de almacenamiento adecuado por lo que vierten el aceite usado en coladeras, baldes y terrenos baldíos cercanos a sus establecimientos; causando así un problema en la salud de quienes habitan a sus alrededores.

Es importante mencionar que el aceite usado derramado en el suelo tiene la capacidad de expandirse rápidamente, lo que ocasiona la formación de una capa que no permite el ingreso de oxígeno, lo que conlleva a un cambio en la demanda química de oxígeno, y muerte de los seres vivos, lo que provoca un fenómeno conocido como suelos infértiles o pocos productivos.

1.2.2 Contaminación del aire

Si el aceite usado se quema sin un tratamiento y un control adecuado emite gases muy tóxicos, debido a la presencia en este aceite de compuestos de colocar algún elemento químico como: plomo, cloro, fósforo, azufre, etc.

Cinco litros de aceite quemados contaminan con plomo y otras sustancias un millón de metros cúbicos de aire, que es la cantidad de aire respirada por una persona durante tres años.

Existen dos categorías básicas de contaminación del aire. El primero de ellos es el aire disuelto, es un proceso natural que consiste en que las moléculas de aire se distribuyen en el aceite. Este fenómeno puede afectar la capacidad del aire para transferir calor cuando se expone a una temperatura excesiva del aceite. Sin embargo, en condiciones normales de operación no es dañino para el sistema de lubricación ya que no altera las propiedades del aceite como la viscosidad. El otro fenómeno es el aire ocluido. Aquí, el aire arrastrado son burbujas de aire microscópicas inestables que enturbian el aceite. Puede afectar significativamente al lubricante y provocar una degradación severa del motor y, en última instancia, una falla del motor. En condiciones extremas, si el aire ocluido alcanza el 30 por ciento, puede formarse espuma, lo que exacerba el potencial de daño del sistema de lubricación [10].

1.2.3 Contaminación del agua

Existen diversos efectos que ocasiona el verter el aceite usado automotriz en el agua, esto puede suceder de forma directa en ríos o por medio de vías de alcantarillado.

En el caso de talleres y servicios técnicos ubicados cerca de ellos, produce que el aceite se concentre y solidifique en la superficie del agua formando una capa impenetrable que evita la entrada de oxígeno, lo que causa la muerte de seres vivos que habitan en ese medio, así como animales terrestres que beben del agua del lugar.

Por otro lado, el aceite usado automotriz contiene ciertas partículas que, al combinarse con agua se disuelven y fluyen hacia las profundidades de los mantos acuíferos, lo que conlleva la muerte de la flora y fauna de cuerpos acuáticos en el transcurso de los años [10].

1.3 Tratamientos para la reutilización del aceite usado de motor

1.3.1 Tratamiento biológico

Este tratamiento consiste en la adición de bacterias encargadas de la degradación del aceite. Se utilizan bacterias reductoras de sulfato (BRS) específicas para la degradación de sulfatos y sulfitos.

Por medio de su cadena de transporte de electrones, las BRS reducen los sulfatos; este proceso consiste en una serie de reacciones de oxidación - reducción, en donde los

compuestos orgánicos de bajo peso molecular o hidrógeno presentes en el medio, se oxidan, mientras que los sulfatos se reducen a sulfuros no incorporados a la biomasa.

Las reacciones de transformación de metales llevadas a cabo por bacterias reductoras de sulfatos son las más utilizadas en los tratamientos de drenajes ácidos de mina, procesos hidrometalúrgicos y de recuperación de metales valiosos en los procesos catalíticos de cracking del petróleo, debido a que remueven metales pesados con las mismas eficiencias que otros tratamientos [11].

1.3.2 Tratamiento ácido arcilla

La evaluación de los diferentes procesos de eliminación de contaminantes en los aceites lubricantes usados muestra que el proceso de arcilla ácida tiene un alto riesgo ambiental. El método implica el tratamiento del aceite usado con ácido y arcilla.

Sin embargo, este método tiene muchas desventajas: produce una gran cantidad de contaminantes, no puede tratar los aceites multigrado-modernos y es difícil eliminar las impurezas asfálticas. Para reducir estos contaminantes, la etapa de tratamiento ácido del proceso se realiza bajo presión atmosférica para eliminar productos ácidos como el ácido sulfúrico, compuestos polares oxidados como el triacilglicerol, partículas en suspensión y aditivos como el óxido de calcio. En el proceso ácido-arcilla, el aceite usado generalmente se filtra y posteriormente se eleva su temperatura para eliminar los desechos, las partículas sólidas y el agua. Después, se mezcla con ácido sulfúrico H_2SO_4 cuya función es extraer sales metálicas, ácidos, aromáticos, asfaltenos y otras impurezas. Esto forma un subproducto de lodo ácido que se asienta fuera del aceite. El aceite ligeramente ácido restante se mezcla con tierra de batán activa (arcilla) para eliminar los mercaptanos y otros contaminantes y mejorar el color. Este proceso requiere aproximadamente 0,4 lb de arcilla por galón de aceite. Después de filtrar la arcilla del aceite, los pasos finales son la neutralización y la destilación del aceite.

El tratamiento con ácido arcilla era la tecnología predominante en el pasado, había 150 refinerías que usaban ácido/arcilla en 1960 y procesaban 300 millones de galones por año. En 1976, se redujo a 25 refinerías activas que procesaban 51 millones de galones por año. Hoy, en muchos países y estados, el proceso de arcilla ácida es ilegal debido a los desechos peligrosos de la arcilla ácida utilizada en el proceso [12].

1.3.3 Destilación

Una alternativa al tratamiento ácido arcilla y biológico es *la destilación*, que es un método ampliamente utilizado para separar mezclas basándose en las diferencias en las condiciones requeridas para cambiar la fase de los componentes de la mezcla. Por consiguiente, para separar una mezcla de líquidos, el líquido se puede calentar para forzar componentes, que tienen diferentes puntos de ebullición. A continuación, el gas se condensa de nuevo a la forma líquida y se recoge.

El combustible obtenido del destilado del aceite proviene de todo tipo de aceite usado, tales como: aceite de neumáticos de desecho, de plástico usado, de motor usado, de motor de desecho, etc. [13].

Como resultado de la destilación, se obtienen 2 productos, el destilado y los fondos.

En la parte de los fondos, se obtienen partículas carbonosas. Dichas partículas tienen diferentes tamaños, morfología y propiedades químicas y físicas, estas propiedades cambian en función del proceso de destilación. A este producto también se le conoce como negro de carbón, o carbono negro. Sin embargo, no en todas las destilaciones se obtiene carbón, en este caso sería en la destilación de aceite de motor usado.

1.4 Carbón obtenido a partir de la pirólisis

El carbono negro puede obtenerse por la pirólisis de combustibles fósiles (petróleo, carbón mineral y gas natural), de los llamados biocombustibles (bioetanol, biodiesel, biogás y estiércol) y de la biomasa (vegetación, leña, subproductos de cosechas, etcétera), por lo que las fuentes de emisión pueden ser tanto antropogénicas como naturales. Se calcula que en el mundo 40 % del carbono negro proviene de la quema de combustibles fósiles, 20 % por los biocombustibles y 40 % por la biomasa.

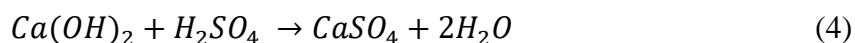
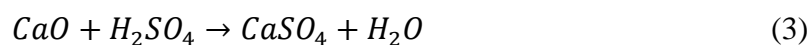
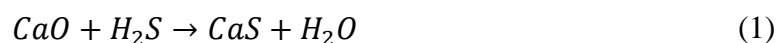
La pirólisis es la fragmentación térmica de sustancias sólidas en un ambiente sin aire. Los productos obtenidos con este proceso pueden manipularse, almacenarse y transportarse fácilmente, lo que aumenta la aplicabilidad de este método. El fluido de pirólisis se puede usar directamente como combustible en calderas y se puede usar en combustión interna.

Se ha evaluado la pirólisis de diversos residuos para producir combustibles, como es el caso de los neumáticos desecho. La pirólisis de estos valiosos desechos es un método apropiado de recuperación que produce combustible líquido, gas y carbón [14]. Un aspecto importante es la cantidad de azufre que tendrá el combustible resultante. Para reducir dicho

contenido se utilizan aditivos durante el proceso, como el CaO, y el Ca(OH)₂ a distintas proporciones. Se ha evaluado las propiedades del aceite con la adición de estas sustancias, sin embargo, no se ha tomado en cuenta el cambio en las características del carbón [15].

El CaO es un aditivo indispensable en la destilación de aceite de motor, ya que este elimina el contenido de azufre.

A continuación, se presentan una serie de reacciones planteadas en la neutralización del azufre.



Un uso habitual del carbón es como combustible doméstico e industrial, así como adsorbente de diversas sustancias, donde las sustancias contenidas en el carbón juegan un papel importante en la afinidad con la sustancia a adsorber, además de que el CaO también es un material adsorbente ampliamente utilizado para la remoción de CO₂ [16].

1.4.1 Residuos y productos de los tratamientos

1.4.1.1 Destilado

Es el resultado de la destilación, en este caso sería el aceite. Aunque el término se aplica más comúnmente a los líquidos, el proceso inverso puede utilizarse para separar los gases mediante la licuefacción de componentes utilizando cambios de temperatura y / o presión. El destilado tiene algunas propiedades similares a la gasolina y al diésel, por lo tanto, puede utilizarse como combustible, aunque es necesario someterlo a un tratamiento previo [17].

1.4.1.2 Negro de carbón

El carbono negro (o negro de carbón) se origina por la combustión incompleta de combustibles fósiles (petróleo, carbón mineral y gas natural), o de biocombustibles (bioetanol, biodiesel, biogás y estiércol) y de la biomasa (vegetación, leña, subproductos de

cosechas, etcétera), por lo que las fuentes de emisión pueden ser tanto antropogénicas como naturales.

La mayor parte de las partículas de carbono negro están en los rangos de las partículas finas, con un diámetro aerodinámico menor o igual a 2.5 μm . Por la misma razón, afecta a la salud humana ya que es capaz de adentrarse hasta la región alveolar de los pulmones donde puede ralentizar los mecanismos de limpieza y favorecer la absorción de contaminantes tóxicos, provoca padecimientos respiratorios, cardiopulmonares y cardiovasculares [18].

El negro de carbón se utiliza principalmente para fortalecer el caucho en neumáticos, pero también puede actuar como pigmento, estabilizador de rayos ultravioleta y agente conductor o aislante en diferentes aplicaciones de caucho, plástico, tinta y revestimientos. Además de neumáticos, otros usos cotidianos del negro de carbón incluyen mangueras, cintas transportadoras, plásticos, tintas de impresión y revestimientos automotrices [19].

Las propiedades fundamentales del negro de carbón son:

- Tamaño de Partícula
- Estructura
- Porosidad
- Área superficial
- Morfología [20].

1.4.2 Usos de negro de carbón

El negro de carbono es principalmente utilizado para fortalecer el caucho en neumáticos, pero también puede actuar como pigmento, estabilizador de rayos ultravioleta y agente conductor o aislante en diferentes aplicaciones de caucho, plástico, tinta y revestimientos. Además de neumáticos, otros usos cotidianos del negro de carbono incluyen mangueras, cintas transportadoras, plásticos, tintas de impresión y revestimientos automotrices. Sin embargo, según Aydin el negro de carbono obtenido mediante la pirólisis de la llanta puede ser utilizado como adsorbente para remover colorantes orgánicos como el

azul de metileno debido a sus excelentes propiedades, por tal razón, el carbón obtenido mediante la destilación de aceite de motor usado podría ser utilizado de la misma forma [21].

1.5 Colorantes

1.5.1 ¿Qué son?

El término colorante se ha utilizado durante muchos años, independientemente de su fuente o forma de aplicación, y generalmente se refiere a todos los compuestos que tienen color porque los objetos absorben y reflejan la luz de acuerdo con sus propiedades físicas. Sin embargo, aunque la palabra colorante es un término coloquial, los colorantes a menudo se confunden con pigmentos [22].

Los pigmentos se caracterizan por tener compuestos insolubles en el medio en el que se aplican, por lo que para su aplicación deben adherirse al sustrato mediante compuestos adicionales, como el uso de polímeros para pinturas o plásticos. Por otro lado, los colorantes se caracterizan por ser pequeñas moléculas solubles que se pueden aplicar sobre diferentes sustratos (materiales textiles, cuero, papel, cabello, etc.). Su color es característico de los cromóforos que poseen, en los que se excitan electrones de valencia π cuando absorben luz de la región visible y ultra-violeta del espectro electromagnético [23].

1.5.2 Clasificación de los colorantes

Los colorantes se pueden clasificar según su estructura química, uso, aplicación, propiedades industriales y el sustrato a teñir. Si bien los colorantes se agrupan de diferentes formas, una clasificación rápida y sencilla se basa en su método de aplicación y estructura química, destacando principalmente el grupo cromóforo. Categorizar los colorantes por su nombre químico complicaría demasiado la forma en que se identifica cada uno, razón por la cual existe una base de datos llamada “Colour Index International”, que está vinculada a la “Society of dyes and colourists” y la “American association of textile chemists and colorists”[24].

1.5.3 Contaminación por colorantes

Con respecto a lo anterior, en la actualidad, se producen anualmente aproximadamente 700.000 toneladas de tintes industriales en el mundo, y los desechos

generados por actividades industriales, agrícolas y domésticas se tratan en centros de tratamiento especializados o se descargan directamente al medio ambiente [24] fuentes de agua como ríos, lagos y mares, causando un efecto nocivo en sus organismos vivos. El tratamiento de aguas residuales con colorante puede ser simple o complejo, incluyendo una combinación de métodos de purificación física, química y biológica en un intento por recuperar la calidad del agua.

La contaminación por colorantes en los sistemas acuáticos genera en las especies una alta bioacumulación ya que los peces poseen una mayor capacidad de adsorción y almacenamiento en sus organismos de estos compuestos; por lo que son gran indicador de la contaminación existente. Esta problemática no solo perjudica las especies de peces presentes en los ríos expuestos, sino que su consumo es altamente peligroso debido a que gran parte de la población cercana a los ríos se alimenta de estos [25].

1.5.3.1 Azul de metileno

El azul de metileno es uno de los principales colorantes utilizados en la industria textil para teñir pantalones de mezclilla, su fórmula química es la siguiente: $C_{16}H_{18}ClN_3S$. y su clasificación según el Índice Internacional de Color es CI 52030. Las características de alta solubilidad, brillo y resistencia de este colorante de naturaleza catiónica justifican su amplio uso en la industria textil y, sobre todo, como una molécula modelo para pruebas de adsorción de partículas suspendidas en agua [26].

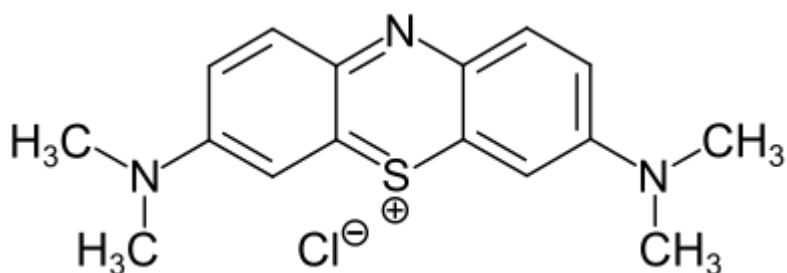


Figura 1.1 Molécula de azul de metileno

El azul de metileno es un compuesto químico, una sal de cloruro orgánico, un colorante básico sintético. Que fue creado por industrias del textil a finales del siglo XIX. Este colorante fue adoptado por el mundo científico debido a su gran potencial como

herramienta para hacer procesos de la medicina y de la microbiología. Hoy en día tiene diversos usos en la medicina ya que por sus componentes posee propiedades antioxidantes, antipalúdicas, antidepresivas y cardioprotectores. Su forma molecular es $C_{16}H_{18}ClN_3S$, posee un forma y color en condiciones normales de cristales verdes oscuro o polvo de cloroformo-éter etílico; sus soluciones tienen un color azul profundo y con un olor ligero [27].

En la tabla 1.1 se presentan algunas propiedades relevantes del azul de metileno.

1.5.3.2 Propiedades

Tabla 1.1 Propiedades de azul de metileno

Peso molecular	319.9 $\frac{g}{mol}$
Nombre químico	3,7-bis (dimetilamino)-; Cloruro de fenazationio; Cloruro de tetrametilionina
Clase	Tiazina
Fórmula química	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
pH	3-4.55
Punto de fusión	100°C
Solubilidad en agua	3.55%
Solubilidad en etanol	1.48%

[28].

Referencias bibliográficas

1. Rincón J, Cañizares P, García MT. Regeneration of used lubricant oil by polar solvent extraction. *Industrial Chemical Engineering Research*. 2005 8;73–9.
2. Kamal A, Khan F. Effect of Extraction and Adsorption on Re-refining of Used Lubricating Oil. *Oil & Gas Science and Technology-Rev IFP*. 2009;191–197.
3. Suntaxi-Beltrán JL. Propuestas para el manejo de fluidos contaminantes de un taller automotriz en el sector sur del distrito metropolitano de Quito. [Quito]: Universidad de las Fuerzas Armadas; 2012.
4. Kim Y, Kim NY, Park SY, Lee D kye, Lee JH. Classification and individualization of used engine oils using elemental composition and discriminant analysis. *Forensic Science International*. 2013;58–67.
5. Wolak A, Hornik S. Changes in functional properties of engine oils during exploitation. 2005.
6. Esposito A. *Fluid Power and applications*. Seventh. Prentice Hall; 1996.
7. Albarbar A, Gu F, Ball AD. Diesel engine fuel injection monitoring using acoustic measurements and independent component analysis. *Measurement*. 2010;1376–1386.
8. Salami P, Ahmadi H. Determination of Oil Life for Crane Liebherr LHM 500g Model 301 by Oil Condition Monitoring. *Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology*. 2010;198–203.
9. Korcek E, Nakada M. Engine Oil Performance Requirements and Reformulation for Future Gasoline Engines and Systems. *Journal of Fuels and Lubricants*. 1996;1909–1950.
10. Katiyar V. Environmental Impacts of Used Oil. *Materials Science Journal*. 2010;210–25
11. Damrath J, Papay A. Fuel economy factors in lubricants. *Fuels and lubricants*. 2018;61–74.
12. Oladimeji T, Sonibare J, Omoleye J, Adegbola A, Okagbue H. Data on the treatment of used lubricating oil from two different sources using solvent extraction and adsorption. *Data in Brief*. 2018;2240–2252.
13. US EPA. Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air [Internet]. Available from:

<https://www.epa.gov/amtic/compendium-methods-determination-inorganic-compounds-ambient-air>

14. Andreae MO. Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols. *Atmospheric Chemistry Physics*. 2006;3131–3148
15. Uyar M. Production of low sulfur diesel-like fuel from crude oil wastes by pyrolytic distillation and its usage in a diesel engine. *Energy*. 2021;210–215.
16. Granados-Pichardo A. New CaO-based adsorbents prepared by solution combustion and high-energy ball-milling processes for CO₂ adsorption: Textural and structural influences. *Arabian Journal of Chemistry*. 2017;150–5
17. Baron R. An Analysis of Black Carbon Mitigation as a Response to Climate Change. *Copenhagen consensus on climate*. 2018;1–31.
18. Janssen NAH, Hoek G, Simic-Lawson M, Fischer P, van Bree L, Brink H. Black carbon as an additional indicator of the adverse health effects of airborne particles compared with pm₁₀ and pm_{2.5}. *Environmental Health Perspectives*. Public Health Services, US Dept of Health and Human Services. 2011; 1691–1699.
19. Kyzas G, Kostoglou M. Green adsorbents for wastewaters: A critical review. *Materials*. 2014;333–364.
20. Cheng CH, Lin TP, Lehmann J, Fang LJ, Yang YW, Menyailo O. Sorption properties for black carbon (wood char) after long term exposure in soils. *Org Geochem*. 2014;53–61.
21. Nithiwacht N. Partial black porcelain using wood charcoal as carbon source: Characterization of porcelain body part. *Materials letters*. 2022;192–7
22. Nikfar S, Jaberidoost M. Dyes and Colorants. In: *Encyclopedia of Toxicology: Third Edition*. Elsevier; 2014. p. 252–261.
23. Kuball H, Höfer T, Kiese-walter S. Chiroptical spectroscopy, general theory. In: *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*. Elsevier; 2016. p. 217–231.
24. Geyikçi F. Factorial design analysis for adsorption of Indigo Carmine onto Montmorillonite-Evaluation of the kinetics and equilibrium data. *Prog Org Coat*. 2016;28–34.
25. Lellis B, Fávares-Polonio CZ, Pamphile JA, Polonio JC. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation*. 2019;275–290.

26. Rodriguez-Reinoso F, Sepulveda-Escribano A. Porous Carbons in Adsorption and Catalysis. In: Handbook of surfaces and interface materials. 1st ed. 2001. p. 309–55.
27. Sann S, Adeeyo E. Comparative Analysis of Adsorption of Methylene Blue Dye Using Carbon from Palmkernel Shell Activated by Different Activating Agents. Third International Conference on African Development Issues. 2016;175–181.

2

Metodología

“Nothing’s holding me back anymore. I know what I want and I’m gonna get it”. -Blair Waldorf.

En este capítulo, se presentan los materiales, reactivos, equipos empleados y la metodología seguida para llevar a cabo la realización de este trabajo de tesis.

En primer lugar, se consiguió aceite usado de motor de talleres locales de la ciudad de Puebla. Posteriormente este aceite fue sometido a destilación simple y tratado con óxido de calcio, por lo que se generaron 2 muestras diferentes de carbón, una sin la adición de CaO, y otra con la adición de CaO, las muestras obtenidas se nombran como 0% CaO y 1% CaO.

La caracterización del carbón fue realizada mediante cinco técnicas, las cuales fueron: Espectroscopia de Energía Dispersada (EDS), Difracción de Rayos X (DRX), Análisis Termogravimétrico (TGA), Determinación del área específica mediante Ads-Des N₂ a -196°C y Microscopia Electrónica de Barrido (MEB). Posteriormente se evaluó la capacidad de adsorción de las muestras (0% CaO y 1% CaO) en la remoción del colorante azul de metileno [1].

2.1 Producción del carbón.

Se consiguió aceite usado de motor de diversos talleres locales de la ciudad de Puebla como se muestra en la figura 2.1, el cual se destiló por destilación simple (figura 2.2)



Figura 2.1 Aceite de motor sin tratar



Figura 2.2 Sistema de destilación simple

La destilación simple se llevó acorde al esquema mostrado en la figura 2.2. El aceite de motor se encuentra en un matraz de bola Sery, cuyos principales vapores son condensados utilizando etilenglicol contenido en un tubo Liebig. El resultado de la condensación es el destilado, al que se le da un uso externo. En el matraz, se obtienen las muestras 0% CaO y 1% CaO.

Para la obtención de las muestras fue necesario llevar a cabo 2 destilaciones, en la primera simplemente se destila el aceite y se obtienen 2 productos, los cuales son la muestra 1 (0% CaO) y el destilado. Sin embargo, para la obtención de la segunda muestra (1% CaO) se agregó 1% de CaO en peso con respecto al aceite. En ambos casos se utilizaron 400 gramos de aceite, por lo que en el caso del carbón 1% CaO se añadieron 4 gramos del mismo y se cubrieron con papel aluminio para que la temperatura fuera homogénea [2].

Acto seguido, el destilado se colocó en recipientes para realizar su cuantificación (figura 2.3), y el residuo carbonoso se recuperó para su acondicionamiento (Figura 2.4)



Figura 2.3 Destilado de aceite de motor



Figura 2.4 Muestras obtenidas (Carbón 0% CaO y 1% CaO)

Las muestras obtenidas se tamizaron en un intervalo de malla de 841 a 250 μm y se secaron por 2 horas a 120°C en una estufa marca Binder para la eliminación de la humedad. Posteriormente, se pesaron en una báscula marca Denver Instrument para realizar el balance de materia [3]

2.2 Caracterización del carbón

2.2.1 Espectroscopia de energía dispersada

Se determinó la composición química elemental de las muestras mediante la técnica de espectroscopia de energía dispersada (EDS) Para dichos análisis se empleó el microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM-5610LV, y se colocaron las muestras sobre una cinta de carbón para ser fijadas en el portamuestras [4].

2.2.2 Difracción de Rayos X

Las muestras de carbón se analizaron con la técnica de Difracción de Rayos X en un Difractómetro de marca Bruker Discover que empleó una radiación de $\text{KCu}\alpha$, en un intervalo de 5 a 70° de 2θ . Para identificar las fases presentes en las muestras se utilizaron las fichas cristalográficas JCPDS (Joint Comitee on Powder Diffraction Standards) [5].

2.2.3 Determinación del área específica.

Este análisis se utilizó para conocer el área específica de ambas muestras (0% CaO y 1% CaO). Se realizó mediante adsorción-desorción de N_2 a 196°C aplicando la teoría desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller (B.E.T) en la que se mide el volumen de la monocapa de moléculas de nitrógeno que cubren una superficie, para la realización de este análisis se utilizó en el equipo Micromeritics ChemiSorb modelo 2750 [6].

2.2.4 Microscopia electrónica de Barrido.

Se utilizó la microscopía electrónica de barrido para evaluar la porosidad de la superficie y determinar el tamaño promedio de partícula en las muestras. Las imágenes obtenidas se tomaron en al menos tres zonas diferentes para obtener la mejor imagen [7].

2.3 Evaluación de los adsorbentes

2.3.1 Preparación de curvas de calibración

Para la realización de las curvas de calibración se tomó como base el trabajo realizado por Altenora [8], se realizó una solución estándar de azul de metileno en polvo a una

concentración de 50 mg L⁻¹ con agua desionizada, se obtuvieron diferentes disoluciones para obtener concentraciones desde 0.1 mg hasta 50 mg. Las curvas de calibración se construyeron mediante espectrofotometría de Ultravioleta-Visible, (UV-VIS), en un espectrofotómetro UV-VIS Perkin-Elmer-Lambda empleando una longitud de onda correspondiente a la absorción máxima de azul de metileno (λ máx.=665 nm).

2.3.2 *Evaluación de las muestras*

Las pruebas de adsorción se realizaron suspendiendo 0.25 g de cada muestra del adsorbente (0% CaO y 1% CaO) en 50 mL de azul de metileno con una concentración de 25 mg L⁻¹. Dichas pruebas se realizaron utilizando 50 mL de volumen (Solución de azul de metileno) en un reactor encaquetado marca Serve, con un agitador magnético sobre una parrilla en agitación constante con temperatura controlada mediante un recirculador marca Polyscience con agua a 25°C. El tamaño de partícula utilizado para la prueba fue entre 841 a 250 μ m. Para retirar el carbón de la disolución se utilizó una centrifuga marca Electroquim a 3500 rpm por 2 minutos y tubos de ensaye de plástico (tubos Effendor) para precipitar el carbón y así verter el azul de metileno en un porta-muestras de cuarzo para introducir la muestra en el espectrofotómetro. Se consideraron intervalos de tiempo para medir la eficacia de adsorción, desde 0, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 y 120 minutos para considerar el tiempo como variable en la adsorción. Finalmente, se construyeron curvas de calibración para una visualización práctica de los resultados obtenidos.

2.3.3 *Efecto del pH*

En conjunto con las pruebas de adsorción, se determinó el cambio del pH de azul de metileno para evaluar su efecto en la remoción del colorante. Dicho análisis se realizó en función del tiempo al añadirle 0.25 g de las muestras 0% CaO y 1% CaO a una solución de 25 ppm de azul de metileno. Asimismo, también se evaluó el comportamiento del pH al añadir 0.046 g de Ca (OH)₂ a una solución de la misma concentración. Estas pruebas se realizaron por duplicando, utilizando un electro modelo AB15, y un tiempo de análisis de 2 horas [9,10].

Referencias bibliográficas:

1. Sun Y, Yang G, Wang YS, Zhang JP. Production of activated carbon by K₂CO₃ activation treatment of furfural production waste and its application in gas storage. *Environmental Progress and Sustainable Energy*. 2011;648–657.
2. Elmaslar Özbaş E, Balçık B, Ozcan HK. Preparation of activated carbon from waste tires, and its use for dye removal. *Desalination and Water Treatment*. 2019;78–85.
3. Sann S, Adeeyo E. Comparative Analysis of Adsorption of Methylene Blue Dye Using Carbon from Palmkernel Shell Activated by Different Activating Agents. *Third International Conference on African Development Issues*. 2016 ;175–181.
4. Cullity B, Stock S. *Elements of X-ray Diffraction*. Third. Prentice-Hall ; 2001. 670–700 p.
5. Fomenko E v., Yumashev V v., Kukhtetskiy S v., Zhizhaev AM, Anshits AG. Scanning Electron Microscopy-Energy-Dispersive X-ray Spectrometry (SEM-EDS) Analysis of PM1-2 Microspheres Located in Coal Char Particles with Different Morphologies. *Energy and Fuels*. 2020;8848–8856.
6. Farrokh NT, Suopajärvi H, Sulasalmi P, Fabritius T. A thermogravimetric analysis of lignin char combustion. In: *Energy Procedia*. Elsevier Ltd; 2019. p. 1241–1248.
7. Walton KS, Snurr RQ. Applicability of the BET method for determining surface areas of microporous metal-organic frameworks. *Journal of the American Chemical Society*. 2007 Jul ;8552–8556.
8. Ma X, Zhou B, Budai A, Jeng A, Hao X, Wei D. Study of Biochar Properties by Scanning Electron Microscope – Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDX). *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 2016;593–601.
9. Altenor S, Carene B, Emmanuel E, Lambert J, Ehrhardt JJ, Gaspard S. Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation. *Journal of Hazardous Materials*. 2009; 1029–1039.
10. Al-Degs YS, El-Barghouthi MI, El-Sheikh AH, Walker GM. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments*. 2008;16–23.

3

Discusión de resultados

*“You must tell yourself, no matter how hard it gets, I am going to
make it. -Anonymous.*

En este capítulo se presentan los resultados de investigación que permitieron consolidar este trabajo. En primer lugar, se muestran los resultados obtenidos sobre la caracterización del material precursor con la utilización de cinco técnicas: Análisis Elemental para conocer los elementos que contiene la muestra, Difracción de Rayos X para conocer las fases cristalinas presentes en las muestras, Análisis Termogravimétrico para determinar la estabilidad térmica, Microscopia Electrónica de Barrido para conocer su morfología y homogeneidad. Finalmente, se realizó el análisis de adsorción-desorción de N_2 a $-196^\circ C$ para determinar el área específica.

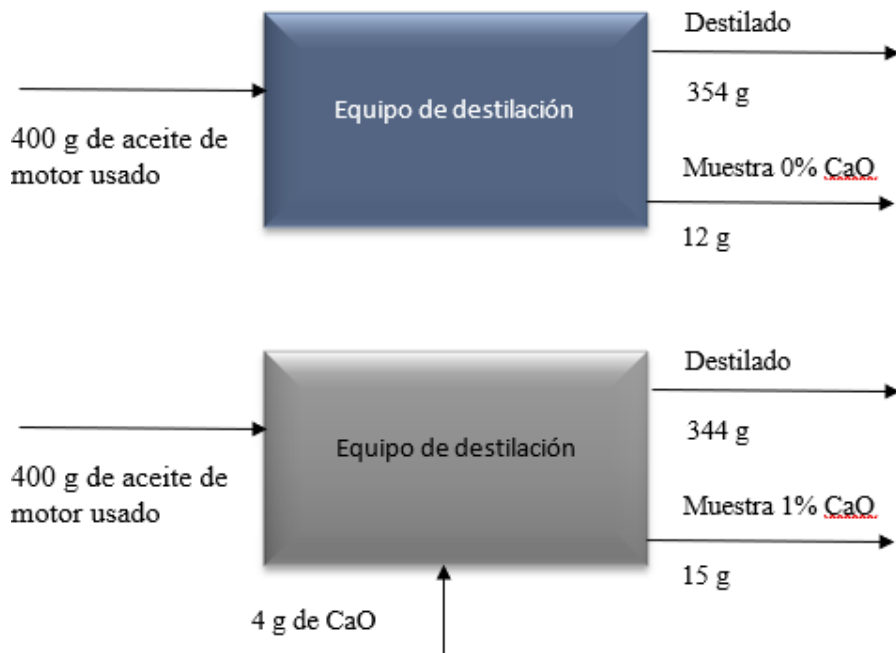
Para finalizar, se comprobó la eficiencia de los carbones como adsorbentes empleando una solución acuosa de azul de metileno como molécula modelo.

3.1 Cantidad de producto generado

Se realizó un balance de masa para cuantificar la cantidad de aceite destilado, residuos y pérdidas (ver tabla 3.1), (muestras 0% CaO y 1% CaO), para posteriormente poder comparar el rendimiento de las 2 muestras. Considerando que un balance de masa es una secuencia de cálculos que permite llevar la cuenta de todas las sustancias que intervienen en un proceso de transformación, satisfaciendo la ley de la conservación de la masa, la cual establece que la materia se transforma, pero no se crea ni se destruye, y con base a eso podemos determinar lo que sucede con las muestras analizadas.

Diagrama 3.1. Balance de masa para ambas muestras.

En el siguiente diagrama se muestra un balance de masa realizado para determinar la cantidad entrante y saliente en el equipo de destilación, en donde se agregan 400 g de aceite de motor usado para ambas muestras y en las salidas se encuentran los productos que en este caso es el destilado (aceite) y los fondos (carbón), haciendo referencia que en la muestra de 1% CaO, se le añade el 1% del total del aceite (400 g), que en este caso serían 4 gramos.



De la siguiente manera, en la tabla 3.1 se muestra la cantidad del carbón obtenido de ambas muestras: 0% CaO y 1% CaO.

Tabla 3.1 Cantidad de carbón obtenido con 0% CaO (a) y 1% CaO (b).

	0% CaO		1 % CaO	
	Cantidad (g)	Cantidad (%)	Cantidad (g)	Cantidad (%)
Aceite de motor inicial	400	100	404	100
Aceite de motor destilado	354	88	344	84
Pérdidas durante el proceso de destilación	34	8	48	12
Residuo Recuperado	12	3	15	4

Con base en la tabla 3.1 puede observarse que las cantidades de destilado son relativamente similares en las muestras 0% CaO y 1% CaO, (88 y 84%) respectivamente, lo que indica que las condiciones de destilación propuestas son adecuadas. Con respecto al carbón recuperado, representando un porcentaje de (3 y 4%) que corresponde a 12 y 15 g por cada 400 y 404 g de aceite de motor, esto es una cantidad considerable ya que, si no se le da una disposición adecuada al residuo obtenido, podría causar graves daños al medio ambiente.

De la misma forma el carbón recuperado es suficiente para poder usarlo como adsorbente y darle un segundo uso. Asimismo, la diferencia en el destilado es mínima.

Respecto a las pérdidas durante la destilación, estas se atribuyen principalmente a la presencia de gases no condensables a la temperatura del sistema de condensación (0°C), como el hidrógeno, y algunos hidrocarburos ligeros, como metano, etano, propano y butano. Con la adición de CaO, las pérdidas de masa se incrementan de 34 g a 48 g, este aumento se debe a que, con la adición de CaO, suceden reacciones de neutralización del azufre (véase cap 1) se genera agua como producto de la reacción (Ec. 1-4). Debido a las altas temperaturas del proceso de destilación (400°C), el agua generada está presente como vapor, y es dispersada en la atmósfera.

3.2 Caracterización del material precursor.

3.2.1 Espectroscopia de energía dispersada

En esta sección se presentan los resultados del análisis elemental obtenido mediante la espectroscopia de energía dispersada. Este análisis es realizado para determinar los elementos que componen las muestras.

Tabla 3.2 . Elementos de las muestras de aceite 0 y 1% con CaO

0% CaO		1% CaO	
<i>Elemento</i>	<i>Porcentaje en peso</i>	<i>Elemento</i>	<i>Porcentaje en peso</i>
C	47.2 ± 2.7	C	45.8 ± 7.7
O	26.3 ± 0.6	O	26.5 ± 3.8
Mg	1.6 ± 0.3	Mg	1.3 ± 0.4
Al	1.06 ± 0.02	Al	0
Si	0	Si	0.2 ± 0.03
P	2.9 ± 0.8	P	1.8 ± 0.7
S	5.0 ± 0.3	S	4.4 ± 1.7
Cl	0.66 ± 0.2	Fe	0.8 ± 0.3
Ca	12.0 ± 2.2	Ca	17.6 ± 6.1
Zn	3.4 ± 1.5	Zn	1.9 ± 1.2

En la tabla 3.2 se presentan los elementos identificados en ambas muestras, así como sus porcentajes en peso. Debido a que estas son resultado de la destilación de un hidrocarburo es evidente que los compuestos predominantes sean el carbono y oxígeno.

Con respecto al calcio se apreció un aumento al comparar la muestra 0% CaO y 1% CaO, respectivamente (12 contra el 17.6%). El calcio de la muestra 0% CaO se atribuye al uso de aditivos utilizados en el aceite de motor, cuya función es evitar la deposición de partículas contaminantes, para que estas partículas puedan permanecer suspendidas en el aceite y así sean removidas por los filtros en el motor. Es importante mencionar que el incremento del porcentaje de calcio en la muestra 1% de CaO se atribuye a la adición de los 4 g de CaO.

El magnesio, fósforo y aluminio se atribuyen a los aditivos utilizados en la mejora de las propiedades del aceite de motor como los aditivos anti-desgaste, conocidos como anti wear, por sus siglas en inglés (AW), detergentes, antioxidantes, y de extrema presión, principalmente. Por ejemplo, los aditivos de extrema presión son típicamente para aplicaciones de engranajes y están compuestos principalmente por cloro, fósforo, y azufre [1]. La función de estos aditivos es disminuir el desgaste de los engranes sometidos a presiones elevadas. Cuando el aceite está en contacto con la parte metálica, estos aditivos forman compuestos de hierro, como el cloruro de hierro (FeCl_3), fosfuro de hierro (Fe_3P) y sulfuro de hierro (FeSO_4) por lo anterior la cantidad de hierro en la muestra se atribuye a este tipo de aditivos.

Respecto al aluminio, este elemento no se detectó en la muestra 1% CaO posiblemente por la elección de las zonas de mapeo, por tal razón se recomienda realizar una segunda medición. Caso semejante en la detección del silicio.

Para otros elementos como el zinc se reporta que en los aceites anti-desgaste se encuentra como un aditivo, así como en engranajes y algunos aceites hidráulicos. Estos aceites contienen zinc y fósforo con 200-600 ppm; y pueden tener niveles muy bajos de detergente (magnesio o calcio), considerando otros trabajos [2], estos aditivos se encuentran en el aceite de motor, y, por lo tanto, en el carbón obtenido mediante la destilación del mismo.

3.2.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Se utilizó la técnica de DRX para determinar la naturaleza cristalina o amorfa del carbón obtenido a partir de la destilación de aceite de motor. En la figura 3.2 se muestran los espectros del carbón obtenido con 0% de CaO y 1% de CaO, en los cuales se observa un carbón amorfo, al igual que 4 fases cristalinas distintas, las cuales son óxido de calcio (CaO), hidróxido de calcio Ca(OH)_2 , sulfato de calcio (CaSO_4) y carbonato de calcio (CaCO_3). Esto se debe a que al realizar la destilación del mismo y añadir como aditivo CaO, este reacciona con el agua que contiene el aceite de motor, formando Ca(OH)_2 . De la misma forma, el aditivo añadido reacciona con el azufre que contiene el combustible, formando CaSO_4 .

Para determinar las fases cristalinas, se utilizaron las fichas cristalográficas PDF: 77-2376 (CaO), 72-0156 (Ca(OH)_2), 88-1807 (CaCO_3), 72-0916 (CaSO_4).

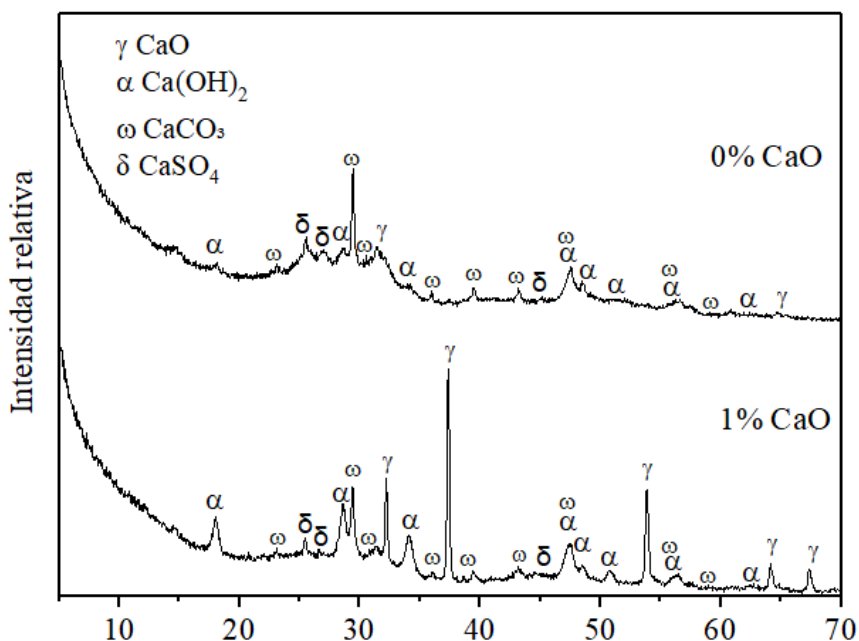


Figura 3.1 Identificación de fases mediante DRX

Se calcularon los parámetros de red para cada uno de los compuestos identificados, donde Theta es el ángulo de Bragg en donde se localiza la reflexión, d es la distancia interplanar, h, k y l son los índices de Miller, que corresponden al plano de la reflexión observada.

La ley de Bragg relaciona el ángulo de incidencia (θ), la longitud de onda (λ), y la distancia interplanar (d) (Ec. 5):

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (5)$$

Los parámetros de red dependen, principalmente, de la estructura cristalina, y de la distancia interplanar y de los índices de Miller de la reflexión observada.

Tabla 3.3 Evaluación de parámetros de red para DRX

Compuesto	Fórmula	Valor (Parámetros de red)	Estructura cristalina
CaO	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = (h^2 + k^2 + l^2) \frac{1}{a^2}$	a = 4.808 Å	Cúbica
Ca(OH)₂	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[\frac{4}{3} (h^2 + k^2 + hk) + l^2 \left(\frac{a}{c} \right)^2 \right] \frac{1}{a^2}$	a= 3.58 y c= 4.89 Å	Hexagonal
CaCO₃	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[\frac{4}{3} (h^2 + k^2 + hk) + l^2 \left(\frac{a}{c} \right)^2 \right] \frac{1}{a^2}$	a = 4.98 y c= 17.06 Å	Rombohédrica
CaSO₄	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$	b= 6.99 Å	Ortorrómbica

En la tabla 3.3 se muestran los resultados de cada compuesto observado en la difracción de rayos X de ambas muestras, considerando la estructura cristalina de cada uno, se determinaron los parámetros de red, utilizando las fórmulas presentadas para cada uno. Se compararon los resultados con las fichas cristalográficas consultadas, y se observó un resultado similar en cada una de ellas.

3.2.3 Microscopia electrónica de Barrido

La caracterización de la morfología de las partículas que compone la muestra es de gran importancia ya que permite en muchos casos explicar los resultados de los experimentos de adsorción. Para observar la morfología de las muestras se utilizó la técnica de microscopia electrónica de barrido.

Muestra 0% CaO y Muestra 1% CaO

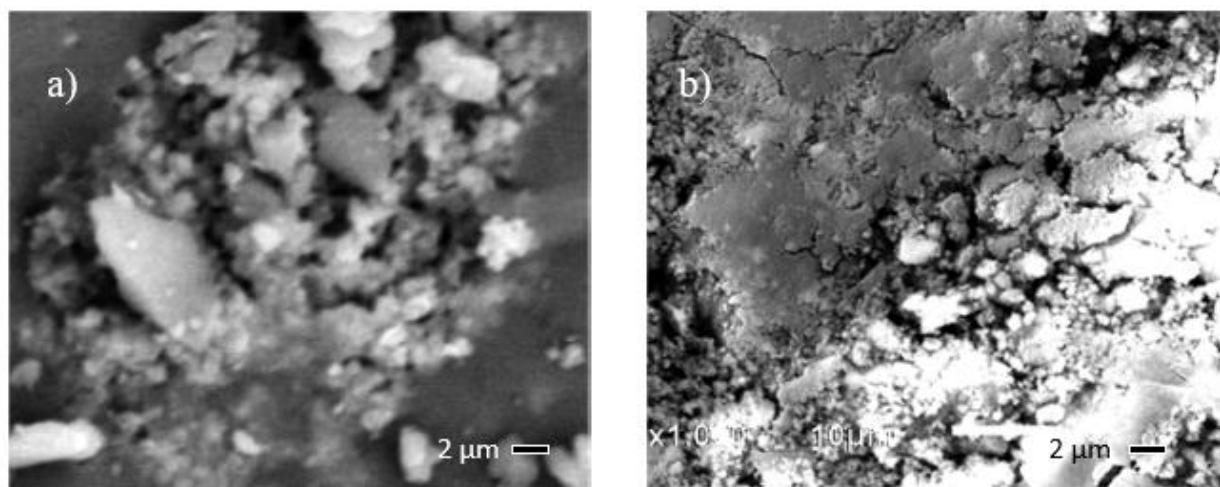


Figura 3.2 Microscopía electrónica de barrido a) 0% CaO b) 1% CaO

De acuerdo con la figura 3.2, se logra apreciar que las muestras están compuestas de partículas semiesféricas, muy parecidas al negro de carbón [3]. Se realizó una medición de estas y se determinó su tamaño promedio, que para el caso de la muestra al 0% se calculó un tamaño de 8 μm , mientras que para la muestra al 1% se apreció un tamaño de 6 μm .

La reducción del tamaño promedio de partículas según Galván [4] se debe a que la reacción de hidratación del óxido de calcio es muy violenta, liberando una gran cantidad de energía en poco tiempo. Muchas de las partículas de óxido de calcio se fragmentan, debido a esta reacción, produciendo partículas de hidróxido de calcio de menor tamaño. En la figura 3.4 se pueden observar partículas grandes con grietas en su superficie, las cuales se formaron por el efecto de la reacción de hidratación. Las partículas pequeñas aparentan tener una superficie rugosa y porosa, la cual también puede ser el producto de la reacción exotérmica [5].

3.2.4 Adsorción-Desorción de N_2

Una parte esencial en la realización de este trabajo de investigación fue identificar el área específica del carbón 0% CaO y con 1% de CaO, mediante adsorción-desorción de N_2 a -196°C . Para determinar el dato, se utilizó la técnica de Brunauer, Emmet y Teller (mejor conocida como técnica de B.E.T).

Se calculó el área específica y se obtuvieron los resultados exhibidos en la tabla 3.5.

Tabla 3.4 Resultados área específica

Muestra	Residuo 0% CaO	Residuo 1% CaO	Ca(OH) ₂
Área Superficial (m ² /g)	27	28	12

Con base en la tabla 3.4, se muestra un resultado similar en el área específica respecto a ambas muestras. Según Colpas [6], el área obtenida aproximadamente de un carbón activado es de 368.7 m²/g, comparado con la tabla 3.4, el área obtenida de los carbones obtenidos a partir de la destilación de aceite de motor residual es muy pequeña en comparación con las reportadas en la literatura, por tal motivo podemos discutir que algunos carbones requieren de un pre-tratamiento para activarse y de esta forma aumentar su área específica. Regularmente al activar un carbón se requiere de químicos oxidantes que conducen a la descomposición de parte de la estructura carbonácea a óxidos de carbono (CO₂ principalmente), originando nuevos poros que aumentan la microporosidad y el área total. De la misma manera influye el proceso de obtención del carbón, ya que el carbón activado mencionado anteriormente fue obtenido mediante pirólisis mientras que el carbón evaluado es obtenido mediante destilación. Por otro lado, según Mirghiasi [7], el CaO tiene un área superficial de 14.7 m²/g, por esta razón, es probable que, durante la adición del óxido de calcio, una parte de este se haya incrustado en los poros del carbón. Sin embargo, una parte quedó sobre la superficie del carbón, y al tener un menor tamaño de partícula, genera un ligero aumento en el área superficial del carbón al 1% CaO. Diversos artículos muestran que el área superficial del negro de carbón muestra que esta es de 4-6 m²/g, con esto podemos concluir que la adición de CaO, es un factor importante.

3.3 Análisis del colorante Azul de Metileno

Tabla 3.5 Transiciones electrónicas presentes en azul de metileno

Zona	Longitud de onda (nm)	Tipo de transición
Visible (1,2)	665.620	n- π
UV (3, 4)	294.244	π - π

El grupo cromóforo en el colorante azul de metileno es el grupo imino.

En la tabla 3.5 se presentan las transiciones electrónicas del colorante azul de metileno, de esta manera la banda localizada en la región del visible (transición electrónica del orbital “n” no enlazante al orbital “ π^* ” anti enlazante [8] corresponde al grupo cromóforo causante de la coloración el cual está conformado por un enlace N-S.

En la figura 3.3 se muestra el espectro del colorante azul de metileno en solución (25 ppm), en el intervalo de 200 a 700 nm. El espectro muestra 4 bandas de absorbancia, la primera se aprecia en la región de onda larga 665 nm (banda de absorbancia máxima) al igual que 620 nm. Las 2 bandas restantes se muestran en la región de onda corta 294 y 244.

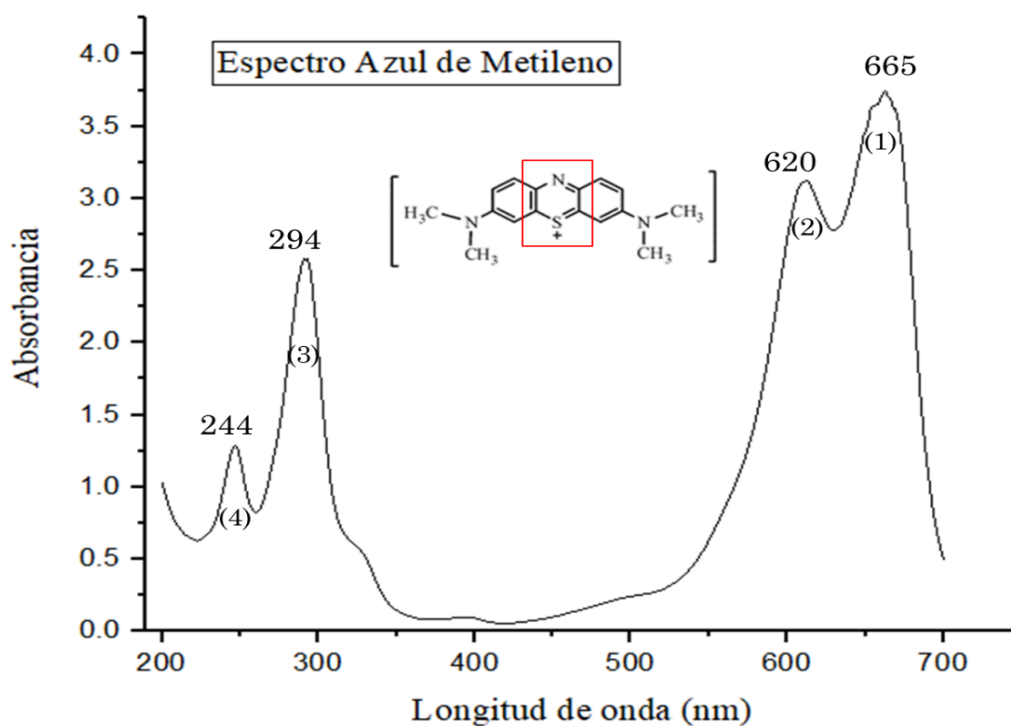


Figura 3.3 Espectro de UV-VIS del colorante azul de metileno

3.4 Evaluación de los residuos en la adsorción de azul de metileno.

3.4.1 Pruebas de adsorción

Se llevaron a cabo las pruebas de adsorción de ambas muestras para poder evaluar su comportamiento en la remoción del colorante azul de metileno.

Muestra 0% CaO y azul de metileno

En la ilustración 3.4 se muestra el comportamiento de agregar 0.25 gramos de muestra 0% CaO a una solución de 50 ml de azul de metileno a 25 ppm, para evaluar su comportamiento en la remoción de colorante.

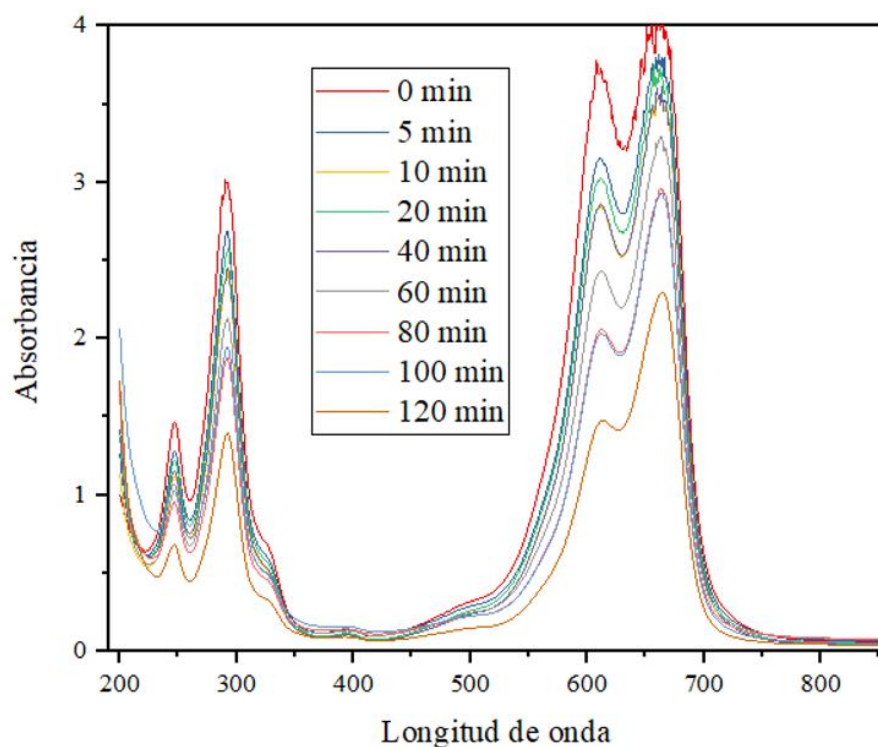


Figura 3.4 Prueba de adsorción 0.25 g de Carbón 0% CaO y 50 ml de azul de metileno.

Muestra 1% CaO y azul de metileno

En la ilustración 3.5 se muestra una prueba de adsorción entre el carbón 1% CaO y azul de metileno, durante 120 minutos.

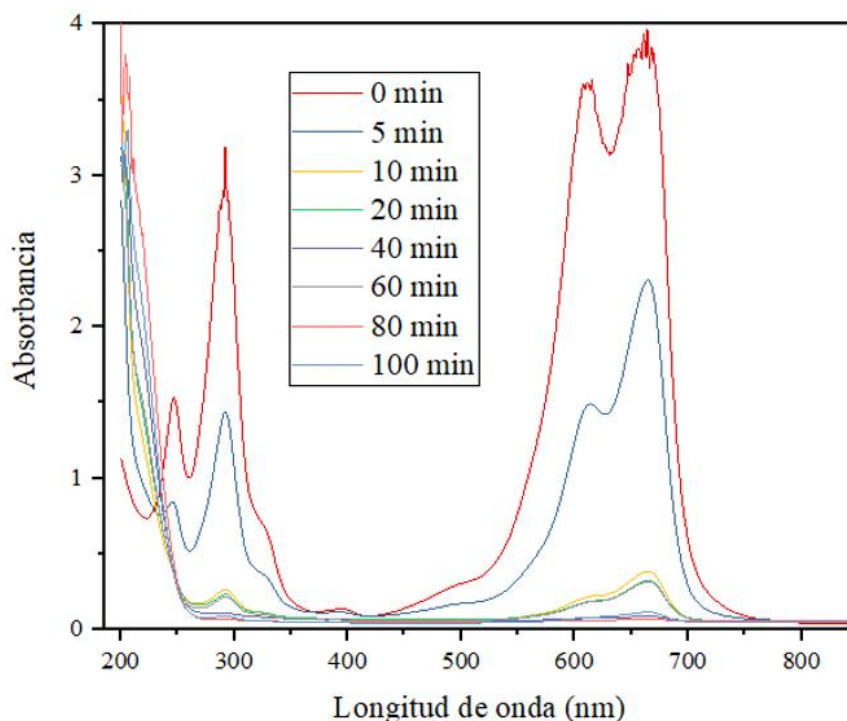


Figura 3.5 Prueba de adsorción 0.25g de Carbón 1% CaO y 50 ml de azul de metileno.

Con base a las gráficas obtenidas respecto a ambas muestras, podemos discutir lo siguiente:

Con el carbón 0% CaO sucede el fenómeno de la adsorción, y se observa la saturación de la superficie, debido a que los porcentajes de remoción son bajos en comparación con el carbón 1% CaO, teniendo una remoción del 45% aproximadamente. Esto se debe a que se satura la superficie, ya que las bandas observadas respecto al espectro de azul de metileno, no se separan o desaparecen. En el caso del carbón 1% CaO, se observa la eliminación de la mayoría de las bandas, con esto podemos concluir que se debe a una decoloración de azul de metileno, el cual se debe al rompimiento total del grupo cromóforo, por lo tanto, este carbón combina las buenas propiedades como adsorbente del carbón 0% y las sustancias que se adquieren en la adición de CaO, ya que estas son responsables del rompimiento de la molécula. En el carbón 1% CaO, una posible explicación a los porcentajes de remoción tan altos (99%), es que no existe saturación en la superficie del adsorbente, debido a que las sustancias del CaO degradan a la molécula y que la superficie esté en un proceso de constante

regeneración. Además, de que la adición del CaO, le da un área superficial ligeramente mayor en comparación con la del carbón 0% CaO.

Posteriormente se realizó una prueba de adsorción, considerando una cantidad de 0.046 g de hidróxido de calcio y 50 ml azul de metileno para poder evaluar si el comportamiento de la remoción del colorante es completamente por el carbón o el hidróxido de calcio.

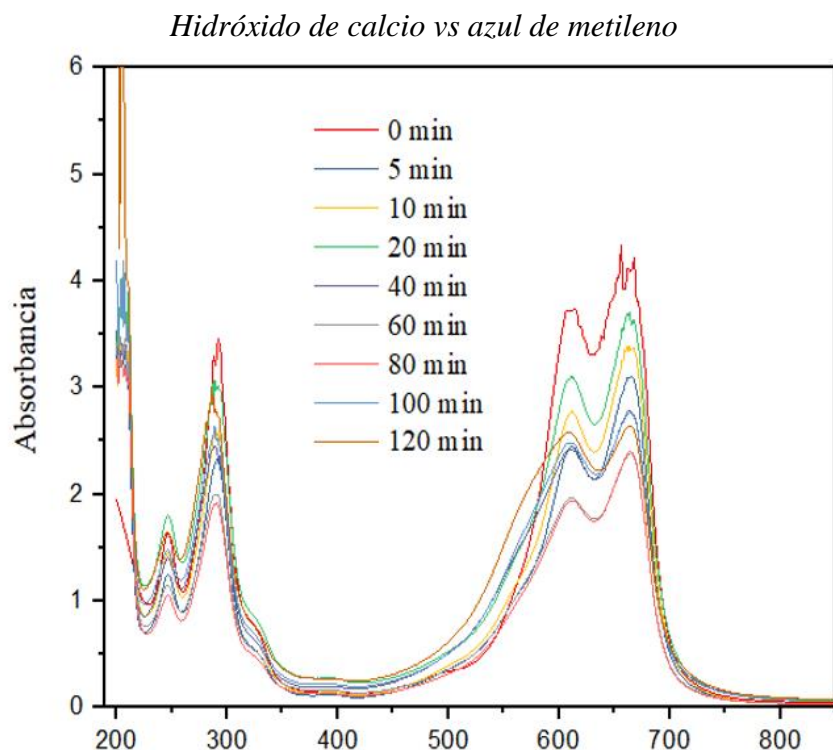


Figura 3.6 Prueba de adsorción 0.046 g de $Ca(OH)_2$ y 50 ml de azul de metileno

En la ilustración 3.6 se muestran los espectros UV-VIS de la solución acuosa azul de metileno a 25 ppm + 0.046 g de hidróxido de calcio, esto se realizó con la finalidad de evaluar la influencia que tiene en la adsorción, ya que se forma durante la destilación, y está presente en los resultados de difracción de rayos X de ambos carbones. Se puede observar un intermediario en el tiempo 60 min, según Galagán [9] este intermediario se conoce como leuco azul de metileno.

De acuerdo con los resultados planteados, se observa que el hidróxido de calcio y el carbón 0% CaO por si solos sí tienen una influencia en la remoción de azul de metileno, sin embargo, el carbón 1% CaO presenta un comportamiento superior al momento de remover

el azul de metileno. Con base en el comportamiento de las bandas, el carbón 0% CaO actúa como un adsorbente y el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ rompe parcialmente la molécula de azul de metileno, ya que se observa la formación de nuevas bandas en la región de 500-600 nm, que indica la formación de intermediarios [9].

NaOH vs azul de metileno

En la ilustración 3.7 se muestra el comportamiento de agregar 0.5 ml de hidróxido de sodio a una solución de 50 ml de azul de metileno a 25 ppm a 120 minutos, agregando 0.5 ml en el intervalo determinado, para evaluar su comportamiento en la remoción de colorante siendo una base líquida y comparando los resultados con la adición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, siendo una base sólida. Esta prueba se realizó con la finalidad de evaluar el efecto que tiene el pH controlado y no controlado de la solución en la degradación de azul de metileno. Se observa que al aumentar el pH la concentración de azul de metileno disminuye, lo que sugiere el papel fundamental del calcio en su remoción.

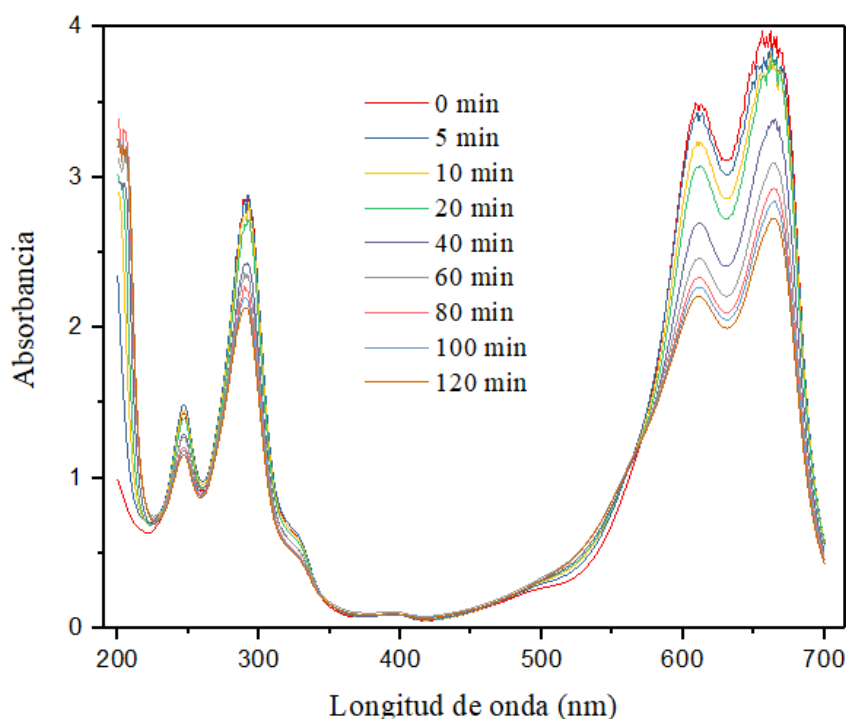


Figura 3.7 Prueba de adsorción 0.25 g de NaOH y 50 ml de azul de metileno.
3.4.1.1 Cálculo remoción del colorante

Para poder calcular la remoción del colorante, se utilizó una curva de calibración, partiendo de una solución madre a 50 ppm, las diluciones se prepararon a partir de 25 ppm, debido a que el equipo presentaba ruido a una concentración más alta. Se realizaron 4 curvas de calibración, la primera con las siguientes concentraciones: 5, 10, 15, 20, 25 ppm, la segunda con 10, 20, 30, 40, 50 ppm, la tercera con 1, 2, 3, 4 y 5 ppm y la cuarta con 0.1, 0.3, 0.5 y 0.7 ppm.

Al realizar las pruebas de adsorción, mediante el espectrofotómetro UV-VIS, se determinó el espectro de azul de metileno (molécula modelo) con un pico máximo de 665 nm, por lo tanto, a partir de calcular la absorbancia máxima mediante este dato, se obtuvieron diferentes absorbancias al momento de realizar la prueba, y se identificó que esta iba disminuyendo a través del tiempo y del colorante en contacto con el carbón.

El porcentaje de remoción se calcula mediante la Ec. 10

$$\%_{remoción} = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (10)$$

Donde C_0 es la concentración inicial y C_t es la concentración en el tiempo t, calculada a partir del espectro UV-VIS.

El porcentaje de remoción de las diferentes pruebas de adsorción, se muestran a continuación:

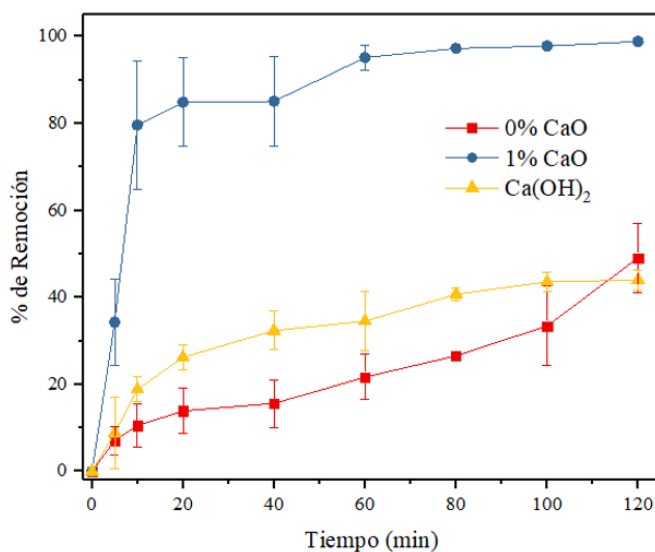


Figura 3.8 Cálculo de la remoción de colorante en ambas muestras (0% CaO y 1% CaO).

Respecto a los resultados obtenidos mostrados en la figura 3.8 en referencia al carbón 1% CaO y el contacto durante 120 minutos con el colorante (azul de metileno), podemos determinar una remoción del colorante del 98%, esto significa que la concentración en ppm disminuyó de 25 a 0.38 ppm. De acuerdo con la gráfica, podemos concluir que el carbón 1% CaO actúa como un catalizador debido a que rompe completamente la molécula del colorante, principalmente el grupo cromóforo.

De la misma forma, se evaluó el comportamiento respecto al carbón 0% CaO y el colorante azul de metileno, sin embargo, a diferencia de la prueba de la muestra 1% CaO, en este caso se obtuvo una remoción del 49.09 %, esto significa que disminuyó de 25 ppm a 14.125 ppm. En este caso comparando con la muestra 1% CaO, este se considera una adsorción, (véase figura 3.9), ya que no se observa un cambio en las bandas, ni la formación de intermediarios.

Para el caso del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, podemos determinar un porcentaje de remoción del colorante del 44%, de esta forma la concentración disminuye de 25 a 14.4 ppm y en este caso si se observa la formación de nuevas bandas.

3.5 Efecto del pH.

Una vez llevada a cabo la caracterización del material precursor, se procede a evaluar diferentes parámetros. A continuación, se presenta el pH.

El pH es una de las variables más importantes en el proceso de adsorción el cual puede llegar a afectarlo directamente, debido a que influye en el grado de ionización de los compuestos ácidos y básicos y, modifica la carga de la superficie del material precursor, aumentando o disminuyendo la capacidad de adsorción del mismo. El pH es un parámetro importante en el proceso de adsorción/decoloración ya que su modificación durante el proceso de evaluación del colorante puede generar efectos que afecten directamente a la molécula y su descomposición, los cuales puede ser: ionización y disociación de las moléculas adsorbidas, así como modificaciones en la superficie del adsorbente [10].

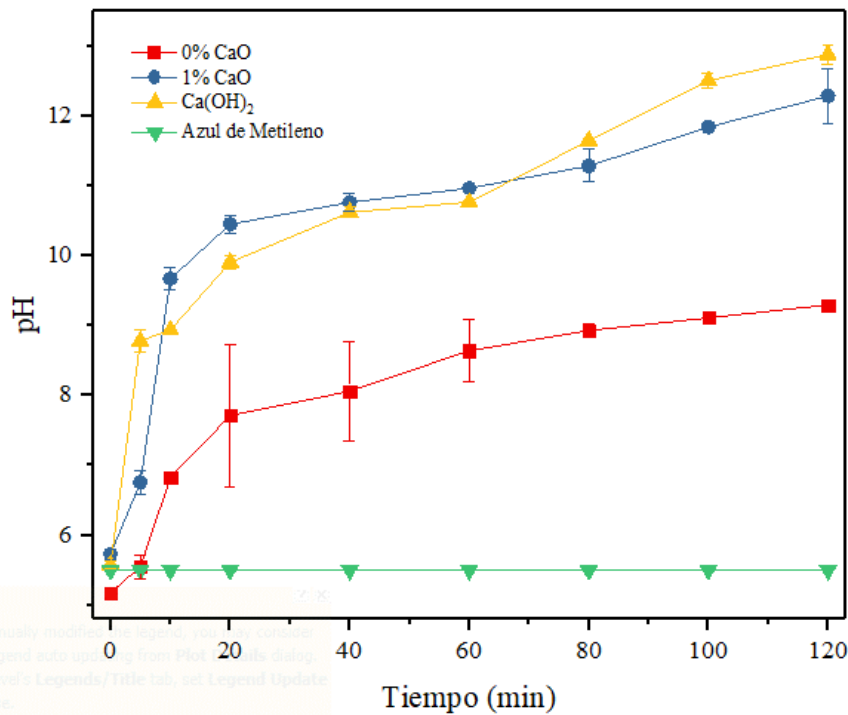


Figura 3.9 Efecto del pH.

En la ilustración 3.9, podemos observar el comportamiento del pH en 3 pruebas distintas, así como el valor del pH del colorante estudiado (5.5). Respecto a la muestra 0% CaO en 50 ml de azul de metileno, el pH comienza en 5.5 aproximadamente, se mantiene constante en 8 y finaliza en 9. En este sentido, con el aumento del pH, se generan iones hidroxilo (OH⁻) en la solución, y la adsorción de azul de metileno se favorece debido a un incremento en la carga electrostática entre las moléculas de azul de metileno cargadas positivamente, y una carga negativa en la superficie del adsorbente, que favorece las interacciones entre ambos [10]. De la misma forma, se observa que el carbón se satura y por lo tanto no puede adsorber más, por eso los porcentajes de remoción son más bajos que en el carbón 1% CaO (45%), sin embargo, esto es proporcional respecto a la relación entre la remoción del colorante y el aumento de pH, ya que, entre mayor pH, mayor adsorción.

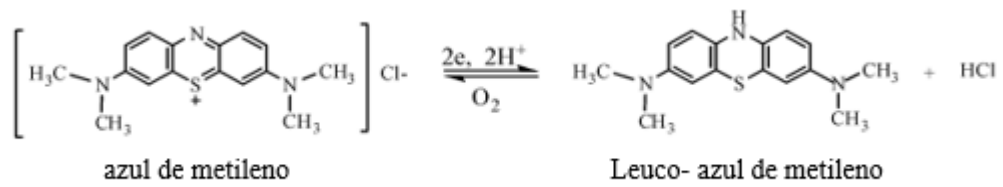
Por otro lado, respecto a la muestra 1% CaO. En este caso el pH inicial es de 5.8 y finaliza en 12.3, con esto podemos decir que este aumenta en mayor proporción que el carbón 0%, y esto explica la cantidad de remoción tan alta que tiene (99%), ya que, entre mayor pH,

mayor capacidad de adsorción, se observa la modificación de las bandas características del colorante teniendo mayor impacto en la banda del cromóforo al incrementar el valor del pH. De la misma forma, se presenta el mismo fenómeno de la interacción electroestática entre adsorbente y adsorbato, sin embargo, debido a la mayor presencia de Ca(OH)_2 , se genera una mayor cantidad de iones Ca^{2+} y OH^- , por lo que la elevada remoción se puede atribuir al incremento de iones de calcio (Ca^{2+}) e iones hidroxilo (OH^-) en la solución los cuales pueden ocasionar la degradación oxidativa del colorante. Diversos estudios plantean que los iones de calcio interactúan y rompen la molécula del colorante[10] Conforme el pH aumenta, mayor es la presencia de iones Ca^{2+} , por lo que esto explica parcialmente la elevada eficiencia del carbón 1% CaO, además de que en la figura 3.15 se observa la desaparición de las bandas, lo que indica la degradación del azul de metileno

Respecto a la muestra de Ca(OH)_2 , es necesario explicar que se añaden 0.046 gramos del mismo, la razón por la cual se añade esa cantidad de reactivo es porque en la destilación de aceite de motor, al añadir 1% de CaO, se realiza una reacción entre este y el agua, formando hidróxido de calcio, por lo tanto, es necesario conocer su influencia en el colorante. Para esto se realizaron cálculos con base al balance de masa, en donde se calculó la cantidad de hidróxido de calcio y así, poder llevar a cabo la prueba. En la cual, se observa el comportamiento del pH, iniciando en 5.5 y aumentando hasta 13.1 de manera abrupta a comparación de las otras pruebas. Con base a lo anterior, el Ca(OH)_2 por sí solo provoca una degradación parcial del azul de metileno debido a su interacción con los iones Ca^{2+} , sin embargo, la eficiencia es menor debido a una menor área superficial y a una menor interacción electroestática. Se tiene una gran influencia en la capacidad de adsorción del material precursor, sin embargo, en este caso, los valores de absorbancia se ven modificados de manera significativa en la región del UV lo cual se relaciona con la formación de posibles intermediarios o productos terminados tal es el caso de leuco-azul de metileno.

3.6 Mecanismo de ruptura de azul de metileno

A continuación, se muestra el mecanismo de ruptura del colorante empleado, partiendo de reacciones redox azul de metileno a Leuco azul de metileno [11].



Referencias bibliográficas

1. Edison Guasumba-Maila JI, Joel Sáez-Eraza III E, Augusto Granda-Fuel CI. Effect of Lubricant Additives when Tested in Hydrodynamic Lubrication Regime (Engines). *Polo del conocimiento*. 2021;1096–1117.
2. Nehal A, Amal N. Lubricating Oil Additives. In: *Tribology - Lubricants and Lubrication*. InTech; 2011. p. 10–31.
3. Brodowski S. Morphological and chemical properties of black carbon in physical soil fractions as revealed by scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy. *Geoderma*. 2004;116–129
4. Galván M, Velázquez-Castillo R. Lime, an Ancient Material as a Renewed Option for Construction. *Ingeniería Investigación y Tecnología*. 2011;93–102.
5. Danish M, Hashim R, Ibrahim MNM, Sulaiman O. Optimized preparation for large surface area activated carbon from date (*Phoenix dactylifera* L.) stone biomass. *Biomass Bioenergy*. 2014;167–178.
6. Colpas C. F, Tarón D. A, González C. R. Área superficial de carbones activados y modificados obtenidos del recurso agrícola *Saccharum officinarum*. *Revista de Ciencias Agrícolas*. 2017; 10-13.
7. Ribeiro AA, Monteiro M. Producción y caracterización de óxido de calcio a partir de fuentes alternativas para uso como un precursor en la síntesis de hidroxapatita. In: *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*. 2018.
8. Saputra E, Saputra R, Nugraha MW, Irianty RS, Utama PS. Removal of Methylene Blue from aqueous solution using spent bleaching earth. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. Institute of Physics Publishing; 2018.
9. Ghauch A, Tuqan AM, Kibbi N, Geryes S. Methylene blue discoloration by heated persulfate in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*. 2012;259–271.
10. Li S, Li W, Chen H, Liu F, Jin S, Yin X, et al. Effects of calcium ion and pH on the adsorption/regeneration process by activated carbon permeable reactive barriers. *RSC Advances*. 2018;16834–16841.
11. Teng X. Performance and mechanism of methylene blue degradation by an electrochemical process. *RSC advances*. 2020;111–6

4

Conclusiones

1. Se logró obtener un carbón funcional que actuara como adsorbente en la remoción del colorante azul de metileno, mediante la destilación de aceite de motor.
2. Mediante la técnica de **EDS** (Análisis Elemental), se observaron diferentes elementos que se encontraron en ambas muestras, los cuales ayudaron a identificar los compuestos en **DRX** (Difracción de Rayos X).
3. Con base en los resultados obtenidos mediante la técnica de **DRX** (Difracción de Rayos X), se observaron compuestos tales como CaO, Ca(OH)₂, CaSO₄ y CaCO₃, los cuales se formaron debido al aditivo añadido a la muestra (1% CaO) y las reacciones de neutralización del azufre.
4. Mediante las imágenes analizadas **MEB** (Microscopia Electrónica de Barrido), se observa una superficie porosa y rugosa, parecida a la reportada en el negro de carbón, siendo así el tamaño de partícula entre 6 y 8 μm . Entre menor tamaño de partícula, mayor área superficial.
5. Mediante la técnica de **Ads-Des de N₂** se calculó el área superficial de ambas muestras, dando como resultado 27 y 28 $\frac{\text{m}_2}{\text{g}}$ para la muestra (0% y 1% CaO, respectivamente), este tamaño de partícula es menor que la de un carbón activado, sin embargo, es mayor que la reportada acerca de un negro de carbón convencional (4-6 $\frac{\text{m}_2}{\text{g}}$).
6. El pH influye ampliamente en la adsorción del colorante, ya que, entre mayor valor del mismo, mayor es la capacidad de adsorción, favoreciendo la carga electrostática y el incremento de iones hidroxilo y de calcio.
7. La muestra de carbón 0% funciona como adsorbente sin embargo su porcentaje de remoción es menor que el obtenido mediante la muestra 1% CaO, por lo tanto, al combinar las propiedades de ambos, se favorece la remoción del colorante aumentando su capacidad de adsorción.
8. En la prueba de adsorción del Ca(OH)₂ se forma un intermediario conocido como Leuco-azul de metileno.
9. La formación de un intermediario en la interacción con azul de metileno e hidróxido de calcio, así como la prueba 1% CaO es una situación peligrosa debido a los contaminantes emergentes que contiene, formando leuco azul de metileno, sin embargo la prueba de adsorción entre el colorante y la muestra de carbón 0% CaO,

indica que esta alternativa es funcional ya que a pesar de tener un porcentaje de remoción menor que la prueba 1% CaO y Ca(OH)₂ (45%), no forma intermediarios y es una gran alternativa para el tratamiento de las aguas residuales.

5 *Anexos*

5.1 Curvas de calibración

Para la realización de las pruebas de adsorción, se llevó a cabo la realización de distintas curvas de calibración a partir de varias muestras de azul de metileno, preparadas a concentraciones de 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1; 1, 2, 3, 4, 5; 10, 15, 20, 25; 10, 20, 30, 40 y 50 mg/L, introduciéndolas una por una con una muestra de agua desionizada utilizada como blanco en el equipo de ultravioleta visible.

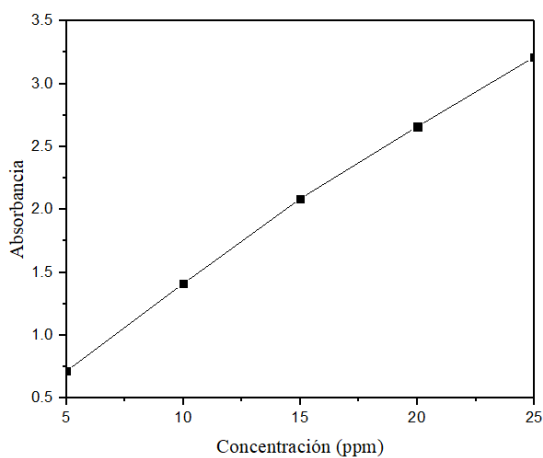


Figura 5.1 Curva de calibración 1

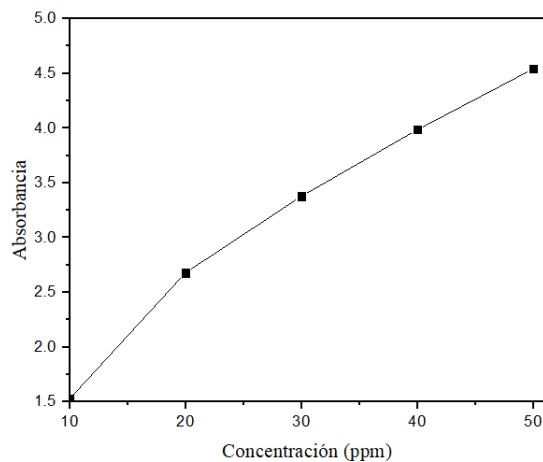


Figura 5.2 Curva de calibración 2

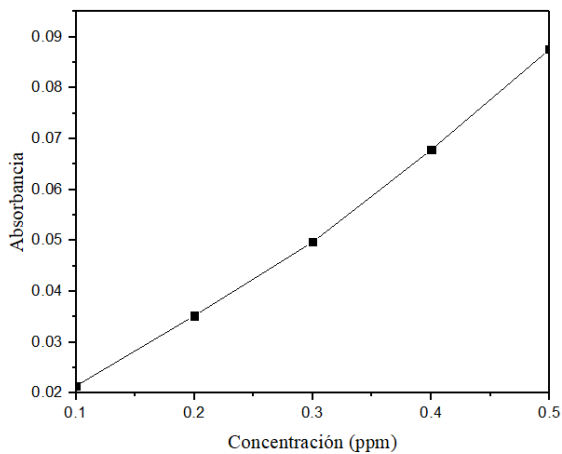


Figura 5.4 Curva de calibración 3

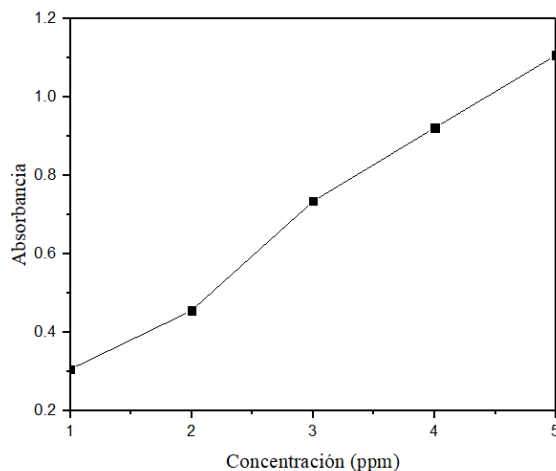


Figura 5.3 Curva de calibración 4

Tabla 5.1 Ecuaciones utilizadas para el cálculo de las curvas

<p><i>Ecuación para curva 1</i></p> <p>$y=0.0734x+1.0209$</p> <p><i>Factor de correlación</i></p> <p>$R= 0.9956$</p>	<p><i>Ecuación para curva 2</i></p> <p>$y=0.1249x + 0.1432$</p> <p><i>Factor de correlación</i></p> <p>$R= 0.9971$</p>
<p><i>Ecuación para curva 3</i></p> <p>$y = 0.165x + 0.0028$</p> <p><i>Factor de correlación</i></p> <p>$R= 0.9928$</p>	<p><i>Ecuación para curva 4</i></p> <p>$y = 0.2068x + 0.085$</p> <p><i>Factor de correlación</i></p> <p>$R= 0.9935$</p>

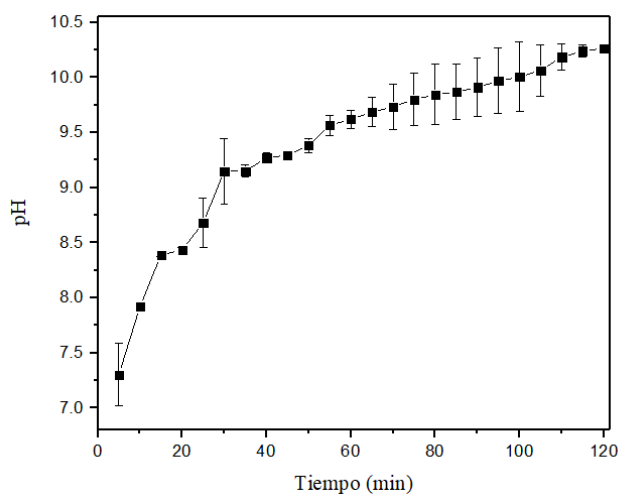


Figura 5.5 Efecto de pH y carbón en agua

5.2 Cálculo del balance de masa

Considerando el carbón 1% CaO, sabiendo que se recuperan 15.05 g

Considerando el carbón 0% CaO, sabiendo que se recuperan 12.24 g

Suponiendo que el carbón recuperado tiene 1% de CaO, podríamos considerar una diferencia de 2.81 g. Realizando la relación sabríamos que 15.05 g corresponden a 2.81 g,

por lo tanto, al añadir 0.25 g a la prueba de adsorción necesitaríamos saber cuántos gramos se le añaden respecto al hidróxido de calcio, realizando el balance necesitamos 0.046 g.

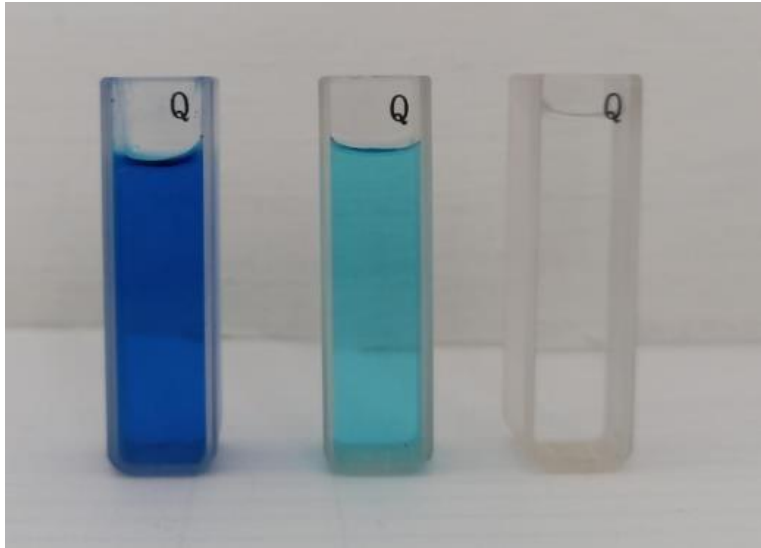


Figura 5.6 Prueba de adsorción muestra 1% CaO en contacto con el colorante azul de metileno durante 0, 60 y 120 min.